

## Caratterizzazione chimica del particolato atmosferico in Sicilia

### INTRODUZIONE

Il monitoraggio della qualità dell'aria permette di stabilire lo stato di qualità dell'aria e l'andamento delle concentrazioni degli inquinanti negli anni. Al fine di individuare misure idonee al miglioramento della qualità dell'aria è necessario individuare le sorgenti emissive che determinano le concentrazioni degli inquinanti in aria. L'inventario delle emissioni, che è una raccolta coerente di dati sulle emissioni dei principali inquinanti introdotti nell'atmosfera sia da sorgenti naturali che da attività antropiche, è uno degli strumenti, individuati dalla normativa, su cui si basa l'elaborazione dei piani di tutela della qualità dell'aria. Per mettere in relazione le emissioni di varie fonti di inquinamento con le concentrazioni di inquinanti atmosferici in un dato sito per un certo periodo di tempo possono essere utilizzati metodi più complessi di *source apportionment* come i modelli a recettore. In questo caso è necessario disporre di un set di dati con una quantità piuttosto elevata di componenti chimici raccolti da una serie di campioni, provenienti ad esempio dalla caratterizzazione chimica del PM10. Più grande è la matrice dei dati, infatti, più alte sono le possibilità che il modello identifichi fattori distinti che possano essere identificati come fonti. Sebbene, tra i modelli a recettore, i più diffusi sono le tipologie CMB (*Chemical Mass Balance*) e PMF (*Positive Matrix Factorization*), questi non sono applicabili ai dati disponibili da ARPA Sicilia in quanto i modelli CMB necessitano dei profili delle fonti, cioè della frazione di ogni specie chimica nelle emissioni di una sorgente e i modelli PMF necessitano di una speciazione più completa possibile con traccianti delle diverse sorgenti per identificare correttamente le fonti. In accordo con il manuale EPA (*Environmental Protection Agency*) si dovrebbero avere almeno 20 specie chimiche con determinate caratteristiche:

1. non subiscano trasformazioni dalla fonte emissiva al recettore;
2. non presentano un numero troppo elevato di dati mancanti o di dati sotto il limite di rilevabilità;
3. non devono essere ridondanti per escludere problemi di multicollinearità.

Considerato che la caratterizzazione disponibile del PM10 non presenta le caratteristiche sopra indicate, si è scelto di utilizzare l'analisi delle componenti principali (PCA) per riuscire a estrarre informazioni utili e latenti e di conseguenza avere una conoscenza più chiara delle caratteristiche di inquinamento. Preliminarmente alla PCA è necessaria un'analisi esplorativa dei dati tramite il calcolo di matrici di correlazione e coefficienti di divergenza. L'analisi è completata da rapporti diagnostici molecolari.

## STRUTTURA DEI DATI E METODI

Il dataset utilizzato comprende la caratterizzazione chimica del PM10 effettuata nel 2023 da ARPA Sicilia: 7336 campioni (2008 per IPA e 5328 per metalli) in 16 stazioni di monitoraggio dislocate in tutte le zone/agglomerati, riportate in tabella 1.

Tabella 1: Stazioni di monitoraggio in cui viene effettuata la caratterizzazione chimica del PM10

ZONA	NOME STAZIONE	TIPO ZONA	TIPO STAZIONE
<b>Agglomerato di Palermo</b>			
IT1911	Bagheria	U	F
IT1911	PA- Indipendenza	U	T
IT1911	PA - UNIPA	U	F
IT1911	Italcementi-Capaci	-	-
IT1911	Italcementi-Isola delle Femmine	-	-
<b>Agglomerato di Catania</b>			
IT1912	CT - V.le Vittorio Veneto	U	T
IT1912	CT- Parco Gioeni	U	F
<b>Agglomerato di Messina</b>			
IT1913	ME-Dante	U	F
<b>Aree Industriali</b>			
IT1914	Porto Empedocle	S	F
IT1914	Gela - Tribunale	U	F
IT1914	Milazzo - Termica	S	F
IT1914	RG - Campo Atletica	S	F
IT1914	Augusta	U	F
IT1914	Priolo	U	F
IT1914	SR - Via Gela	S	F
<b>Altro</b>			
IT1915	Trapani	U	F

Per ogni stazione sono stati analizzati 15 idrocarburi policiclici aromatici (antracene, benzo(a)antracene, benzo(a)pirene, benzo(b)fluorantene, benzo(e)pirene, benzo(g,h,i)perilene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, crisene, dibenzo(a,h)antracene, fenantrene, fluorantene, ideno(1,2,3-cd)pirene, perilene, pirene) e 17 metalli pesati (alluminio, antimonio, arsenico, cadmio, cerio, cromo, ferro, lantanio, manganese, nichel, piombo, rame, stagno, tallio, tellurio, vanadio, zinco). Il campionamento e l'analisi chimica sono stati eseguiti secondo la normativa di riferimento (UNI EN 12341:1999, UNI EN 15549:2008, UNI EN 14902:2005).

Nessuna stazione nel 2023 ha rilevato concentrazioni medie annue maggiori dei limiti/valore obiettivo previsti dalla norma, come riassunto in tabella 2.

Tabella 2: Media annua dei metalli e benzo(a)pirene nel 2023

TABELLA RIASSUNTIVA DEI DATI DI SPECIAZIONE SULLE POLVERI PM <sub>10</sub> NELL'ANNO 2023 NEI CAMPIONATORI UTILIZZATI PER IL MONITORAGGIO DELLA QUALITA' DELL'ARIA REGIONE SICILIANA			rendimento		Arsenico		Cadmio		Nichel		Piombo				Benzo(a)pirene							
					rispetta copertura minima		anno <sup>1</sup>		anno <sup>2</sup>		anno <sup>3</sup>		rispetta copertura minima		sufficiente distribuzione temporale nell'anno		anno <sup>4</sup>		rispetta copertura minima		anno <sup>5</sup>	
					si/no	media ng/m <sup>3</sup>	si/no	media ng/m <sup>3</sup>	si/no	media ng/m <sup>3</sup>	si/no	media ng/m <sup>3</sup>	si/no	media ng/m <sup>3</sup>	si/no	media ng/m <sup>3</sup>	si/no	media ng/m <sup>3</sup>	si/no	media ng/m <sup>3</sup>		
<b>AGGLOMERATO DI PALERMO IT1911</b>																						
1	IT1911	Bagheria	U	F	96%	si	no	0,53	no	0,50	no	0,72	96%	si	si	no	2,1	35%	si	no	0,18	
4	IT1911	PA- Indipendenza	U	T	84%	si	no	0,50	no	0,50	no	0,58	84%	no	si	no	2,6	30%	si	nd	0,24	
7	IT1911	PA-UNIPA	U	F	94%	si	no	0,52	no	0,50	no	0,59	94%	si	si	no	2,4	34%	si	no	0,14	
x	IT1911	Italcementi-Capaci	nd	nd	88%	si	no	0,50	no	0,50	no	0,85	88%	si	si	no	3,7	34%	si	no	0,10	
x	IT1911	Italcementi-Iola delle Femmine	nd	nd	73%	si	no	0,51	no	0,50	no	0,77	73%	no	no	no	3,8	28%	si	no	0,06	
<b>AGGLOMERATO DI CATANIA IT1912</b>																						
9	IT1912	CT - Viale Vittorio Veneto	U	T	99%	si	no	0,51	no	0,50	no	1,86	99%	si	si	no	3,1	49%	si	no	0,21	
10	IT1912	CT- Parco Gioieni	U	F	98%	si	no	0,80	no	0,52	no	1,62	98%	si	si	no	4,0	49%	si	no	0,17	
<b>AGGLOMERATO DI MESSINA IT1913</b>																						
14	IT1913	ME- Dante	U	F	90%	si	no	0,56	no	0,50	no	4,60	90%	si	si	no	2,3	33%	si	no	0,06	
<b>AREE INDUSTRIALI IT1914</b>																						
15	IT1914	Porto Empedocle	S	F	95%	si	no	0,62	no	0,50	no	1,84	95%	si	si	no	3,4	36%	si	no	0,06	
17	IT1914	Gela - Tribunale	U	F	94%	si	no	0,91	no	0,50	no	1,65	94%	si	si	no	4,2	33%	si	no	0,08	
25	IT1914	Termica Milazzo	S	F	79%	si	no	0,54	no	0,50	no	1,19	79%	no	no	no	2,8	29%	si	no	0,19	
32	IT1914	RG-Campo Atletica	S	F	95%	si	no	0,50	no	0,50	no	1,29	95%	si	si	no	2,5	32%	si	no	0,04	
35	IT1914	Augusta	U	F	90%	si	no	0,54	no	0,50	no	0,72	90%	si	si	no	2,8	30%	si	no	0,03	
38	IT1914	Priolo	U	F	97%	si	no	0,55	no	0,50	no	2,02	97%	si	si	no	2,7	33%	si	no	0,06	
39	IT1914	SR - Via Gela	S	F	95%	si	no	0,54	no	0,50	no	0,95	95%	si	si	no	2,4	34%	si	no	0,08	
<b>ALTRO IT1915</b>																						
51	IT1915	Trapani	U	F	89%	si	no	0,50	no	0,50	no	0,72	89%	si	si	no	1,6	31%	si	no	0,07	

1) Valore Obiettivo (6 ng/mc comedia annua) per la protezione della salute umana ai sensi del D. Leg 155/10

2) Valore Obiettivo (5 ng/mc comedia annua) per la protezione della salute umana ai sensi del D. Leg 155/10

3) Valore Obiettivo (20 ng/mc comedia annua) per la protezione della salute umana ai sensi del D. Leg 155/10

4) Valore Limite (500 ng/mc comedia annua) per la protezione della salute umana ai sensi del D. Leg 155/10

5) Valore Obiettivo (1 ng/mc comedia annua) per la protezione della salute umana ai sensi del D. Leg 155/10

Speciazioni non prevista dal PdV ma effettuate per compensare mancanza dati da stazioni previste dal PdV non in esercizio o parzialmente in esercizio

L'analisi statistica è stata effettuata con il software R. Inizialmente il set di dati è stato studiato mediante matrice di correlazione per comprendere le possibili relazioni tra le variabili; successivamente i coefficienti di divergenza hanno permesso di verificare le similarità tra stazioni già esplorate con i pattern di correlazione. A differenza dell'indice di correlazione, il coefficiente di divergenza è una misura di similarità che tiene conto dell'aspetto temporale, confrontando concentrazioni di due punti di campionamento differenti ma nello stesso giorno di campionamento.

L'analisi delle componenti principali è uno strumento efficace per riconoscere a prima vista, in modo grafico, le stazioni di monitoraggio caratterizzate da diverse fonti principali di inquinamento. La PCA è una tecnica statistica che consente di ridurre il numero di variabili, e quindi la dimensione del dataset studiato, perdendo meno informazione possibile. Le variabili che descrivono i dati sperimentali sono trasformate in nuove variabili, chiamate appunto componenti principali, che sono combinazioni lineari delle variabili originali. La distinzione tra le fonti è stata studiata tramite i *loadings plots*, ovvero la rappresentazione dei contributi di ciascuna variabile alle componenti principali della PCA e tramite gli *score plots*, ovvero la rappresentazione degli oggetti nel nuovo spazio definito dalle prime due componenti principali.

L'analisi è completata da rapporti diagnostici molecolari, ovvero rapporti di concentrazione di alcuni IPA che consentono di discriminare tra sorgenti a bassa temperatura e ad alta temperatura.

## RISULTATI

### IPA

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) rappresentano una numerosa classe di composti organici costituiti da due o più anelli benzenici fusi tra loro. Gli IPA sono dei composti ubiquitari con cui tutti, spesso inconsapevolmente, veniamo in contatto ed è stato dimostrato che alcuni di essi sono teratogeni e cancerogeni, rappresentando quindi un rischio per la salute anche dell'uomo. La natura di questi contaminanti giustifica il numero sempre crescente di ricerche sul loro destino, sulla loro distribuzione nell'ambiente e sulle sorgenti da cui sono stati generati. La presenza degli IPA nell'ambiente può essere attribuita a sorgenti naturali, quali le eruzioni vulcaniche, ma in maniera decisamente prevalente sono di origine antropica. Le sorgenti antropiche sono distinte in petrogeniche e pirolitiche. Gli IPA di origine petrogenica o petrolifera, sono quelli derivati dal petrolio e dai suoi derivati. Gli IPA di origine pirolitica, invece, sono prodotti dalla combustione incompleta (carenza di ossigeno e temperature molto elevate, 650-900 °C) di materia organica quale legno, carbone e combustibili fossili. Responsabili di questo tipo di sorgente sono i processi industriali, la combustione di rifiuti solidi urbani e nelle grandi città il contributo preponderante è dato dal traffico auto veicolare. In figura 1 si riporta la distribuzione dei contributi a livello regionale dei principali IPA, tratta dall'aggiornamento all'anno 2019 dell'inventario regionale delle emissioni.

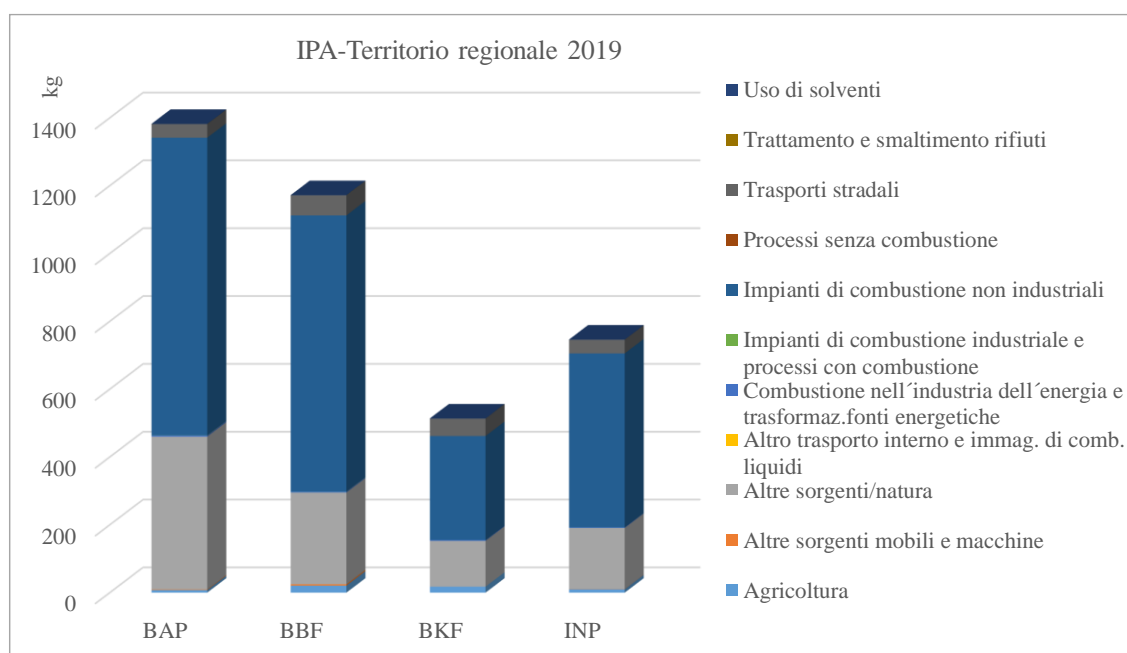


Figura 1: Emissioni IPA territorio regionale 2019

Poter stabilire la fonte da cui sono stati originati gli IPA presenti nell'ambiente risulta piuttosto complesso, poiché difficilmente la sorgente che li ha generati è una sola, infatti spesso ne coesistono più di una, ed inoltre bisogna tener conto anche della loro reattività chimica. Per le loro proprietà chimico-fisiche, dopo la loro emissione gli IPA possono subire delle trasformazioni che contribuiscono ad una modifica dell'originaria composizione della miscela formatasi. Una volta emessi in atmosfera, gli IPA possono subire reazioni di fotolisi e/o reazioni di ossidazione con radicali ossidrilici, ozono, ossidi di azoto o altri agenti ossidanti eventualmente presenti in atmosfera. Quando sono prodotti dai processi di combustione, viste le elevate

temperature, gli IPA vengono emessi come gas che, una volta raffreddati, condensano sul particolato atmosferico. Questa distribuzione tra la fase gas e quella particellare dipende fortemente dalla temperatura e quindi dalle stagioni infatti, come riportato in letteratura si osserva una diminuzione delle concentrazioni totali di IPA nel particolato campionato nelle stagioni calde rispetto alle stagioni fredde.

La figura 2 mostra, a titolo di esempio nella stazione di CT-Parco Gioeni, la variazione stagionale della concentrazione di IPA ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ), a sinistra, e, la composizione percentuale, a destra. La situazione è analoga in tutte le altre stazioni prese in esame.

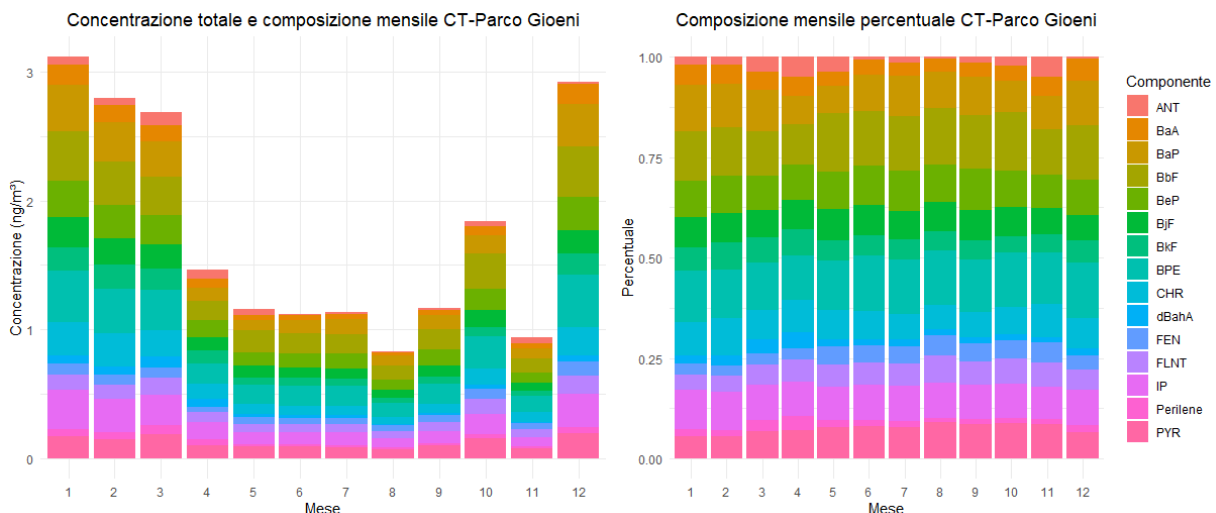


Figura 2: Composizione mensile IPA CT-Parco Gioeni

Questa variazione delle concentrazioni, potrebbe comportare la necessità di dovere analizzare separatamente i risultati analitici dei filtri campionati nel periodo estivo da quelli del periodo invernale, anche perché le alte temperature delle stagioni estive potrebbero aumentare la velocità di foto decomposizione degli IPA. Nel nostro caso questa distinzione non è necessaria perché la distribuzione percentuale dei singoli congeneri rimane pressoché costante durante tutto l'anno e la foto decomposizione non influenza la variazione di concentrazione dei singoli congeneri. Per valutare l'effetto della fotolisi sulla diminuzione delle concentrazioni degli IPA, si studia la concentrazione relativa del Benzo(a)Pirene. Tra gli IPA il Benzo(a)Pirene è uno dei congeneri altamente reattivi, e si degrada molto più velocemente del suo isomero, il Benzo(e)Pirene, quindi per studiare l'influenza della fotolisi si valuta la variazione temporale del rapporto  $\text{BaP}/(\text{BaP}+\text{BeP})$  (figura 3).

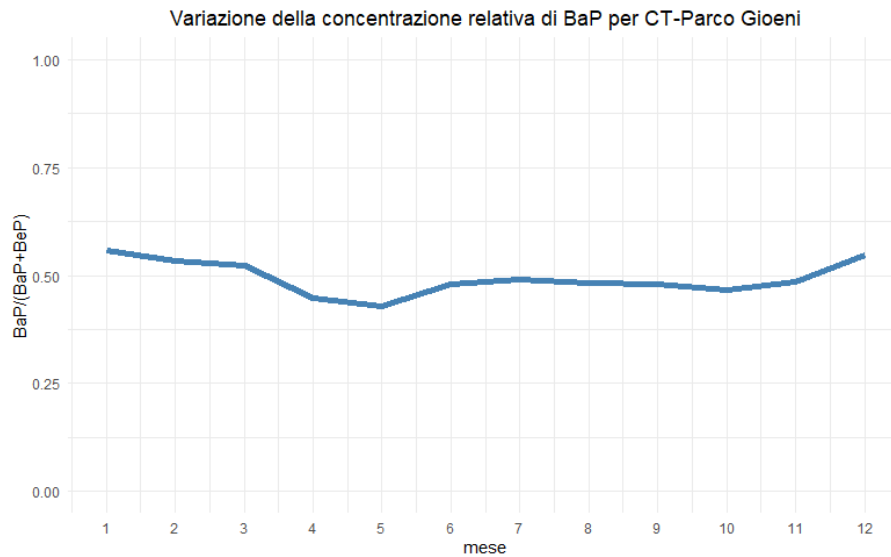


Figura 3: Variazione temporale del rapporto BaP/(BaP+BeP) CT-Parco Gioeni

Nel nostro caso il rapporto BaP/(BaP+BeP) non subisce variazioni importanti durante l'anno, quindi il contributo della fotolisi può essere escluso. La situazione è analoga in tutte le altre stazioni prese in esame.

Nel dataset contenente le concentrazioni di IPA non sono presenti valori mancanti, ma sono presenti 16 campioni con valori anomali che quindi vengono rimossi prima di procedere con l'analisi. I campioni con valori anomali sono: 4 della stazione SR-Via Gela nel periodo 2-5 novembre 2023, 5 della stazione RG-Campo Atletica nel periodo 16-20 dicembre 2023, 5 della stazione ME-Dante nel periodo 17-21 aprile 2023 e un campione della stazione Bagheria del 31 luglio 2023. La valutazione dei dati anomali è stata effettuata considerando la distanza di Mahalanobis, che a differenza di una semplice distanza tiene conto della correlazione dei dati e quindi della forma dei dati nello spazio multidimensionale.

Il pattern di correlazione non è uguale per tutte le stazioni e la matrice di correlazione non sembra raggruppabile per tipo di stazione o per zona/agglomerato, anche se alcune hanno un pattern simile (figura 4). In particolare:

- le stazioni Bagheria, CT-Parco Gioeni, CT-Viale Vittorio Veneto, Milazzo-Termica, PA-Indipendenza, Priolo e RG-Campo Atletica mostrano una forte correlazione tra tutti gli IPA ad eccezione dell'antracene;
- il grafico di correlazione delle stazioni Gela-Tribunale, Italcementi-Isola delle Femmine, ME-Villa Dante e Porto Empedocle, viceversa, mostrano bassa correlazione tra le variabili

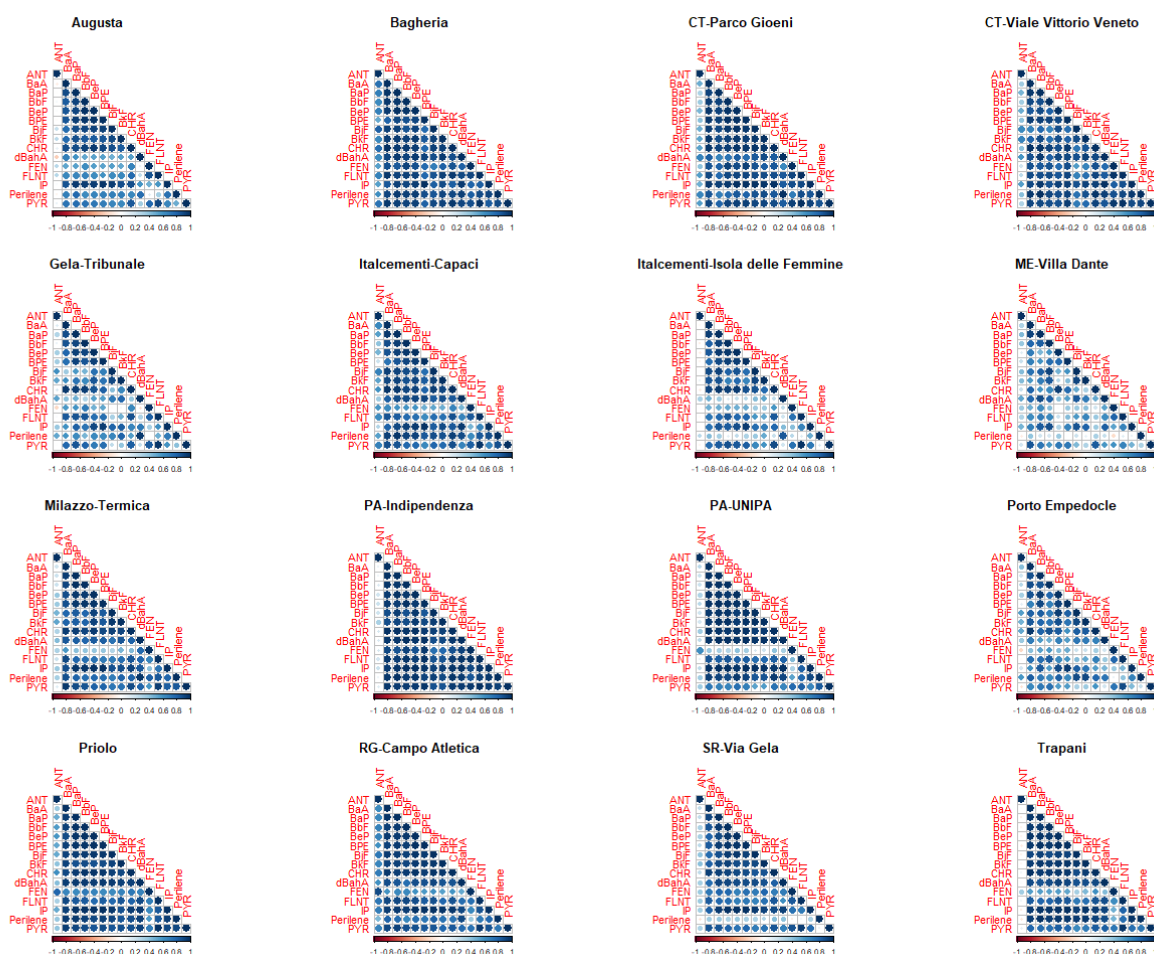


Figura 4: Pattern di correlazione degli IPA

Per avere una prima indicazione sulle fonti di emissione degli IPA in un sito di campionamento, si può valutare se vi è una correlazione tra il Benzo(g,h,i)perilene e la concentrazione totale degli IPA. Infatti, concentrazioni molto alte degli IPA con maggior peso molecolare, quindi con un maggior numero di anelli, nel particolato atmosferico indicano, tra le possibili origini, una predominanza del traffico autoveicolare. I grafici in figura 5 mostrano la relazione tra Benzo(g,h,i)perilene e la concentrazione totale di IPA e il relativo  $R^2$  per tutte le stazioni considerate. Si nota che le stazioni di traffico dell'agglomerato di Catania e di Palermo presentano una correlazione elevata ( $R^2 > 0.95$ ), indicando che il traffico veicolare dà sicuramente un contributo molto alto alle emissioni. Tuttavia, anche per le stazioni CT-Parco Gioeni, PA-UNIPA, Trapani e Priolo ubicate all'interno di parchi e aree verdi si assiste ad un valore di  $R^2$  superiore a 0,95. Si precisa che la stazione Priolo è ubicata nell'area industriale dell'AERCA di Siracusa ed in particolare dista 4 Km dagli impianti sud e circa 2,5 Km dagli impianti nord della raffineria ISAB (Industria Siciliana Asfalti e Bitumi) che dal 1975 si occupa della raffinazione di grezzo. In analogia anche la stazione Augusta, che dista dal più vicino asse viario 2,5 km e dalla Raffineria Sonatrach 4,5 km, presenta un  $R^2$  pari a 0.9.

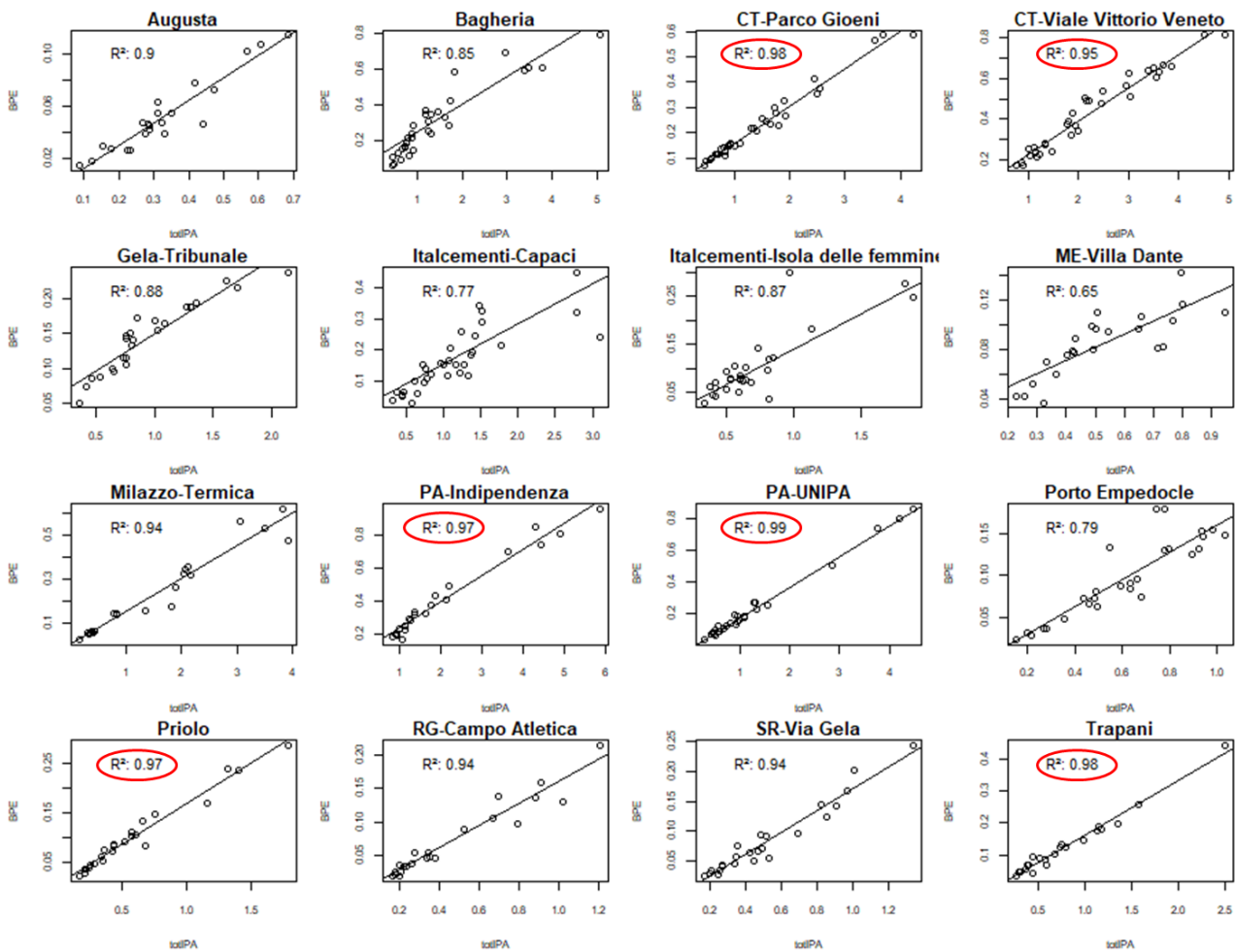


Figura 5: Relazione tra Benzo(g,h,i)perilene e la concentrazione totale di IPA

In letteratura sono ampiamente utilizzati diversi indici per riassumere in un unico valore la tossicità complessiva di una miscela di IPA in un campione. Sono stati analizzati oltre al Benzo(a)pirene, unico congenere regolamentato e peraltro indicato nella Direttiva EU 2881/2002 come marker per il rischio cancerogeno degli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente, anche

- la tossicità equivalente (BaP<sub>eq</sub>) calcolata come somma delle concentrazioni dei congeneri di IPA ciascuno moltiplicato per il suo fattore di tossicità equivalente;
- la concentrazione totale di IPA calcolata come somma dei congeneri usati per il calcolo della tossicità equivalente per consentire un confronto diretto.

Di solito le informazioni contenute negli indici più complessi sono più significative rispetto ai singoli valori di BaP. Anche se il BaP rappresenta solo 7-11% del contenuto totale di IPA, questo congenere è responsabile del 54-64% della tossicità della miscela di IPA. La tabella 3 riporta le concentrazioni di BaP espresse come tossicità equivalente, da cui si osserva che nelle stazioni di traffico di CT-Vittorio Veneto e PA-Indipendenza si rilevano le concentrazioni più elevate. Le stazioni Bagheria, PA-UNIPA e CT-Parco Gioeni, pur essendo stazioni di fondo urbano, presentano valori di benzo(a)pirene tra 0.144 e 0.184 poiché comunque fortemente influenzate dal traffico in quanto appartenenti agli agglomerati di Palermo e Catania, ma con valori totali di IPA inferiori alle stazioni di traffico. Situazione da approfondire per la stazione di

Milazzo-Termica che presenta una concentrazione di benzo(a)pirene prossima a 0.2, quindi ai livelli di una stazione di traffico, ma con totale di IPA inferiore pari a 1.55. Le altre stazioni di fondo urbano e suburbano presentano valori coerenti con la loro posizione:

- La stazione di fondo urbano ME-Dante appartiene ad un agglomerato più piccolo rispetto a Palermo e Catania;
- Le stazioni di Augusta e RG-Campo Atletica risentono solo delle ricadute industriali e infatti presentano i valori più bassi;
- Le altre stazioni delle aree industriali (Gela-Tribunale, Porto Empedocle, Priolo e SR-Via Gela) risentono principalmente delle ricadute industriali, ma anche di una parte di traffico. Si evidenzia che la stazione Priolo, che nell'analisi del BPE sembrava del tutto simile ad una stazione di traffico, nell'analisi del BaP si ricolloca tra le stazioni delle aree industriali;
- La stazione Trapani è paragonabile alla stazione ME-Dante. Si evidenzia che la stazione Trapani, che nell'analisi del BPE sembrava del tutto simile ad una stazione di traffico degli agglomerati di Palermo e Catania, nell'analisi del BaP ha un risultato intermedio.

Tabella 3: Concentrazioni BaP espresse come tossicità equivalente

Stazione	Tipo	BaP	BaP_eq	ΣIPA	BaP/ ΣIPA	BaP/ BaP_eq
Augusta	FU	0.026	0.046	0.328	7.4	53.6
Bagheria	FU	0.184	0.293	1.63	10.1	60.0
CT-Parco Gioeni	FU	0.173	0.271	1.45	11.3	63.4
CT-Viale Vittorio Veneto	T	0.210	0.327	2.19	9.1	63.8
Gela-Tribunale	FU	0.082	0.146	0.944	8.4	56.5
Italcementi-Capaci	I	0.102	0.163	1.11	8.3	61.3
Italcementi-Isola delle Femmine	I	0.059	0.101	0.708	8.0	57.2
ME-Dante	FU	0.063	0.109	0.735	7.8	57.6
Milazzo-Termica	FS	0.193	0.311	1.55	10.6	59.7
PA-Indipendenza	T	0.235	0.367	2.06	10.0	61.4
PA-UNIPA	FU	0.144	0.225	1.21	10.2	62.2
Porto Empedocle	FS	0.060	0.103	0.611	9.1	57.5
Priolo	FU	0.059	0.098	0.581	9.2	58.2
RG-Campo Atletica	FS	0.039	0.068	0.464	8.2	57.7
SR-Via Gela	FS	0.076	0.126	0.733	8.9	58.7
Trapani	FU	0.073	0.124	0.777	8.3	56.7

Al fine di valutare somiglianze o differenze tra le stazioni, tenendo conto della componente temporale, è stato ottenuto il coefficiente di divergenza (COD). Valori prossimi a zero indicano che non ci sono differenze tra le concentrazioni delle stazioni confrontate e di conseguenza si può dedurre una forte somiglianza tra le fonti di emissione. È stato calcolato il COD per il BaP per tutte le coppie di stazioni (tabella 4). In generale, emerge, come visto prima, che le stazioni dell'agglomerato di Catania sono più simili alle stazioni dell'agglomerato di Palermo.

Tabella 4: Coefficienti di divergenza (COD) per il BaP

	CT-Viale Vittorio Veneto	Trapani	SR-Via Gela	RG-Campo Atletica	PA-UNIPA	PA-Indipendenza	Porto Empedocle	Priolo	Milazzo-Termica	Italcementi-Isola delle Femmine	Italcementi-Capaci	Augusta	Bagheria	Gela-Tribunale	ME-Dante
CT-Parco Gioeni	0,254	0,506	0,616	0,610	0,348	0,243	0,517	0,541	0,448	0,444	0,395	0,721	0,286	0,424	0,594
CT-Viale Vittorio Veneto		0,569	0,621	0,664	0,413	0,244	0,571	0,617	0,440	0,508	0,450	0,785	0,330	0,494	0,653
Trapani			0,296	0,383	0,365	0,548	0,318	0,350	0,501	0,219	0,316	0,484	0,493	0,364	0,341
SR-Via Gela				0,367	0,526	0,624	0,396	0,296*	0,442	0,345	0,440	0,481	0,659	0,256	0,380
RG-Campo Atletica					0,548	0,636	0,338	0,255	0,535	0,333	0,437	0,299	0,591	0,337	0,355
PA-UNIPA						0,354	0,415	0,530	0,434	0,329	0,309	0,667*	0,395	0,467	0,525
PA-Indipendenza							0,530	0,648	0,413	0,484	0,423	0,849*	0,289	0,496	0,627
Porto Empedocle								0,284	0,530	0,266	0,336	0,475*	0,507	0,235	0,316
Priolo									0,595	0,271	0,341	0,360	0,535	0,344	0,426
Milazzo-Termica										0,462	0,394	0,817*	0,515	0,410	0,578
Italcementi-Isola delle Femmine											0,282	0,489*	0,463	0,378	0,359
Italcementi-Capaci												0,538	0,428	0,327	0,396
Augusta													0,527	0,543	0,368
Bagheria														0,434	0,537
Gela-Tribunale															0,339

\* Valori poco affidabili per scarsa numerosità campionaria

In base alle considerazioni fatte precedentemente, l'analisi delle componenti principali è stata sviluppata distinguendo tre gruppi (figure 6-7-8): il primo gruppo con le stazioni degli agglomerati urbani e le stazioni di Milazzo-Termica e Trapani; il secondo gruppo con le stazioni delle AERCA: Augusta, Gela-Tribunale, Priolo e SR-Via Gela; il terzo gruppo con le rimanenti stazioni. Per l'applicazione dell'analisi delle componenti principali è stato rimosso l'Antracene poiché essendo una variabile debolmente correlata con le altre, se fosse inclusa, porterebbe a una perdita di informazione molto elevata.

Il biplot della PCA applicata ai dati degli IPA del primo gruppo riesce a cogliere il 93,1% della variabilità totale (PC1 85,8% PC2 7,3%). In base all'orientazione delle ellissi, si può notare come la stazione di traffico CT-Viale Vittorio Veneto si distingue dalle altre probabilmente per la posizione della stazione di monitoraggio proprio al margine della strada, mentre le stazioni ME-Villa Dante e Trapani hanno una variabilità ridotta in quanto città più piccole rispetto a Catania e Palermo.

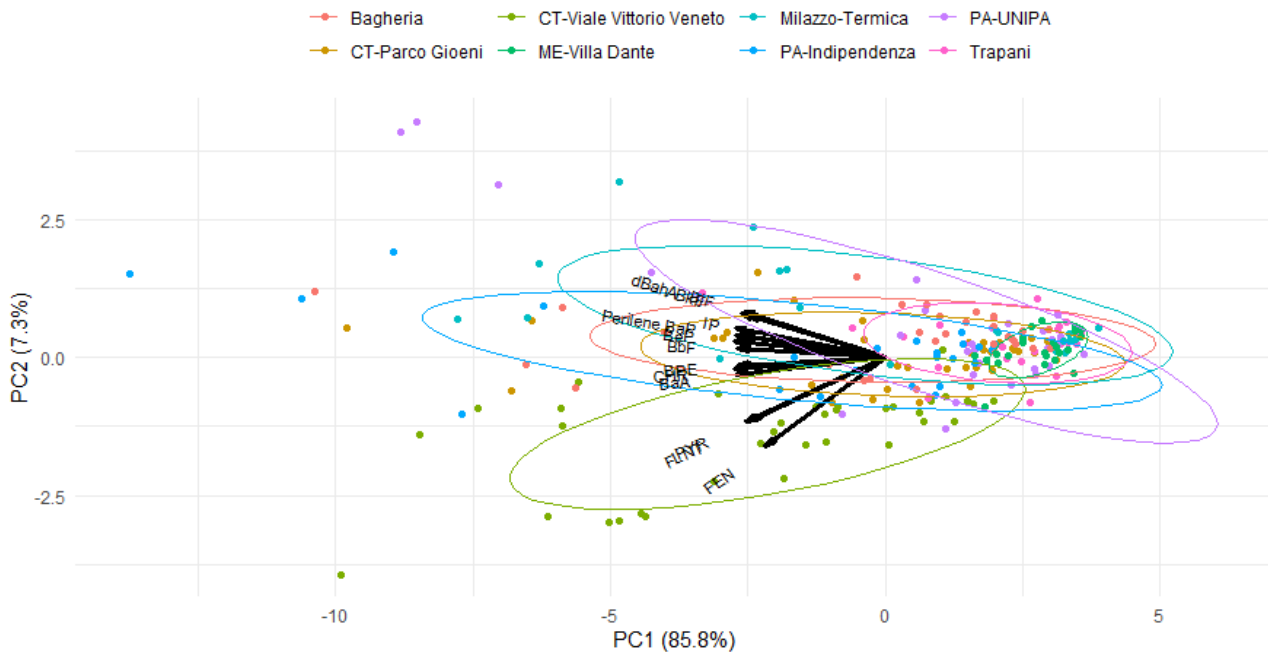


Figura 6: Score plot delle stazioni del I gruppo - IPA

Il biplot della PCA applicata ai dati degli IPA del secondo gruppo riesce a cogliere l'88,8% della variabilità totale (PC1 79,9% PC2 8,9%). In base all'orientazione delle ellissi, si può notare la situazione anomala per la stazione Gela-Tribunale con una variabilità molto elevata. Tale stazione si trova nei pressi di una raffineria oggi non più in attività ma sede di stoccaggio di idrocarburi e di conseguenza si osservano picchi di concentrazione isolati che si riflettono in una elevata variabilità.

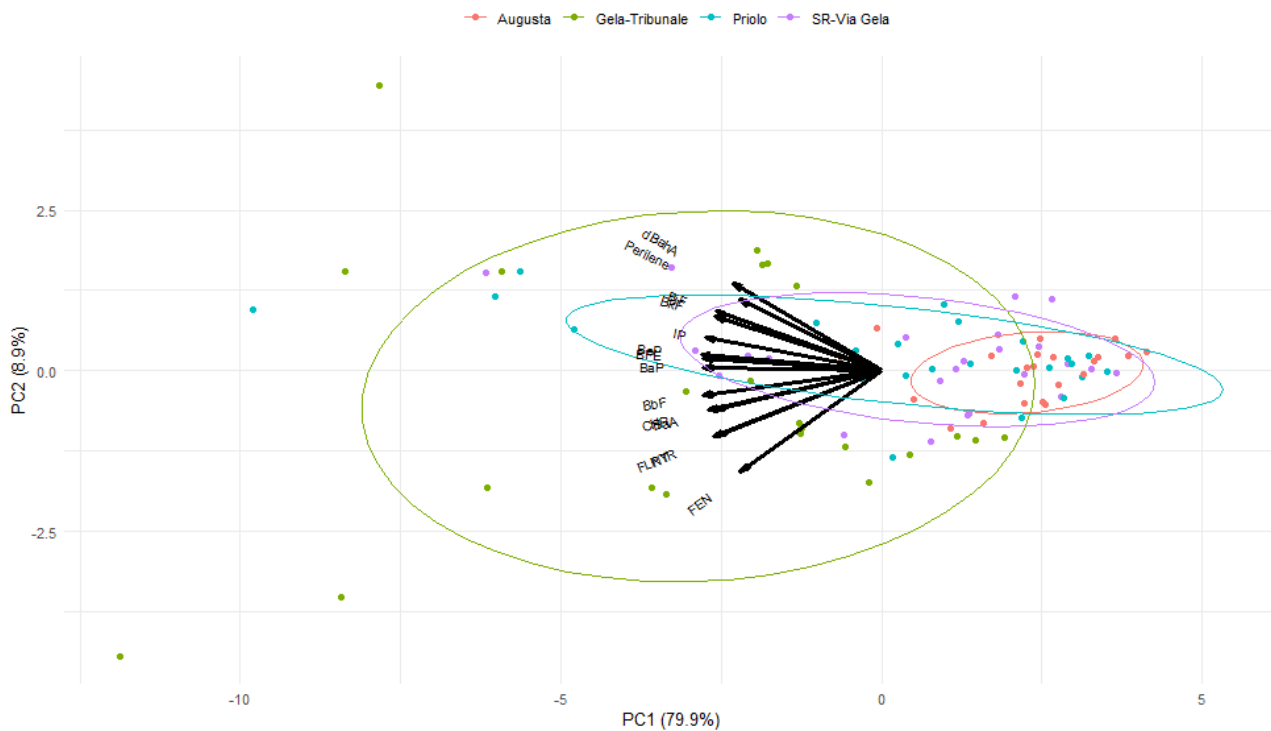


Figura 7: Score plot delle stazioni del II gruppo - IPA

Il biplot della PCA applicata ai dati degli IPA del terzo gruppo riesce a cogliere l'87,6% della variabilità totale (PC1 78,2% PC2 9,4%). In base all'orientazione delle ellissi, si può notare che le stazioni Italcementi si discostano dalle altre, probabilmente perché nonostante siano stazioni prossime allo stabilimento Italcementi, i pennacchi principali di ricaduta non si sviluppano nella direzione delle due centraline.

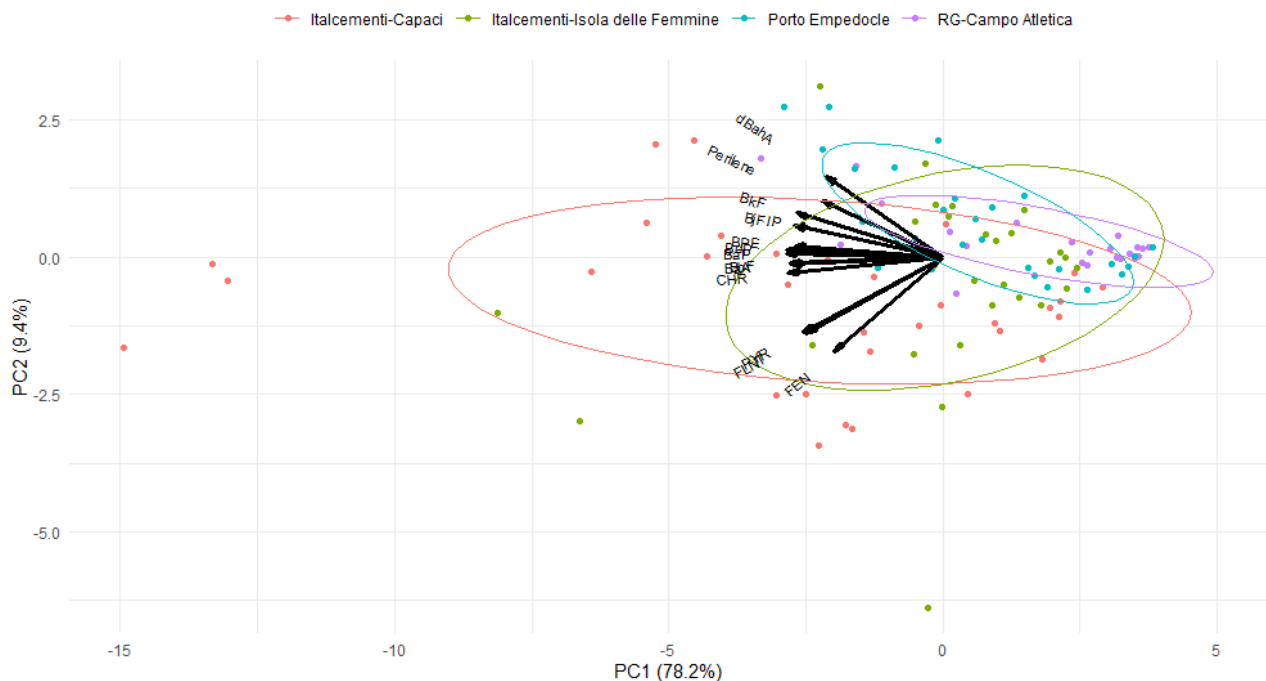


Figura 8: Score plot delle stazioni del III gruppo - IPA

La discriminazione delle stazioni di campionamento in base alle loro principali fonti di inquinamento è stata studiata in modo più quantitativo attraverso i rapporti diagnostici. In ciascun rapporto sono coinvolti IPA che sono isomeri tra di loro per minimizzare fattori come la volatilità e la solubilità in acqua, che potrebbero far variare il valore del rapporto. I rapporti isomerici consentono di discriminare tra sorgenti a bassa temperatura, petrogeniche, e ad alta temperatura, pirolitiche. Infatti, durante i processi a bassa temperatura, come la maturazione di sostanza organica che porta alla formazione del petrolio, la composizione percentuale degli IPA dipende dalle loro proprietà termodinamiche. Per i processi ad alta temperatura come la combustione di materia organica, invece, la distribuzione è influenzata maggiormente dalle proprietà cinetiche e quindi le miscele di IPA possono contenere alte concentrazioni degli isomeri termodinamicamente meno stabili.

I rapporti diagnostici valutati in questa analisi e le rispettive classi sono riportate nella tabella 5<sup>1</sup>. Il valore del rapporto FLNT/(FLNT+PYR) consente di discriminare tra le fonti petrolifere e quelle pirolitiche. In particolare, un valore del rapporto inferiore a 0,40 corrisponde ai prodotti petroliferi, se compreso tra 0,40 e 0,50 corrisponde alla combustione del gasolio, del diesel, del carburante e del petrolio, quindi comprende anche le emissioni veicolari, mentre un rapporto maggiore di 0,50 è caratteristico della combustione di erba, legno e carbone. Per il rapporto BaA/(BaA+CHR), un valore inferiore a 0,2 corrisponde ai prodotti petroliferi, se compreso tra 0,2 e 0,35 corrisponde alla combustione del carbone, mentre superiore a 0,35 indica emissioni veicolari. Il rapporto BaP/BPE consente di discriminare tra emissioni di traffico o altre emissioni in base alla soglia 0,6.

Tabella 5: Rapporti diagnostici

Rapporti diagnostici	Classi	Fonte
FLNT/(FLNT + PYR)	< 0,4	Petrogenica
	0,4 - 0,5	Combustione di combustibili fossili
	> 0,5	Combustione di erba, legno e carbone
BaA/(BaA + CHR)	<0,2	Petrogenica
	0,2 - 0,35	Combustione del carbone
	> 0,35	Emissioni veicolari
BaP/BPE	< 0,6	Emissioni non di traffico
	> 0,6	Emissioni di traffico

Per poter valutare in maniera più semplice i valori dei rapporti isomerici, piuttosto che confrontare tutti i valori singolarmente, si preferisce diagrammare i valori di un rapporto rispetto a quelli di un altro. In ogni grafico, ogni punto rappresenta la media dei rapporti diagnostici per ogni stazione. Dalle figure 9-10-11 si evince che:

- Per la stazione Italcementi-Capaci la combustione del carbone è predominante e questo è coerente con la vicinanza all'industria di cemento, la stazione di Italcementi-Isola delle Femmine si colloca in una situazione intermedia per cui si riscontrano anche emissioni da traffico, probabilmente perché molto prossima alla ferrovia (150m);

<sup>1</sup> Fonte: Tobiszewski M., Namiesnik J., 2012, PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, Environmental Pollution 162, 110-119

- La prevalenza del traffico per gli agglomerati di Catania e Palermo non è così netta e in media i valori dei rapporti isomerici si collocano vicino alle soglie, indicando probabilmente anche una fonte di inquinamento dovuta al riscaldamento;
- Le stazioni delle aree industriali, in generale, risentono poco del traffico e la principale fonte sembra essere la combustione di combustibili fossili utilizzati nei processi industriali del polo petrolchimico;
- Per le stazioni Trapani e ME-Villa Dante, pur essendo delle grandi città, non si riscontra il traffico come fonte di IPA. Per la stazione Trapani tale dato non è del tutto coerente con la buona correlazione tra Benzo(g,h,i)perilene e la concentrazione totale di IPA che indicherebbe una sorgente autoveicolare.

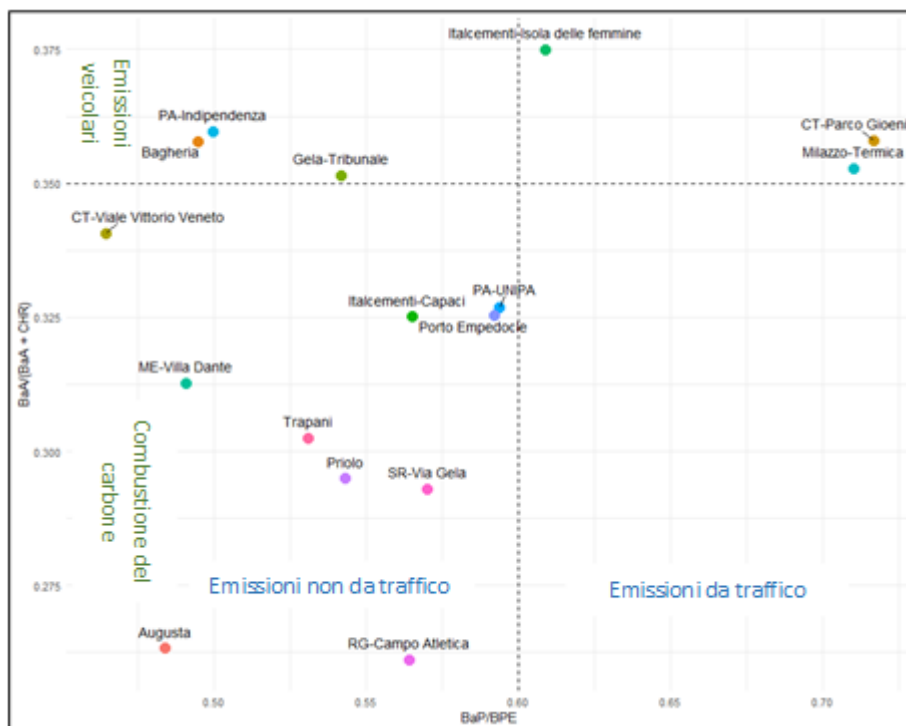


Figura 9: Rapporti BaA/(BaA + CHR) vs BaP/BPE

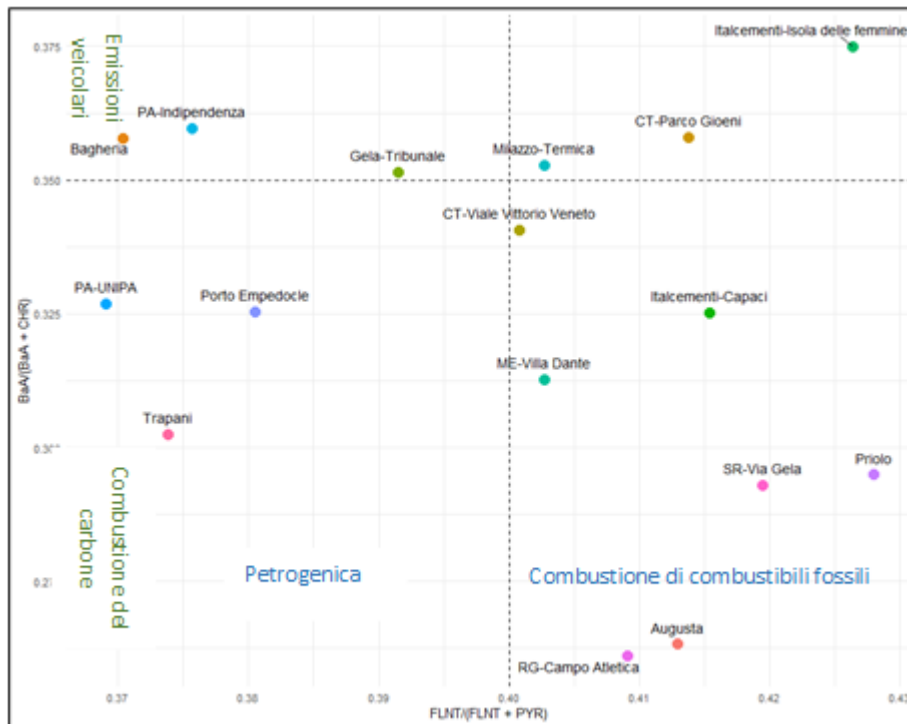


Figura 10: Rapporti  $BaA/(BaA + CHR)$  vs  $FLNT/(FLNT + PYR)$

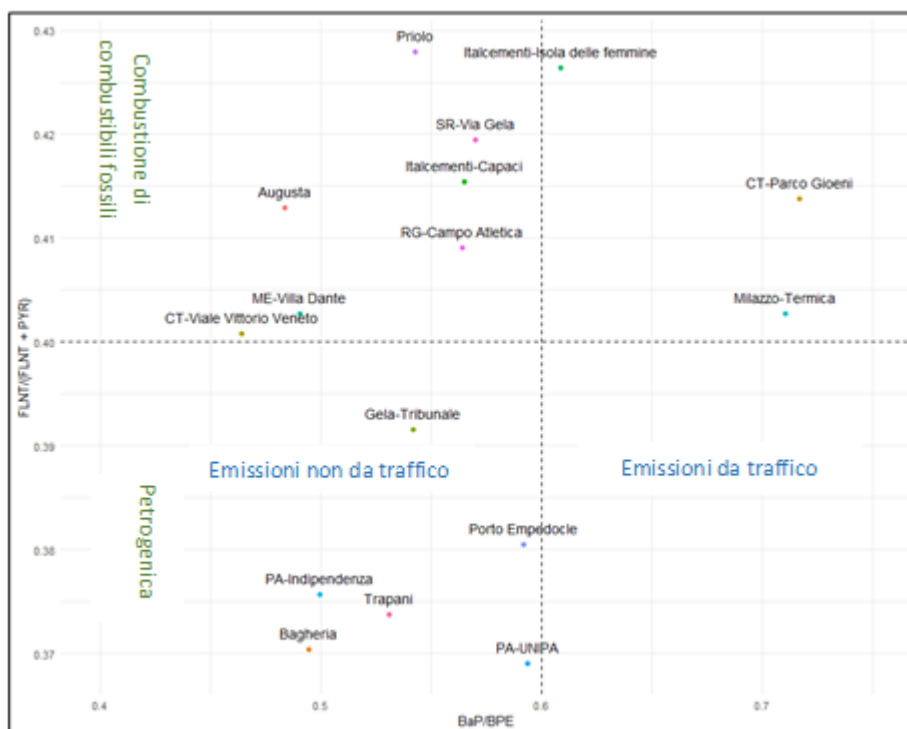


Figura 11: Rapporti  $BaA/(BaA + CHR)$  vs  $BaP/BPE$

## METALLI

Nel dataset contenente le concentrazioni dei metalli sono presenti 472 campioni che presentano valori mancanti per alcuni metalli analizzati. Poiché tali campioni rappresentano l'8,86% del totale dei campioni, se si eliminassero dal set di dati questi campioni si perderebbero informazioni importanti per gli altri metalli, quindi si ritiene necessario adottare il metodo di imputazione dei valori mancanti che assegna la mediana. Inoltre sono stati rimossi 50 campioni anomali (circa l'1%) considerando la distanza di mahalanobis che a differenza di una semplice distanza tiene conto della correlazione dei dati e quindi della forma dei dati nello spazio multidimensionale.

Per tutte le stazioni ad eccezione di PA-Indipendenza, la matrice di correlazione evidenzia una marcata associazione positiva tra alluminio e ferro. Solo per la stazione CT-Viale Vittorio Veneto è presente una forte correlazione tra gli altri metalli.

Al fine di valutare somiglianze o differenze tra le stazioni, tenendo conto della componente temporale, è stato ottenuto il coefficiente di divergenza (COD). Valori prossimi a zero indicano che non ci sono differenze tra le concentrazioni delle stazioni confrontate e di conseguenza si può dedurre una forte somiglianza tra le fonti di emissione. È stato calcolato il COD per tutti i metalli e per tutte le coppie di stazioni. Dalla tabella 6 si evince che:

- Alcuni metalli (Sb, As, Cd, Ce, La, Sn, Ti, Te) presentano quasi sempre un valore di COD molto basso, prossimo allo zero, poiché oltre il 90% delle concentrazioni sono inferiori al limite di quantificazione in tutte le stazioni considerate. Casi estremi sono Cadmio, Tallio e Tellurio che per tutti i campioni hanno concentrazioni pari a 0,5.
- Mn, Ni, e V mostrano valori di COD bassi ed entro 0,5. Per questi metalli, invece il numero di dati superiore al limite di quantificazione è più consistente e quindi i bassi valori di COD sono indicazione di un basso potere discriminatorio di questi metalli;
- Al, Cr, Fe, Pb, Cu e Zn mostrano valori di COD più alti rispetto ad altri, di conseguenza maggiore potere discriminatorio tra le stazioni di campionamento (figura 12). In figura 13 si riporta la distribuzione dei contributi a livello regionale dei metalli, tratta dall'aggiornamento all'anno 2019 dell'inventario regionale delle emissioni, da cui si osserva che il Cr ha la sua principale sorgente emissiva nei macrosettori Impianti di combustione industriale e non industriale, il Piombo nel macrosettore Impianti di combustione industriale, il Cu nel macrosettore Altre sorgenti mobili e macchine e lo Zn nei trasporti stradali. Pertanto in funzione anche dell'area dove sono ubicate le stazioni il Cr e il Pb dovrebbero essere discriminabili da Cu e Zn. Al e Fe hanno invece un'origine crostale.
- La stazione CT-Viale Vittorio Veneto presenta valori di COD sempre molto alti nel confronto con tutte le altre stazioni.

Tabella 6: Coefficienti di divergenza (COD) per Al, Cr, Fe, Pb, Cu, Zn

Al	CT-Viale Vittorio Veneto											Cr	CT-Viale Vittorio Veneto																		
	Trapani	SR-Via Gela	RG-Campo Atletica	PA-UNIPA	PA-Indipendenza	Porto Empedocle	Priolo	Milazzo-Termica	Italcementi-Isola delle Femmine	Italcementi-Capaci	Augusta		Bagheria	Gela-Tribule	ME-Villa Dante	Trapani	SR-Via Gela	RG-Campo Atletica	PA-UNIPA	PA-Indipendenza	Porto Empedocle	Priolo	Milazzo-Termica	Italcementi-Isola delle Femmine	Italcementi-Capaci	Augusta	Bagheria	Gela-Tribule	ME-Villa Dante		
CT-Parco Gioeni	0,59	0,60	0,45	0,53	0,55	0,48	0,54	0,45	0,49	0,41	0,42	0,47	0,50	0,49	0,54	CT-Parco Gioeni	0,56	0,43	0,37	0,35	0,41	0,45	0,33	0,41	0,43	0,39	0,50	0,41	0,48	0,42	0,35
CT-Viale Vittorio Veneto	0,68	0,60	0,66	0,63	0,60	0,64	0,62	0,61	0,59	0,59	0,63	0,65	0,73	0,68	CT-Viale Vittorio Veneto	0,49	0,53	0,59	0,53	0,50	0,65	0,53	0,62	0,56	0,49	0,51	0,50	0,54	0,47	0,35	
Trapani		0,44	0,40	0,36	0,44	0,47	0,42	0,54	0,48	0,45	0,39	0,30	0,52	0,48	Trapani		0,29	0,25	0,19	0,40	0,18	0,25	0,33	0,27	0,25	0,21	0,18	0,31	0,15	0,15	
SR-Via Gela			0,36	0,41	0,41	0,42	0,23	0,42	0,39	0,42	0,28	0,39	0,42	0,46	SR-Via Gela			0,25	0,22	0,32	0,32	0,23	0,32	0,26	0,40	0,22	0,37	0,32	0,19	0,19	
RG-Campo Atletica				0,42	0,48	0,44	0,34	0,47	0,46	0,47	0,35	0,43	0,41	0,46	RG-Campo Atletica				0,29	0,40	0,17	0,29	0,32	0,31	0,44	0,28	0,41	0,30	0,15	0,15	
PA-UNIPA					0,37	0,31	0,40	0,48	0,44	0,43	0,40	0,32	0,53	0,47	PA-UNIPA					0,30	0,34	0,19	0,30	0,23	0,36	0,16	0,31	0,28	0,11	0,11	
PA-Indipendenza						0,45	0,41	0,45	0,35	0,41	0,42	0,39	0,50	0,50	PA-Indipendenza						0,51	0,33	0,42	0,31	0,46	0,32	0,43	0,42	0,32	0,32	
Porto Empedocle							0,42	0,51	0,47	0,45	0,42	0,39	0,46	0,45	Porto Empedocle							0,38	0,36	0,33	0,47	0,37	0,48	0,28	0,13	0,13	
Priolo								0,43	0,39	0,41	0,27	0,39	0,40	0,43	Priolo								0,32	0,27	0,37	0,21	0,32	0,30	0,19	0,19	
Milazzo-Termica									0,45	0,48	0,39	0,46	0,50	0,52	Milazzo-Termica									0,33	0,45	0,33	0,41	0,34	0,31	0,31	
Italcementi-Isola delle Femmine										0,31	0,43	0,37	0,39	0,45	Italcementi-Isola delle Femmine										0,40	0,27	0,35	0,27	0,18	0,18	
Italcementi-Capaci											0,43	0,37	0,41	0,43	Italcementi-Capaci											0,35	0,26	0,33	0,34	0,34	
Augusta												0,38	0,42	0,45	Augusta												0,31	0,30	0,14	0,14	
Bagheria													0,44	0,41	Bagheria													0,28	0,26	0,26	0,26
Gela-Tribule														0,42	Gela-Tribule															0,26	0,26
Fe	CT-Viale Vittorio Veneto											Pb	CT-Viale Vittorio Veneto																		
	Trapani	SR-Via Gela	RG-Campo Atletica	PA-UNIPA	PA-Indipendenza	Porto Empedocle	Priolo	Milazzo-Termica	Italcementi-Isola delle Femmine	Italcementi-Capaci	Augusta		Bagheria	Gela-Tribule	ME-Villa Dante	Trapani	SR-Via Gela	RG-Campo Atletica	PA-UNIPA	PA-Indipendenza	Porto Empedocle	Priolo	Milazzo-Termica	Italcementi-Isola delle Femmine	Italcementi-Capaci	Augusta	Bagheria	Gela-Tribule	ME-Villa Dante		
CT-Parco Gioeni	0,53	0,59	0,43	0,57	0,53	0,42	0,54	0,46	0,44	0,39	0,38	0,57	0,47	0,50	0,52	CT-Parco Gioeni	0,57	0,67	0,55	0,57	0,59	0,61	0,58	0,56	0,57	0,51	0,52	0,56	0,53	0,45	0,59
CT-Viale Vittorio Veneto	0,66	0,64	0,70	0,67	0,53	0,76	0,66	0,64	0,57	0,58	0,72	0,65	0,64	0,62	CT-Viale Vittorio Veneto	0,45	0,44	0,49	0,47	0,46	0,50	0,49	0,54	0,55	0,52	0,49	0,50	0,66	0,46		
Trapani		0,40	0,38	0,36	0,44	0,47	0,39	0,44	0,42	0,39	0,36	0,29	0,54	0,42	Trapani		0,46	0,38	0,33	0,33	0,41	0,50	0,51	0,56	0,54	0,51	0,48	0,67	0,39		
SR-Via Gela			0,37	0,40	0,42	0,43	0,24	0,38	0,35	0,39	0,37	0,36	0,47	0,44	SR-Via Gela			0,43	0,46	0,50	0,50	0,42	0,48	0,53	0,53	0,45	0,47	0,58	0,41		
RG-Campo Atletica				0,45	0,54	0,47	0,35	0,43	0,47	0,52	0,33	0,45	0,46	0,47	RG-Campo Atletica				0,38	0,46	0,44	0,53	0,54	0,49	0,52	0,53	0,47	0,60	0,42		
PA-UNIPA					0,40	0,33	0,42	0,45	0,38	0,41	0,44	0,33	0,57	0,44	PA-UNIPA					0,31	0,36	0,54	0,48	0,44	0,46	0,51	0,40	0,59	0,45		
PA-Indipendenza						0,52	0,45	0,45	0,28	0,35	0,55	0,38	0,52	0,47	PA-Indipendenza						0,39	0,54	0,50	0,43	0,43	0,53	0,38	0,61	0,47		
Porto Empedocle							0,44	0,49	0,45	0,48	0,48	0,42	0,54	0,46	Porto Empedocle							0,58	0,50	0,42	0,46	0,55	0,39	0,48	0,49		
Priolo								0,38	0,38	0,42	0,31	0,38	0,45	0,43	Priolo								0,50	0,60	0,55	0,40	0,51	0,56	0,47		
Milazzo-Termica									0,38	0,43	0,41	0,41	0,46	0,48	Milazzo-Termica									0,52	0,52	0,50	0,44	0,53	0,50		
Italcementi-Isola delle Femmine										0,26	0,47	0,29	0,41	0,39	Italcementi-Isola delle Femmine										0,32	0,58	0,43	0,51	0,54		
Italcementi-Capaci											0,52	0,32	0,45	0,38	Italcementi-Capaci											0,54	0,43	0,50	0,49		
Augusta												0,43	0,50	0,49	Augusta												0,49	0,56	0,50		
Bagheria													0,48	0,37	Bagheria													0,51	0,44		
Gela-Tribule														0,48	Gela-Tribule														0,60	0,60	
Cu	CT-Viale Vittorio Veneto											Zn	CT-Viale Vittorio Veneto																		
	Trapani	SR-Via Gela	RG-Campo Atletica	PA-UNIPA	PA-Indipendenza	Porto Empedocle	Priolo	Milazzo-Termica	Italcementi-Isola delle Femmine	Italcementi-Capaci	Augusta		Bagheria	Gela-Tribule	ME-Villa Dante	Trapani	SR-Via Gela	RG-Campo Atletica	PA-UNIPA	PA-Indipendenza	Porto Empedocle	Priolo	Milazzo-Termica	Italcementi-Isola delle Femmine	Italcementi-Capaci	Augusta	Bagheria	Gela-Tribule	ME-Villa Dante		
CT-Parco Gioeni	0,63	0,58	0,50	0,67	0,55	0,52	0,63	0,58	0,53	0,42	0,47	0,60	0,48	0,50	0,64	CT-Parco Gioeni	0,56	0,58	0,62	0,63	0,58	0,55	0,55	0,61	0,63	0,58	0,63	0,61	0,62	0,61	0,58
CT-Viale Vittorio Veneto	0,67	0,70	0,83	0,65	0,47	0,86	0,76	0,66	0,51	0,59	0,77	0,64	0,65	0,73	CT-Viale Vittorio Veneto	0,51	0,56	0,61	0,60	0,53	0,63	0,57	0,55	0,67	0,68	0,55	0,70	0,67	0,56		
Trapani		0,52	0,53	0,47	0,57	0,49	0,51	0,47	0,54	0,47	0,49	0,40	0,49	0,44	Trapani		0,35	0,29	0,41	0,64	0,47	0,45	0,46	0,75	0,67	0,43	0,64	0,55	0,33		
SR-Via Gela			0,53	0,44	0,55	0,57	0,48	0,49	0,52	0,48	0,50	0,47	0,53	0,55	SR-Via Gela			0,46	0,54	0,63	0,60	0,48	0,51	0,68	0,58	0,44	0,57	0,61	0,42		
RG-Campo Atletica				0,57	0,73	0,40	0,44	0,59	0,73	0,67	0,41	0,64	0,63	0,52	RG-Campo Atletica				0,50	0,65	0,55	0,50	0,53	0,70	0,64	0,47	0,63	0,57	0,38		
PA-UNIPA					0,47	0,59	0,52	0,49	0,49	0,43	0,51	0,42	0,53	0,50	PA-UNIPA					0,51	0,41	0,55	0,51	0,58	0,56	0,51	0,56	0,58	0,52		
PA-Indipendenza						0,77	0,64	0,51	0,36	0,43	0,66	0,45	0,53	0,67	PA-Indipendenza						0,58	0,63	0,57	0,46	0,59	0,61	0,63	0,67	0,69		
Porto Empedocle							0,49	0,61	0,70	0,63	0,48	0,64	0,49	0,52	Porto Empedocle							0,54	0,55	0,57	0,58	0,51	0,59	0,56	0,60		
Priolo								0,49	0,63	0,58	0,38	0,57	0,56	0,59	Priolo								0,51	0,66	0,57	0,47	0,60	0,58	0,48		
Milazzo-Termica									0,50	0,51	0,51	0,45	0,51	0,63	Milazzo-Termica									0,67	0,55	0,51	0,55	0,56	0,52		
Italcementi-Isola delle Femmine										0,27	0,67	0,37	0,45	0,62	Italcementi-Isola delle Femmine										0,51	0,67	0,56	0,64	0,71		
Italcementi-Capaci											0,60	0,36	0,42	0,54	Italcementi-Capaci											0,59	0,46	0,55	0,60		
Augusta												0,57	0,58	0,57	Augusta												0,60	0,57	0,48		
Bagheria													0,41	0,54	Bagheria													0,56	0,55		
Gela-Tribule														0,61	Gela-Tribule														0,58	0,58	

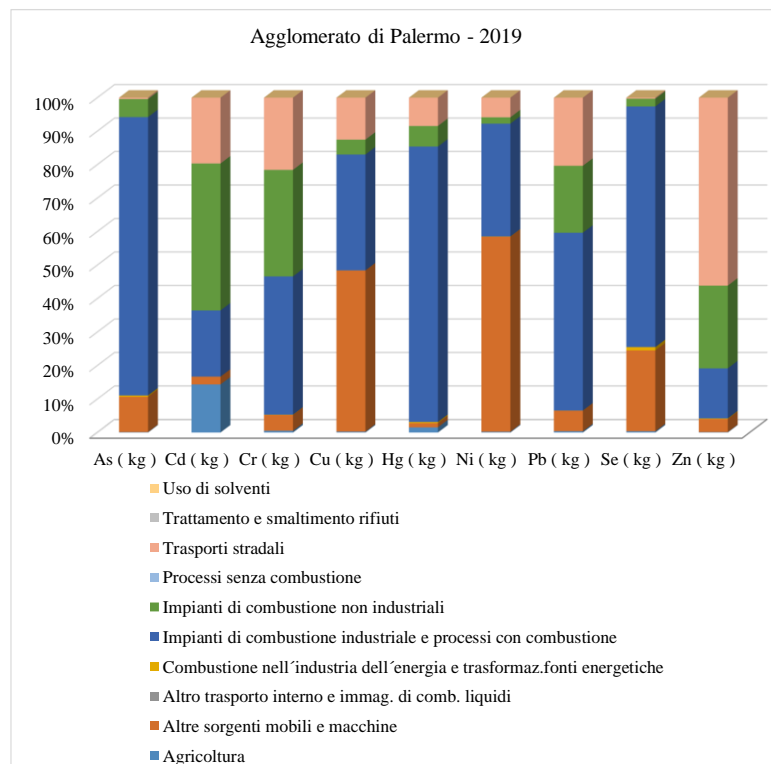


Figura 12: Ripartizione per macrosettori metalli pesanti Agglomerato di Palermo 2019

L'analisi delle componenti principali è stata sviluppata distinguendo quattro gruppi in base alla tipologia di stazione e considerando le stazioni Italcementi come un gruppo a sé stante (figure 13-14-15-16).

L'analisi delle componenti principali si basa sulla varianza in comune tra le variabili e ha senso includere nel modello solo le variabili che risultano almeno moderatamente correlate con le altre (coefficiente di correlazione maggiore di 0,45). I metalli che presentano una correlazione almeno superiore a 0,45 sono Al, Cr, Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, che, ad eccezione del manganese, sono gli stessi metalli che mostravano valori di COD più alti. Il biplot della PCA applicata ai dati dei metalli per le stazioni di fondo urbano degli agglomerati riesce a cogliere il 78,8% della variabilità totale (PC1 57,1% PC2 21,7%). La stazione CT-Parco Gioeni mostra una variabilità un po' più alta delle altre stazioni. La stazione ME-Villa Dante, ubicata in una villa pubblica, è orientata verso alluminio, ferro e manganese, quindi la fonte predominante sembra essere di origine crostale.

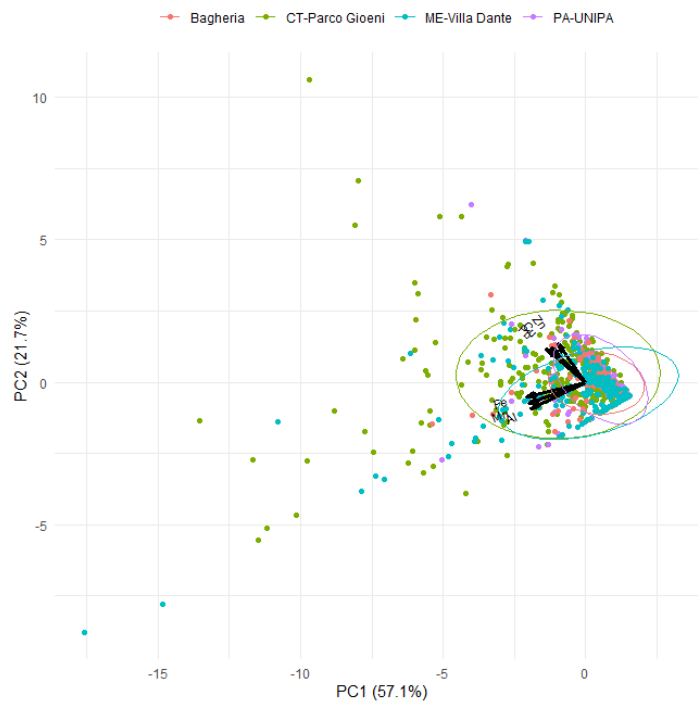


Figura 13: Score plot delle stazioni del I gruppo - Metalli

Il biplot della PCA applicata ai dati dei metalli per le stazioni di traffico degli agglomerati riesce a cogliere l'82,1% della variabilità totale (PC1 66,7% PC2 15,4%). Le due stazioni presentano comportamenti differenti, infatti, la stazione PA-Indipendenza mostra una minore variabilità e un'orientazione dell'ellissi verso Zn e Pb. Sembra che il risollevarimento delle polveri indicato da Fe e Al è più caratterizzante della stazione CT-Vittorio Veneto, probabilmente perché è più prossima all'asse viario rispetto a PA-Indipendenza.

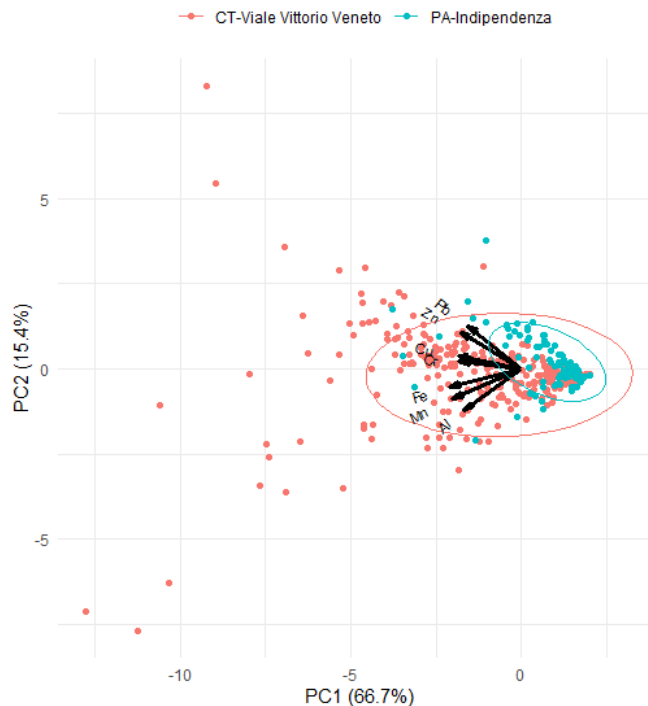


Figura 14: Score plot delle stazioni del II gruppo - Metalli

Il biplot della PCA applicata ai dati dei metalli per le stazioni di fondo suburbano e urbano delle aree industriali riesce a cogliere il 97,3% della variabilità totale (PC1 74,0% PC2 23,3%). Tutte le stazioni hanno variabilità simile.

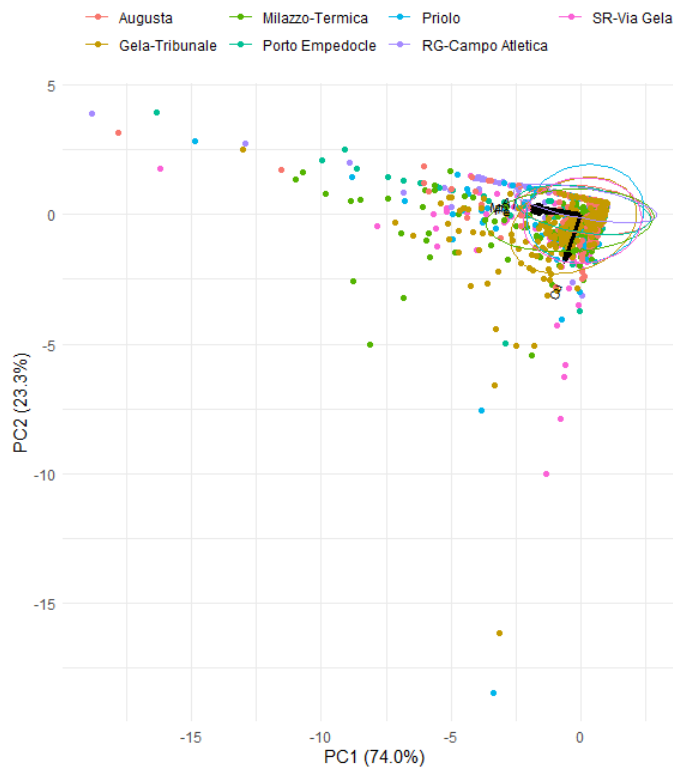


Figura 15: Score plot delle stazioni del III gruppo - Metalli

Il biplot della PCA applicata ai dati dei metalli per le stazioni Italcementi riesce a cogliere il 73,6% della variabilità totale (PC1 58,2% PC2 15,4%). Le due stazioni presentano una variabilità simile e un'orientazione delle ellissi leggermente diversa.

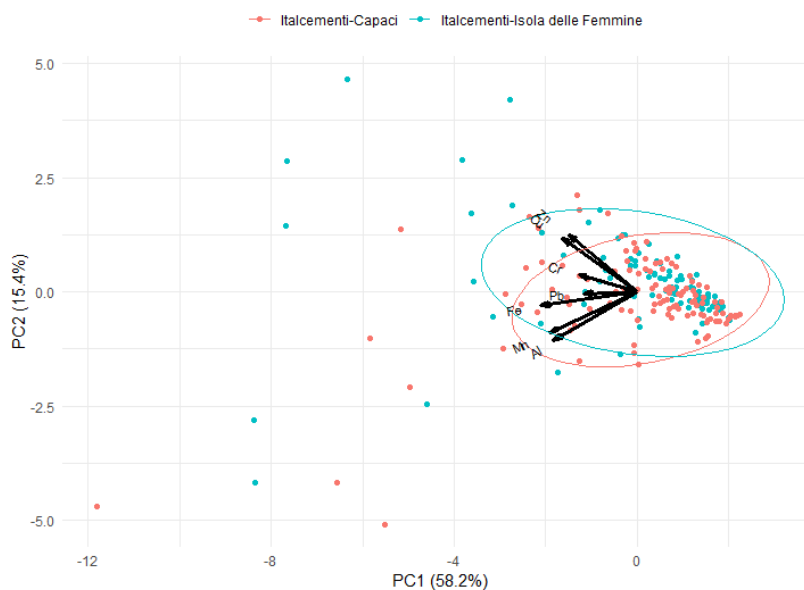


Figura 16: Score plot delle stazioni del IV gruppo - Metalli

## VALUTAZIONE COMPLESSIVA

Per semplificare l'identificazione delle possibili fonti di inquinamento dell'aria nelle zone monitorate è possibile applicare l'analisi delle componenti principali per singola stazione e per IPA e metalli contemporaneamente. In questo modo, la rappresentazione grafica dei contributi di ciascuna variabile alle componenti principali (*loading plot*) consente di caratterizzare la sorgente di emissione, infatti le sostanze raggruppate provengono tutte dalla stessa fonte. La matrice dei dati su cui è stata condotta ogni PCA per singola stazione ha un numero di righe variabile in base ai campioni disponibili per stazione e un numero di colonne pari a 21 (14 IPA e 7 metalli). Dalla figura 17 si nota che:

- Per le stazioni CT-Viale Vittorio Veneto e PA-Indipendenza, gli IPA sono strettamente correlati tra loro e provengono dalla stessa fonte, verosimilmente il traffico;
- Per le stazioni di fondo appartenenti agli agglomerati urbani, quali Bagheria, CT-Parco Gioeni e PA-UNIPA, gli IPA provengono tutti da una stessa fonte che anche in questo potrebbe essere il traffico;
- Per le stazioni Augusta, Gela-Tribunale, Italcementi-Isola delle Femmine, Porto Empedocle, tutte appartenenti alle aree industriali, gli IPA sono più dispersi ad indicare che le fonti sono varie;
- Per la stazione ME-Villa Dante gli IPA non danno un'indicazione chiara;
- Per quanto riguarda i metalli, in alcuni casi è evidente la forte correlazione tra alluminio e ferro che identificano un'origine crostale (CT-Parco Gioeni, ME-Villa Dante, Milazzo-Termica, Porto Empedocle, Priolo, RG-Campo Atletica, SR-Via Gela)



## CONCLUSIONE

L'analisi sulla caratterizzazione chimica del particolato atmosferico è stata inizialmente distinta per idrocarburi policiclici aromatici e metalli e successivamente per singola stazione e per tutte le sostanze contemporaneamente.

Per quanto riguarda gli IPA, per una prima indicazione sulle fonti di emissione è stata valutata la correlazione tra il Benzo(g,h,i)perilene e la concentrazione totale degli IPA. Si nota che le stazioni di traffico dell'agglomerato di Catania e di Palermo presentano una correlazione elevata ( $R^2 > 0.95$ ), indicando che il traffico veicolare dà sicuramente un contributo molto alto alle emissioni. Tuttavia, anche per le stazioni CT-Parco Gioeni, PA-UNIPA, Trapani e Priolo ubicate all'interno di parchi e aree verdi si assiste ad un valore di  $R^2$  superiore a 0,95. Si precisa che la stazione Priolo è ubicata nell'area industriale dell'AERCA di Siracusa ed in particolare dista 4 Km dagli impianti sud e circa 2,5 Km dagli impianti nord della raffineria ISAB (Industria Siciliana Asfalti e Bitumi) che dal 1975 si occupa della raffinazione di grezzo. In analogia anche la stazione Augusta, che dista dal più vicino asse viario 2,5 km e dalla Raffineria Sonatrach 4,5 km, presenta un  $R^2$  pari a 0.9.

Considerando anche la tossicità equivalente e la concentrazione totale di IPA, si osserva che nelle stazioni di traffico di CT-Vittorio Veneto e PA-Indipendenza si rilevano le concentrazioni più elevate. Le stazioni Bagheria, PA-UNIPA e CT-Parco Gioeni, pur essendo stazioni di fondo urbano, presentano valori di benzo(a)pirene tra 0.144 e 0.184 poiché comunque fortemente influenzate dal traffico in quanto appartenenti agli agglomerati di Palermo e Catania, ma con valori totali di IPA inferiori alle stazioni di traffico. Le altre stazioni di fondo urbano e suburbano presentano valori coerenti con la loro posizione.

L'analisi delle componenti principali è stata sviluppata distinguendo tre gruppi: il primo gruppo con le stazioni degli agglomerati urbani e le stazioni di Milazzo-Termica e Trapani; il secondo gruppo con le stazioni delle AERCA: Augusta, Gela-Tribunale, Priolo e SR-Via Gela; il terzo gruppo con le rimanenti stazioni. La stazione di traffico CT-Viale Vittorio Veneto si distingue dalle altre probabilmente per la posizione della stazione di monitoraggio proprio al margine della strada, mentre le stazioni di ME-Villa Dante e Trapani hanno una variabilità ridotta in quanto città più piccole rispetto a Catania e Palermo. La stazione di Gela-Tribunale presenta un'elevata variabilità proprio per la posizione nei pressi di una raffineria oggi non più in attività ma sede di stoccaggio di idrocarburi. Le stazioni Italcementi si discostano dalle altre, probabilmente perché nonostante siano stazioni prossime allo stabilimento Italcementi, i pennacchi principali di ricaduta non si sviluppano sempre nella direzione delle due centraline.

La discriminazione delle stazioni di campionamento in base alle loro principali fonti di inquinamento è stata studiata in modo più quantitativo attraverso i rapporti diagnostici, tramite i quali si evince che per la stazione di Italcementi-Capaci la combustione del carbone è predominante e questo è coerente con la vicinanza all'industria di cemento, mentre la stazione di Italcementi-Isola delle Femmine si colloca in una situazione intermedia per cui si riscontrano anche emissioni da traffico, probabilmente perché molto prossima alla ferrovia. La prevalenza del traffico per gli agglomerati di Catania e Palermo non è così netta e in media i valori dei rapporti isomerici si collocano vicino alle soglie, indicando probabilmente anche una fonte di inquinamento dovuta al riscaldamento. Le stazioni delle aree industriali, in generale, risentono poco del traffico e la principale fonte sembra essere la combustione di combustibili fossili.

utilizzati nei processi industriali del polo petrolchimico. Per le stazioni di Trapani e ME-Villa Dante, pur essendo delle grandi città, non si riscontra il traffico come fonte di IPA. Per le stazioni dell'area industriale e la stazione Trapani tale dato non è del tutto coerente con la buona correlazione tra Benzo(g,h,i)perilene e la concentrazione totale di IPA che indicherebbe una sorgente autoveicolare; il risultato sembra comunque coerente con l'ubicazione delle stazioni.

Per quanto riguarda i metalli, l'analisi delle componenti principali è stata sviluppata distinguendo quattro gruppi in base alla tipologia di stazione e considerando le stazioni Italcementi come un gruppo a sé stante e considerando solo i metalli con una correlazione di almeno 0,45. La stazione CT-Parco Gioeni mostra una variabilità un po' più alta delle altre stazioni. La stazione ME-Villa Dante è orientata verso alluminio, ferro e manganese, quindi la fonte predominante sembra essere di origine crostale. La stazione PA-Indipendenza mostra una minore variabilità e sembra che il risollevarimento delle polveri, indicato da Fe e Al, è più caratterizzante nella stazione CT-Vittorio Veneto che è più prossima all'asse viario rispetto a PA-Indipendenza.

Applicando l'analisi delle componenti principali per singola stazione e per IPA e metalli contemporaneamente, si nota che per le stazioni appartenenti agli agglomerati di Palermo e Catania gli IPA sono strettamente correlati tra loro e provengono dalla stessa fonte, verosimilmente il traffico; per le stazioni Augusta, Gela-Tribunale, Italcementi-Isola delle Femmine, Porto Empedocle, tutte appartenenti alle aree industriali, gli IPA sono più dispersi ad indicare che le fonti sono varie; per quanto riguarda i metalli, in alcuni casi è evidente la forte correlazione tra alluminio e ferro che identificano un'origine crostale.