



RETI SPECIALI

Accordo di collaborazione per l'avvio delle reti speciali
di cui al decreto legislativo 155/2010

Relazione tecnica relativa alla speciazione del
materiale particolato ed alle deposizioni atmosferiche

WP2 RETE SPECIALE PARTICOLATO

**AUTORI: Francesca Marcovecchio, Mariantonia Bencardino,
Francesco D'Amore, Cristina Leonardi, Maria Concetta Tomasi Sciano'**

Con il termine *particolato atmosferico* o PM (Particulate Matter) si intende l'insieme delle particelle solide e liquide disperse in atmosfera, aventi diametro aerodinamico compreso tra centinaia di micrometri e pochi nanometri. L'oggetto di questa relazione saranno il PM₁₀ ed il PM_{2.5}, ovvero l'insieme di particelle caratterizzate da un diametro aerodinamico inferiore o uguale a 10 e 2.5 µm rispettivamente.

L'interesse scientifico che da anni è concentrato sulle particelle di PM è dovuto alla loro riconosciuta tossicità. Gli effetti negativi sulla salute umana causati dall'esposizione al materiale particolato atmosferico sono ampiamente documentati nella letteratura scientifica. Tuttavia, la maggior parte degli studi sono basati su misure di concentrazione, mentre l'entità dell'esposizione e soprattutto gli effetti dipendono in maniera sostanziale anche dalla qualità delle polveri atmosferiche, ovvero dalla loro composizione chimica.

La concentrazione in massa del PM e la sua composizione chimica sono dunque i parametri fondamentali per una corretta valutazione non solo della qualità dell'aria, ma anche dell'esposizione a specifiche sostanze chimiche aerodisperse.

La speciazione chimica del PM, nelle sue componenti organiche ed inorganiche, costituisce ad oggi la sfida più difficile da affrontare, essendo il PM costituito da migliaia di sostanze di diversa natura che possono reagire tra loro e dare origine a sostanze diverse da quelle originariamente emesse dalla sorgente oppure subire passaggi di stato.

Il Progetto Reti Speciali consiste in un accordo di collaborazione finalizzato all'avvio delle reti "speciali" di monitoraggio della qualità dell'aria istituite dal decreto legislativo 155/2010. Tali *reti* hanno la funzione di raccogliere informazioni aggiuntive rispetto a quelle già regolarmente ottenute dalle reti di monitoraggio regionali, quali la speciazione chimica del particolato, le concentrazioni e deposizioni di mercurio, le deposizioni di IPA e metalli, i precursori dell'ozono e le concentrazioni di altri IPA oltre il benzo(a)pirene.

A tal fine, sono stati eseguiti campionamenti ed analisi di speciazione chimica del PM in alcuni siti selezionati, previsti dall'accordo di collaborazione.

Per assicurare l'esecuzione delle attività di monitoraggio delle Reti speciali, sono stati sottoscritti specifici accordi con le Regioni e le Agenzie regionali per la protezione dell'ambiente (ARPA) coinvolte nella gestione dei siti di misura:

- un "Accordo Laboratorio" tra CNR IIA e ARPA Veneto, individuata come laboratorio di riferimento per la maggior parte delle analisi previste dal progetto sulle Reti Speciali;
- un "Accordo Stazioni" tra CNR IIA e i soggetti istituzionali che gestiscono le stazioni speciali individuate dal Decreto Ministeriale del 29 novembre 2012.
-

La misura della concentrazione in massa e la speciazione del PM sono stati previsti nell'accordo in diversi articoli del DM 29 Novembre 2012 (Identificazione delle stazioni speciali):

- Art. 2: operano come stazioni di misurazione previste dall'articolo 6, comma 1, lettera a), del decreto legislativo n. 155/2010, in relazione alla **concentrazione di massa totale** e alla speciazione chimica (**EC/OC e ioni**) del **PM2.5**, le 3 stazioni di fondo in sito rurale Schivenoglia (MN), Ripatransone (AP), Santa Maria Cerrate (LE).
- Art. 4: operano come stazioni di misurazione previste dall'articolo 6, comma 1, lettera c), del decreto legislativo n. 155/2010, in relazione ad arsenico, cadmio, nichel, benzo(a)pirene ed altri IPA di

rilevanza tossicologica, da determinare su frazione PM_{2.5}, le 3 stazioni di fondo in sito rurale rurale Schivenoglia (MN), Ripatransone (AP), Monte Sant'Angelo (FG).

- Art. 5: operano come stazioni di misurazione previste dall'articolo 6, comma 1, lettera d), del decreto legislativo n. 155/2010, in relazione alla misurazione della **concentrazione di massa totale e per speciazione chimica (EC/OC e ioni) del PM₁₀ e del PM_{2.5}** su base annuale le 7 stazioni in area urbana: Milano Pascal Città studi (fondo urbano), Padova Mandria (fondo urbano), Firenze Via Bassi (fondo urbano), Taranto Via Machiavelli (industriale), Cosenza Città dei ragazzi (fondo urbano), Roma Stazione ISS Via regina Margherita (Traffico), Udine Via Cairoli (fondo urbano).

Tutti i dati trattati sono relativi al periodo 01/01/2017 – 31/12/2019.

I dati di concentrazione in massa di PM₁₀ e PM_{2.5} sono stati estrapolati dai siti web delle ARPA le cui centraline sono coinvolte nei campionamenti. Solo nel sito di Roma, non disponendo di una postazione ARPA presso l'Istituto Superiore di Sanità, la concentrazione in massa è calcolata considerando le medie giornaliere nei 9 siti ARPA situati nell'area urbana.

Poiché i campionamenti destinati alla determinazione delle diverse specie chimiche non sono stati eseguiti contemporaneamente in tutti i siti, si è preferito procedere con l'elaborazione dei dati di speciazione chimica su base stagionale, considerando le medie stagionali del singolo parametro nei tre anni.

I dati di EC/OC sono ancora parziali, essendo tutt'oggi in corso le analisi di alcuni campioni prelevati nelle stazioni di Udine, Taranto, Cosenza, Roma e Firenze.

Gli andamenti giornalieri delle concentrazioni in massa del PM₁₀ mostrano, come atteso, il tipico trend stagionale nelle città del nord con massimi nei periodi freddi e minimi nei periodi caldi. Tale tendenza diventa meno evidente nelle città del centro e del sud Italia: nei siti di Roma e Firenze tale andamento è nettamente meno marcato, nei siti di Cosenza e Taranto non si notano differenze stagionali in termini di concentrazioni in massa del PM₁₀ (figura 1).

Come si nota anche dalla Figura 1, il contributo annuale medio percentuale del PM_{2.5} al PM₁₀ è maggiore nei siti del nord e tende a diminuire con la latitudine (Tabella 1). Il massimo è stato raggiunto nel 2017 nel sito di Padova, dove il PM_{2.5} ha contribuito per l'80% alla massa media annuale del PM₁₀; nel 2018 a Udine il PM_{2.5} ha costituito il 79% del PM₁₀ medio annuale. A Taranto nel 2019 questo valore scende al 48%, ovvero il minimo osservato per questo set di dati. Questa tendenza è dovuta sia alla presenza di sorgenti di particolato fine (prevalentemente processi combustivi), sia ai ben noti meccanismi di produzione di PM secondario, tipicamente fine, legati in inverno al nord, allo scarso rimescolamento della bassa atmosfera.

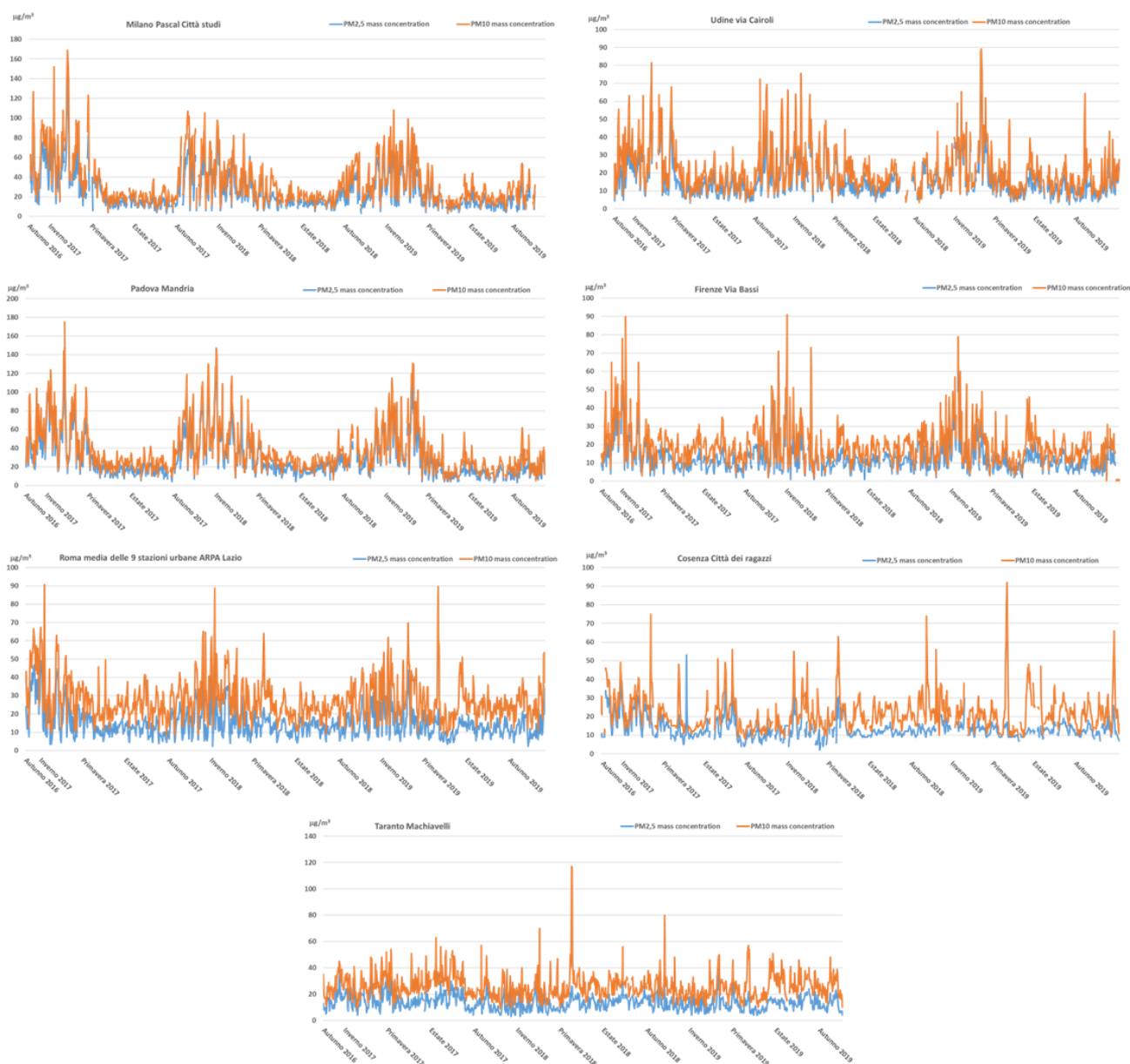


Figura 1: confronto tra gli andamenti stagionali della concentrazione in massa del PM₁₀ (arancione) e del PM_{2.5} (blu) nei sette siti in cui sono disponibili i dati di entrambe le frazioni dimensionali

	% PM _{2.5} nel PM ₁₀			
	2017	2018	2019	Media
Milano	69	73	66	69
Udine	75	79	74	76
Padova	80	77	74	77
Firenze	66	65	63	65
Roma	55	54	50	53
Cosenza	69	55	58	61
Taranto	54	52	48	51

Tabella 1: Contributo medio percentuale annuo del PM_{2.5} al PM₁₀

Le medie annuali di concentrazione in massa del PM₁₀ e del PM_{2.5} mostrano in tutti i siti del nord un graduale decremento tra il 2017 e il 2019. Milano è il sito in cui questo andamento è più evidente per entrambe le frazioni dimensionali (medie annuali PM₁₀: 43, 31, 31 µg/m³; medie annuali PM_{2.5}: 29, 23, 20 µg/m³ rispettivamente negli anni 2017, 2018, 2019). Lo stesso trend è particolarmente evidente a Padova (medie annuali PM₁₀: 42, 35, 30 µg/m³; medie annuali PM_{2.5}: 34, 27, 23 µg/m³). Al centro e soprattutto al sud l'andamento osservato nelle città del nord è meno evidente. A Roma i valori restano sostanzialmente costanti nei tre anni ed in entrambe le frazioni (medie annuali PM₁₀: 27, 27, 26 µg/m³; medie annuali PM_{2.5}: 15, 15, 13 µg/m³); a Cosenza si verifica un leggero aumento di concentrazione nei valori medi annuali di PM₁₀ tra il 2017 e il 2019 (medie annuali PM₁₀: 20, 23, 22 µg/m³).

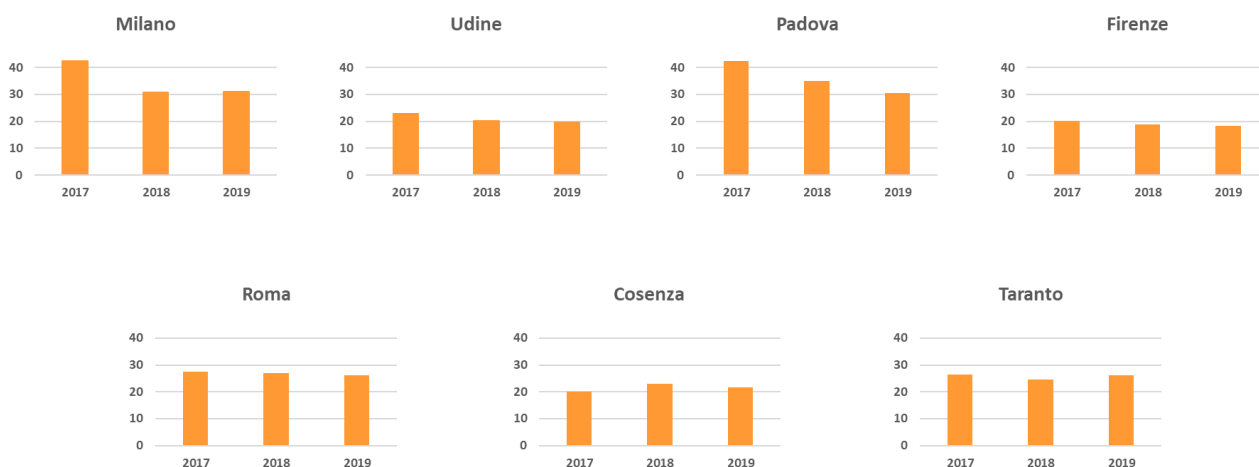




Figura 2: medie annuali di concentrazione in massa in termini di $\mu\text{g}/\text{m}^3$ del PM_{10} (in alto, arancione) e del $\text{PM}_{2.5}$ (in basso, blu) nei siti oggetto di studio

Non avendo a disposizione i dati di concentrazione dei macro-elementi, poiché negli accordi non sono state previste analisi dei campioni mediante Fluorescenza a raggi X, il contributo della frazione crustale al PM_{10} è stato calcolato come la differenza tra la media della massa totale del PM_{10} , del OC (ove disponibile), dell'OM (materiale organico) e degli ioni. Il materiale crustale rappresenta un contributo decisamente significativo del PM_{10} , essendo la media totale compresa tra il 45% (Padova) e il 54% (Firenze). Generalmente questo contributo è maggiore in estate a causa del fenomeno di risollevarimento di particelle da terreni aridi. Questa tendenza è molto evidente nei siti di Firenze, Milano e Padova (barre grigie); a Udine, esso rappresenta un contributo prevalentemente autunnale (barra gialla), mentre nei due siti del sud non si osservano variazioni rilevanti nelle quattro stagioni (Figura 3).

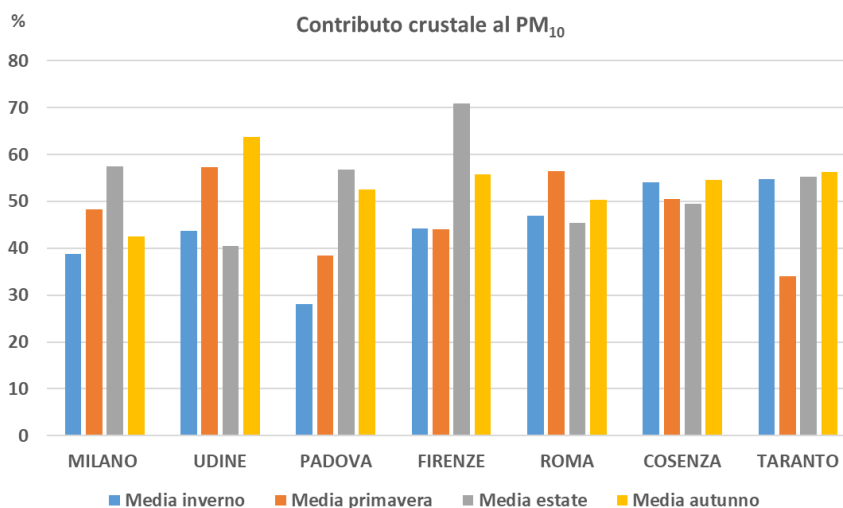


Figura 3: Stima percentuale del contributo dei macroelementi (elementi di origine crustale) alla massa totale del PM_{10}

Lo ione potassio (K^+) nel $PM_{2.5}$ permette di stimare il contributo da biomass burning. Come atteso, tale componente è maggiore in inverno nei siti del nord, a causa dell'effetto del riscaldamento domestico. Le concentrazioni medie maggiori si osservano in inverno a Padova ($1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Schivenoglia ($0,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Milano ($0,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Anche nei siti del centro, le concentrazioni maggiori si sono osservate durante la stagione invernale, ma con valori decisamente inferiori a quelli registrati al nord. Al sud le concentrazioni medie sono tendenzialmente costanti nelle quattro stagioni; tuttavia, si sono osservati dei massimi in autunno nei siti di Taranto ($0,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, barra gialla) e S. M. Cerrate ($0,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$, barra gialla) (Figura 4).

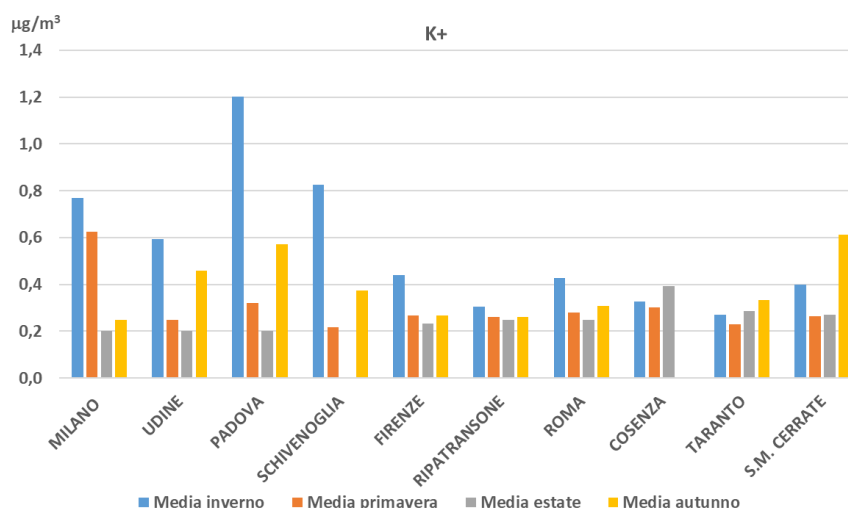


Figura 4: contributo medio stagionale dello ione potassio, tracciate della combustione di biomasse, alla massa del $PM_{2.5}$

Lo ione solfato (SO_4^{2-}) nel $PM_{2.5}$ può essere considerato un tracciate dei composti di origine secondaria. Essendo di origine prevalentemente fotochimica, la concentrazione media è, come atteso, maggiore in estate e al sud, con valori medi compresi tra i $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a Cosenza e i $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a Taranto. Anche nelle città del centro si osserva un massimo in estate, sebbene i valori medi di concentrazioni siano decisamente inferiori rispetto a quelli misurati nelle città del sud, e sono compresi tra i $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Firenze e i $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Roma. A Milano e a Udine si osserva un andamento della concentrazione media dello ione solfato piuttosto costante nelle quattro stagioni; tuttavia, le concentrazioni medie maggiori sono state misurate in inverno; nei siti di Padova e Schivenoglia le concentrazioni maggiori si registrano in inverno ($2,1$ e $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente, barre blu) ed in estate ($1,9$ e $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente, barre grigie) (Figura 5)

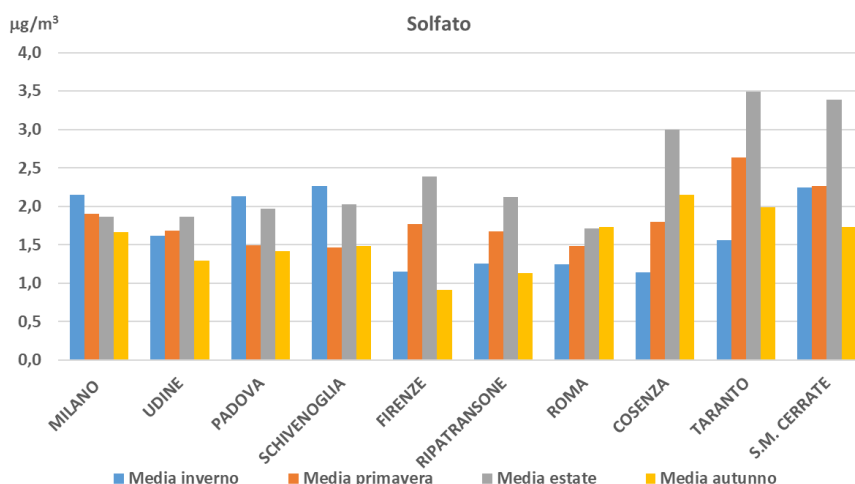


Figura 5: Contributo medio stagionale dello ione solfato alla massa del PM_{2.5}

Le concentrazioni dello ione ammonio NH₄⁺ sono maggiori al nord rispetto al centro e al sud in tutte le stagioni. A Milano e a Schivenoglia la concentrazione media totale di ammonio è 2,7 µg/m³, a Padova 2,1 µg/m³, a Udine 1,0 µg/m³. Le concentrazioni maggiori si registrano in inverno, con il massimo nei siti di Milano e Schivenoglia (5,4 µg/m³) (barra blu). Al centro e al sud le concentrazioni medie totali sono sensibilmente inferiori rispetto al nord e sono comprese tra 0,7 e 0,9 µg/m³. Anche per questi siti, le concentrazioni maggiori sono state misurate in inverno, ad eccezione del sito di Cosenza che presenta un massimo in estate, (barra grigia) e di Taranto, in cui le concentrazioni rimangono piuttosto costanti nelle quattro stagioni (figura 6, a sinistra).

Le concentrazioni dello ione nitrato NO₃⁻ mostrano un andamento stagionale simile a quello osservato per l'ammonio, ma con alcune differenze. Anche per questa specie chimica la concentrazione media totale è maggiore nei siti del nord: Milano e Schivenoglia (5,9 µg/m³), Padova (5,3 µg/m³), Udine (2,1 µg/m³). Al centro e al sud le concentrazioni medie totali sono comprese tra 1,6 e 0,6 µg/m³. Ad eccezione del sito di Milano, in estate il contributo del nitrato nelle città del nord è praticamente trascurabile, mentre aumenta leggermente spostandosi verso sud (figura 6, a destra).

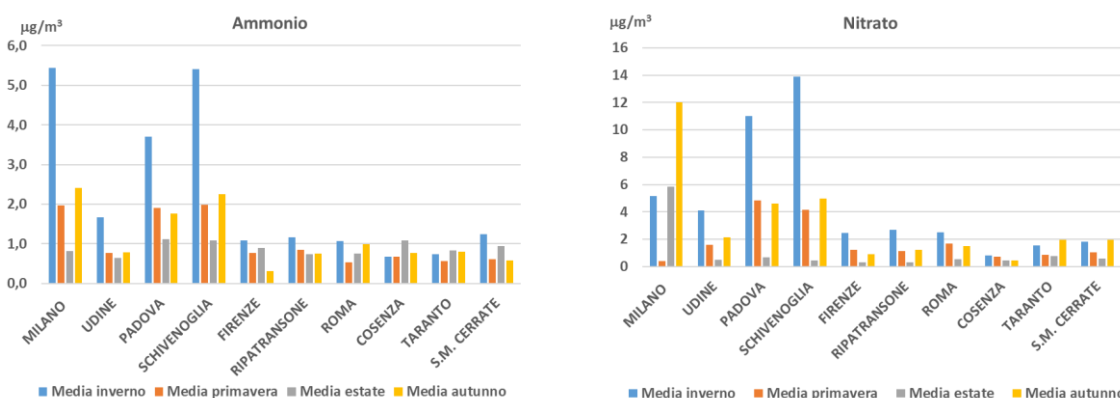


Figura 6: Contributo medio stagionale dello ione ammonio (a sinistra) e dello ione nitrato (a destra) alla massa del PM_{2.5}

Ammonio e nitrato mostrano una ottima correlazione nei siti del nord, soprattutto a Milano e a Schivenoglia ($R^2 = 0,99$), ma anche a Udine e a Padova ($R^2 = 0,87$) ad indicare probabilmente una sorgente comune per le due specie chimiche. La minore correlazione tra i due parametri considerati che si osserva al centro (0,77 Ripatransone > R^2 > 0,59 Firenze) ma soprattutto al sud (0,25 S. M. Cerrate > R^2 > 0,13 Taranto), suggerisce che tale sorgente sia attiva soprattutto al nord ed in inverno ed è da attribuirsi, oltre alla creazione di nitrato d'ammonio secondario, probabilmente anche alle sostanze fertilizzanti utilizzate in agricoltura nella zona della Pianura Padana (tabella 2).

R ²	MILANO	UDINE	PADOVA	SCHIVENOGLIA	FIRENZE	RIPATRANSONE	ROMA	COSENZA	TARANTO	S.M.CERRATE
Ammonio/nitrato	0,99	0,87	0,87	0,99	0,59	0,77	0,64	0,23	0,13	0,25

Tabella 2: fattori di correlazione tra le concentrazioni medie di ammonio e nitrato

Secondo l'art. 4 dell'accordo, sono inoltre state misurate le concentrazioni di Arsenico, Cadmio, Nichel e Piombo nel PM_{2.5} nelle tre stazioni di fondo regionale. Il D. Lgs 155/2010 fornisce valori limite e valori obiettivo per questi quattro metalli nell'anno civile. Tali valori, laddove disponibili, sono ampiamente rispettati per ogni elemento ed in ogni sito esaminato.

**Limiti annuali
(valori medi annui):**

Arsenico: 6 ng/m³
(valore obiettivo)

Cadmio: 5 ng/m³
(valore obiettivo)

Nichel: 20 ng/m³
(valore obiettivo)

Piombo: 500 ng/m³
(valore limite)

		2016	2017	2018	2019
Schivenoglia	Arsenico (As)	1,5	2,0	-	1,6
	Cadmio (Cd)	0,4	0,3	0,5	0,4
	Nichel (Ni)	2,4	2,9	3,7	2,9
	Piombo (Pb)	6,4	7,1	6,7	6,8
Ripatransone	Arsenico (As)	-	1,0	0,5	-
	Cadmio (Cd)	-	-	2,4	-
	Nichel (Ni)	-	-	1,6	1,6
	Piombo (Pb)	-	-	3,5	2,3
S. M. Cerrate	Arsenico (As)	-	-	-	-
	Cadmio (Cd)	-	-	-	-
	Nichel (Ni)	-	-	-	-
	Piombo (Pb)	-	-	-	-

Tabella 3: concentrazioni medie annue di As, Cd, Ni, Pb nei 3 siti oggetto di studio per l'art. 4

L'applicazione dell'analisi delle componenti principali (PCA) ha permesso, in via preliminare, di osservare la relazione tra i dati di speciazione disponibili e di coglierne le differenze in termini di distribuzione geografica, stagionalità e contributi principali per le due frazioni PM_{2.5} e PM₁₀. Considerando esclusivamente la massa e la speciazione chimica, sono state individuate due componenti principali che da sole spiegano oltre il 50% della varianza totale, per entrambe le frazioni dimensionali. Il contributo della prima componente principale (dim1) è risultato maggiore nel PM_{2.5} (38%) rispetto al PM₁₀ (33%). Opposto il risultato per la seconda Componente Principale (dim2), che ha mostrato un contributo invece minore nel PM_{2.5} (18%) rispetto al PM₁₀ (27%).

Nel PM_{2.5}, la dim1 descrive le stazioni di Milano Pascal (MPA, oro) e Padova Mandria (MAN, rosa) prevalentemente in inverno (figura 7, a destra), mentre le stazioni di Taranto Machiavelli (MAC, blu) e

Cosenza Città dei Ragazzi (CRA, verde) sono meglio descritte dalla dim2 (figura 7, a sinistra). Si nota una buona correlazione tra massa del PM_{2.5}, nitrato, ammonio e potassio nella dim1 e calcio, sodio e magnesio nella dim2 (figura 7, a destra).

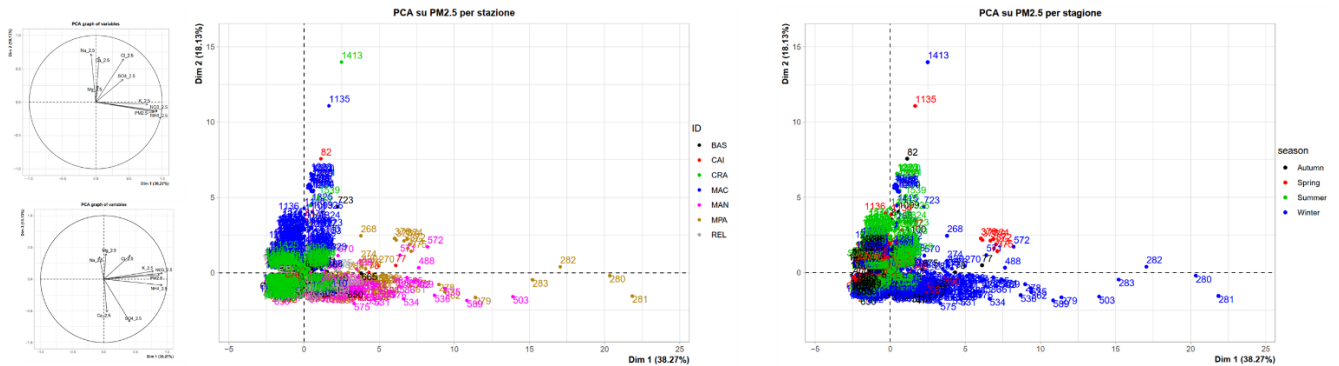


Figura 7: Elaborazione grafica della distribuzione dei dati di PM_{2.5} elaborati per stazione (al centro) o per stagione (a destra) o per variabile (a sinistra) mediante PCA

Nel PM₁₀, la dim1 caratterizza nuovamente le stazioni di Milano e Padova, ma anche Udine (CAI, rosso). In questo caso, le sorgenti sono maggiormente attive in inverno ed autunno (figura 8, a destra). La dim2, invece, è maggiormente correlata alle stazioni di Taranto, Cosenza ma anche Roma (REL, grigio). Tali contributi sono attribuibili prevalentemente alla stagione primaverile (figura 8, al centro). Calcio, magnesio, sodio e cloruro correlano con la dim2, suggerendo la presenza di una sorgente di particelle grossolane di origine naturale (figura 8, a sinistra).

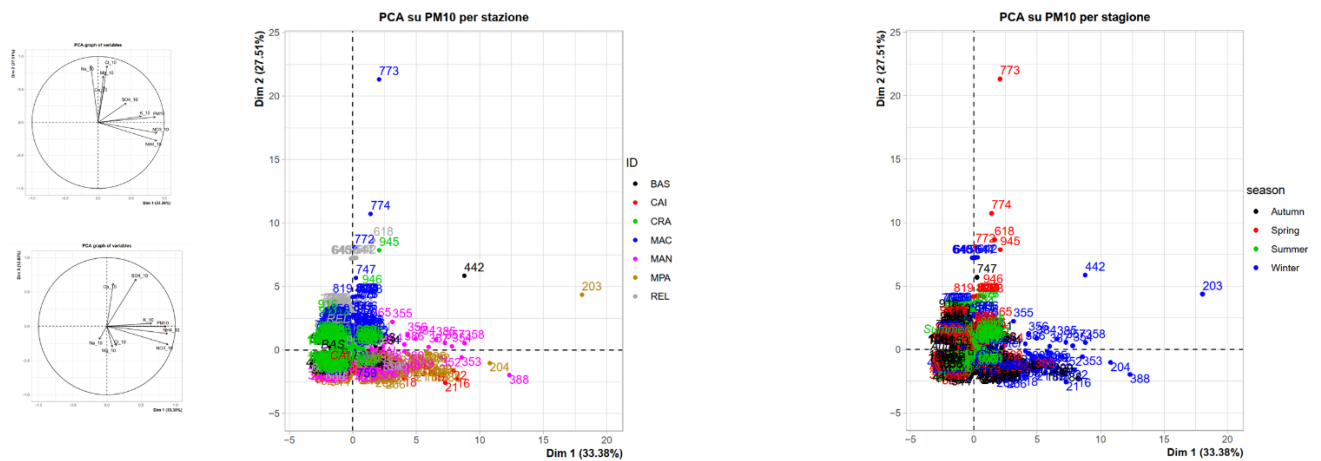


Figura 8: Elaborazione grafica della distribuzione dei dati di PM₁₀ elaborati per stazione (al centro) o per stagione (a destra) o per variabile (a sinistra) mediante PCA

Deposizioni

Il D. Lgs. n. 155/2010 e s.m.i. definisce le deposizioni atmosferiche totali come “la massa totale di sostanze inquinanti che, in una data area e in un determinato periodo, è trasferita dall’atmosfera al suolo, alla vegetazione, all’acqua, agli edifici e a qualsiasi altro tipo di superficie.

Le deposizioni atmosferiche rappresentano una delle principali fonti di microelementi per il suolo, le acque e la vegetazione e sono ritenute responsabili della ricaduta dei vari inquinanti, sia di origine naturale che antropica, presenti nell’atmosfera, mediante meccanismi di trasformazione e rimozione.

Si distinguono due processi di deposizione:

- la deposizione umida (wet deposition): l’insieme di tutti i processi di trasporto degli inquinanti atmosferici al suolo in una delle varie forme di precipitazione (pioggia, neve, nebbia);
- la deposizione secca (dry deposition): l’insieme di tutti i processi di trasporto e rimozione di gas e aerosol dall’atmosfera alla superficie terrestre in assenza di precipitazione. Essa comprende lo scambio dinamico di gas in tracce e aerosol e la sedimentazione per effetto della gravità delle particelle di dimensioni maggiori. La somma dei due contributi costituisce la deposizione atmosferica totale.

L’entità della deposizione atmosferica totale risente degli andamenti stagionali dovuti sia alle diverse condizioni meteorologiche che alla variabilità delle attività civili (riscaldamento, flussi di traffico, ecc.).

Il D. Lgs. n. 155/2010 e s.m.i. prevede, nell’Allegato III, che siano forniti dati sui tassi di deposizione totale di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici al fine di valutare l’esposizione indiretta della popolazione a questi inquinanti attraverso la catena alimentare, ma non fissa valori limite di riferimento.

L’Accordo sulle Reti Speciali ha introdotto l’obbligo di avviare il monitoraggio delle deposizioni, con specifico riferimento al mercurio, agli IPA e ai metalli pesanti (As, Cd, Pb e Ni). In linea con la norma di riferimento, al fine di individuare le variazioni geografiche sul territorio nazionale, sono state individuate tre stazioni rurali di fondo, dislocate una al nord - Schivenoglia (MN), una al centro – Ripatransone (AP), e una più a sud, Cisternino (BR), gestite dalle rispettive ARPA Lombardia, Marche e Puglia ove eseguire il monitoraggio.

I monitoraggi sono stati svolti in parallelo, sulla base di un calendario di campionamento condiviso, presso tutte le stazioni individuate ai fini dei casi speciali per la determinazione delle deposizioni di mercurio, IPA e metalli. I campioni sono stati prelevati su un arco temporale complessivo di trenta giorni, effettuando un monitoraggio per ogni stagione su tre anni complessivi, dal 2021 al 2023. Una volta raccolti in campo, i campioni di deposizione relativi a ciascun monitoraggio stagionale sono stati, di volta in volta, trasmessi ai laboratori del CNR-IIA – Monterotondo, per IPA e metalli, e Rende, per il mercurio - per le successive determinazioni analitiche. Per ciascun analita, in ottemperanza alle rispettive norme di riferimento, sono state seguite specifiche procedure operative riguardanti, sia la preparazione delle bottiglie di raccolta e del materiale utile al campionamento, sia le successive analisi di laboratorio. In particolare, la determinazione del mercurio totale (HgT) nelle deposizioni è stata condotta seguendo le linee guida del Metodo EPA 1631E, utilizzando l’analizzatore Tekran 2600 Hg, basato sulla rilevazione mediante spettroscopia di fluorescenza atomica a vapori freddi (CV-AFS). Per IPA e metalli le procedure analitiche sono state eseguite seguendo rispettivamente le indicazioni delle norme UNI EN 15980:2011e UNI EN 15841:2010.

La tabella 4 contiene l’elenco dei periodi di svolgimento delle varie campagne

	sampling_start	sampling_end
Inverno 2021	11/02/2021	15/03/2021
Primavera 2021	26/04/2021	24/05/2021
Estate 2021	27/07/2021	26/08/2021
Autunno 2021	26/10/2021	25/11/2021
Inverno 2022	18/01/2022	17/02/2022
Primavera 2022	12/04/2022	12/05/2022
Estate 2022	30/06/2022	28/07/2022
Autunno 2022	11/10/2022	10/11/2022
Inverno 2023	31/01/2023	02/03/2023
Primavera 2023	02/05/2023	05/06/2023
Estate 2023	28/06/2023	27/07/2023
Autunno 2023	31/10/2023	30/11/2023

Tabella 4: calendario dei campionamenti per le deposizioni di metalli pesanti, IPA e mercurio

Attualmente la normativa italiana non prevede valori limite per i metalli nelle deposizioni atmosferiche; tuttavia, per fornire una valutazione dei dati ottenuti, si è fatto riferimento a valori definiti da alcuni paesi europei (Tabella 5) ed al documento “Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position Paper – European Communities, 2001” che riporta una serie di intervalli di concentrazioni di deposizione per arsenico, cadmio, nichel ottenuti in siti europei appartenenti ad aree rurali, urbane e industriali (tabella 6)

Nazione	As $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$	Cd $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$	Ni $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$	Pb $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$
Austria	-	2	-	100
Belgio	-	2	-	250
Croazia	4	2	15	100
Germania	4	2	15	100
Svizzera	-	2	-	100
Slovenia	-	2	-	100

Tabella 5: valori di riferimento previsti dalla normativa in alcuni Paesi Europei
(Rif. Ann. Ist. Super Sanità 2015, Vol. 51, No.4: 298-304)

Elemento	Area rurale $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$	Aea industriale $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$	Area urbana $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$
As	0,087 – 0,43	0,22 – 6	1,8 – 708
Cd	0,011 – 2	0,16 – 1,3	0,12 – 122
Ni	0,029 – 4,3	0,16 – 3,8	1,2 - 129

Tabella 6: Intervalli di tassi di deposizione misurati in differenti aree di alcuni Paesi Europei (Rif. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position Paper - European Communities, 2001)

In Tabella 7, 8 e 9 sono riportati i dati relativi alle deposizioni atmosferiche totali, espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{die}$, delle varie specie metalliche, per l'intera durata del monitoraggio nei siti di Schivenoglia (MN), Ripatransone (AP) e Cisternino (BR), rispettivamente.

Lombardia	Deposizione Ni $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{*d}$	Deposizione As $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{*d}$	Deposizione Cd $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{*d}$	Deposizione Pb $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{*d}$
Inverno 21	0,27	0,03	0,01	0,22
primavera 21	0,81	0,17	0,04	1,3
estate 21	2,0	0,26	0,05	1,2
autunno 21	2,3	0,58	0,11	3,2
inverno 22	0,87	0,19	0,05	1,6
primavera 22	2,2	0,55	0,04	2,8
estate 22	3,8	4,1	0,12	2,1
autunno 22	1,9	0,28	0,05	1,9
inverno 23	1,5	0,17	0,17	1,6
primavera 23	3,1	0,63	0,03	2,0
estate 23	1,4	0,33	0,04	1,4
autunno 23	1,6	0,13	0,04	1,5

Tabella 7: Concentrazione dei metalli pesanti, espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{die}$, misurate nel sito di Schivenoglia (MN) nei 12 periodi di campionamento previsti dall'Accordo

Marche	Deposizione Ni	Deposizione As	Deposizione Cd	Deposizione Pb
	$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$
Inverno 21	4,4	0,63	0,047	21
primavera 21	1,2	0,22	0,024	6,0
estate 21	1,4	0,31	0,037	9,6
autunno 21	2,4	0,43	0,29	3,3
inverno 22	2,0	0,044	0,044	0,41
primavera 22	1,7	0,32	0,057	1,4
estate 22	2,0	0,073	0,22	4,1
autunno 22	0,41	0,037	0,058	1,6
inverno 23	3,0	0,030	0,0002	1,1
primavera 23	5,7	0,61	0,11	7,2
estate 23	0,96	0,15	0,02	0,71
autunno 23	1,6	0,17	0,01	1,4

Tabella 8: Concentrazione dei metalli pesanti, espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{die}$, misurate nel sito di Ripatransone (AP) nei 12 periodi di campionamento previsti dall'Accordo

Puglia	Deposizione Ni	Deposizione As	Deposizione Cd	Deposizione Pb
	$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$
Inverno 21	1,0	0,28	0,05	1,5
primavera 21	0,88	0,14	0,02	1,2
estate 21	0,59	0,20	0,02	0,56
autunno 21	1,0	0,34	0,04	1,5
inverno 22	0,75	0,16	0,02	0,98
primavera 22	4,3	1,2	0,07	2,7
estate 22	1,6	0,42	0,03	2,8
autunno 22	0,76	0,20	0,03	1,4
inverno 23	1,1	0,19	0,08	1,4
primavera 23	2,6	0,88	0,04	2,5
estate 23	1,2	0,35	0,03	1,6
autunno 23	5,6	0,26	0,08	3,6

Tabella 9: Concentrazione dei metalli pesanti, espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{die}$, misurate nel sito di Cisternino (BR) nei 12 periodi di campionamento previsti dall'Accordo

I valori più elevati sono stati registrati presso la stazione di Ripatransone per il Cd ($0,29 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$), il Ni ($5,7 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) e il Pb ($21 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$), e presso Schivenoglia per quanto riguarda invece l'As ($4,1 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$).

Rispetto ai valori di riferimento previsti dalla normativa in alcuni Paesi Europei (Tabella 5), tutte le concentrazioni di ciascun metallo considerato rientrano nei limiti, ad eccezione della concentrazione di Arsenico misurata in estate 2022 a Schivenoglia ($4,1 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ misurati vs $4 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ come valore di riferimento).

In figura 9 sono rappresentati i valori di concentrazione di arsenico, cadmio e nichel misurati nei tre siti di

campionamento; nei grafici sono riportati, tramite linee rosse tratteggiate, i range individuati dalla tabella 6 per i siti rurali per ciascun elemento.

I valori di concentrazione del cadmio rientrano tutti nel range di deposizione caratteristica per i siti rurali. I valori di concentrazione dell'arsenico sono maggiori rispetto al range nei campioni prelevati a Schivenoglia in autunno 2021, primavera ed estate 2022, primavera 2023 (barra blu), a Ripatransone in primavera 2023 (barra rossa), a Cisternino in primavera 2022 e primavera 2023 (barra verde).

I valori di concentrazione del Nichel sono maggiori rispetto al range nei campioni prelevati a Ripatransone in inverno 2021 e primavera 2023 (barra rossa) e a Cisternino in autunno 2023 (barra verde). A Schivenoglia tutti i valori di nichel rientrano nel range.

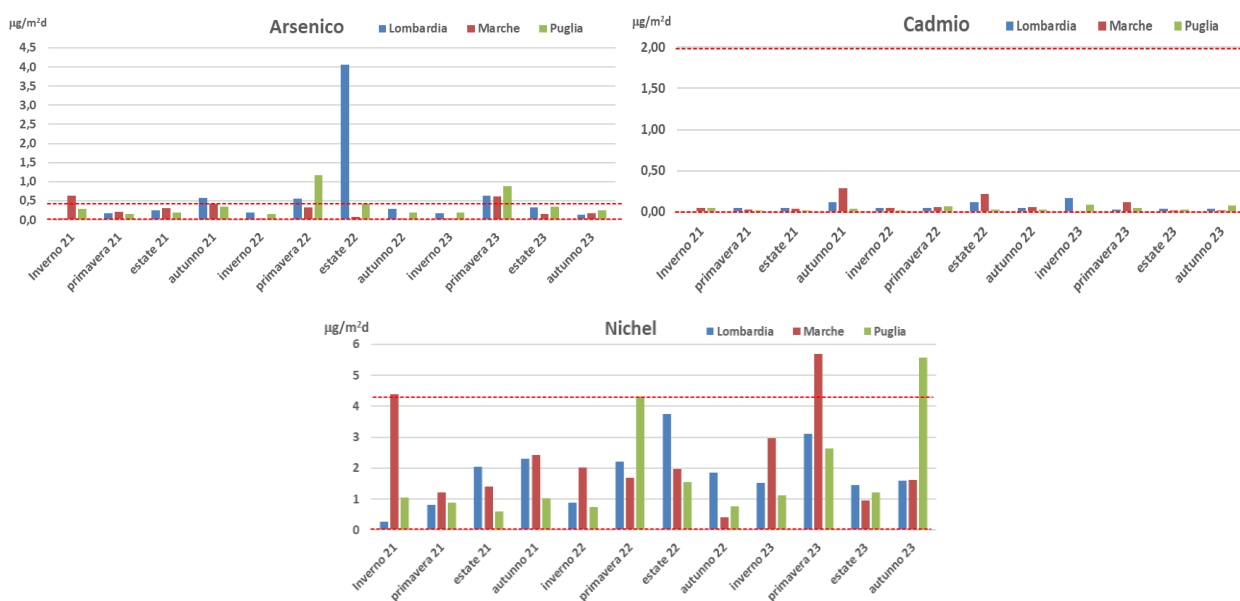


Figura 9: Andamenti stagionali delle concentrazioni giornaliere di Arsenico, Cadmio e Nichel nei tre siti oggetto di misura. In evidenza gli intervalli di tassi di deposizione misurati in differenti aree di Paesi Europei (linee rosse)

Considerando infine le medie totali e le medie stagionali di ciascun elemento in ciascun sito e confrontandole con i range di tassi di deposizione, si può osservare che solo per l'Arsenico si sono registrate variazioni rispetto a quanto generalmente osservato nei Paesi Europei in Lombardia ed in Puglia.

		Deposizione As	Range per As	Deposizione Cd	Range per Cd	Deposizione Ni	Range per Ni			
Lombardia	Media	0,61	0,087 – 0,43	0,06	0,011 – 2	1,8	0,029 – 4,3			
	media inverno	0,13		0,08		0,89				
	media primavera	0,45		0,04		2,0				
	media estate	1,6		0,07		2,4				
	media autunno	0,33		0,07		1,9				
Marche	Media	0,25		0,087 – 0,43		0,08		0,011 – 2	2,2	0,029 – 4,3
	media inverno	0,23				0,03			3,1	
	media primavera	0,38				0,06			2,9	
	media estate	0,18				0,09			1,4	
	media autunno	0,21				0,12			1,5	
Puglia	Media	0,38		0,087 – 0,43		0,04		0,011 – 2	1,8	0,029 – 4,3
	media inverno	0,21				0,05			0,97	
	media primavera	0,73				0,04			2,6	
	media estate	0,32				0,03			1,1	
	media autunno	0,27				0,05			2,5	

Tabella 10: Media totale e media stagionale delle concentrazioni giornaliere di ciascun elemento in ciascun sito, confrontati con i range di concentrazione giornaliera osservati nei Paesi Europei in cui è previsto il monitoraggio

Roma, 11/11/2024

Francesco Caracciolo