

Università degli studi di Firenze
Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
Corso di Laurea in Scienze Chimiche



**Caratterizzazione chimica dell'aerosol atmosferico
campionato all'interno di una struttura aeroportuale**
(Chemical characterisation of atmospheric aerosol sampled in an
airport structure)

Tesi di Laurea di
Emilio Cirri

Relatore: Dott. Rita Traversi

Correlatore: Dott. Silvia Becagli

Anno Accademico 2011/2012

*A chi mi vuole, mi ha voluto e mi vorrà bene,
spero di meritarlo
un giorno*

INDICE

INTRODUZIONE	1
Capitolo 1 : METODOLOGIA	3
1.1 CAMPIONAMENTO	3
1.2 METODOLOGIE ANALITICHE	11
Capitolo 2 : RISULTATI E DISCUSSIONE DATI.....	18
2.1 PROFILI TEMPORALI.....	18
2.2 DATI OPC ALTA AD RISOLUZIONE	34
2.3 CONTRIBUTI DELLE COMPONENTI MAGGIO.....	39
2.4 FATTORI DI ARRICCHIMENTO	44
2.5 CONFRONTO PISA AEROPORTO - PISA SAN ROSSORE.....	49
2.6 SORGENTI PRINCIPALI DEL PM10.....	51
CONCLUSIONI.....	54
BIBLIOGRAFIA	56
RINGRAZIAMENTI	58

INTRODUZIONE

L'inquinamento atmosferico costituisce uno dei maggiori fattori di rischio per la salute, l'ambiente e i manufatti dell'uomo, a causa della natura, della capacità di veloce distribuzione e della veicolazione all'interno degli organismi di sostanze potenzialmente o effettivamente tossiche che sono aerodisperse in fase gassosa e sotto forma di aerosol. Tali sostanze derivano principalmente da emissioni antropiche, con particolare riguardo al traffico veicolare, ai sistemi di produzione di energia e di trattamento termico dei rifiuti, alle attività industriali e agli impianti di riscaldamento domestici.

Anche gli aeroporti rientrano in queste sorgenti, in particolare di ossidi di carbonio, ossidi di azoto e di particolato. Nonostante questo, si riscontra una carenza di studi che trattino in maniera specifica della qualità dell'aria nelle vicinanze di zone aeroportuali, sebbene questi luoghi siano frequentati ogni anno da decine di milioni di persone. Il trasporto aereo e i servizi a terra che lo supportano sono cresciuti enormemente nel corso dell'ultimo decennio e molti aeroporti, italiani ed internazionali, prevedono di duplicare o addirittura triplicare il numero dei loro passeggeri durante i prossimi anni (DOT, 2003).

Tutto questo si traduce in un aumento delle emissioni gassose nelle zone limitrofe a questi poli, soprattutto di composti organici volatili e di NO_x (EPA, 2003; Carslaw et al. 2006), con effetti considerevoli su alcune importanti problematiche ambientali, quali il danneggiamento dello strato di ozono, l'aumento dei valori dei gas serra e il bilancio radiativo dell'aerosol.

Negli ultimi anni il numero di studi è aumentato di pari passo con le preoccupazioni riguardanti l'impatto ambientale e sanitario delle emissioni aeroportuali, sia all'interno che all'esterno dei loro confini e questi hanno dimostrato come la concentrazione di molti inquinanti, soprattutto il monossido di carbonio, sia, in questi luoghi, molto simile alle aree urbane. La concentrazione di questi contaminanti è poi fortemente influenzata dal traffico veicolare, soprattutto nelle vicinanze degli edifici dei terminal.

In letteratura è possibile reperire lavori che riguardano in maniera specifica determinate tipologie di inquinanti: ad esempio, presso l'aeroporto di Los Angeles,

sono stati misurati soprattutto i livelli di UFP (ultrafine particles) ed è stato dimostrato un notevole incremento della concentrazione di queste particelle durante le fasi di decollo e atterraggio degli aeromobili (Westerdahl et al. 2008, Zhu et al. 2011). Ad Atlanta sono invece stati osservati i valori di $PM_{2.5}$ e O_3 e sono stati utilizzati modelli per valutare l'effettivo impatto ambientale delle emissioni aeroportuali (Unal et al. 2005), eliminando le incertezze dovute alla vicinanza di altre fonti inquinanti (in particolare strade ed autostrade). All'aeroporto di Barcellona (Amato et al., 2010) e al Taichung di Taiwan (Fang et al., 2006) sono state studiate le concentrazioni di selezionati metalli; in particolare a Taiwan sono stati studiati i rapporti tra coarse particles e fine particles, confrontandoli con quelli di altre zone urbane ed industriali limitrofe, le velocità di dry deposition di Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cr e Mg e la correlazione tra la massa delle TSP, CP e FP con il flusso di deposizione secca, trovando alcune significative differenze con altre aree urbane e rurali. A Barcellona invece sono stati individuati livelli particolarmente elevati di Ba, Zn, Mo, Cu e Sb, soprattutto nelle polveri depositate sulle piste di decollo e atterraggio durante periodi di maggior traffico aereo. Sono stati inoltre individuati microscopici fiocchi di leghe a base di alluminio, la cui forma indica in modo inequivocabile la loro origine dalla corrosione della fusoliera e delle ali. Lo studio di Yu et al. del 2004 condotto sia presso l'aeroporto di Hong Kong che presso quello di Los Angeles ha invece permesso, grazie al metodo della regressione non parametrica, di individuare nel SO_2 un importante tracciante per discriminare la fonte di inquinamento aeroportuale da altre fonti antropiche, correlandola alla direzione e alla velocità del vento.

Tuttavia restano molto scarsi lavori che caratterizzino in modo esaustivo la composizione chimica del particolato atmosferico campionato in zone aeroportuali.

L'obbiettivo di questo lavoro di tesi è quello di descrivere la composizione chimica del PM_{10} campionato nei pressi dell'aeroporto Galileo Galilei di Pisa in due differenti campagne, una primaverile ed una autunnale, con particolare attenzione per il contenuto ionico e metallico dell'aerosol, cercando di trovare una correlazione tra l'attività dello scalo aeroportuale e la concentrazione di particolari analiti e di individuare le fonti di specifici marker inquinanti.

Capitolo 1: Metodologia

1.1 Campionamento

Lo studio della composizione chimica del particolato atmosferico PM10 nel sito dell'Aeroporto Internazionale Galileo Galilei di Pisa è stato condotto in due campagne di campionamento distinte: una autunnale, dal 14 al 23 Novembre 2011, e una primaverile, dal 6 al 15 Marzo 2012. Il campionamento è stato effettuato parallelamente su filtri in Teflon e in Quarzo con una risoluzione di 12 h. Il campionatore è stato installato su un mezzo mobile posizionato nelle vicinanze di una delle piste dell'aeroporto. (Fig 1.1.1)



Figura 1.1.1 – Mezzo Mobile

Sito di Campionamento

L'aeroporto Internazionale Galileo Galilei si trova ad Ovest della città di Pisa ($43^{\circ} 40'41.56\text{ N}$; $10^{\circ} 23'41.18\text{ E}$), a circa 3 km dal centro cittadino ed a circa 10 km dalla costa tirrenica. La sua posizione è quella tipica dei grandi aeroporti internazionali, che si trovano a livello del mare e molto vicini a importanti centri abitati, a cui sono collegati dalle principali arterie di trasporto sia stradale che ferroviario

Come si può vedere dall'immagine in fig 1.1.3, l'aeroporto ha due piste principali, la 04R e la 22L. Il mezzo mobile è stato posizionato vicino alla pista 04R (fig 1.1.2)

E' inoltre da sottolineare che accanto alle piste per i voli di linea presso l'aeroporto è presente una base dell'Aeronautica Militare, dotata di una pista dedicata e situata a Nord-Est della 22L (fig 1.1.4) che viene utilizzata dalla 46^a Aerobrigata Pisa per numerose esercitazioni, alcune delle quali sono state effettuate durante il periodo di campionamento.



Figura 1.1.2: Dettaglio pista 04R

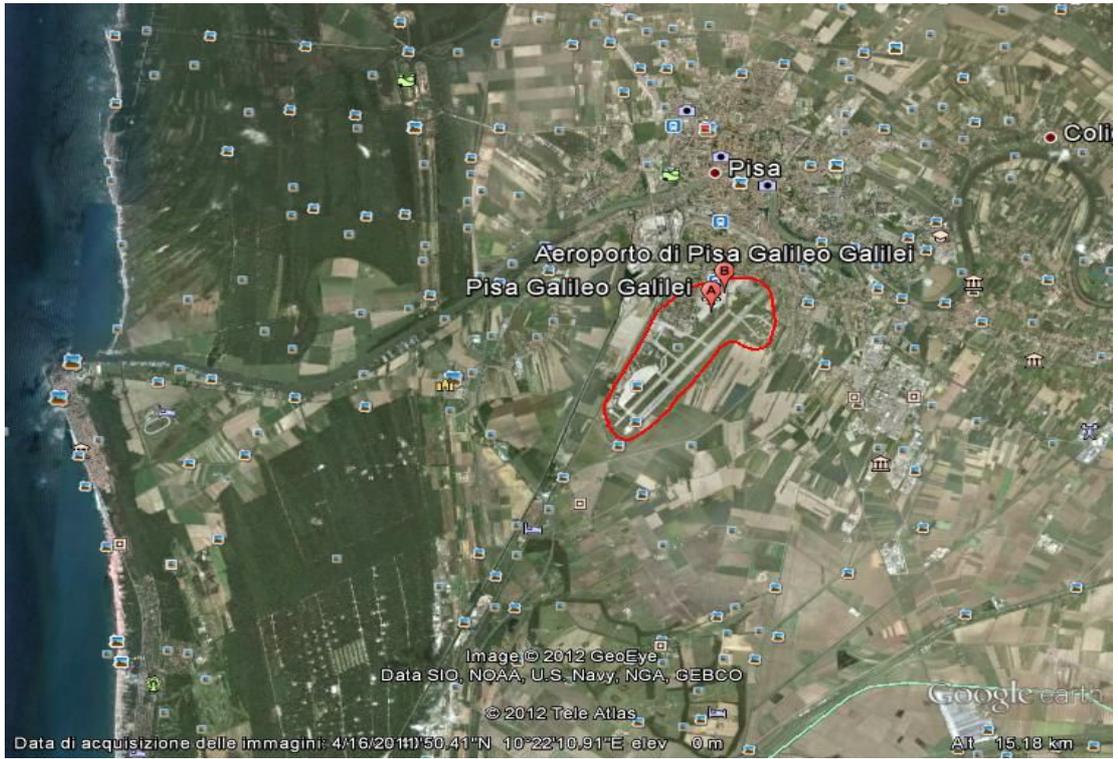


Figura 1.1.3 – Sito di Campionamento, Aeroporto Internazionale Galileo Galilei



Figura 1.1.4 – Dettaglio Aeroporto

Il Campionatore

Per il campionamento del particolato atmosferico PM10 è stato usato un campionatore Hydra Dual Sampler della FAI Instruments (fig 1.1.5) . Le teste di prelievo sono state progettate per lavorare ad un flusso di 2.3 m³/h (38.33 L/min, condizioni di T e P “attuali”) ed effettuano la separazione delle particelle in base al loro diametro aerodinamico equivalente, come da specifiche della norma EN 12341. Il flusso di aspirazione è mantenuto costante con una precisione di ±2%. Un controllo automatico di flusso compensa la caduta di pressione dovuta all’accumulo continuo di particolato sul filtro.



Figura 1.1.5 – FAI Hydra Dual Sampler (con dettaglio sulla sinistra).

Il campionatore utilizza supporti filtranti di diametro 47 mm ed ha un’autonomia di 20 filtri in Teflon + 20 filtri in quarzo: in questo modo è stato possibile campionare l’aerosol atmosferico in modo continuativo per tutto il periodo di campionamento senza nessun intervento da parte dell’operatore. Inoltre il campionatore è dotato di un modem che permette di raccogliere i dati di campionamento da remoto e di verificare in qualsiasi momento il corretto

funzionamento dello strumento. L'integrità dei campioni è preservata in quanto la zona di permanenza dei filtri risulta separata da fonti di calore interne o radianti. Inoltre, il funzionamento del sistema è assicurato anche in condizioni ambientali critiche grazie ad un sistema di ventilazione e condizionamento termostato.

Durante il campionamento, al fine di valutare correttamente i volumi di aria campionati, sono monitorate:

- la portata (in condizioni attuali, cioè esistenti al momento del prelievo, e in condizioni standard, cioè a 0°C e 1 atm),
- la pressione atmosferica,
- la perdita di carico del filtro, come pressione differenziale sui due lati dello stesso,
- la temperatura esterna e quella interna.

Il campionamento è stato condotto su un periodo di 12 ore (fig 1.1.6): questo ha permesso di discriminare il numero di voli notturni e diurni e quindi di individuare i vari fattori che influenzano l'andamento del PM10.

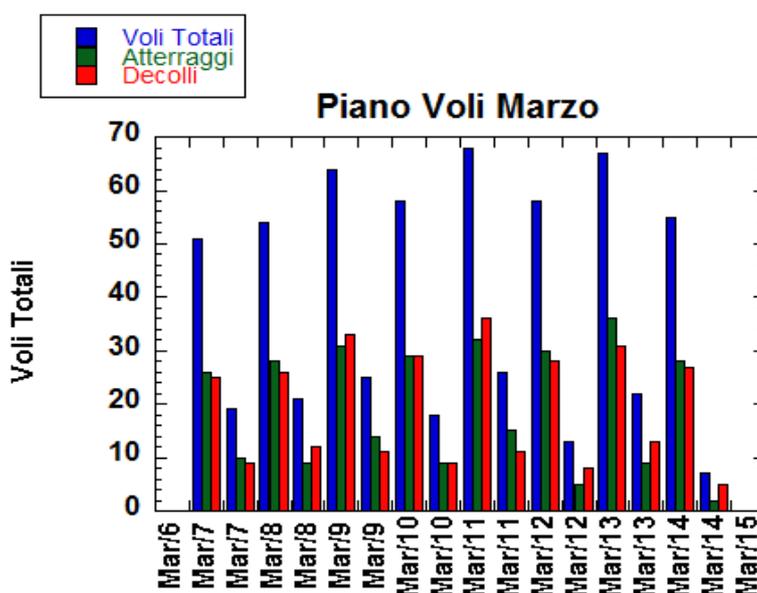


Fig 1.1.6: Piano voli dal 7 al 14 Marzo 2012. I voli sono suddivisi in diurni (7-19) e notturni (19-7) e in atterraggi (Verde) e decolli (rosso).

OPC

Insieme al campionatore Hydra Dual Sampler è stato installato un contatore ottico multicanale di particelle OPC della FAI Instruments (fig 1.1.7). Questo sistema permette la caratterizzazione in tempo reale della distribuzione granulometrica del particolato atmosferico nel range di accumulazione di massa “fine” e “coarse” (da 0.28 a 5 μm). Lo strumento fornisce sia la concentrazione in numero di particelle negli 8 intervalli granulometrici in cui è suddiviso il campo di misura (0.28 μm , 0.40 μm , 0.50 μm , 0.70 μm , 1.10 μm , 2.00 μm , 3.00 μm , 5.00 μm), sia una stima dei dati di concentrazione di massa delle tre frazioni PM10, PM2.5 e PM1.

La misura viene effettuata tramite il principio fisico del “Light scattering”. Tale principio si basa sulla misura della luce “diffusa” da una particella che interagisce con una sorgente luminosa; questa risulta proporzionale al diametro equivalente della particella stessa. La misura accurata di tale parametro (dimensione ottica della particella in esame), non essendo rilevabile direttamente ma basata sulla trasformazione di impulsi luminosi in corrente, risulta essere legata alla qualità del sistema ottico ed elettronico di rilevazione.

Inoltre il contatore OPC permette di effettuare un campionamento ad elevatissima risoluzione (1 min) che consente di seguire l’evoluzione giornaliera del particolato e quindi evidenziare emissioni di breve durata e processi di diluizione e concentrazione del PM legati a variabili meteorologiche

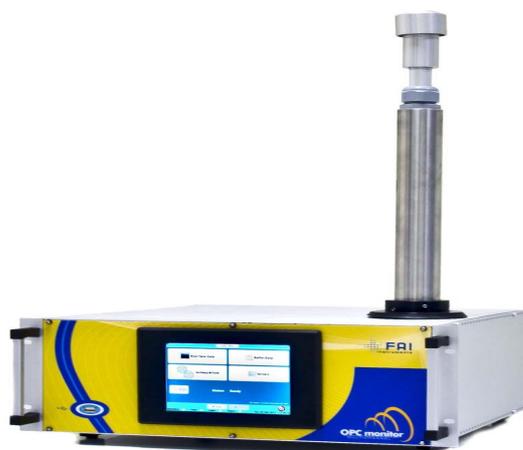


Fig 1.1.7 : OPC FAI instruments.

I supporti per il campionamento

La scelta del supporto su cui campionare il particolato è condizionata dal tipo di analisi che verranno successivamente condotte sui campioni. A tale scopo si è scelto di utilizzare due differenti tipologie di supporti: filtri in Quarzo (Quartz fiber filters CHM 47mm; porosità 2 μm) e in PTFE (*Pall-Gelman Teflo 47-mm*; porosità nominale 2 μm).

I filtri in fibra di quarzo sono stati impiegati per la determinazione del carbonio in quanto, a differenza del teflon, questo tipo di supporto ne è privo ed inoltre resiste alle temperature raggiunte nell'analisi termo-ottica (oltre 850°C). Non è stato possibile utilizzare questi filtri per la determinazione di tutti gli altri parametri quali il peso, gli ioni ed i metalli in quanto questa tipologia di supporto risente molto della formazione di cariche elettrostatiche durante la manipolazione ed assorbe facilmente l'umidità atmosferica rendendo instabile la pesata; inoltre i livelli dei bianchi in questi filtri sono paragonabili alle concentrazioni degli stessi analiti nel PM10 rendendo quindi impossibile una determinazione precisa ed accurata.

Per l'analisi degli ioni e dei metalli sono stati quindi impiegati filtri in PTFE, caratterizzati da un'elevata inerzia chimica e da basse concentrazioni di contaminanti, quindi particolarmente adatti all'analisi chimica di componenti inorganici (ioni, metalli) e di selezionati componenti organici (acidi carbossilici a corta catena).

Determinazione del PM10

Per la determinazione del carico di particolato atmosferico PM10 è stato utilizzato il metodo gravimetrico che prevede la pesata dei filtri prima e dopo il campionamento. I filtri in Teflon sono stati pesati con una bilancia analitica Sartorius con precisione pari a $\pm 0,001$ mg. Prima della pesata i filtri sono stati pre-condizionati a temperatura e umidità controllate in essiccatore contenente gel di silice per 24 ore ($T = 20 \pm 1$ °C, $RH = 50 \pm 5\%$). Al fine di eliminare le cariche elettrostatiche che possono accumularsi sulla membrana e sul piatto, rendendo instabile la pesata, sono stati impiegati due

“cannoni ionizzanti”, uno posto all’interno e l’altro all’esterno della bilancia stessa. Ogni dato è ottenuto come media fra due misure successive con scarto massimo di 0.02 mg. Nel caso in cui la differenza fosse superiore la valutazione del peso è effettuata ripetendo la misura almeno una volta.

La concentrazione del PM10, espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, è stata calcolata dividendo la massa del particolato raccolto per il volume di aria campionata nelle 12 ore; il volume di campionamento è fornito dal campionatore. Dopo la pesata, i filtri in Teflon sono stati tagliati a metà e una delle due è stata divisa in due quarti, destinati alle successive analisi (fig 1.1.8). I filtri in Quarzo invece non sono stati pesati, ma sono stati direttamente analizzati per la determinazione del contenuto totale di carbonio (TC) nelle frazioni elementare (EC) e organico (OC).

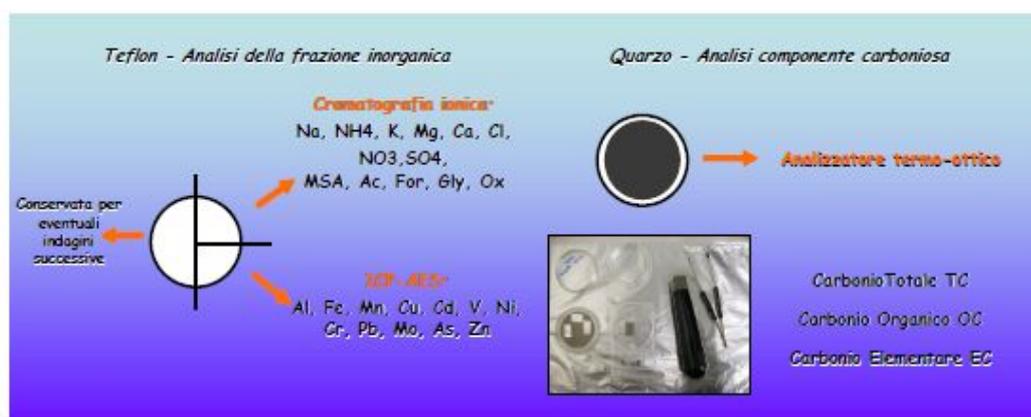


Fig 1.1.8: Trattamento Filtri

1.2 Metodologie analitiche

In questo lavoro di tesi sono state utilizzate differenti tecniche analitiche allo scopo di caratterizzare in modo completo, preciso ed accurato i campioni di PM10 raccolti nelle due campagne di campionamento; la componente carboniosa è stata determinata tramite un analizzatore termo-ottico SUNSET, la componente ionica è stata caratterizzata in Cromatografia ionica, mentre per la caratterizzazione elementare è stata utilizzata la spettrofotometria di emissione atomica con atomizzazione al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES). Di seguito sono riportati i principi di funzionamento, le caratteristiche più rilevanti e le condizioni operative delle tecniche sopracitate.

Cromatografia Ionica

La cromatografia ionica è una tecnica che permette di separare e quantificare i componenti a carattere ionico di una miscela.

Una piccola quota del campione da analizzare viene trasportato tramite un eluente attraverso una colonna contenente degli scambiatori ionici, resine polimeriche cui sono agganciati gruppi funzionali con carica elettrica in grado di scambiare reversibilmente ioni con la soluzione in esame. All'interno della colonna i diversi componenti ionici si distribuiscono fra due fasi, mobile (eluente) e stazionaria (la resina a scambio ionico). Si stabilisce un equilibrio tra ione e gruppi attivi (carichi) della resina, che prima di introdurre il campione si trovano associati a un determinato tipo di controione. In questo modo ogni specie ionica esce dalla colonna in tempi noti e differenti (tempo di ritenzione) ed è rilevata tramite un conduttimetro.

Il cromatografo darà in uscita un cromatogramma in cui saranno visibili i picchi per ogni specie ionica (le cui aree sono proporzionali alle concentrazioni).

Per l'analisi in cromatografia ionica $\frac{1}{4}$ di filtro è stato estratto in H₂O milliQ (12 mL circa calcolati per via gravimetrica su bilancia tecnica con precisione di $\pm 0,01$ g) e sonicato per 15 min prima dell'analisi. La concentrazione dei principali cationi, anioni inorganici, selezionati anioni carbossilici e metansolfonato (MSA) sono state misurate con tre cromatografi ionici Dionex (fig 1.2.1) simultaneamente operanti in parallelo ed equipaggiati con un soppressore elettrochimico.



Fig 1.2.1: Cromatografi Dionex

Le condizioni operative impiegate per le misure sono qui di seguito riassunte.

Analisi dei cationi:

Cromatografo	Dionex Dx 500
Volume iniettato	250 μ l
Sistema di caricamento del camp ione	Loop
Precolonna	Dionex GC 12
Colonna	Dionex CS 12
Flusso dell'eluente	1.50 ml/min
Eluizione	Isocratica
Eluenti	Acido solforico 20 mN
Soppressore	Elettrochimico (100mA)
Rigenerante	Acqua milliq
Detector	Cd 20 (conduttometrico)

Analisi degli anioni organici e fluoruri :

Cromatografo	DX 600
Volume iniettato	Pompa peristaltica (1ml/min) con tempo di 1 min. caricamento di 1 ml
Sistema di caricamento del campione	Preconcentratore: Dionex TAC 2
Precolonna	Nessuna
Colonna	AS 17
Flusso dell'eluente	2.00 ml/min
Eluizione	Gradiente e step di pulizia
Eluenti	2.5 mN Na ₂ B ₄ O ₇ - H ₂ O - Na ₂ B ₄ O ₇ 45 mN per pulizia
Soppressore	Elettrochimico (100mA)
Rigenerante	Acqua milliq
Detector	ED 40 (conduttometrico)

Analisi degli anioni inorganici e ossalati:

Cromatografo	Dx 120
Volume iniettato	500 µl
Sistema di caricamento del campione	Loop
Precolonna	AG 4A
Colonna	AS 4A
Flusso dell'eluente	1.5 ml/ min
Eluizione	Isocratica
Soppressore	Elettrochimico
Rigenerante	Acqua milliq
Eluente	Na ₂ CO ₃ 1.8 mN/ NaHCO ₃ 1.7mN
Detector	CD 20 (conduttometrico)

ICP-AES

L'ICP-AES è una delle tecniche analitiche più comunemente utilizzate per la determinazione di elementi in traccia all'interno di una vasta gamma di matrici.

Si sfrutta la radiazione elettromagnetica emessa dagli atomi in un sistema eccitato (nel nostro caso la sorgente di eccitazione è il plasma accoppiato induttivamente (ICP) supportato da argon) e da questa si ricavano informazioni sia quantitative che qualitative circa la composizione di un campione. Le informazioni quantitative sono correlate all'intensità della radiazione emessa, mentre quelle qualitative dipendono dalla lunghezza d'onda alla quale la radiazione è stata emessa. Il grande vantaggio di questa tecnica, è senz'altro la possibilità di eseguire determinazioni simultanee e riproducibili di molti elementi diminuendo così in modo notevole i tempi di misura per ciascun campione.

L'analisi di selezionati metalli (maggiori, minori ed in traccia), è stata effettuata

secondo la normativa europea UNI EN-14902 . Tale norma prevede la digestione acida di $\frac{1}{4}$ di filtro con 2 mL di HNO_3 ultrapur , ottenuto con la tecnica del subboling (Tesi Ghedini, 2008), e 0,5 mL H_2O_2 ultrapur in forno a micro-onde in rampa di temperatura (fig 1.2.2). Il campione è stato successivamente diluito a circa 20mL con H_2O milliQ calcolati per via gravimetrica su bilancia tecnica con precisione di $\pm 0,01\text{g}$ e analizzato con un ICP-AES Varian 720 ES equipaggiato con un nebulizzatore ad ultrasuoni CETAC 5000 AT+ (fig 1.2.3 e 1.2.4); l'utilizzo di questo sistema di introduzione permette di incrementare la sensibilità fino a 5 volte rispetto ad un nebulizzatore di tipo pneumatico associato ad una spray chamber ciclonica.

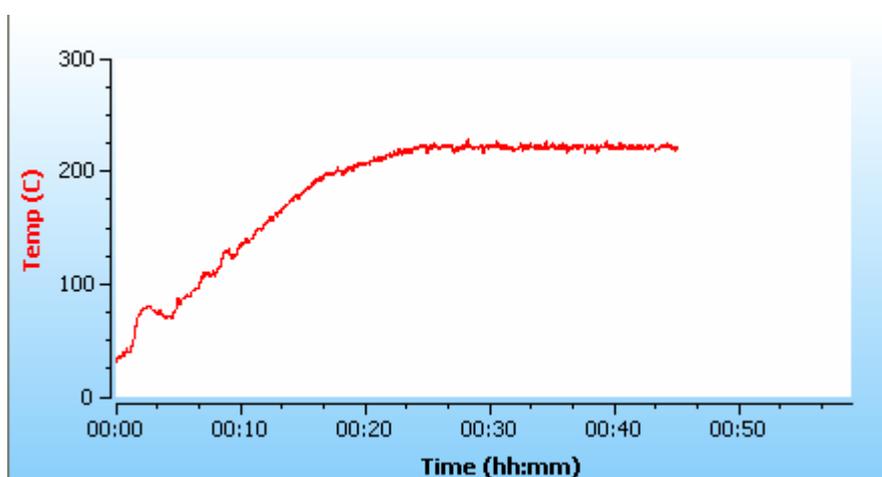


Fig 1.2.2: Andamento temperatura contro tempo nell'ICP.



Fig 1.2.3: ICP-AES Varian 720 ES



Fig 1.2.4: Nebulizzatore ad ultrasuoni: particolare camera di nebulizzazione

Sono stati determinati 14 metalli: Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn . Per ciascun analita sono state scelte tre lunghezze d'onda caratteristiche allo scopo di evitare errori dovuti ad interferenze spettrali (tabella 1); per la correzione delle interferenze non spettrali è stato invece utilizzato il metodo dello standard interno e ad ogni campione è stato aggiunto Ge (circa 200 ppb).

Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Fe	Mo
167.019	188.980	455.403	214.439	267.716	327.395	257.610	238.204	202.032
Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Fe	Mo
396.152	193.696	493.408	226.502	205.560	324.754	259.372	259.940	204.598
Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Fe	Mo
237.312	197.198	233.527	228.802	206.158	213.598	260.568	234.350	203.846
Ni	Pb	V	Zn					
231.604	220.353	292.401	213.857					
Ni	Pb	V	Zn					
216.555	182.143	309.310	202.548					
Ni	Pb	V	Zn					
221.648	217.000	311.837	206.200					

Tabella 1: Lunghezze d'onda scelte per l'analisi

L' accuratezza del metodo analitico è stata valutata attraverso l'analisi di uno standard certificato (NIST 1649° urban dust); i risultati sono riportati in tabella 2.

Al 396.152	As 188.980	Ba 455.403	Cd 214.439	Cr 267.716	Cu 327.395	Fe 238.204
mg/Kg						
	13,6	-22,7	21,4	-24,5	7,5	-7,3
Mn 257.610	Mo 202.032	Ni 231.604	Pb 220.353	Sb 206.834	V 292.401	Zn 213.857
mg/Kg						
12,7	9,2	-3,2	5,4	-37,3	-8,0	17,9

Tabella 2: Recuperi in percentuale ottenuti da uno standard certificato con la tecnica ICP-AES nelle medesime condizioni d'analisi dei campioni. In verde sono indicati i recuperi buoni, in giallo e arancione quelli accettabili, in rosso viene indicato uno scarso risultato.

Determinazione delle frazioni carboniose EC (carbonio elementare) e OC (carbonio organico)

L'analisi termo-ottica del contenuto totale di carbonio (TC) nelle frazioni organico (OC) ed elementare (EC) è stata eseguita tramite l'analizzatore termo-ottico Sunset della Sunset Laboratory Inc. (Fig 1.2.5) presso i laboratori del LABEC all'INFN (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare) di Firenze utilizzando il protocollo analitico EUSAAR-2 (Cavalli et al. , 2010). Tale protocollo prevede di lavorare su un "punch" di dimensioni standard pari a 1.5 cm^2 tagliato dal filtro in Quarzo (Fig 1.2.6).

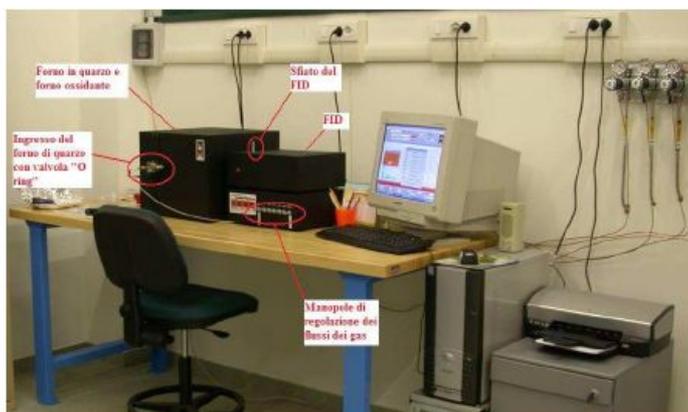


Fig 1.2.5: analizzatore termo-ottico Sunset



Fig 1.2.6: Filtro in quarzo, punch e taglierino

La componente carbonatica non è stata considerata in questa analisi dato che è ritenuta trascurabile in questa tipologia di campioni. Il materiale carbonioso è desorbito termicamente in un'atmosfera inerte di He attraverso una rampa di temperatura che è indicata nel protocollo usato (fig 1.2.7); successivamente viene eseguita l'analisi in atmosfera ossidante (He/O_2 , 90%/10%). Il carbonio durante il riscaldamento è completamente ossidato a CO_2 e poi ridotto a CH_4 per poter essere quantificato attraverso un rivelatore FID (flame ionization detector). Durante la misura è necessario tenere conto del charring e della formazione di carbonio pirolitico che provocherebbe un errore nella determinazione; a questo scopo durante l'analisi è costantemente misurata la trasmittanza di un laser passante per il campione. Questo parametro solitamente decresce durante la fase in He a causa della

formazione di carbonio pirolitico che tende ad assorbire la radiazione laser. Nella fase in miscela di He e O₂ si registra un incremento del segnale del laser fino alla completa pirolisi del carbonio che viene considerata conclusa al raggiungimento del valore iniziale di trasmittanza; il carbonio misurato dopo questo momento può essere considerato EC primario.. Alla fine di ogni analisi nel forno è iniettato un volume fissato di uno standard interno (miscela certificata, al 5% di metano in elio, chiamata *calgas*). In base alla risposta del FID e alla trasmissione del laser, è calcolato per ogni campione il contenuto di OC e di EC.

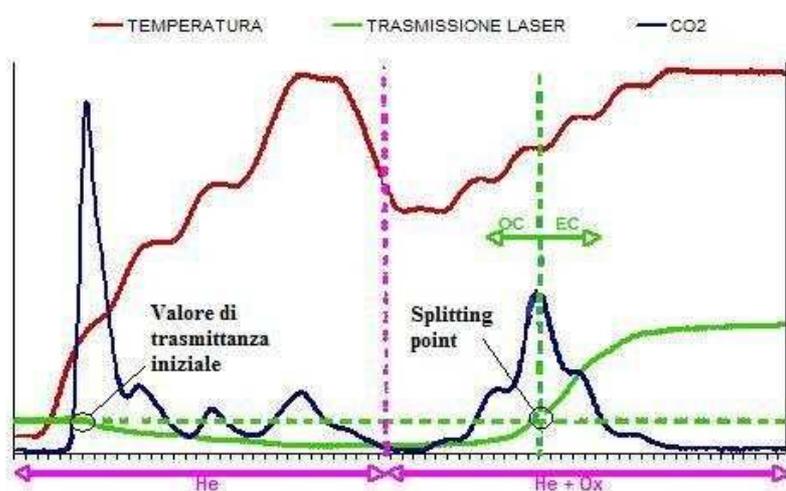


Fig 1.2.7: Rampa di temperatura e valore di trasmittanza del laser.

Capitolo 2 : Risultati e Discussione Dati

2.1 Profili Temporali

In questo capitolo verranno illustrati i risultati ottenuti dall'analisi chimica della composizione ionica e della frazione solubile nelle condizioni di misura di selezionati metalli nell'aerosol raccolto durante i periodi di campionamento considerati.

I risultati sono stati suddivisi non solo in base alla stagione, ma anche in base ai range di concentrazione e soprattutto in base alla sorgente di emissione e al simile andamento.

Nella figura 2.1.2 sono riportati gli andamenti della concentrazione del particolato atmosferico campionato. Si può notare come il PM10 mostri una marcata differenza stagionale ($37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ medi in novembre contro i $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in marzo) nonché un netto trend giorno-notte con concentrazioni notturne superiori anche di oltre il 50% rispetto a quelle diurne; quest'ultimo trend è particolarmente evidente durante la campagna di Novembre.

Questi risultati possono essere spiegati come conseguenza della variazione dello spessore del PBL (Planetary Boundary Layer) e del mixing layer (strato di rimescolamento). Infatti la minore altezza del PBL durante le ore notturne, soprattutto d'inverno, provoca una riduzione dell'altezza dello strato di rimescolamento, dunque il volume d'aria in cui gli inquinanti possono disperdersi risulta minore e di conseguenza si ha una maggiore concentrazione al suolo di tutti gli inquinanti prodotti da sorgenti locali. Per una più dettagliata discussione sulle dinamiche legate al PBL e allo strato di mescolamento si rimanda al paragrafo 2.3

Per valutare l'effetto dell'intensità e della direzione del vento, nonché del numero dei voli, sui valori di PM10, in figura 2.1.1 sono riportati gli andamenti temporali dei vari parametri.

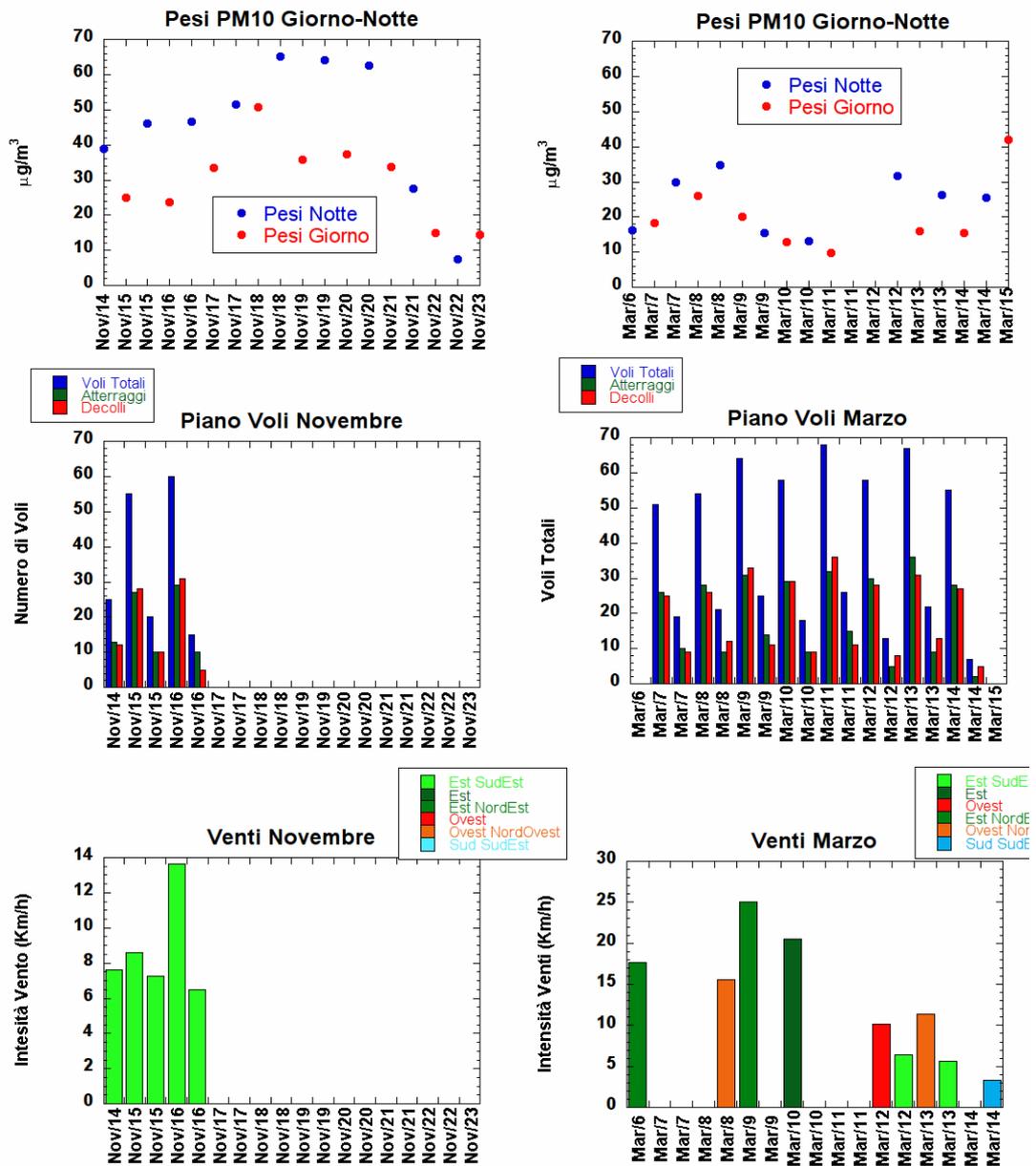


Fig 2.1.1: Profili temporali di PM10, intensità e direzione del vento e numero di voli, suddivisi per giorni ed in base all'orario di campionamento (giorno 7-19, notte 19-7). I voli sono stati ulteriormente suddivisi in atterraggi e decolli.

Come è noto, il vento produce la dispersione degli inquinanti, infatti, come si può vedere in figura 2.1.1 nei giorni di vento forte, soprattutto intorno all'8 e al 9 Marzo, si hanno concentrazioni più basse di PM, nonostante il fatto che il vento che soffia da est trasporti inquinanti provenienti dalle aree antropizzate dell'entroterra e soprattutto dalla città di Pisa e da zone limitrofe. Questo trasporto si ripercuoterà sulla concentrazione di alcuni metalli, come vedremo successivamente.

Analizzando i voli, si può osservare come in generale il numero di voli del giorno (fascia oraria 7-19) sia nettamente superiore a quello della notte (fascia oraria 19-7), con una media di 60 voli diurni contro i 20 notturni. Inoltre il numero di atterraggi e decolli è comparabile in tutti i giorni del campionamento. In Novembre il maggior numero di voli diurni non produce un accumulo di inquinanti immediato (infatti il PM è più basso di giorno). I valori alti di PM notturno in inverno sono quindi maggiormente influenzati dalla formazione di strati di inversione e non dal numero di voli nella notte stessa. In marzo, nel periodo di campionamento non si sono verificati fenomeni di basso strato di rimescolamento ma condizioni di vento piuttosto forte, quindi per questo motivo il PM è sostanzialmente indipendente dal numero di voli istantaneo ed è invece maggiormente correlato alle condizioni atmosferiche. L'andamento giornaliero evidenziato per il peso si riscontra sia per i nitrati che per l'ammonio (seppur in maniera meno evidente), anche se le concentrazioni medie in questo caso sono simili in Novembre e Marzo (rispettivamente 984 ng/m³ e 1160 ng/m³ per NH₄⁺ e 2943 ng/m³ e 4031 ng/m³ per NO₃⁻). E' stato possibile individuare due eventi primaverili in cui sono state raggiunte concentrazioni più elevate rispetto al background delle due campagne: una nella notte di Martedì 8 Marzo 2012 (11789 ng/m³ per i nitrati, 2710 ng/m³ per l'ammonio), l'altro tra la notte del 14 e la mattina del 15 Marzo 2012 (12434 ng/m³ e 3345 ng/m³). Questo secondo evento riguarda anche il solfato (4941 ng/m³) che però mostra un trend temporale differente dai due precedenti elementi che al contrario sono accomunati da un pattern temporale compatibile.

Novembre 2011

Marzo 2012

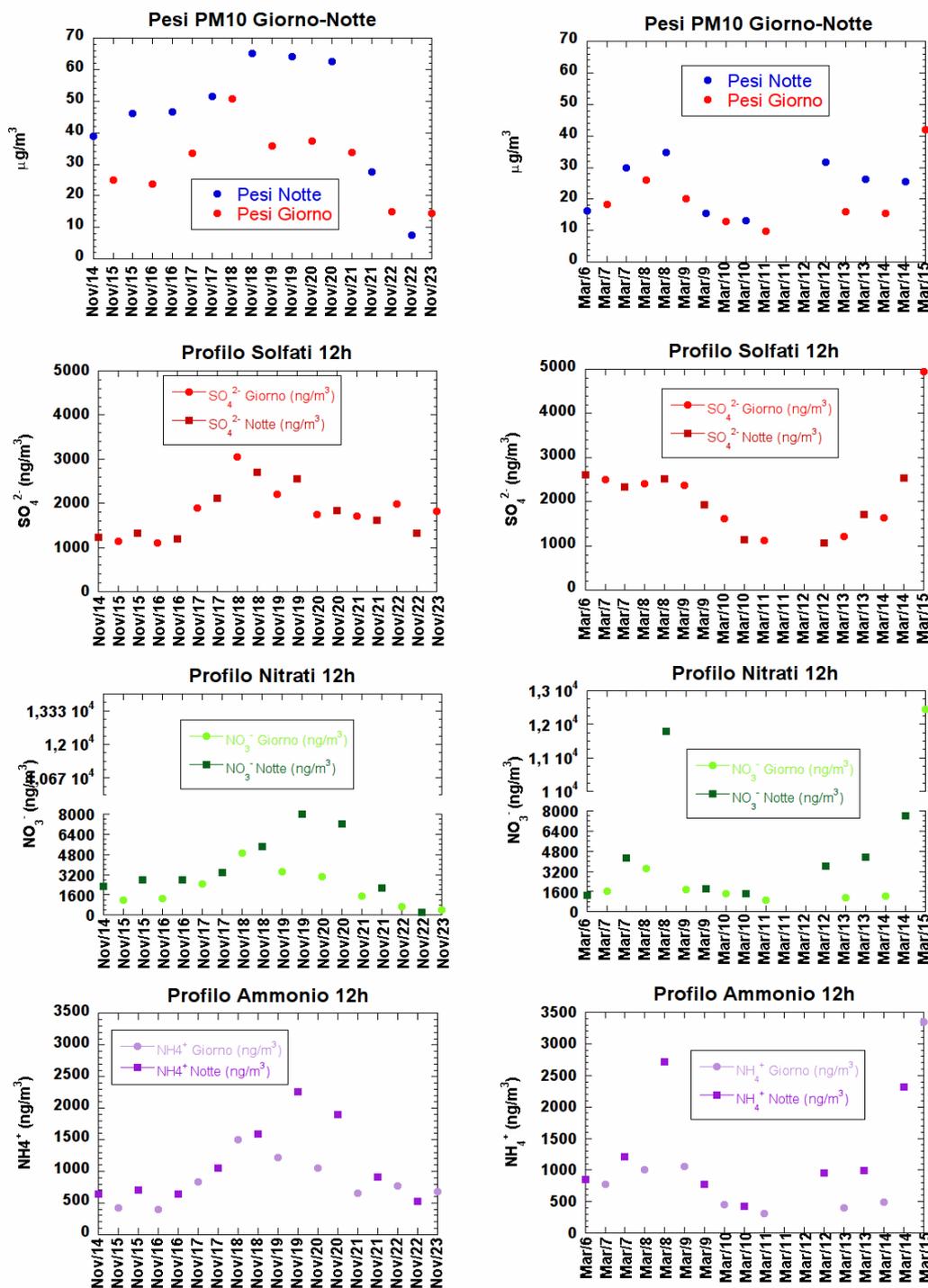


Fig 2.1.2: Profili temporali dei pesi, solfati, nitrati e ammonio divisi per campagne di campionamento. In punti chiari rappresentano i dati campionati durante il giorno (7-19), i quadrati scuri quelli campionati durante la notte (19-7).

In figura 2.1.3 sono riportati i profili di alcuni metalli (Al, Fe e Mn) che con tutta probabilità hanno una comune origine che è stata identificata nella corrosione e nel deterioramento delle parti meccaniche delle fusoliere degli aerei.

Anche in questo caso, la concentrazione autunnale risulta in media leggermente superiore a quella primaverile, soprattutto per Al (171 ng/m³ contro 12 ng/m³). Nella giornata del 9 Marzo è stato registrato un evento riguardante il Fe (7170 ng/m³) e il Mn (21 ng/m³). Ben più marcata è invece la differenza tra le concentrazioni medie delle due campagne per il calcio, elemento tipicamente di origine crostale, ma che può essere anche originato dal risollevarimento delle polveri. Il valore medio di Novembre (675 ng/m³) è di tre volte superiore rispetto a quello di Marzo (220 ng/m³). In tutti i profili riportati in figura non è stato possibile individuare trend giornalieri o particolari differenze tra campionamento notturno e diurno.

Novembre 2011

Marzo 2012

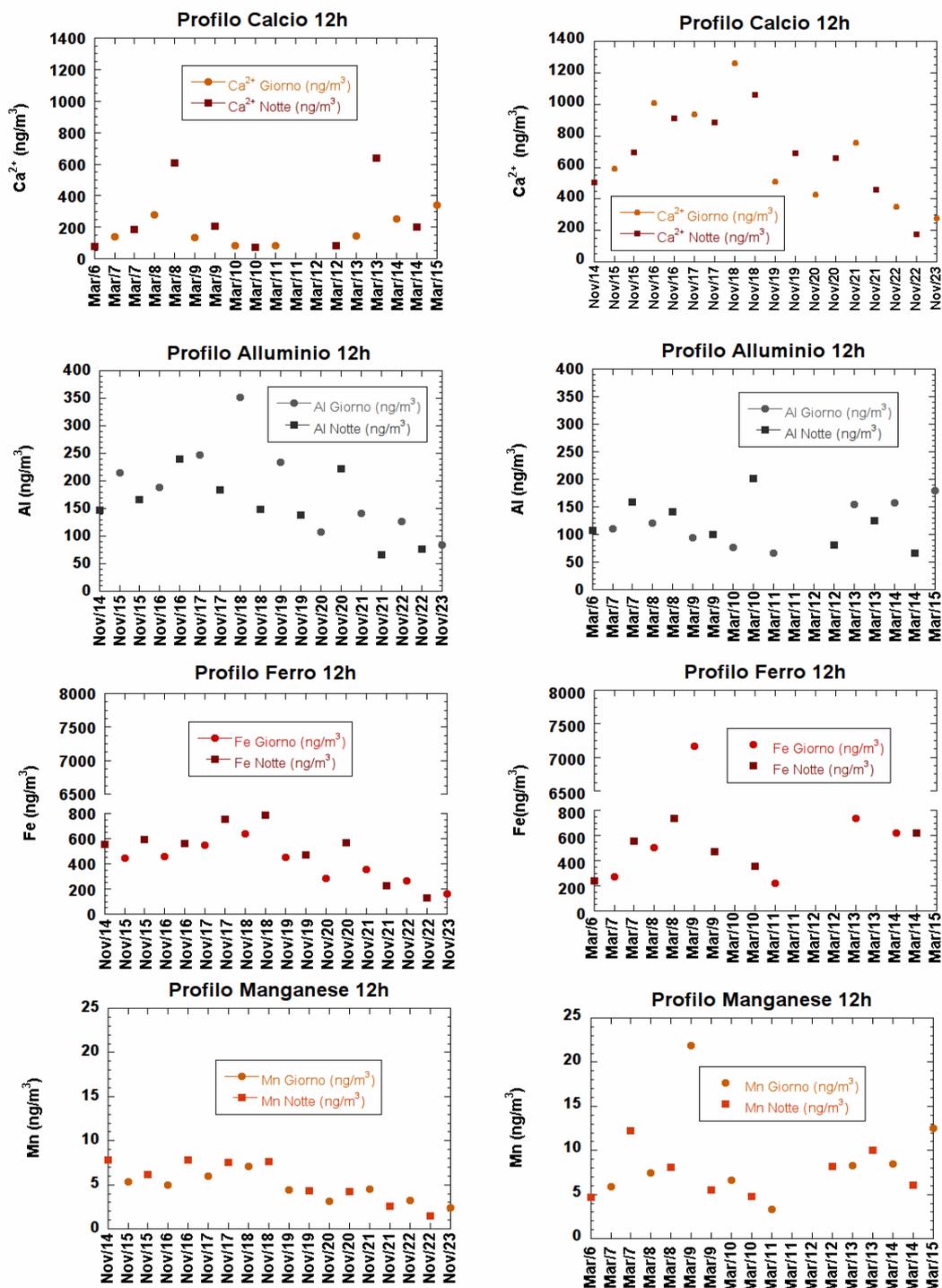


Fig 2.1.3: Profili temporali di Calcio, Ferro, Manganese ed Alluminio, divisi per campagne autunnale e primaverile e nei periodi giorno-notte.

In figura 2.1.4 sono riportati i confronti tra PM10, EC (carbonio elementare) e OC (carbonio organico), oltre che K⁺ e cloruri. Tutti questi composti, come sarà spiegato più in dettaglio nel par. 2.3 e nel 2.6, derivano prevalentemente dalla combustione dei carburanti fossili utilizzati dagli aerei e pertanto vengono qui trattati insieme. I loro andamenti temporali sono infatti molto simili: la concentrazione media di Novembre è superiore rispetto a quella di Marzo e durante la campagna autunnale la concentrazione notturna è molto maggiore rispetto a quella diurna, in particolare nei giorni che vanno dal 18 al 20 Novembre 2011. Questo è probabilmente dovuto al minore spessore dello strato di rimescolamento .

Durante la campagna primaverile invece non si notano particolari eventi, e la concentrazione degli analiti si mantiene sempre bassa, tranne nei giorni intorno all'8 Marzo, dove si ha un leggero innalzamento, (peso di 30 ng/m³ rispetto ad un background di 18 ng/m³) dovuto alla formazione di strati di inversione soprattutto nelle ore notturne.

Novembre 2011

Marzo 2012

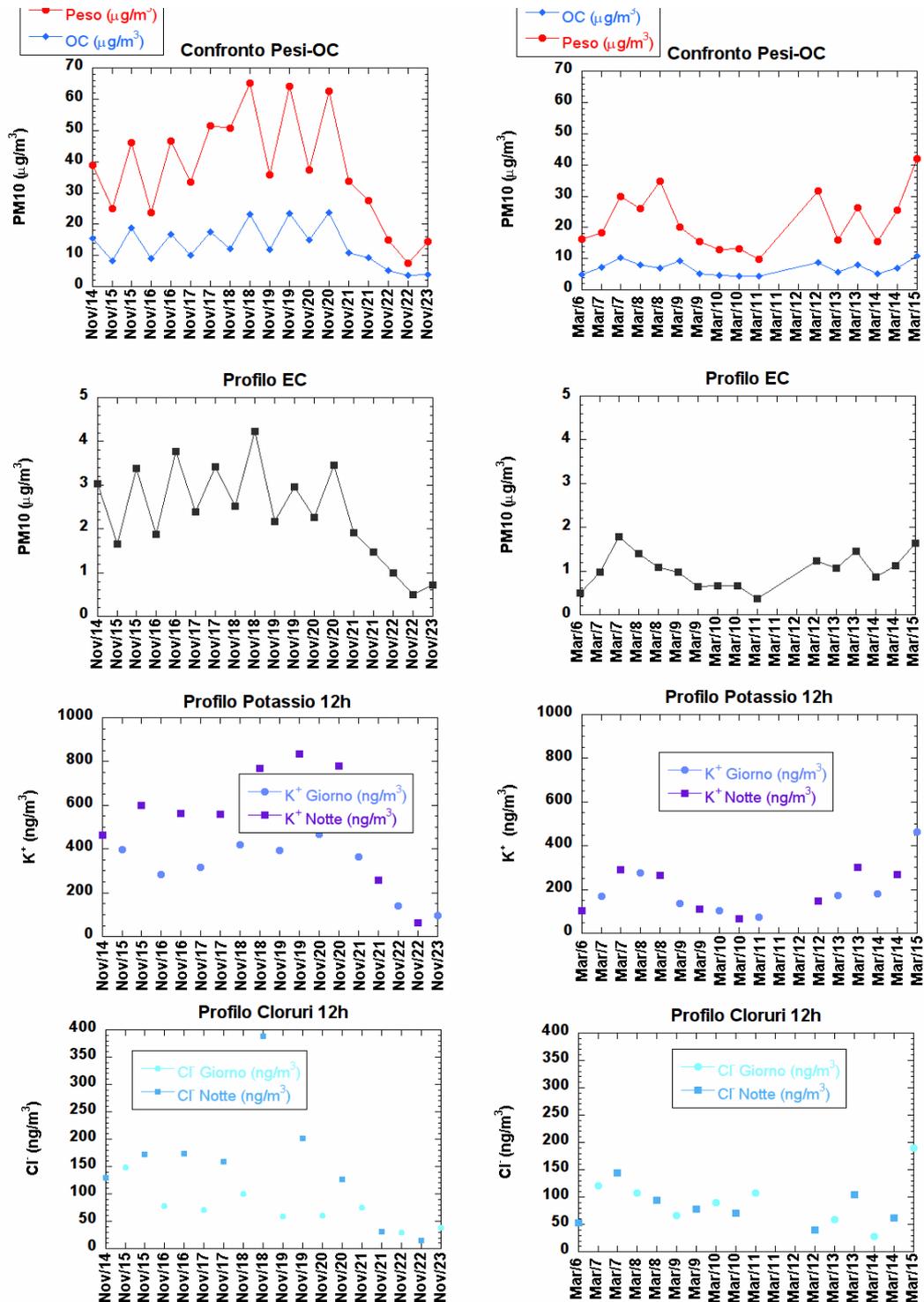


Fig 2.1.4: Profili temporali di OC, EC, Potassio e Cloruri divisi per campagne e nei periodi giorno-notte.

Nella figura seguente (2.1.5) sono mostrati gli andamenti di sodio e magnesio, elementi di origine primaria (marina e/o crostale), quindi associati prevalentemente al particolato super-micrometrico. La concentrazione primaverile è maggiore di quella autunnale, probabilmente a causa di più efficienti processi di trasporto di masse d'aria marina dal Mar Tirreno o a fonti locali più intense individuabili soprattutto nel risollevarimento di polveri.

I Formiati e l'MSA (Acido MetanSolfonico) sono invece anioni organici di origine biologica (fonte univoca per l'MSA e una delle più importanti per i formiati, che hanno però anche altre sorgenti) che mostrano, durante la campagna primaverile, concentrazioni diurne superiori a quelle notturne probabilmente a causa dell'attività fotochimica più efficiente. La media primaverile (rispettivamente 3.48 ng/m^3 e 2.73 ng/m^3) è inferiore a quella autunnale (16.40 ng/m^3 e 8.62 ng/m^3) a causa di una più scarsa dispersione verticale dei composti.

Novembre 2011

Marzo 2012

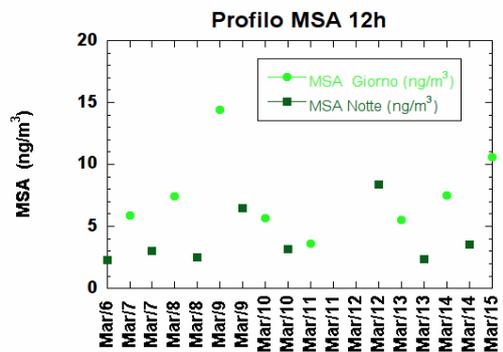
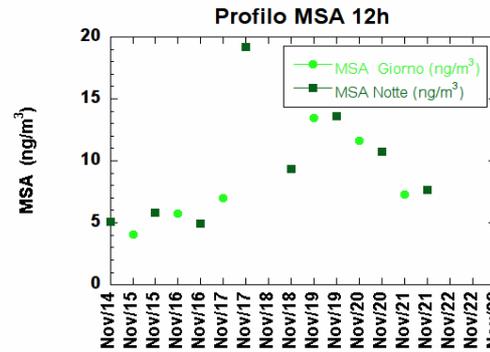
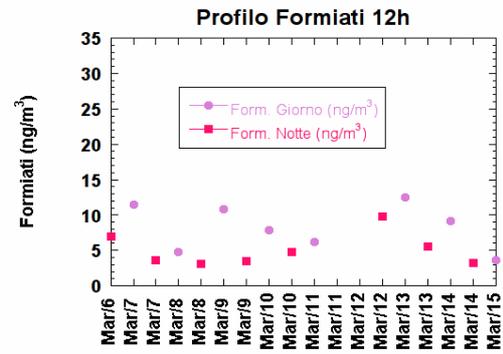
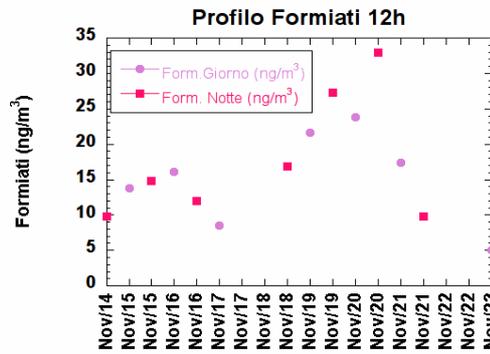
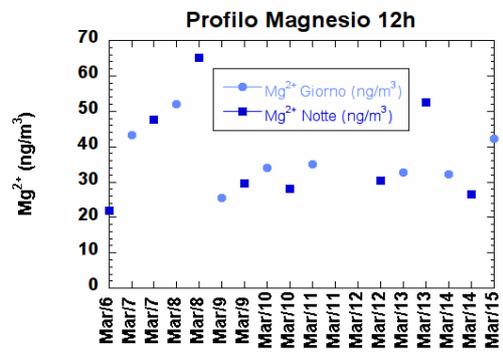
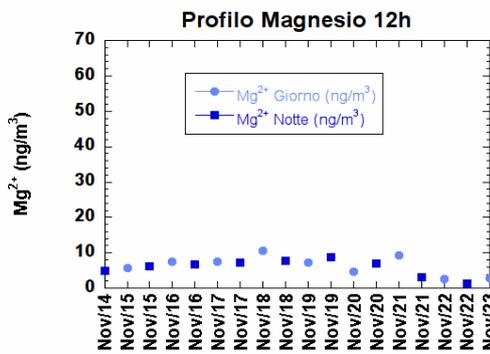
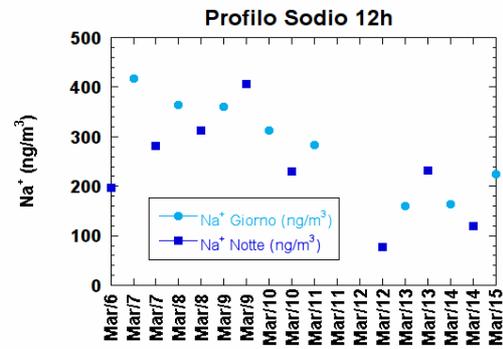
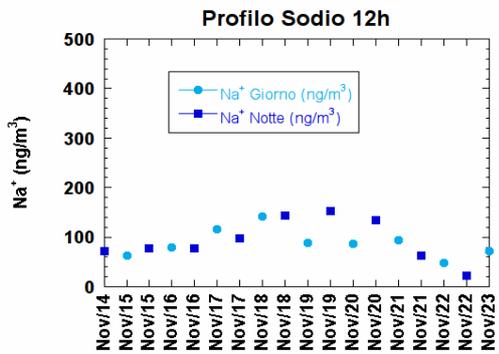


Fig 2.1.5: profili temporali di MSA, Formiati, Magnesio e Sodio divisi per campagne e nei periodi giorno-notte.

Mo, Sb e Cu, (fig 2.1.6) seguono gli stessi andamenti già descritti precedentemente per altri metalli.

In particolare il Mo risulta seguire lo sviluppo di Manganese e Ferro, probabilmente a causa della comune origine dalla corrosione delle parti meccaniche degli aerei. Il Rame ha in generale concentrazioni invernali più elevate, ma nelle notti del 8 e del 9 Marzo possiamo mettere in evidenza un netto aumento rispetto al background (concentrazioni diurne di 70 ng/m^3 contro un valore di background di 12 ng/m^3).

Novembre 2011

Marzo 2012

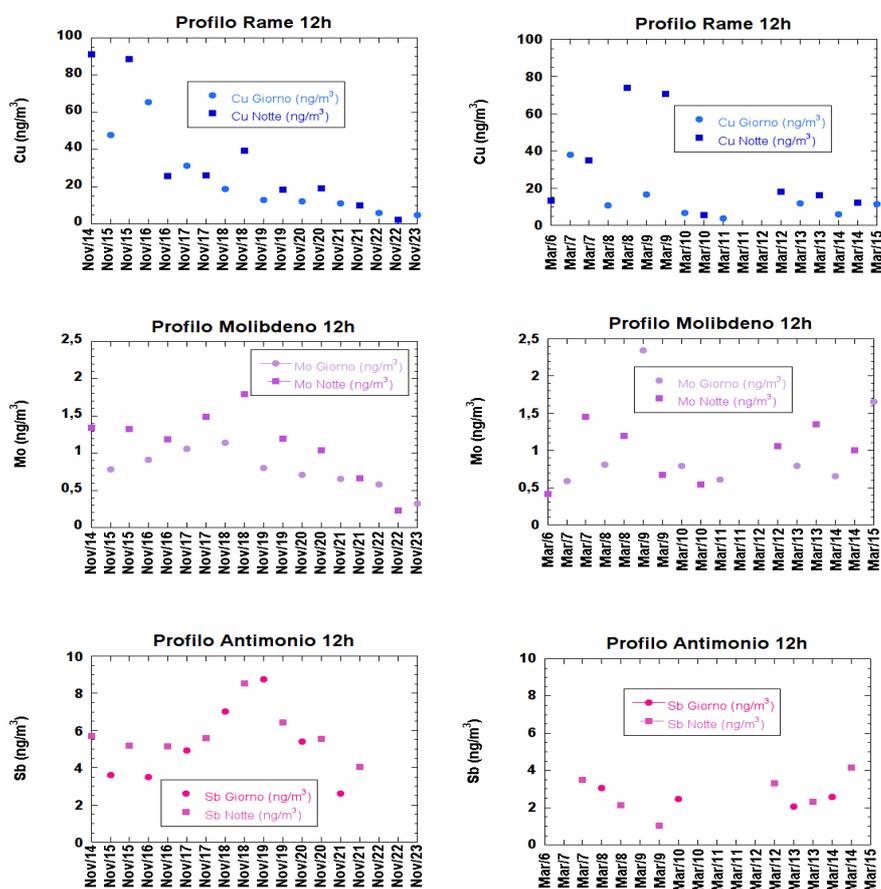


Fig 2.1.6: profili temporali di Rame, Antimonio e Molibdeno divisi per campagne e nei periodi giorno-notte.

Nella successiva figura sono riportati gli andamenti di Ba, V e Ni.

Al contrario dei precedenti casi, questi metalli hanno concentrazioni molto basse in autunno rispetto alla primavera. Questo può essere spiegato da più intensi processi di avvezione delle masse d'aria durante i mesi estivi, in particolare provenienti dalla costa toscana, capaci di aumentare il contenuto di V e Ni nell'aerosol atmosferico. Questi metalli sono infatti caratteristici delle emissioni navali, poiché i combustibili che sono utilizzati ne sono ricchi (Moldava et al., 2009). Tutto ciò porta ad escludere questi elementi come traccianti tipici del traffico aereo.

Novembre 2011

Marzo 2012

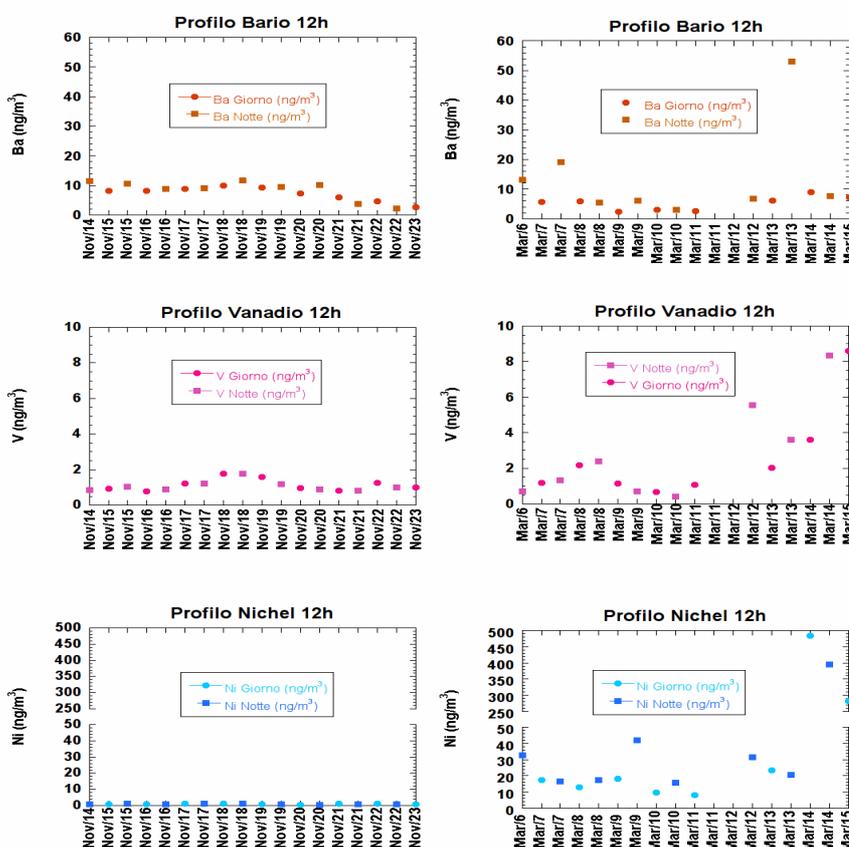


Fig 2.1.7: Profili temporali di Nichel, Bario e Vanadio divisi per campagne e nei periodi giorno (chiaro) e notte (scuro).

Nella figura 2.1.8, sono riportati gli andamenti di Cr, Cd e Pb.

Il Cromo presenta una concentrazione media di circa 3 ng/m³ durante la campagna autunnale e di circa 5 ng/m³ nella campagna primaverile, senza particolari distinzioni giorno-notte. L'andamento temporale del Cromo è simile a quello di Ferro, Manganese e Molibdeno, essendo un tipico componente di acciai speciali anticorrosione. Come già evidenziato per gli altri elementi, l'unico evento di rilievo risulta essere quello del 9 Marzo, osservato per il Pb ma soprattutto per il Cr, che presenta un picco particolarmente intenso (conc. di 30 ng/m³, che risulta essere 6 volte superiore rispetto ai valori di background) probabilmente dovuto a processi di trasporto più efficienti da aree antropizzate dell'entroterra toscano. Infatti dalla fig 2.1.1 si osserva come nella giornata del 9 Marzo i venti provenienti dalle aree antropizzate (Est-NordEst) abbiano un'intensità molto più elevata rispetto alla media registrata durante campagna.

Il Cd ha una distribuzione stagionale piuttosto omogenea e nel trend può essere associato a quello dell'antimonio. Nonostante sia accertata la sua presenza in molte leghe metalliche non è stato possibile associarlo con sicurezza a nessuna delle sorgenti individuate (vedi capitolo 2.6).

La concentrazione atmosferica del cadmio è normata dal D.Lgs. n. 155/2010 che indica per questo elemento il valore obiettivo di 5 ng/m³ (calcolato come media annua) da raggiungersi entro il 31 Dicembre 2012. Nello stesso Decreto sono indicate, inoltre, la soglia di valutazione superiore (in percentuale del valore obiettivo) di 3 ng/m³ (60%) e la soglia di valutazione inferiore (in percentuale del valore obiettivo) di 2 ng/m³ (40%).

I valori medi delle concentrazioni atmosferiche di Cd, relativamente ai due periodi di campionamento (rispettivamente 0.21 ng/m³ per l'autunno e 0.20 ng/m³ per la primavera), sono risultati essere inferiori alla soglia di valutazione inferiore in tutte e due le campagne.

Il Piombo non ha infine andamenti particolarmente rilevanti.

Novembre 2011

Marzo 2012

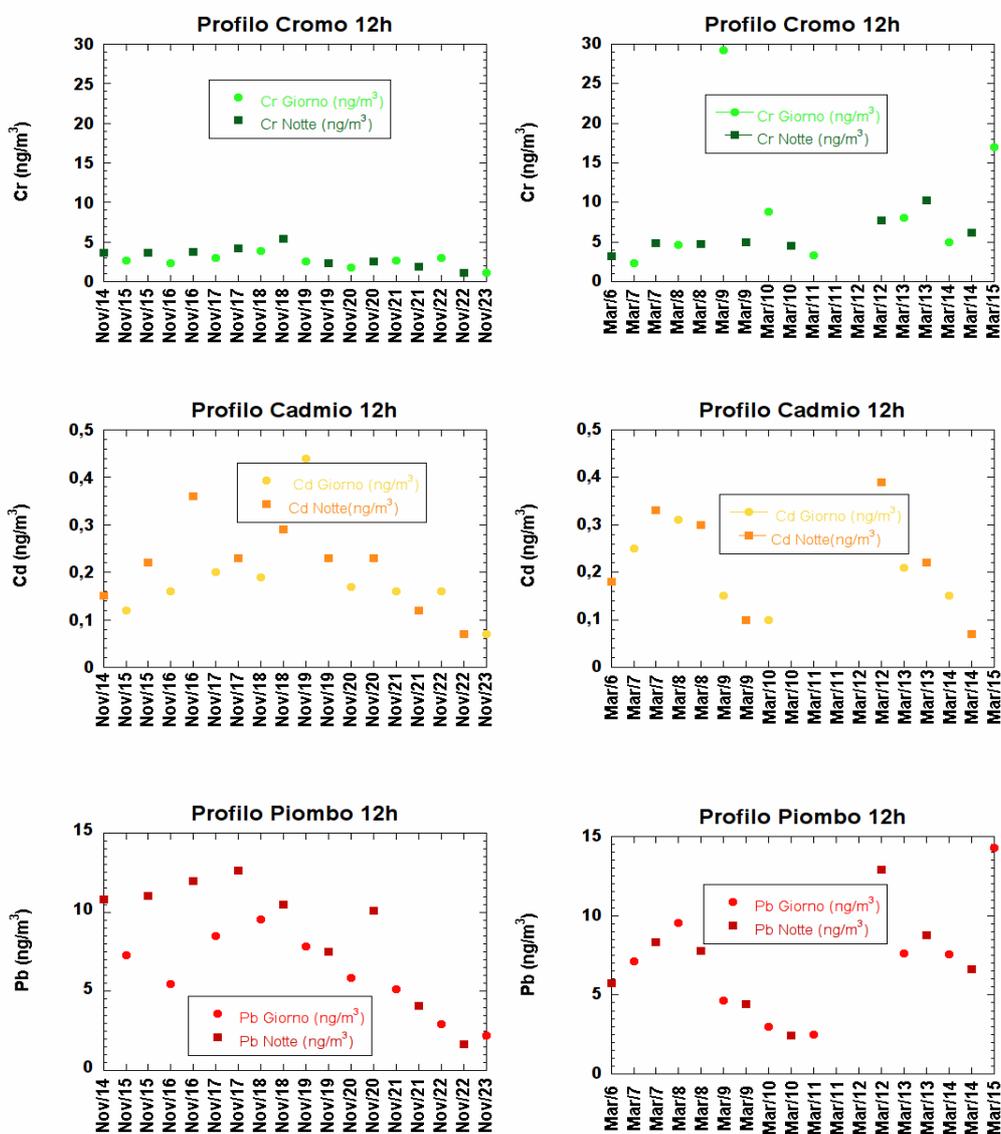


Fig 2.1.8 : profili temporali di Cromo, Cadmio e Piombo divisi per campagne e nei periodi giorno-notte.

Nella figura 2.1.9 analizziamo infine lo Zn e l'As.

Anche lo Zn segue l'andamento di Vanadio e Nichel, confermando la sua origine dai combustibili pesanti usati da navi ed in impianti industriali presenti sulla costa. Questo è confermato anche dall'analisi delle componenti principali, in cui si evidenzia un fattore che accomuna questi tre elementi, che risultano quindi derivanti dalla medesima sorgente (vedi PCA per dettaglio).

Per quanto riguarda l'As, le concentrazioni risultano estremamente basse nel caso della campagna primaverile e solo in tre casi risultano superiori al limite di rilevabilità strumentale. Nella campagna autunnale sono stati trovati valori misurabili superiori al limite di rivelabilità, ma non si registrano eventi particolari né un'evidente differenza giorno notte. La concentrazione media di circa 1 ng/m^3 è notevolmente inferiore ai limiti di legge nel periodo considerato.

Infatti il D.Lgs. n. 155/2010 determina, per la concentrazione atmosferica di arsenico, il valore obiettivo di 6 ng/m^3 come media annua, da raggiungersi entro il 31 Dicembre 2012. Lo stesso decreto indica, inoltre, la soglia di valutazione superiore (in percentuale del valore obiettivo) di 3.6 ng/m^3 (60%) e la soglia di valutazione inferiore (in percentuale del valore obiettivo) di 2.4 ng/m^3 (40%).

Novembre 2011

Marzo 2012

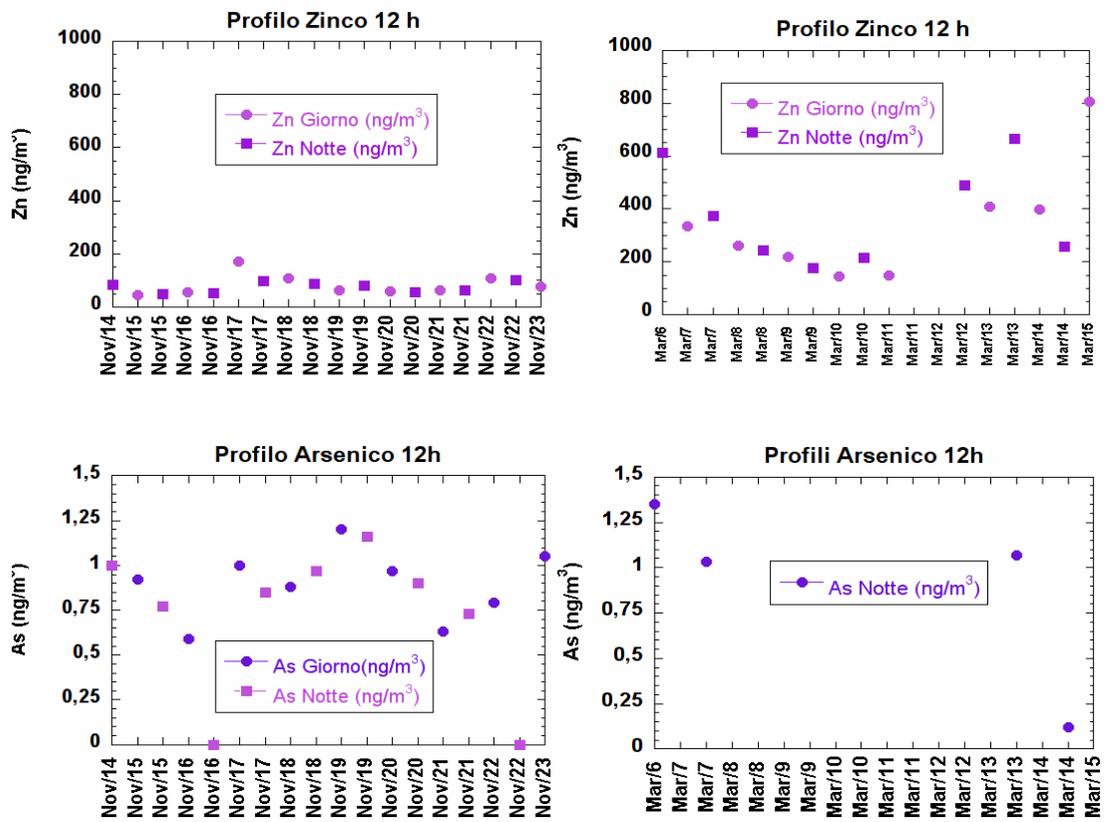


Fig 2.1.9: profili temporali di Arsenico e Zinco suddivisi nelle due campagne e nei periodi notte (19-7) e giorno (7-19).

2.2 Dati OPC ad alta risoluzione temporale

Attraverso l'utilizzo di un contatore ottico di particelle multicanale OPC (Optical Particle Counter) della FAI Instruments abbiamo potuto caratterizzare in tempo reale la distribuzione granulometrica del particolato atmosferico ad alta risoluzione temporale (1 min). Lo strumento fornisce sia la concentrazione in numero di particelle negli 8 intervalli dimensionali in cui è suddiviso il campo di misura (0.28 μm , 0.40 μm , 0.50 μm , 0.70 μm , 1.10 μm , 2.00 μm , 3.00 μm , 5.00 μm), sia una stima dei dati di concentrazione di massa delle tre frazioni PM10, PM2.5 e PM1.

Mentre i valori di concentrazione di particelle sono effettivamente misurati, i valori di massa di PM 1, 2,5 e 10 sono calcolati da opportuni algoritmi che considerano costante la densità delle particelle. Poiché in realtà questa cambia al variare del tipo di particelle e quindi con la sorgente di particolato, la massa calcolata di PM 1, 2,5 e 10 è affetta da un'elevata incertezza di entità differente in funzione del tipo e del contributo delle sorgenti che controllano la composizione del PM. Per questo motivo l'uso di un contatore ottico di particelle come l'OPC risulta importante non tanto per la determinazione della massa del particolato quanto per ottenere informazioni utili a seguire le dinamiche di evoluzione giornaliera del particolato nelle classi dimensionali di interesse (nel nostro caso $< 1 \mu\text{m}$, $1-2 \mu\text{m}$, $>2 \mu\text{m}$).

Nelle figure 2.2.1 e 2.2.2 sono riportati gli andamenti temporali del numero di particelle negli intervalli suddetti per alcuni giorni caratteristici delle due campagne di misura. Si può osservare che il numero delle particelle fini sia di 2 ordini di grandezza più elevato rispetto alle particelle micrometriche ($1-2 \mu\text{m}$) e queste a sua volta siano circa 2 ordini di grandezza più elevate delle particelle di diametro maggiore di $2 \mu\text{m}$.

In tutte le giornate selezionate in Novembre e nella giornata dell'8 Marzo si nota che il numero di particelle aumenta durante la notte per poi diminuire nelle ore più calde della giornata. Questo andamento spiega e conferma i valori più bassi di PM10 misurati per questi giorni nell'intervallo 7-19 rispetto ai valori notturni. Ciò è coerente con la variazione dell'altezza dello strato limite planetario.

Lo Strato Limite Planetario, o Planetary Boundary Layer (PBL), è la porzione di Troposfera che è a diretto contatto con la superficie terrestre e da essa è influenzata.

Questa influenza è data complessivamente dall'attrito subito dalle masse d'aria in movimento, dalle distorsioni indotte al loro flusso dall'orografia, dall'evapotraspirazione, dal trasferimento di calore dal suolo all'aria e dall'emissione di inquinanti in prossimità del suolo causata dalle attività umane o dai fenomeni naturali. L' altezza del PBL presenta una notevole variabilità temporale ed un pronunciato ciclo giorno-notte. La ridotta altezza del PBL durante la notte, specialmente nei periodi freddi, diminuisce il volume dello strato di rimescolamento e causa una maggiore concentrazione di inquinanti negli strati più vicini al suolo. Al sorgere del sole l' atmosfera inizia a riscaldarsi e durante le ore più calde del giorno l'altezza del PBL aumenta provocando la diluizione degli inquinanti che si erano concentrati negli strati più bassi dell'atmosfera durante la notte. Il fenomeno è particolarmente evidente tra l'8 e il 9 Marzo 2012, giorni che abbiamo visto essere importanti per l'accumulo al suolo di metalli quali Cr, Fe , Mn, Mo.

Tra il 9 e il 10 Marzo invece il numero delle particelle rimane più o meno costante durante le 24h e più basso rispetto al giorno precedente. Queste giornate sono state caratterizzate da fenomeni di forte vento che hanno impedito la concentrazione del particolato disperdendolo in modo efficace.

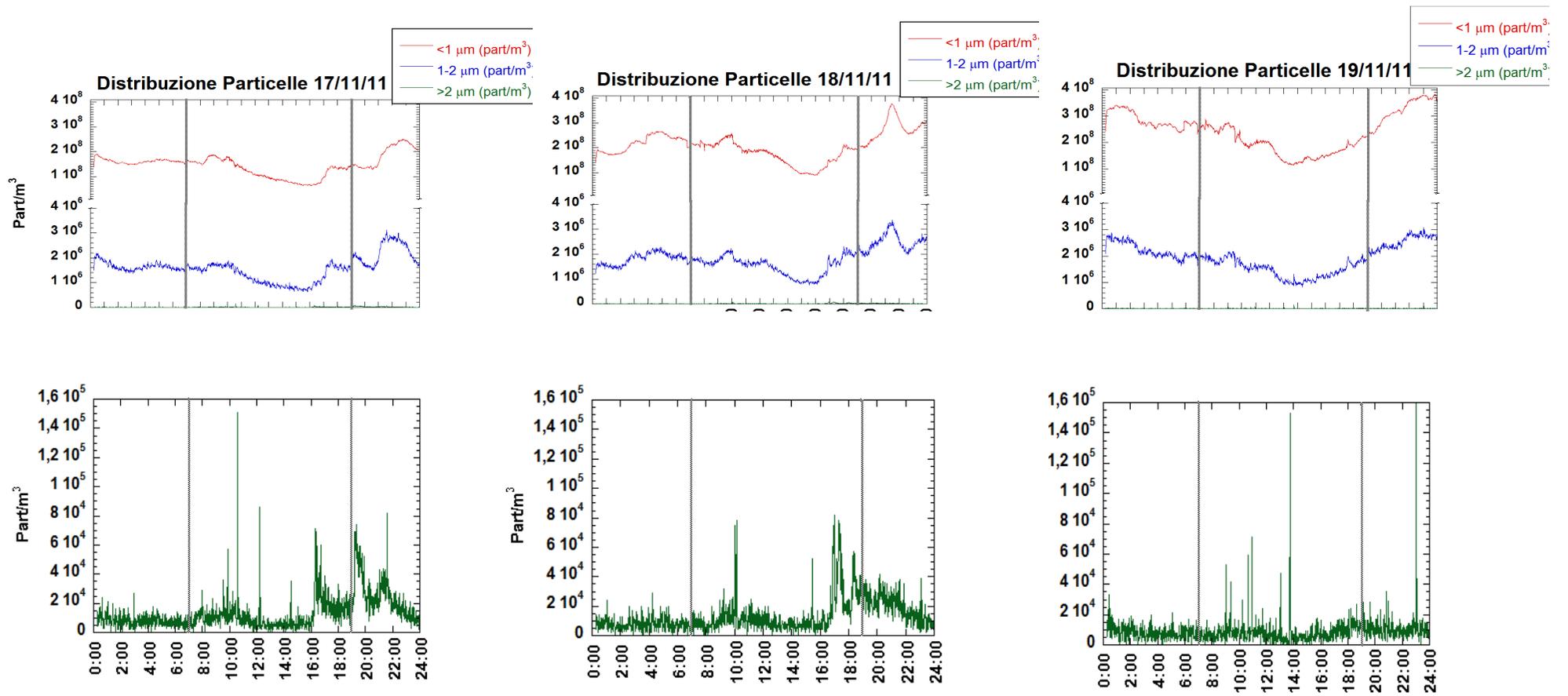


Fig 2.2.1: Andamento numero di particelle nel tempo per le giornate 17, 18, 19 Novembre 2011. le linee verticali suddividono nei due periodi di campionamento (7-19 e 19-7).I colori indicano le diverse dimensioni delle particelle (< 1 μm in rosso, 1-2 μm in blu, >2 μm in verde).

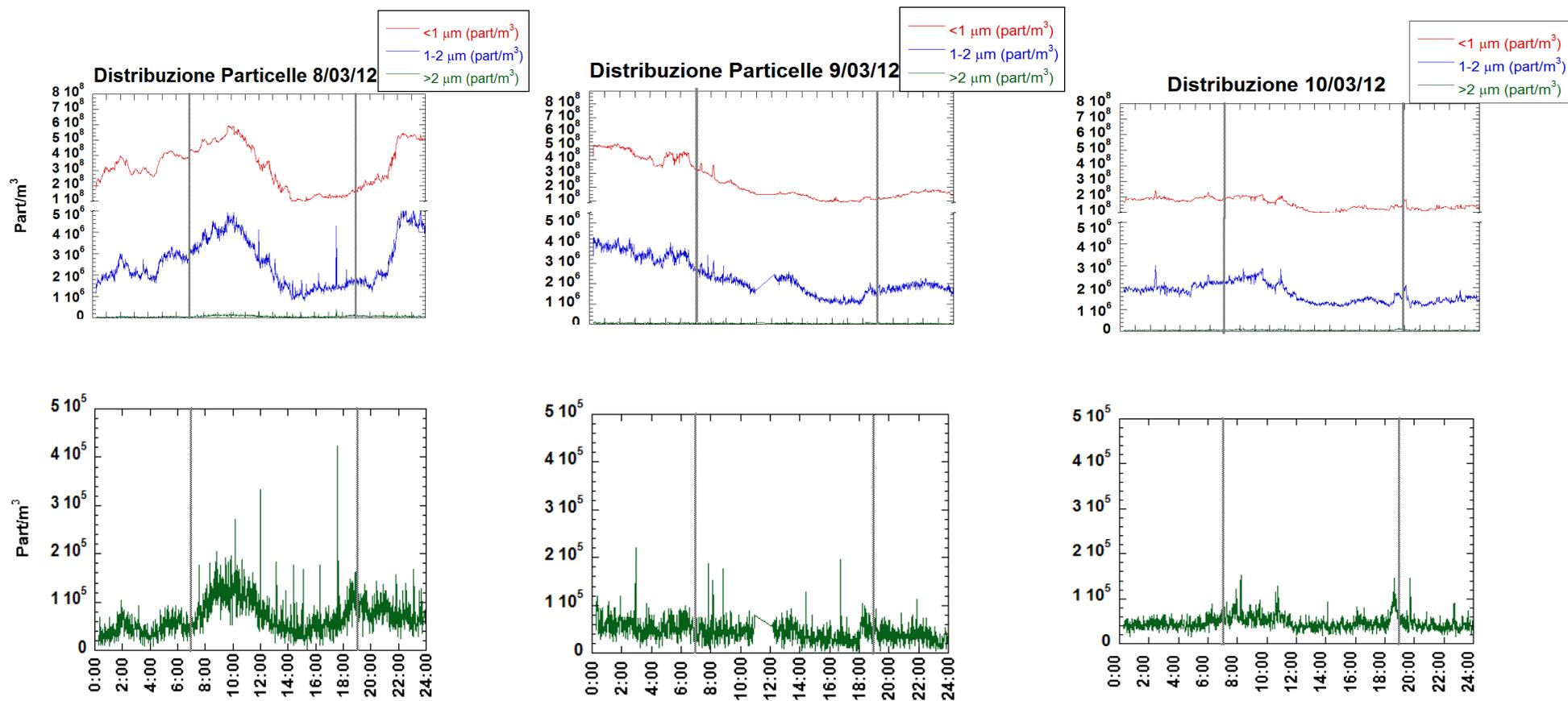


Fig 2.2.2: Andamento del numero di particelle nel tempo per le giornate 8, 9 e 10 marzo 2012. Le linee verticali suddividono nei due periodi di campionamento (7-19 e 19-7). I colori indicano le diverse dimensioni delle particelle (<1 μm in rosso, 1-2 μm in blu, >2 μm in verde).

I dati dei contatori di particelle ad elevata risoluzione possono essere utilizzati per valutare l'impatto a brevissimo termine dell'atterraggio e decollo degli aerei sul numero di particelle.. Sebbene nel paragrafo 2.1 abbiamo mostrato come il numero totale dei voli non abbiano un effetto sui valori medi su 12 ore del PM10, dei metalli e degli ioni, nelle figure 2.2.3 possiamo vedere come un accumulo del traffico aereo in un determinato periodo di tempo porti ad un notevole incremento, a distanza di pochi minuti, del numero di particelle ultrafini. Questo effetto si può riscontrare nelle giornate dell' 8 e del 9 Marzo, dove si osserva l'effetto nonostante l'elevata intensità del vento.

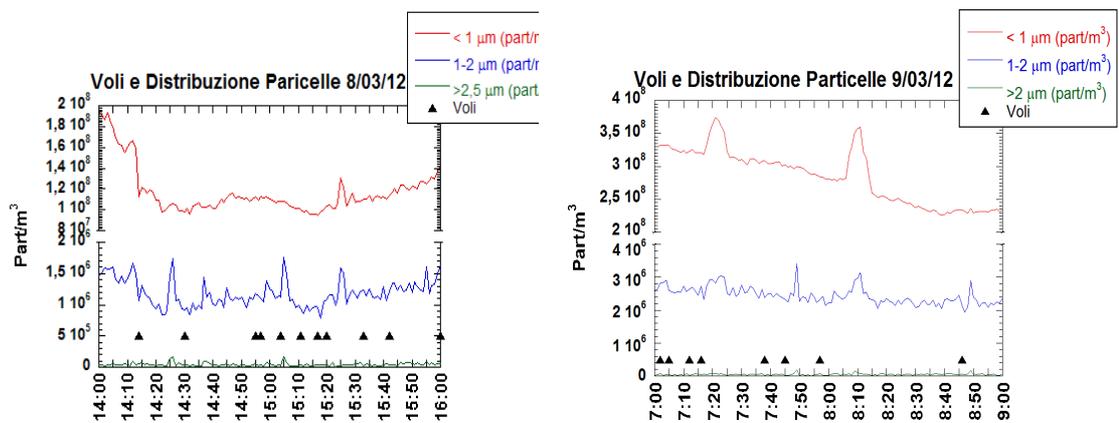


Fig 2.2.3: Confronto tra atterraggi e decolli (indicati dai triangolini neri) e numero di particelle (suddivise in 3 classi dimensionali) misurate con l' OPC.

2.3 Contributi delle componenti maggiori

Da selezionati analiti misurati nell'aerosol, utilizzati come specifici marker, sono state identificate le seguenti componenti maggiori:

Secondario Inorganico: fanno parte di questa componente solfati, nitrati e ammonio, cioè specie non emesse come tali dalla sorgente emissiva ma che derivano da processi secondari di ossidazione in atmosfera e/o processi di conversione gas-particella. Tali composti sono generalmente presenti nella frazione più fine dell'aerosol (sub micrometrica) ed hanno elevati tempi di residenza in atmosfera; pertanto, sono soggetti a diffusione su larga scala.

Secondario Organico (POM_{sec}): è costituito da composti organici che si formano per reazioni di ossidazione in atmosfera a partire da precursori gassosi di composti del ciclo del carbonio. Questa componente è stata calcolata a partire dal particolato organico totale (POM, Particulate Organic Matter).

Per il calcolo del particolato organico (POM), le concentrazioni atmosferiche di OC sono state moltiplicate per un opportuno fattore, in modo da tenere conto del contributo in massa degli altri elementi (H, O, N, S, alogeni), che accompagnano il carbonio nei composti organici depositati sui filtri. I fattori moltiplicativi sono determinati sperimentalmente e variano a seconda della tipologia della stazione.

FATTORI CONVERSIONE	ZONA O SORGENTE	Bibliografia
1,3	Urbana traffico	Harrison et al., 2003. Atmos. Env.
1,4	Urbana fondo	Harrison et al., 2003. Atmos. Env.
1,6	Periferica fondo	Turpin and Lim, 2001. Aerosol. Sci. Technol.
2,1	Rurale	Turpin and Lim, 2001. Aerosol. Sci. Technol.

Per il data set ottenuto in questa tesi è stato scelto un valore di 1,3, stimato come valore limite oltre il quale si ottiene una massa di PM10 ricostruita superiore a quella determinato per pesata.

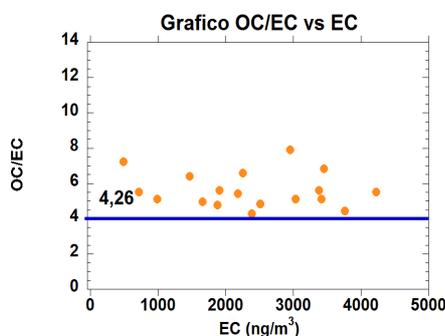
Questo porterebbe a catalogare il sito come Urbano – traffico (vedi tabella sopra riportata), ma la collocazione del campionatore e le concentrazioni di analiti individuate durante l'analisi spingono a annoverare questa zona come urbana fondo.

Utilizzando un marker univoco delle emissioni primarie (EC) e valutando il rapporto (OC/EC) caratteristico delle sorgenti primarie nel sito in oggetto, è possibile calcolare POM_{sec} per ogni campione dalla seguente formula:

$$POM_{sec} = POM - [(OC/EC)_{prim} \times EC]$$

Il rapporto $(OC/EC)_{prim}$ non ha un valore universalmente valido, ma dipende dal tipo delle sorgenti emissive e presenta una grande variabilità spaziale. E' stato possibile ricavare questo valore riportando per ogni campione il rapporto (OC/EC) in funzione di EC e determinando il valore a cui tende l'iperbole ottenuta per valori alti di EC, per i quali è lecito pensare che la sorgente primaria sia dominante (ovvero, che la sorgente secondaria di OC tenda a 0). In alcuni casi la stima della tendenza del rapporto è favorita dall'andamento di tipo iperbolico mostrato ad esempio durante la campagna di Marzo 2012 . I grafici riportati nelle figure 2.3.1 e 2.3.2 mostrano che il valore del rapporto $(OC/EC)_{prim}$ determinato per il sito dell'Aeroporto e' pari a 4,26 per l'inverno e 5,38 per l'estate. Valori vicino a 1 del rapporto $(OC/EC)_{prim}$ sono stati misurati in siti urbani caratterizzati da elevati contributi della sorgente traffico. Valori molto più elevati sono stato misurati per siti rurali. I valori misurati nell'ambito di questo lavoro di tesi fanno quindi supporre che la fonte traffico non sia la più importante per questo sito, ma che altre sorgenti con valori $(OC/EC)_{prim}$ più elevati siano attive nell'area in esame.

Novembre 2011



Marzo 2012

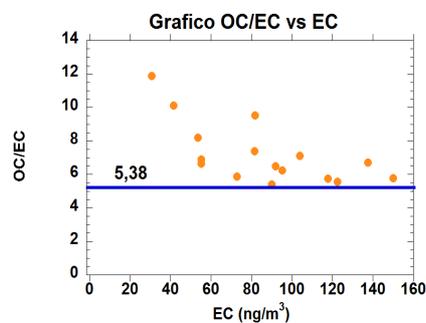


Fig 2.3.1 e 2.3.2: Grafici OC/EC contro EC e valori limite ottenuti.

Primario Organico (POM_{prim}): questa frazione dell'aerosol è data dalla differenza tra POM totale e POM secondario. I processi primari di combustione producono sia carbonio in forma grafitica che una certa quantità di carbonio organico a causa della combustione incompleta di combustibili fossili o di bio-massa.

Crostale: rappresenta la componente minerale prodotta dall'erosione della crosta terrestre; viene ottenuta come somma delle concentrazioni atmosferiche in massa degli elementi tipici della crosta terrestre considerati nella loro forma di ossidi. Con questo metodo di calcolo, si ottengono solo le concentrazioni atmosferiche di particolato crostale totale; non è cioè possibile distinguere fra i contributi naturali da trasporto a lunga distanza (episodi sahariani) e il materiale crostale dovuto a risollevarimento di polveri locali derivante da traffico.

Marino primario: componente dell'aerosol generata dai processi di sollevamento e trasporto dello spray marino. Il suo contributo nel PM10 è stato valutato sommando le concentrazioni atmosferiche di Na, Cl e Mg.

Composizione Media

Nella figura 2.3.3 sono riportati i trend temporali e i bilanci di massa (con le rispettive abbondanze relative) dei componenti maggioritari del PM10 campionato nel sito dell'aeroporto. I grafici riportano i contributi in massa (ng/m^3) e le percentuali assolute e relative al PM10, suddivisi nelle due campagne.

I grafici a torta e a colonne mostrano che il componente più abbondante, sia in termini percentuali che assoluti, è rappresentato, sia in inverno che in estate, dal carbonio, suddiviso in tre classi, ovvero carbonio elementare, POM primario e POM secondario. In inverno la percentuale di carbonio e dei suoi composti raggiunge il 52.1 %, mentre in estate scende leggermente (45.8%). Il Carbonio organico primario è il più abbondante di questo gruppo, essendo emesso da processi primari di combustione.

Anche in questo caso è evidente la diversa concentrazione del PM10 durante il giorno e la notte della campagna invernale, dovuta alla frequente formazione di strati di inversione termica al suolo, che provoca un aumento della concentrazione degli

inquinanti nel PBL, a causa della diminuzione dell'altezza dello strato di rimescolamento durante la notte, e un conseguente aumento della concentrazione di particolato a terra (si passa da poco più di $2 \cdot 10^4$ ng/m³ del giorno a $3.5 \cdot 10^4$ ng/m³ della notte). Tale situazione micro-meteorologica è stata dimostrata in un precedente studio (PASF II, 2009) da misure della concentrazione atmosferica dei composti radioattivi della famiglia del radon, effettuate in un sito di background urbano a Sesto Fiorentino, contemporaneamente ai campionamenti di aerosol.

Questo effetto è particolarmente pronunciato sulla concentrazione del POM primario e secondario, che risultano più che raddoppiate durante le ore notturne.

La seconda componente più abbondante è rappresentata dal "secondario inorganico". Dato che questi composti sono soggetti a fenomeni di diffusione su larga scala, la loro concentrazione è leggermente superiore nel periodo estivo, per via di una più energica circolazione atmosferica su scala regionale, tipica di questo periodo e della maggiore efficienza dell'ossidazione atmosferica (soprattutto per nitrati e solfati). Le differenze stagionali e giorno-notte non sono però così marcate se si tiene conto delle concentrazioni assolute. Questo è dovuto al comportamento opposto dei composti facenti parte di questa componente: l'ammonio ha prevalenti fonti locali non caratterizzate stagionalmente (traffico, agricoltura, processi industriali), e il modesto aumento delle concentrazioni atmosferiche medie in inverno è essenzialmente da imputarsi alla scarsa circolazione verticale delle masse d'aria in tale stagione. Il solfato, invece, non ha importanti sorgenti locali ed è prevalentemente originato da fonti localizzate in ambito regionale (ad esempio, impianti termoelettrici per la produzione di energia). I valori particolarmente elevati dei nitrati in inverno infine sono principalmente da attribuirsi alla sorgente riscaldamento domestico e combustione, anche se l'effetto della formazione di strati di inversione amplifica ulteriormente questo risultato.

Il contributo crostale è simile in estate ed in inverno, poiché è da attribuirsi principalmente al risollevarsi di polveri dalle piste dell'aeroporto.

Infine, è del tutto trascurabile il contributo di sale marino, poiché la maggior parte dei cloruri deriva dai fenomeni di combustione dei carburanti degli aerei. Ciò è stato confermato dall'analisi statistica (vedi paragrafo 2.6).

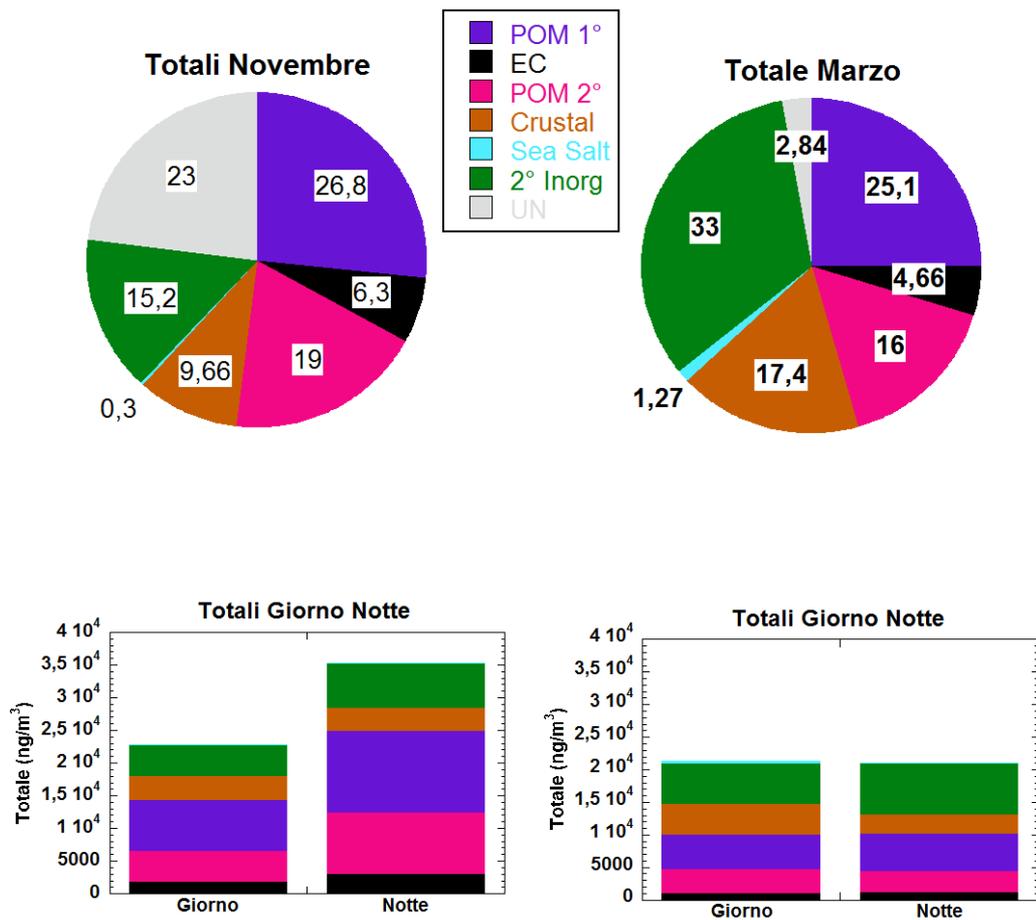


Fig 2.3.3: Torte e colonnine che illustrano la suddivisione percentuale ed assoluta nelle componenti principali del PM10 campionato nelle campagne estiva ed invernale.

2.4 Fattori di Arricchimento

L'Enrichment Factor (EF) rappresenta il rapporto tra la concentrazione del metallo presente nel campione e quella naturale del medesimo metallo nella crosta terrestre superficiale. In particolare i valori di EF sono stati determinati mediante la formula:

$$EF(X) = ([X]_{air}/[Ref]_{air}) / ([X]_{source}/[Ref]_{source})$$

dove "X" è il metallo di interesse (espresso come concentrazione media dei singoli valori) e "Ref" è il metallo di riferimento rispetto al quale si calcola l'Enrichment Factor. In questo caso sono stati calcolati i fattori di arricchimento dei singoli elementi determinati rispetto alla sorgente crostale. Scegliendo come metallo di riferimento l'Alluminio a cui è assegnato un valore unitario di EF, i calcoli sono stati eseguiti utilizzando valori tabulati delle abbondanze medie dei vari elementi che costituiscono la crosta continentale (Wedepohl, 1995)

Le indicazioni ottenibili dall'analisi di EF sono solo indicative a causa di ampie variazioni della composizione della crosta terrestre superficiale.

In particolare, valori di EF inferiori a 10 indicano che il metallo pesante in questione ha un'origine prevalentemente crostale e viene quindi definito "elemento non arricchito"; al contrario, valori maggiori di 1000 sono indicativi di metalli pesanti di origine antropica e sono definiti "elementi molto arricchiti". Valori compresi tra le due soglie indicano invece un'origine mista dell'elemento in questione.

Si può osservare immediatamente come in generale, in tutti i campioni di entrambe le campagne, alcuni elementi (Mn, Sb) siano sempre molto arricchiti, alcuni siano spesso mediamente arricchiti (As, Ni, Cu, Mo, Pb, Cr, Zn) e altri siano quasi sempre non arricchiti (Fe, Ba, V).

Nei seguenti grafici sono riportati i fattori di arricchimento dei vari metalli analizzati, suddivisi nelle due campagne, autunnale e primaverile, nei vari giorni di campionamento, differenziando inoltre i campioni raccolti durante il giorno (arancione) e la notte (verde) (fig 2.4.1, 2.4.2, 2.4.3).

Come già accennato il Mn risulta essere sempre molto arricchito rispetto alla crosta confermando la sua origine antropica aeroportuale, come messo in evidenza anche dall'analisi statistica delle componenti principali.

Anche il Sb, quando presente, risulta essere arricchito. Purtroppo la scarsità di dati raccolti per questo elemento ci impedisce di affermare con sicurezza la sua affidabilità come marker di emissioni aeroportuali, sebbene lo studio di Amato et al. (2011) abbia dimostrato una connessione tra l'antimonio e le attività aviatorie.

Anche lo Zinco mostra un arricchimento notevole, così come Cromo e Molibdeno, sempre molto vicini al valore 1000. Anche questi dati sembrano quindi confermare la loro origine prevalentemente antropica collegata all'attività dello scalo di Pisa.

Metalli che invece non sono mai significativamente arricchiti sono il Fe, il Ba e il V, quindi la loro sorgente risulta essere prevalentemente crostale. Questi dati possono apparire in contraddizione con quanto si vedrà nel confronto con il sito di San Rossore (paragrafo 2.5), soprattutto per quanto riguarda il Ferro e il Bario. Tali metalli, presenti a livelli notevolmente più alti nell'aeroporto rispetto a San Rossore, possono essere attribuiti alla corrosione di parti meccaniche e all'usura dei freni degli aerei, ma dato che non risultano arricchiti rispetto alla composizione della crosta, è più probabile che siano legati a processi di risollevarimento crostale dovuta all'attività dello scalo aeroportuale. Si tratta quindi di un'origine antropica pur con una composizione della sorgente prettamente crostale.

E' interessante notare come il valori di EF dello Zn sia differente nelle due campagne. In quella primaverile, infatti, il fattore di arricchimento è sempre maggiore di 10^3 mentre a Novembre questo valore è sempre compreso tra 10 e 10^2 , a parte un caso (22/11/11) in cui l' EF raggiunge un valore di 10^3 .

Tale comportamento può essere attribuito a più efficienti processi di trasporto delle masse d'aria durante i mesi primaverili ed estivi, responsabili dell'apporto di più elevate quantità di Zn dovute all'attività antropica che si realizza sulla costa toscana, in particolare di impianti industriali e trasporti che sfruttano grosse quantità di combustibili fossili.

E' possibile anche osservare che il Cd ha un valore di EF molto elevato solo nel giorno 7 Marzo, indicando l'instaurarsi di una extra-sorgente antropica di Cd (molto probabilmente trasportata dal vento) o un rafforzamento di una già attiva nell'aeroporto.

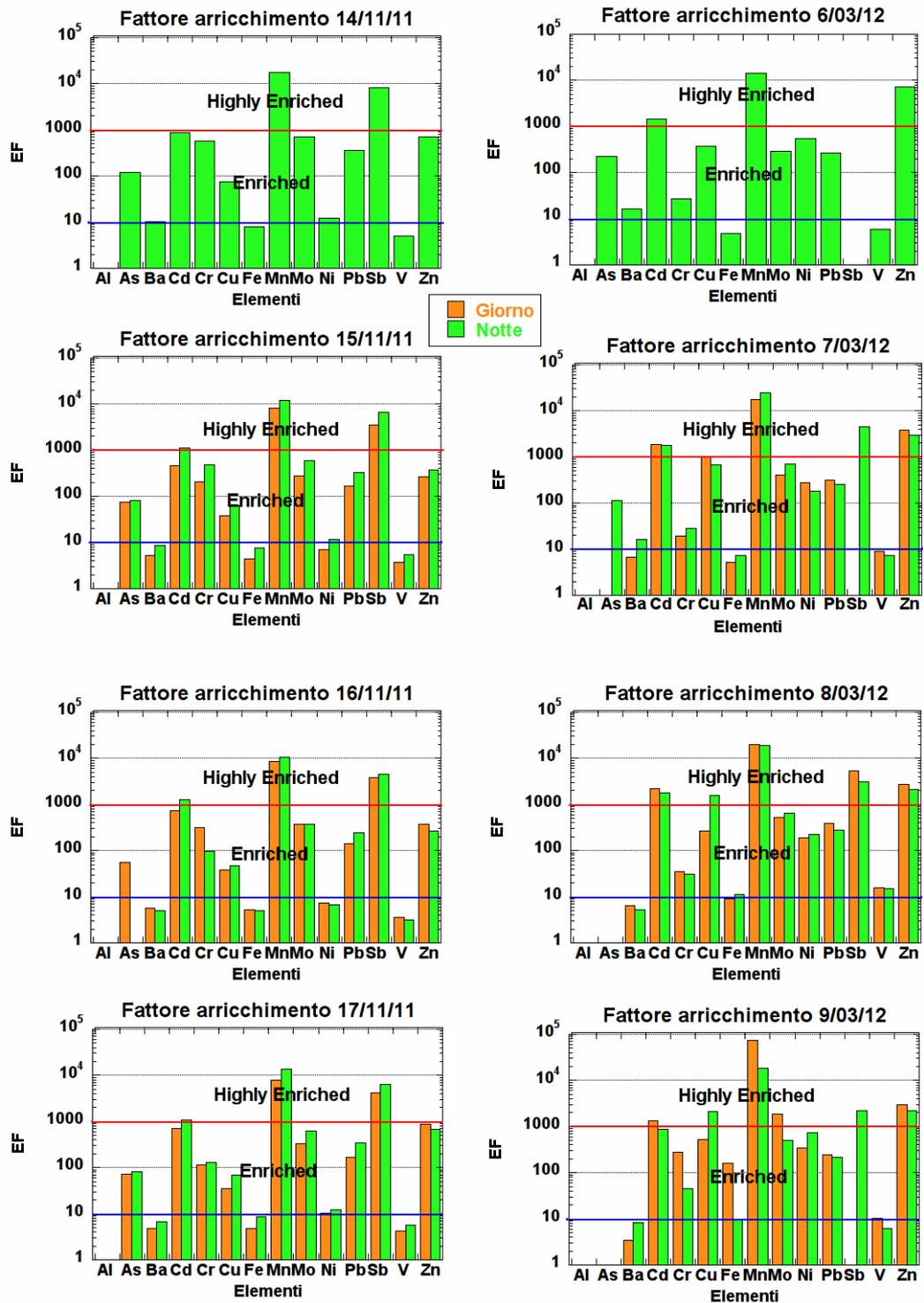


Fig 2.4.1: Fattori di arricchimento suddivisi nelle due campagne autunnale e primaverile e nei periodi giorno (arancione) e notte (verde).

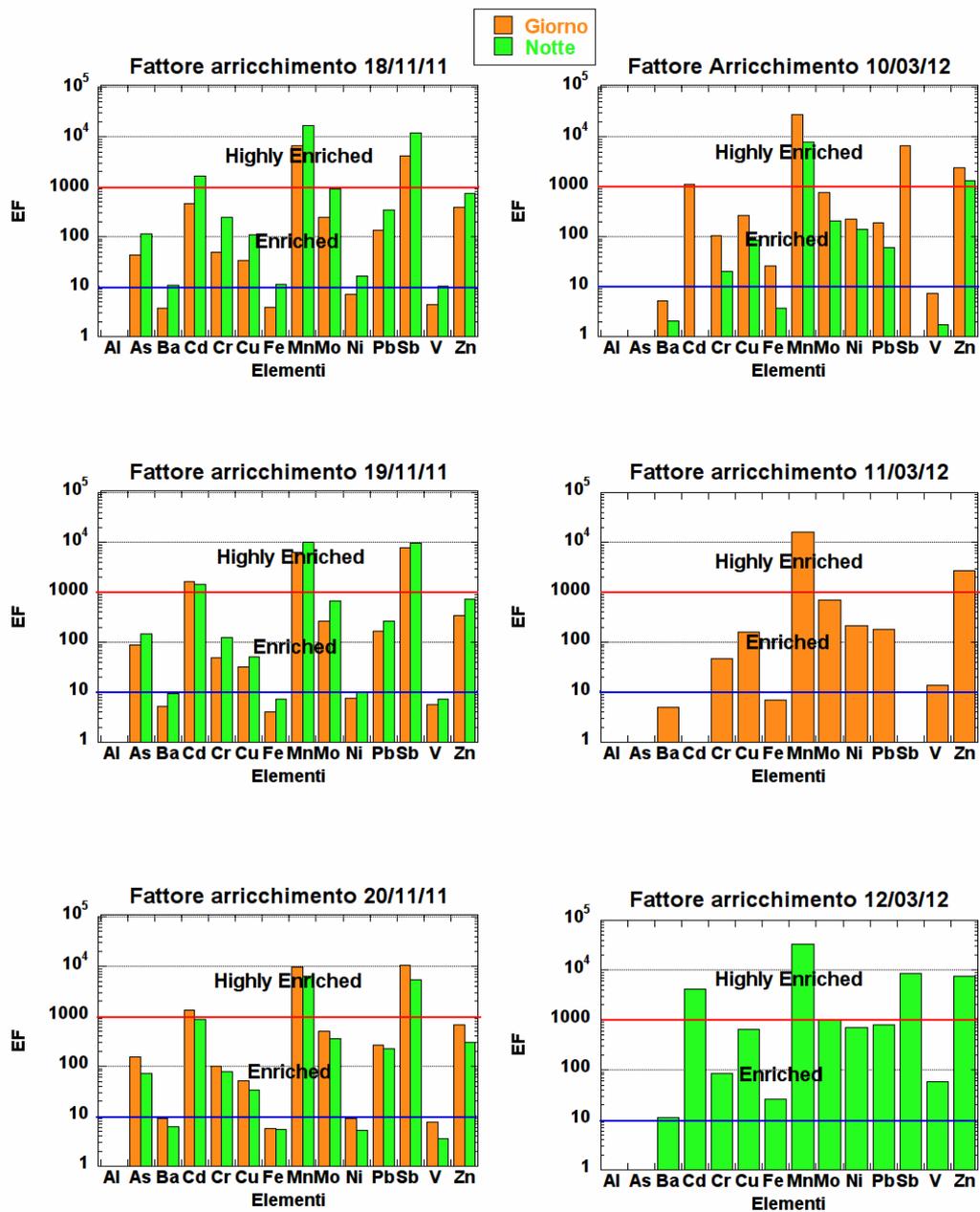


Fig 2.4.2: Fattori di arricchimento suddivisi nelle due campagne autunnale e primaverile e nei periodi giorno (arancione) e notte (verde).

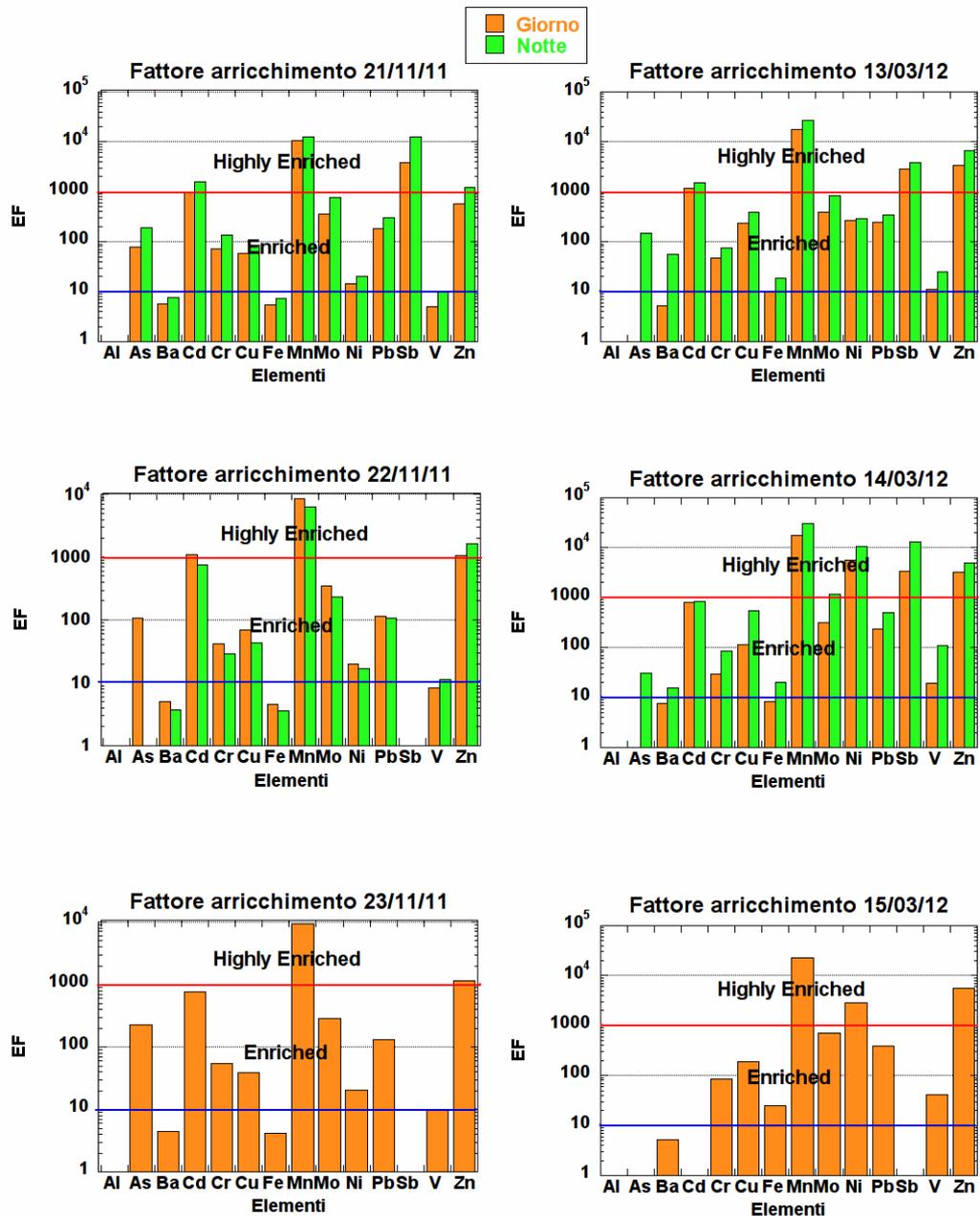


Fig 2.4.3: Fattori di arricchimento suddivisi nelle due campagne autunnale e primaverile e nei periodi giorno (arancione) e notte (verde).

2.5 Confronto Pisa Aeroporto -Pisa San Rossore

La figura 2.5.1 mostra il confronto tra le concentrazioni medie dei diversi analiti misurati durante le due campagne dell'aeroporto di Pisa e gli stessi elementi misurati durante un intero arco annuale nel parco di San Rossore (Becagli et al., 2011), situato a pochi chilometri dal centro storico della città di Pisa ma influenzato in maniera minore dalle emissioni antropiche.

Dalla figura si osserva immediatamente come alcuni degli elementi misurati nel sito aeroportuale presentino concentrazioni nettamente più elevate delle medie dei dati di San Rossore. Valori significativamente più alti, intorno ad un ordine di grandezza (considerando che la scala delle Y è logaritmica) si osservano per Al, Ba, Mn, Na e in minor misura Mo. Una discrepanza ancora maggiore è mostrata da Cr, Fe, Ni, Zn e Ca con valori più elevati di due ordini di grandezza. La maggior concentrazione di Zn, Ba e Mo nell' aerosol campionato nell'aeroporto può essere imputata all'usura di freni e pneumatici, come riportato da Amato et Al. (2010). I livelli più elevati di Fe e Cr possono essere correlati ad effetti di corrosione della fusoliera degli aerei, anche se, come evidenziato nel precedente paragrafo il Ferro presenta uno scarso arricchimento rispetto alla crosta terrestre e quindi la sua origine può essere in parte dovuta ad un risollevarimento di polveri causato dalle attività di atterraggio e decollo che avvengono circa 80 volte al giorno nello scalo pisano. E' probabile che anche gli elevati livelli di Al, Mn, Na e soprattutto Ca siano da attribuire a questo fenomeno di sollevamento. Questi elementi risultano infatti tipici marker della sorgente crostale "da risollevarimento" dovuto al traffico veicolare e ad altre cause antropiche (PATOS 2, 2011). Tuttavia, poiché nell'analisi delle componenti principali (par. 2.6) Al e Ca sono presenti nello stesso fattore (indicato come "sorgente aeroporto") mentre Na e Mn sono presenti in uno differente ("attività meccanica aeroporto") è probabile che, oltre al fenomeno sopracitato, altri contributi, come ad esempio l'usura delle parti meccaniche esposte dei mezzi aerei, possano essere significativi per tali elementi. Infine, il valore elevato del Ni della campagna di Marzo è dovuto ad un solo evento molto intenso che alza la media e non sembra essere riconducibile in maniera diretta al traffico veicolare, visto che la sua concentrazione media invernale (linea blu) rientra perfettamente nel range di San Rossore.

Confronto Medie Campioni - Media San Rossore

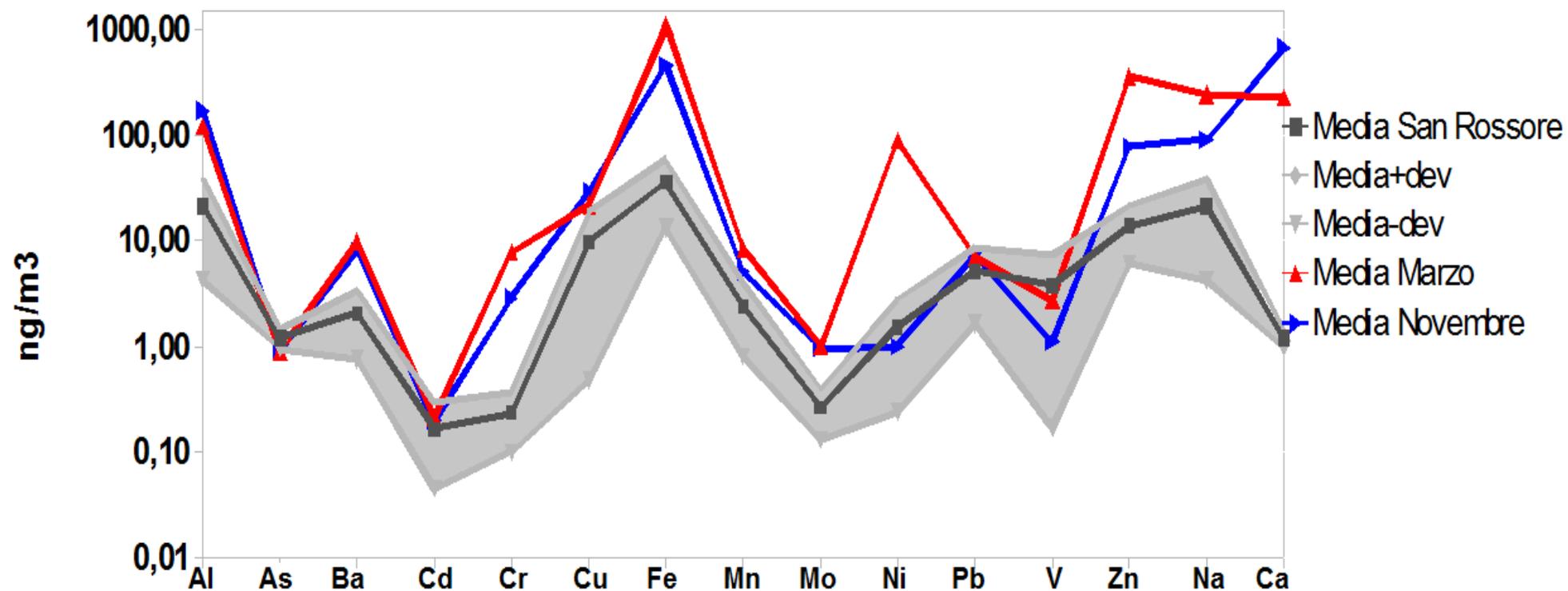


Fig 2.5.1: Confronto tra le campagne dell'Aeroporto di Pisa e la campagna annuale di San Rossore. La linea nera rappresenta i valori medi della campagna di San Rossore, la banda grigia è il range di concentrazioni registrate durante l'intera campagna di San Rossore, comprese in un intervallo di ± 1 Deviazione Standard, la linea rossa rappresenta i valori medi della campagna estiva di Pisa Aeroporto mentre quella blu rappresenta quella autunnale.

2.6 Sorgenti principali del PM10

Per identificare le principali sorgenti di particolato atmosferico è stata effettuata una analisi statistica delle componenti principali (PCA).

Questa tecnica di analisi multivariata ha come obiettivo principale quello di rappresentare il contenuto informativo di n variabili (nel nostro caso le concentrazioni dei vari componenti) mediante un numero ridotto di nuove variabili, definite “componenti principali”, che raggruppano tra di loro le variabili originarie sulla base di correlazioni multiple, in modo da semplificare l’osservazione e l’interpretazione del complesso dei dati sperimentali. Le nuove variabili così ottenute sono chiamate fattori e rappresentano combinazioni lineari di quelle originali. I fattori sono costruiti in modo da essere ortogonali tra di loro e, di conseguenza, non correlati l’un l’altro, così da poter rappresentare effetti indipendenti tra loro.

All’interno di ogni fattore, le variabili originarie hanno un peso diverso, definito “loading”, in funzione del grado di correlazione che esse presentano tra di loro, all’interno di quel fattore. Scegliendo un valore di soglia è possibile considerare significative, all’interno di quel fattore, solo alcune delle variabili originarie, quelle che hanno un peso superiore a suddetto valore. Nel nostro caso abbiamo scelto come valore di soglia 0,5. Le variabili all’interno di un fattore sono accomunate tra loro da uno stesso comportamento, come ad esempio una medesima sorgente o un simile processo di trasporto. In questo modo, sulle basi di una sufficiente conoscenza a priori del sistema studiato, un fattore potrà essere identificato in un particolare processo atmosferico. Inoltre, la variabilità globale del sistema, espressa come varianza della matrice dei dati originari, può essere spiegata sufficientemente, anche se non completamente, da solo alcuni dei fattori trovati.

Per facilitare ulteriormente l’interpretazione del fenomeno fisico, una volta ridotto lo spazio delle variabili, è possibile cercare il sistema di riferimento più comodo per individuare una struttura nelle relazioni fra le variabili. Per fare ciò si possono ruotare opportunamente gli assi precedentemente stabiliti utilizzando diverse strategie.

Quella che abbiamo scelto è la rotazione Varimax che minimizza il numero di variabili che hanno un elevato peso su ogni dato fattore. In seguito a ciò, ciascun fattore tende ad avere un peso fattoriale di una certa variabile che sia il più possibile alto (vicino ad uno) o basso (vicino a zero).

La PCA, essendo una analisi statistica, risulta tanto più efficace quanto più è esteso il data-set a disposizione. I dati a nostra disposizione non rappresentano un data-set molto ampio, ma comunque sufficientemente esteso per ottenere una valutazione affidabile della composizione delle componenti Principali. Sono stati individuati quattro fattori che riescono a definire il 71 % della varianza del sistema.

Nel primo fattore, che abbiamo chiamato “Aeroporto” e che spiega il 28% della varianza del sistema, variabili determinanti sono EC,OC, potassio e cloruri, marker tipici della combustione di derivati del petrolio. Sono inoltre presenti importanti contributi di calcio ed alluminio, probabilmente dovuti al risollevarimento di particolato dalle piste dell'aeroporto.

Il secondo fattore, che spiega il 19% della varianza totale, è invece caratterizzato da composti di origine secondaria, come ammonio, solfati, ossalati e nitrati, non prodotti localmente in maniera significativa, ma distribuiti con processi di trasporto a larga scala da sorgenti puntiformi o estese, cui si aggiungono vanadio e nichel derivanti dalla combustione di nafta ed oli pesanti usati per la locomozione di navi. L'insieme dei marker presenti in questo fattore caratterizza processi di trasporto dal litorale Tirrenico, dove sono presenti importanti impianti termo-elettrici, industrie petrolchimiche e acciaierie.

Nel terzo fattore, che corrisponde al 15% della varianza del sistema, i marker caratteristici sono metalli pesanti (ferro, manganese, molibdeno, cromo) derivanti principalmente dalle attività meccaniche dell'aeroporto, quali usura delle fusoliere e dei freni e lavori effettuati sugli scafi degli aerei, che determinano il rilascio di metalli tipicamente usati per la fabbricazione di acciai speciali usati per costruire velivoli resistenti al freddo e alle alte pressioni.

L'ultimo fattore rappresenta invece i contributi biologici dovuti principalmente all'attività marina. E' interessante notare che essendo questi indicatori naturali, sono anticorrelati agli altri marker antropici, caratterizzati da una differente tempistica e intensità delle sorgenti emmissive.

Factor Loadings (Varimax normalized) (Spreadsheet2) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.700000)				
	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3	Fattore 4
	Aeropo rto	Contribut i secondari antropica comprese	Attività meccanich e aeroporto	Contributi secondari naturali (att.biogeni ca marina)
PM10	0,951	0,201	-0,031	-0,034
Na+	-0,236	0,282	0,533	0,337
NH4+	0,405	0,806	0,104	-0,089
K+	0,944	0,123	-0,114	0,030
Mg2+	-0,309	0,578	0,377	0,417
Ca2+	0,837	-0,099	-0,128	-0,178
Cl-	0,732	0,150	0,116	0,169
NO3-	0,455	0,784	0,075	0,062
SO42-	0,266	0,744	0,264	-0,252
Ox	0,246	0,811	0,292	0,198
Form	0,084	-0,092	-0,060	-0,880
MSA	0,004	-0,047	-0,021	-0,919
Al	0,619	0,033	0,025	-0,255
As	-0,424	0,160	0,468	0,047
Ba	0,273	0,239	0,040	0,273
Cr	-0,044	0,242	0,926	0,006
Cu	0,449	-0,160	0,059	0,387
Fe	0,033	0,016	0,931	-0,061
Mn	0,182	0,246	0,910	0,126
Mo	0,638	0,219	0,694	0,079
Ni	-0,209	0,625	0,012	0,031
Pb	0,700	0,422	0,155	0,127
Sb	-0,486	0,172	-0,131	-0,394
V	-0,033	0,854	0,105	0,000
Zn	-0,276	0,710	0,291	0,169
EC	0,970	-0,073	-0,061	-0,002
OC	0,937	0,020	-0,011	0,030
Expl.Var	7,641	5,101	4,044	2,600
Prp.Totl	0,283	0,189	0,150	0,096

Conclusioni

L'effetto degli aerosol atmosferici sul clima terrestre, sulla salute degli esseri viventi, sulla degradazione dei materiali e sulla trasparenza dell'atmosfera, ha posto l'attenzione sull'importanza di conoscere le principali sorgenti, sia antropiche che naturali, di particolato atmosferico.

L'inquinamento atmosferico dovuto alle emissioni dei mezzi di locomozione è sicuramente una delle principali fonti di PM (Particulate Matter) e si è imposto negli ultimi anni come un serio problema da affrontare con rigide politiche che regolino tali emissioni.

Al fine di ampliare la conoscenza delle fonti di tale inquinamento e della composizione chimica di tali sorgenti (in particolare sul contenuto dei componenti ionici e metallici del PM) sono stati raccolti campioni di aerosol presso l'Aeroporto Internazionale Galileo Galilei di Pisa utilizzando un campionatore a cut-off prestabilito con testa di campionamento PM10 e un contatore ottico di particelle.

Nel presente lavoro di tesi sono riportati i dati relativi al peso, alla composizione di ioni e metalli nella frazione solubile (ottenuti mediante cromatografia ionica ed ICP-AES, rispettivamente), nonché del carbonio elementare ed organico (determinato con analizzatore termo-ottico) di campioni raccolti durante due diverse campagne, una autunnale (dal 14 al 23 Novembre 2011) e una primaverile (dal 6 al 15 Marzo 2012). Nonostante un data set non molto esteso, è stato possibile comunque caratterizzare chimicamente la sorgente "aeroporto" grazie ad opportuni marker e ad un'analisi statistica delle Componenti Principali (PCA).

In entrambe le campagne, alcuni metalli presentano sempre un arricchimento rispetto alla sorgente crostale che, per tali elementi, rappresenta la principale sorgente naturale. Gli arricchimenti maggiori sono stati osservati per Mn e Sb; Al, Cr e Mo risultano anch'essi generalmente arricchiti, con fattori dell'ordine di 10^3 . La fonte specifica di questi metalli è confermata dal confronto con un'area di background, meno influenzata dalle emissioni antropiche (il Parco di San Rossore a Pisa). Infatti, le concentrazioni medie di Cr e Mo nel sito dell'aeroporto risultano molto più alte rispetto alla media di San Rossore (valori da 2 a 10 volte superiori) e quindi possano essere correlate alle emissioni da attività aeroportuali, che includono sia le emissioni

primarie da usura meccanica degli aerei e al risollevarlo crostale che quelle di origine primaria e secondaria legate ai processi di combustione del motore degli aerei.

Grazie all'analisi statistica del tipo PCA, è stato possibile confermare i precedenti risultati, con l'identificazione di un fattore relativo proprio alla sorgente "aeroporto" rappresentato principalmente da Cr, Fe, Mn e Mo e l'individuazione di un fattore che raccoglie EC, OC, K⁺ e Cl⁻, tipici marker della combustione dei propellenti usati dagli aerei. Un terzo fattore, comprendente Ni, V, Zn, solfati, nitrati e ammonio, identifica altre attività antropiche, soprattutto legate alle industrie costiere e alle emissioni navali.

Al contrario, non è stata individuata una correlazione punto-punto tra il peso del particolato e il numero dei voli. Tale mancanza di correlazione può essere giustificata dal fatto che la sorgente "aeroporto" non rappresenta un insieme di input puntiformi e variabili rapidamente nel tempo oppure, con maggiore probabilità, è dovuta alla dominanza dei fattori meteorologici (direzione e intensità dei venti, piogge) su quelli emissivi. Infatti, la scelta di condurre campionamenti in due stagioni diverse (autunno e primavera) e con una risoluzione a 12 h (per distinguere il comportamento diurno da quello notturno) ha permesso di mettere in risalto il ruolo fondamentale dei fattori meteorologici, in particolare dell'altezza dello strato di rimescolamento, nell'accumulo e nella dispersione di contaminanti di origine primaria e secondaria provenienti dalla sorgente "aeroporto".

Ciò è stato messo in evidenza grazie ai dati ottenuti da un OPC (Optical Particle Counter), che ha permesso di monitorare il numero di particelle ultrafini e fini con elevata risoluzione temporale (1 min) mostrando un pattern giornaliero con minimi diurni e massimi notturni, dovuti alla maggior dispersione durante il giorno (più efficace circolazione dell'aria sia verticale che orizzontale).

Quindi, pur basandosi su un set di dati abbastanza limitato, questo studio pilota è risultato promettente ai fini di una caratterizzazione chimica e dei trend stagionali della sorgente "aeroporto", che potrà essere completata ed approfondita solo con un numero significativamente elevato di campionamenti e misure, regolarmente distribuite nel corso dell'anno. A tale set di dati sarebbe possibile applicare metodi di statistica avanzata (PMF – Positive Matrix Factorization), per l'identificazione di una vera e propria fingerprint della sorgente "aeroporto" e, soprattutto, per la quantificazione del suo contributo in massa per l'area presa in esame.

Bibliografia

- 1) Amato F. , Moreno T. , Pandolfi M. , Querol X. , Alastuey A. , Delgado A. , Pedrero M. , Cots N. : **Concentrations, sources and geochemistry of airborne particulate matter at a major European airport**, *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 12, 854 – 862.
- 2) ARPAT ,CNR Firenze, Consorzio LaMMA, INFN Sezione Firenze, Istituto Superiore di Sanità, Università di Firenze, Università di Pisa, Techne Consulting s.r.l, **Progetto regionale PATOS : particolato atmosferico**, 2011
- 3) ARPAT, Comune di Sesto F.no – Assessorato all'Ambiente, Dipartimento di Chimica - Università di Firenze, **Progetto PASF 2, Particolato Atmosferico A Sesto Fiorentino**, 2009
- 4) Becagli S. , Ghedini C., Peeters S., Rottiers A., Traversi R., Udisti R., Chiari M., Jalba A., Despiou S., Dayan U., Temara A. : **MBAS (Methylene Blue Active Substances) and LAS (Linear Alkylbenzene Sulphonates) in Mediterranean coastal aerosols: Sources and transport processes**, *Atmospheric Environment*, 2011, 45, 37, 6788–6801.
- 5) Carslaw D.C. , Beevers S.D., Ropkins K., C. Bell M.C. : **Detecting and quantifying aircraft and other on-airport contributions to ambient nitrogen oxides in the vicinity of a large international airport**, *Atmospheric Environment* , 2006, 40, 5424–5434.
- 6) Cavalli F., Viana M., Yttri K.E., Genberg J., and Putaud J.-P. : **Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol**, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3, 79–89.
- 7) DOT, **Advisory circular: fuel venting and exhaust emission requirementfor turbine engine powered airplanes**, *Department of Transportation*, 2003.
- 8) Fang G. , Wu Y. , Lee W. , Chou T., Lin I. : **Ambient air particulates, metallic elements, dry deposition and concentrations at Taichung Airport, Taiwan**, *Atmospheric Research*, 2007, 84, 280–289.
- 9) Ghedini Costanza, Tesi di Laurea quinquennale, **Distribuzione dimensionale di selezioni metalli nell'aerosol urbano. Un pre-requisito per la valutazione del loro ruolo nel degrado dei beni culturali**, 2008
- 10) Moldanová J., Fridell E., Popovicheva O., Demirdjian B., Tishkova V., Faccinnetto A.,Focsa C. : **Characterization of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine**, *Atmospheric Environment*, 2009, 43, 16, 2632–2641.

- 11) Unal A. , Hu Y. , Chang M.E. , Odman M.T. , Russell A.G. : **Airport related emissions and impacts on air quality: Application to the Atlanta International Airport**, *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 5787–5798.
- 12) Wedepohl K. H., **The composition of the continental crust**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59, 7, 1217–1232.
- 13) Westerdahl D. , Fruin S.C. , Fine P.L. , Sioutas C. : **The Los Angeles International Airport as a source of ultrafine particles and other pollutants to nearby communities**, *Atmospheric Environment* , 2008, 42 , 3143–3155.
- 14) Yu K.N. , Cheung Y.P. , Cheung T. , Henry R.C. : **Identifying the impact of large urban airports on local air quality by nonparametric regression**, *Atmospheric Environment* , 2004, 38, 4501–4507.
- 15) Zhu Y. , Fanning E. , Yu R.C. , Zhang Q. , Froines J.R. : **Aircraft emissions and local air quality impacts from takeoff activities at a large International Airport**, *Atmospheric Environment*, 2011, 45, 6526 – 6533.

Ringraziamenti

A quanto pare siamo arrivati alla fine di questa tesi. E sebbene tutti sappiano che non sono il tipo di persona che si gode il momento, ma giunto al traguardo pensa già a cosa ci sarà dopo e dopo ancora, penso che sia doveroso ringraziare delle persone senza le quali questa tesi non sarebbe stata possibile. Ci proverò, anche se con i discorsi non sono mai stato un granché.

Inizio ringraziando a tutto il gruppo di ricerca del professor Udisti, in primo luogo la dottoressa Traversi e la dottoressa Becagli, che mi hanno accolto a braccia aperte e sono uscite indenni dalle migliaia di mail e file confusionari che ho loro inviato nel corso di questi mesi. Grazie a Jessica, che mi ha svelato ogni segreto di quella macchina troppo umana che porta il nome di cromatografo, a Miriam, che si è allenata a stare dietro a me, bambino di laboratorio, prima di dedicarsi a fare la mamma, a Riccardo per avermi guidato in quel dedalo che è l'INFN, a Francesco, che si è sempre interessato (nonostante non dovesse seguirmi) e più di una volta mi ha strappato una risata.

Ma soprattutto grazie a Costanza, che oltre ad avermi seguito passo passo, aiutato in ogni difficoltà ed insegnato ogni minima procedura di laboratorio, ha dovuto sopportare non solo la mia lentezza, ma anche la mia presenza inconsistente e i miei lunghi silenzi.

So che non è stato facile, ma se ti può consolare, sappi che ammiro la tua personalità e come riesci a destreggiarti tra mille impegni e difficoltà senza mai cedere. Più di tutto, anche se non te l'ho detto a parole, mi hai insegnato ad andare sempre avanti.

Voglio poi ringraziare un po' tutti i ragazzi del mio corso, perché sono veramente delle belle persone che mi hanno regalato tanti bei momenti, e grazie in particolare al gruppo dei "Pratesi" con cui ho condiviso tante esperienze e che ormai considero dei veri amici, quelli che ci sono e ci saranno (sì, anche il medico traditore!).

Il grazie più grande di tutti va ai miei genitori, Stefano e Marisa (per una volta li chiamo con i loro nomi): mi hanno sempre appoggiato, in ogni mia scelta, mi hanno sostenuto ed amato in un modo che non sempre mi sono meritato. Se sono dove sono, il merito è vostro. E infine c'è la ragazza che col suo amore mi dà la forza per superare ogni problema mi si ponga davanti. Non basterebbero le pagine di questa tesi per dirti tutto quello che provo, e per ringraziarti. Lo so che con me ci vuole pazienza (come dici sempre tu), però se sei accanto a me, le cose mi sembrano più semplici.

Grazie Elisa, per esserci. Spero che tu rimanga, perché il bello deve ancora cominciare.

“Alla fine?”

Niente finisce, Adrian. Niente ha mai fine”

J.O. , alias D.M.