



**ARPA – Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente  
dell'Emilia Romagna**

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BOLOGNA –  
Dipartimento di Chimica “G. Ciamician”**



**Progetto**

**CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL PARTICOLATO  
ATMOSFERICO NELLE CLASSI DIMENSIONALI  
TRA 10 E 0,4  $\mu\text{m}$**

**(2° FASE)**

**RELAZIONE TECNICA FINALE**

**Ottobre 2005**

Attività svolte dalle Unità Operative coinvolte nel Progetto secondo quanto previsto dalle  
Deliberazioni della Giunta Regionale n.1088 del 7/6/2004 e n.1566 del 30/7/2004



## **Progetto**

Responsabile del progetto: **Emilio Renna** (Arpa Emilia – Romagna Dipartimento Tecnico di Reggio Emilia)

## **Gli autori**

La presente Relazione finale del Progetto “Caratterizzazione chimico – fisica del particolato atmosferico nelle classi dimensionali tra 10 e 0.4  $\mu\text{m}$  (2° fase)” è a cura di **Emilio Renna** (Arpa Emilia – Romagna Dipartimento Tecnico di Reggio Emilia) **Valeria Biancolini** (Arpa Emilia – Romagna Dipartimento Tecnico di Reggio Emilia) **Milena Stracquadanio** (Università degli Studi di Bologna – Dipartimento di Chimica “G. Ciamician”) **Federica Paoli** (Arpa Emilia – Romagna Dipartimento Tecnico di Reggio Emilia).

### Gli autori delle relazioni:

**Valeria Biancolini** - ARPA – Sezione Provinciale di Reggio Emilia

**Clara Bocchi** - ARPA – Sezione Provinciale di Parma

**Francesca Cassoni** - ARPA – Sezione Provinciale di Parma

**Mariaelena Gambini** - ARPA – Epidemiologia Ambientale – Modena

**Davide Paniello** - ARPA – Sezione Provinciale di Ravenna

**Ivan Scaroni** - ARPA – Sezione Provinciale di Ravenna

**Fabiana Scotto** - ARPA – Epidemiologia Ambientale – Modena

**Milena Stracquadanio** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”

**Laura Tositti** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”

**Stefano Zauli** - ARPA – Epidemiologia Ambientale – Modena

Hanno inoltre contribuito alle attività di campionamento, laboratorio e di elaborazione dati:

**Monica Ascanelli** - ARPA – Sezione Provinciale di Ferrara

**Marco Ballabeni** - ARPA – Sezione Provinciale di Reggio Emilia

**Elisabetta Foresti** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”

**Giorgio Lesci** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”

**Roberta Maltoni** - ARPA – Sezione Provinciale di Forlì-Cesena

**Cristina Mariotti** - ARPA – Sezione Provinciale di Forlì-Cesena

**Silvia Parmeggiani** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”

***Giovanni Pecchini*** - ARPA – Sezione Provinciale di Reggio Emilia

***Vanes Poluzzi*** - ARPA – Sezione Provinciale di Bologna

***Mauro Rossi***- ARPA – Sezione Provinciale di Rimini

***Norberto Roveri*** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”

***Sara Tamburini*** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”

# INDICE

PREMESSE .....	9
Obiettivi del Progetto .....	9
Unità Operative del Progetto.....	10
Il Progetto e i Programmi di Lavoro .....	11
1. INTRODUZIONE.....	19
1.1. Proprietà fisiche .....	19
1.2. Distribuzione dimensionale.....	21
1.3. Sorgenti di aerosol .....	23
1.4. Formazione e accrescimento di aerosol secondario.....	24
1.5. Composizione chimica.....	28
1.6. Processi di rimozione del materiale particellare in atmosfera .....	33
1.7. Ruolo ambientale dell'aerosol .....	34
1.8. Normativa.....	37
1.9. Condizioni meteorologiche e concentrazioni di PM10 in Emilia – Romagna.....	39
2. CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE PARTICELLARE AERODISPERSO.....	43
2.1. Campionamento .....	44
2.2. Determinazione gravimetrica.....	47
2.2.1. <i>Materiali e Metodi</i> .....	47
2.2.2. <i>Risultati</i> .....	48
2.2.2.a. <i>Andamento complessivo delle concentrazioni in massa del PM10</i> .....	48
2.2.2.b. <i>Confronto tra le centraline dell'area urbana di Bologna</i> .....	52
2.2.2.c. <i>Incidenza del Particolato Fine</i> .....	54
2.2.2.d. <i>Influenza meteo-climatica: osservazioni</i> .....	58
2.3. Determinazione dei Metalli.....	65
2.3.1. <i>Materiali e Metodi</i> .....	65
2.3.2. <i>Risultati</i> .....	67
2.4. Determinazione della Componente Inorganica Solubile .....	91
2.4.1. <i>Materiali e Metodi</i> .....	91
2.4.2. <i>Risultati e discussione</i> .....	93
2.5. Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).....	111
2.5.1. <i>Materiali e Metodi</i> .....	111

2.5.2. Risultati .....	113
2.5.3. Determinazione dei nitro - derivati degli IPA.....	133
2.6. Determinazione della componente organica ed elementare nel materiale particolare PM10.....	135
2.6.1. Risultati .....	136
2.7. Analisi statistica .....	142
3. MUTAGENESI.....	147
3.1. Campioni e periodi di campionamento .....	147
3.2. Materiali e metodi .....	147
3.3 Valutazione e rappresentazione dei dati.....	148
3.4. Risultati .....	149
4. INDAGINE EMISSIONI SIGNIFICATIVE.....	153
4.1. Introduzione .....	153
4.2. Materiali e metodi .....	153
4.3. Risultati .....	154
4.4. Conclusioni .....	170
5. VARIABILI METEOROLOGICHE E CONCENTRAZIONI DI PM10: ANALISI DEI DATI DI RIMINI.....	173
5.1. Sintesi.....	173
5.2. Premessa .....	175
5.3. Dati meteorologici e andamenti tipici.....	176
5.4. Dati ed andamenti tipici PM10 .....	180
5.5. L'effetto della pioggia sulle concentrazioni di PM10.....	188
5.6. L'effetto del vento sulle concentrazioni di PM10.....	194
5.7. L'effetto della bora sulle concentrazioni di PM10.....	197
6. VARIABILITÀ SPAZIO-TEMPORALE DELLE CONCENTRAZIONI DI PM10 IN EMILIA-ROMAGNA.....	205
6.1. Sintesi.....	205
6.2. Premessa .....	208
6.3. Dati analizzati .....	209
6.4. Analisi descrittive .....	211
6.4.1. Andamenti annuali, stagionali .....	211
6.4.2. Distribuzioni di frequenza .....	214
6.4.3. Correlazioni di Pearson .....	220

6.3. Criticità sperimentali: errori di misura e metodologia di campionamento .....	221
6.4. La variabilità spaziale del PM10 a scala urbana .....	227
6.5. La variabilità spaziale del PM10 a scala provinciale .....	230
6.6. La variabilità spaziale del PM10 a scala regionale .....	232
6.7. Confronto rilevamenti PM10, NO <sub>2</sub> , CO .....	240
6.8. Conclusioni .....	241
7. IL CAMPIONAMENTO DEL PM10 NEL SITO DI SPECIAZIONE CHIMICA E LA RETE DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA DI ARPA EMILIA- ROMAGNA: DATI A CONFRONTO .....	249
7.1. Premessa .....	249
7.2. Dati analizzati .....	249
7.3. Confronto rilevamenti .....	253
7.4. Conclusioni .....	266





## **PREMESSE**

Nell'anno 2003 ha avuto inizio la prima fase di studio condotto da ARPA Emilia Romagna sezione provinciale di Reggio Emilia che ha previsto il campionamento del materiale particolato fine con relativo frazionamento, utilizzando un impattore di tipo Andersen a basso volume a 8 stadi, in modo da quantificare le singole frazioni ed indagarne le caratteristiche chimico fisiche (si rimanda alla relazione conclusiva della prima fase del progetto).

Sulla base dei dati ottenuti in quella prima fase di studio, si è ritenuto interessante proseguire la ricerca campionando il materiale particolato aerodisperso, avente diametro aerodinamico inferiore a 10 µm (PM10), nell'area urbana della città di Bologna.

Il campionamento frazionato del PM10 è avvenuto per 12 mesi consecutivi presso il dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Bologna. I prelievi settimanali sono stati condotti in continuo, a parte brevi intervalli dedicati alla manutenzione e taratura del campionatore, per un totale di 39.

Dei 39 campioni ottenuti, solo 12 sono stati sottoposti ad analisi per quantificare metalli, anioni e cationi (componenti inorganici), ipa (componente organica) nonché utilizzati per lo studio della mutagenicità delle polveri. La scelta dei campioni è avvenuta a posteriori mese per mese sulla base delle condizioni meteorologiche del periodo

### ***Obiettivi del Progetto***

- Campionamento settimanale delle frazioni granulometriche mediante separatore multistadio collocato nel centro urbano di Bologna;
- Analisi e caratterizzazione delle singole componenti granulometriche del campionamento settimanale ritenuto caratteristico per ogni mese dell'anno;
- Valutazione del rischio mutageno associabile alle varie frazioni granulometriche del materiale particolato;
- Predisposizione di un piano di campionamento emissioni significative di impianti produttivi e impianti di combustione per la determinazione al microscopio elettronico a scansione delle classi granulometriche delle polveri emesse;
- Ricerca delle origini più probabili del materiale particolato;

- Determinazione dell'influenza dello spray marino sul PM10 rilevato nelle centraline soggette a tale fenomeno;
- Comparazione dei dati ottenuti dal campionamento settimanale con i dati rilevati dalla rete di monitoraggio;
- Verificare la possibilità di estendere i risultati del progetto ad altre aree della Regione;
- Stesura relazione finale.

### ***Unità Operative del Progetto***

Il progetto “Caratterizzazione chimico – fisica del materiale particolato atmosferico nelle classi dimensionali tra 10 e 0.4 µm (2° fase)” è stato seguito da molteplici figure organizzate nelle diverse unità operative elencate di seguito:

<b>Unità operativa n°</b>	<b>Istituzione</b>	<b>Sigla</b>
UO1	Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia Romagna – Sezione Provinciale di Reggio Emilia (Dipartimento Tecnico)	ARPARE
UO2	Università degli Studi di Bologna – Dipartimento di Chimica “G. Ciamician”	UNIBO
UO3	Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia Romagna – Sezione Provinciale di Ferrara (Dipartimento Tecnico)	ARPAFE
UO4	Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia Romagna – Sezione Provinciale di Ravenna (Dipartimento Tecnico)	ARPARA
UO5	Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia Romagna – Sezione Provinciale di Forlì – Cesena (Dipartimento Tecnico)	ARPAFC
UO6	Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia Romagna – Sezione Provinciale di Parma (Mutagenesi Ambientale)	ARPAPR
UO7	Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia Romagna – Epidemiologia Ambientale	EPAM
UO8	Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia Romagna – Sezione Provinciale di Rimini (Servizio Sistemi Ambientali)	ARPARM

## ***Il Progetto e i Programmi di Lavoro***

Gli obiettivi della seconda fase del progetto, elencati precedentemente, sono stati perseguiti secondo un'organizzazione per gruppi di lavoro: vengono di seguito riportati i programmi dei singoli gruppi.

<b>GRUPPO 1</b>	<b>Caratterizzazione chimico-fisica del materiale particolare aerodisperso</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	UO1	ARPARE
	UO2	UNIBO
<b>Unità Operative coinvolte</b>	UO2	UNIBO
	UO3	ARPAFE
	UO4	ARPARA
	UO5	ARPAFC
	UO8	ARPARM

<b>GRUPPO 2</b>	<b>Mutagenesi</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	UO6	ARPAPR
<b>Unità Operative coinvolte</b>	UO6	ARPAPR

<b>GRUPPO 3</b>	<b>Indagine emissioni significative</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	UO1	ARPARE
<b>Unità Operative coinvolte</b>	UO1	ARPARE

<b>GRUPPO 4</b>	<b>Variabili meteorologiche e concentrazione di PM10: analisi dei dati di Rimini</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	UO7	EPAM
	UO1	ARPARE
<b>Unità Operative coinvolte</b>	UO7	EPAM
	UO8	ARPARM

<b>GRUPPO 5</b>	<b>Variabilità spazio – temporale delle concentrazioni di PM10 in Emilia - Romagna</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	UO7	EPAM
<b>Unità Operative coinvolte</b>	UO7	EPAM

<b>GRUPPO 6</b>	<b>Il campionamento del PM<sub>10</sub> nel sito di speciazione chimica e la rete di monitoraggio della qualità dell'aria di ARPA Emilia-Romagna: dati a confronto</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	UO7	EPAM
<b>Unità Operative coinvolte</b>	UO7	EPAM

## **PROGRAMMA DI LAVORO GRUPPO N.1**

### **Obiettivi**

1. Campionamento settimanale delle polveri aerodisperse con raccolta del materiale particellare suddiviso in 6 stadi dimensionali (durata 12 mesi);
2. Determinazioni gravimetriche su tutti i campionamenti effettuati;
3. Individuazione della settimana più significativa;
4. Determinazione metalli su un campionamento/mese sul materiale particellare raccolto nella settimana maggiormente significativa;
5. Determinazione componente inorganica solubile su un campionamento/mese sul materiale particellare raccolto nella settimana maggiormente significativa;
6. Determinazione idrocarburi policiclici aromatici su un campionamento/mese sul materiale particellare raccolto nella settimana maggiormente significativa;

### **Descrizione del lavoro**

Utilizzando l'impatto andersen ad alto volume, è stato raccolto il materiale particellare aerodisperso nell'area urbana di Bologna. Si è proceduto con campionamenti settimanali; tra questi è stato identificato a posteriori il campionamento più significativo del mese in base alle condizioni meteo-climatiche registrate. Sul materiale particellare raccolto nella settimana d'interesse si è proceduto con la sua caratterizzazione chimico-fisica.

### **Risultati attesi**

1. raccolta ed elaborazione dati gravimetrici per tutte le settimane nell'arco di 12 mesi;
2. raccolta ed elaborazione dati meteo-climatici;
3. raccolta ed elaborazione dati relativi alla composizione del materiale particellare (metalli, componente inorganica solubile, componente organica)

## **PROGRAMMA DI LAVORO GRUPPO N.2**

### **Obiettivi**

Valutazione potere mutageno del materiale particellare raccolto su un campionamento/stagione nella settimana maggiormente significativa.

### **Descrizione del lavoro**

Su un campionamento/mese, scelto tra quelli analizzati ed utilizzando l'estratto non purificato destinato all'analisi degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), viene valutato il potere mutageno.

### **Risultati attesi**

Riscontro potere mutageno del materiale particellare raccolto.

## **PROGRAMMA DI LAVORO GRUPPO N.3**

### **Obiettivi**

1. Campionamento di alcune emissioni significative;
2. Osservazione del materiale particellare raccolto mediante microscopia elettronica a scansione;
3. Analisi qualitativa del materiale particellare raccolto;
4. Determinazione del diametro geometrico delle particelle osservate e sua conversione in diametro aerodinamico;
5. Ricerca bibliografica su emissioni da traffico autoveicolare.

### **Descrizione del lavoro**

Si è proceduto a campionare e caratterizzare il materiale particellare proveniente da alcune emissioni industriali e di servizio significative. Dall'osservazione dei filtri al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) sono stati ricavati valori di distribuzione dimensionale, diametri geometrici e diametri aerodinamici del materiale particellare raccolto. Da una ricerca bibliografica sono state tratte alcune considerazioni riguardanti le emissioni legate al traffico veicolare. L'indagine ha riguardato esclusivamente materiale particellare di origine primaria.

### **Risultati attesi**

1. Raccolta di materiale particellare da emissioni industriali e di servizio significative,
2. collezione di immagini del materiale raccolto e sua caratterizzazione dimensionale,
3. ricerca di studi e informazioni inerenti le emissioni da traffico veicolare.

## **PROGRAMMA DI LAVORO GRUPPO N.4**

### **Obiettivi**

Indagare, nella provincia di Rimini, l'effetto di tre variabili meteorologiche sulla concentrazione di PM<sub>10</sub>: la pioggia, la velocità del vento e la presenza di vento di bora. Particolare attenzione verrà dedicata all'analisi dell'effetto di quest'ultima.

### **Descrizione del lavoro**

Verranno utilizzati i dati di PM<sub>10</sub> relativi alle centraline di Marecchia, Riccione e Flaminia. I dati di pioggia saranno quelli relativi alla stazione di San Salvatore; i dati di vento verranno ricavati tramite il pre-processore meteorologico CALMET. Per una più opportuna classificazione dei giorni di bora a Rimini verranno considerati anche i dati di vento nella stazione meteorologica di Trieste (dati forniti dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Trieste). Il periodo analizzato va dall'1/2/2001 al 31/10/2004. I dati saranno analizzati, in modo specifico per ogni centralina, in termini di confronto tra medie e di livelli di correlazione.

### **Risultati attesi**

1. Quantificazione dell'effetto sulle concentrazioni di PM<sub>10</sub> dello spray marino in condizioni di bora, con analisi differenziate nelle diverse centraline di monitoraggio;
2. Analisi esplorative dell'effetto della pioggia e del vento sulla concentrazione di polveri fini.

## **PROGRAMMA DI LAVORO GRUPPO N.5**

### **Obiettivi**

1. Raccolta dati storici di PM10 registrati presso le stazioni della rete di monitoraggio della qualità dell'aria;
2. Analisi statistica della variabilità spazio-temporale del PM10

### **Descrizione del lavoro**

Verranno analizzati i dati di PM10 rilevati dalla rete di monitoraggio di ARPA Emilia-Romagna negli anni 2000-2003. Particolare attenzione verrà dedicata ai dati del 2003, anno in cui erano attive 32 centraline. I dati verranno analizzati in termini di confronto tra andamenti alle diverse scale temporali, distribuzioni, livelli medi, correlazioni di Pearson, Lin e Bland Altman.

### **Risultati attesi**

1. Verifica dell'effetto della diversità della strumentazione utilizzata per il monitoraggio del PM10;
2. Analisi della variabilità spaziale del PM10 a scala urbana, provinciale e regionale;
3. Verifica dell'esistenza di criteri interpretativi nell'analisi delle differenze e delle analogie negli andamenti delle diverse centraline;
4. Verifica dell'esistenza di possibilità di aggregazione tra centraline.



## **PROGRAMMA DI LAVORO GRUPPO N.6**

### **Obiettivi**

1. Raccolta dati storici di PM10 registrati presso le stazioni della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di ARPA Emilia-Romagna;
2. Raccolta dati di PM10 dei campionamenti nel sito della speciazione chimica;
3. Analisi statistica e confronto tra i dati del campionamento nel sito della speciazione e le centraline di monitoraggio ARPA.

### **Descrizione del lavoro**

Si analizzeranno i dati di PM10 rilevati nel sito della speciazione chimica e quelli rilevati dalla rete di monitoraggio di ARPA Emilia-Romagna per il periodo giugno 2004 – giugno 2005 . Particolare attenzione verrà dedicata alla comparazione dei dati provenienti dalle due diverse fonti. I dati verranno analizzati in termini di confronto tra andamenti, livelli medi e correlazioni di Pearson, Lin e Bland Altman.

### **Risultati attesi**

1. Analisi della variabilità del PM10 nel periodo in studio.
2. Verifica dell'esistenza di parametri per l'individuazione di similarità tra le due fonti a confronto.
3. Verifica dell'esistenza di criteri interpretativi per l'analisi comparativa tra dati ARPA e dati del sito della speciazione chimica.



# 1. INTRODUZIONE

L'aerosol atmosferico è definito come una sospensione di particelle in aria [vanLoon *et al.*, 2000].

Le particelle, o materiale particellare (*particulate matter*, PM), possono essere solide o liquide, con un diametro compreso tra 0.002 e 100  $\mu\text{m}$  [Finlayson-Pitts *et al.*, 1999].

Le particelle possono portare a un riscaldamento dello strato più basso dell'atmosfera, nel caso in cui contengano sostanze quali carbonio elementare, che assorbe luce nel campo del visibile, o polveri di origine minerale, che assorbono nel campo dell'infrarosso. In aggiunta agli effetti sul clima e sulla visibilità, è stato riconosciuto un impatto sulla salute di importanza crescente. La conoscenza delle sorgenti, dei processi di formazione, del destino e delle proprietà del materiale particellare attualmente è ancora relativamente limitata [Finlayson-Pitts *et al.*, 1999].

Il materiale particellare viene prodotto da una grande varietà di fonti e di processi, di origine naturale o antropica, che vanno dalla semplice disgregazione di materiale crostale fino a complessi meccanismi fotochimici in troposfera [Manahan, 2000].

Molti componenti dell'aerosol, come polveri, pollini o fumo, vengono rilasciati o immessi in atmosfera come particelle già esistenti all'origine (aerosol primario); altri, invece, provengono da processi chimici che coinvolgono precursori gassosi i quali, a seguito di reazioni spesso di natura ossidativa, danno luogo a prodotti in fase condensata (aerosol secondario) [vanLoon *et al.*, 2000].

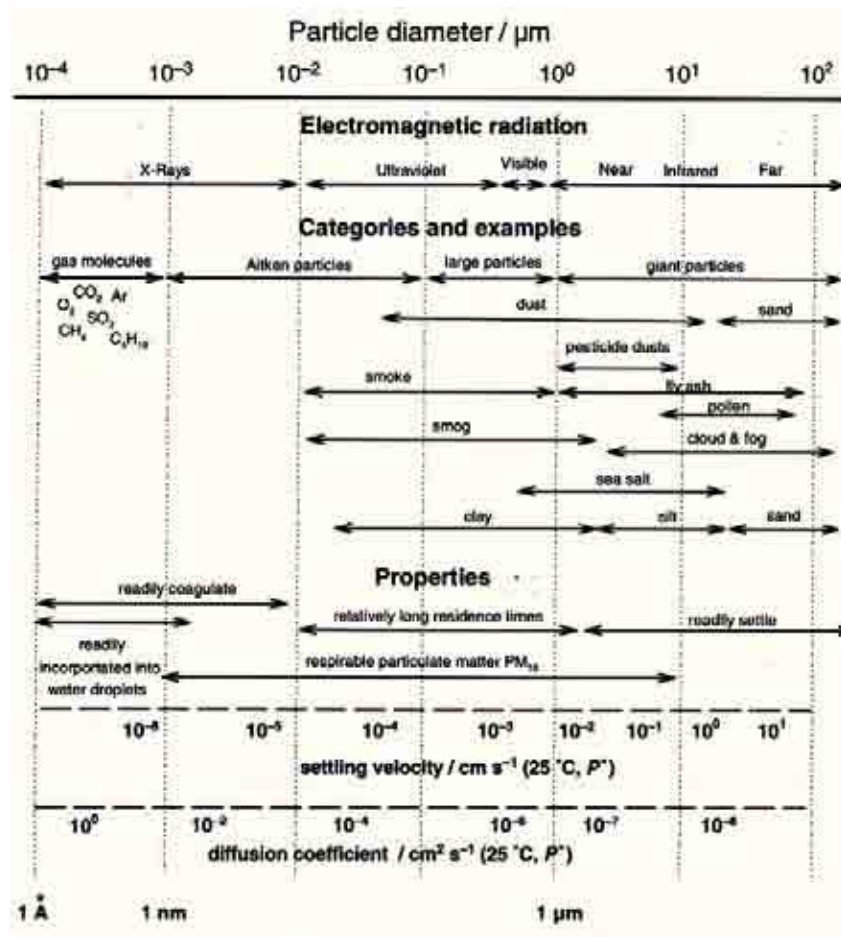
## 1.1. Proprietà fisiche

Le dimensioni delle particelle atmosferiche sono spesso espresse in termini di raggio o diametro, presupponendo che esse siano sferiche. In realtà, le particelle in atmosfera sono per lo più di forma irregolare e il concetto di raggio e diametro ha un significato relativo. Le dimensioni di tali particelle vengono espresse in termini di diametro equivalente, o diametro efficace, il quale dipende dalle proprietà fisiche, piuttosto che da quelle geometriche. Esistono diverse definizioni di diametro efficace, una delle più usate è il diametro aerodinamico  $D_a$ , definito come il diametro della sfera di densità unitaria ( $1 \text{ g cm}^{-3}$ ) con le stesse proprietà inerziali (velocità finale di deposizione) della particella di interesse, nel fluido gassoso che la trasporta.  $D_a$  è dato dall'equazione:

$$D_a = D_g K \sqrt{\rho_p / \rho_o}$$

dove  $D_g$  è il diametro geometrico,  $\rho_p$  è la densità della particella,  $\rho_o$  è la densità di riferimento ( $1 \text{ g cm}^{-3}$ ), e  $K$  è un fattore spaziale, con valore 1 nel caso della sfera. Il diametro aerodinamico è di particolare utilità in quanto determina il tempo di residenza nell'aria e riflette le varie regioni del sistema respiratorio in cui le particelle vengono depositate, a seconda delle diverse dimensioni [Finlayson-Pitts *et al.*, 1999]. A questa definizione fa riferimento il termine PM10, parametro utilizzato dalla normativa vigente per indicare il materiale particellare con diametro aerodinamico medio inferiore a  $10 \mu\text{m}$ . Un altro tipo di diametro comunemente usato è il diametro di Stokes,  $D_s$ , definito come il diametro di una sfera che ha la stessa densità e velocità di sedimentazione della particella considerata.

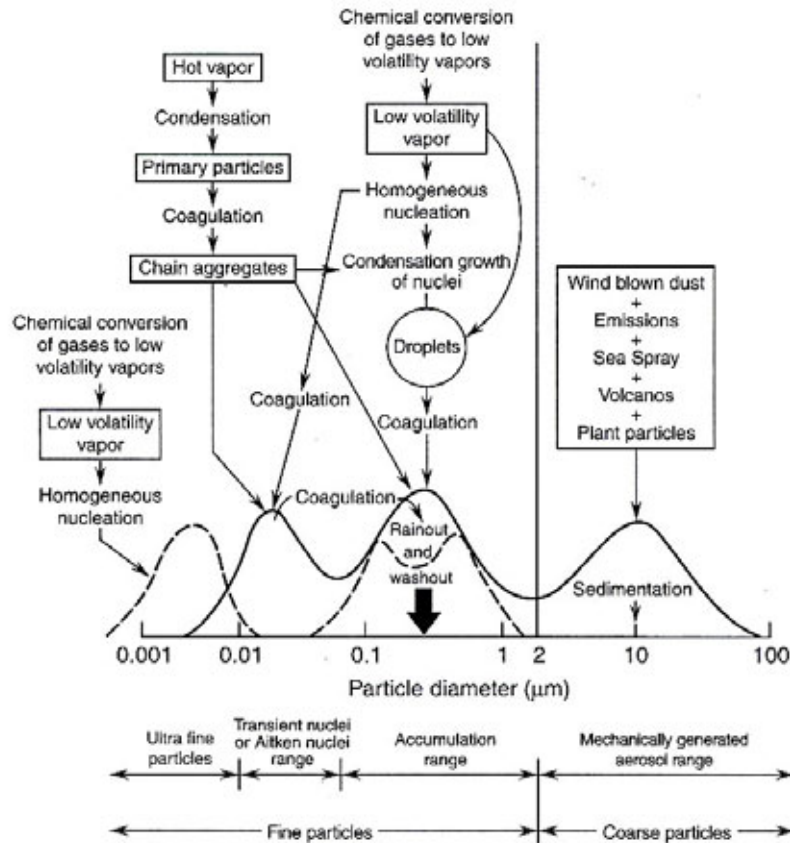
In Figura 1.1 sono schematizzate le proprietà dinamiche dell'aerosol in relazione alle dimensioni delle particelle e alla lunghezza d'onda delle radiazioni elettromagnetiche.



**Figura 1.1** Classificazione e proprietà del materiale particellare atmosferico [vanLoon *et al.*, 2000]

## 1.2. Distribuzione dimensionale

Il materiale particellare atmosferico è contraddistinto da una distribuzione dimensionale molto variabile e complessa (Figura 1.2).



**Figura 1.2** Schema della distribuzione dimensionale di aerosol atmosferico [Finlayson-Pitts *et al.*, 1999]

La distribuzione dimensionale è caratterizzata da un andamento polimodale, in cui si possono individuare almeno quattro massimi ben definiti, in base ai quali è possibile effettuare una suddivisione in classi dimensionali:

- particelle grossolane (diametro  $> 2.5 \mu\text{m}$ );
- modo di accumulazione (diametro compreso tra  $0.08$  e  $1-2 \mu\text{m}$ );
- nuclei transienti o nuclei Aitken (diametro compreso tra  $0.01$  e  $0.08 \mu\text{m}$ );
- particelle ultrafini (di solito si considera un diametro inferiore a  $0.01 \mu\text{m}$ ).

Il diagramma di Figura 1.2 riporta anche la distribuzione trimodale proposta da Whitby e collaboratori (linea continua), alla quale corrisponde la suddivisione del materiale particellare in nuclei di condensazione, modo di accumulazione e particelle grossolane, che fino a poco tempo fa costituiva lo schema di riferimento per la classificazione sistematica delle proprietà dell'aerosol.

Il diagramma mostra come il diametro delle particelle sia strettamente connesso ai processi di formazione dell'aerosol.

Le particelle grossolane, generalmente prodotte da processi meccanici di tipo naturale come il vento o l'erosione, assumono dimensioni relativamente grandi e vengono rimosse dall'atmosfera per sedimentazione o washout. La composizione chimica, che riflette quella della sorgente da cui si sono originate, è costituita prevalentemente da composti inorganici [Hueglin *et al.*, 2005]. Anche la maggior parte delle particelle di origine biologica, come spore o pollini, si trova in questo intervallo. A causa delle loro dimensioni, queste particelle vengono rimosse dall'atmosfera in tempi relativamente rapidi. Esistono però meccanismi che agiscono a larga scala, in grado di trasportare, in particolari condizioni meteorologiche, particelle grossolane attraverso lunghe distanze (*Saharan dust*).

Le particelle appartenenti all'intervallo di accumulazione, derivano dalla condensazione di vapori con bassa volatilità e dalla coagulazione di particelle di piccole dimensioni (situazione maggiormente diffusa). Generalmente questo tipo di particelle contiene una maggior quantità di sostanza organica e composti inorganici solubili, come nitrati e solfati di ammonio, rispetto al materiale particellare grossolano. Le particelle nel modo di accumulazione rappresentano una porzione relativamente piccola del numero totale di particelle, ma una percentuale significativa della massa dell'aerosol. La rimozione non avviene per deposizione gravitazionale ma per collisione con superfici, di conseguenza il tempo di residenza in atmosfera risulta molto più lungo rispetto quello del materiale particellare grossolano. Questa caratteristica, unita agli effetti sulla visibilità e sulla salute, rende queste particelle di grande importanza per la chimica dell'atmosfera.

I nuclei Aitken sono originati da reazioni di conversione gas-particella che avvengono in troposfera a temperatura ambiente. Queste particelle agiscono come nuclei per la condensazione di specie gassose con bassa tensione di vapore, portando a un aumento delle dimensioni verso l'intervallo di accumulazione. In alternativa, possono ingrandirsi attraverso la coagulazione. Questa frazione contiene la maggior parte del numero totale di particelle, ma una porzione relativamente piccola della massa a causa delle ridotte dimensioni. Il tempo di residenza di queste particelle è breve, qualche volta dell'ordine di minuti, a causa della coagulazione rapida.

Le particelle ultrafini sono generate da processi di conversione gas-particella non ancora ben chiari a livello molecolare. Sebbene siano sufficientemente piccole da non avere un grosso peso sulla

massa totale, sono presenti in alte concentrazioni e possono raggiungere gli alveoli polmonari dell'apparato respiratorio umano. Quindi, se gli effetti tossicologici sono determinati principalmente dal numero di particelle, piuttosto che dalla massa, queste particelle risultano essere di fondamentale importanza [Finlayson-Pitts *et al.*, 1999].

### 1.3. Sorgenti di aerosol

Le tabelle seguenti (Tabella 1.1 e Tabella 1.2) presentano in modo efficace e sintetico le tipologie più rilevanti di sorgenti naturali e antropiche.

Sorgenti antropiche		Sorgenti naturali	
Primario	Secondario	Primario	Secondario
Uso di combustibili fossili	Ossidazione di SO <sub>2</sub>	Spray marino	Ossidazione di SO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S emessi da incendi e vulcani
Emissioni di autoveicoli	Ossidazione di NO <sub>x</sub>	Erosione di rocce	Ossidazione di NO <sub>x</sub> prodotto da suolo e luce
Polveri volatili	Emissione di NH <sub>3</sub> da agricoltura e allevamento	Incendi boschivi	Emissione di NH <sub>3</sub> da animali selvatici
Usura di pneumatici e freni	Ossidazione di idrocarburi emessi dagli autoveicoli		Ossidazione di idrocarburi emessi dalla vegetazione (terpeni)

**Tabella 1.1** Sorgenti di materiale particellare fine  
[[www.minambiente.it/Sito/settori\\_azione/iar/iam/qualita\\_aria/qualita\\_aria.asp](http://www.minambiente.it/Sito/settori_azione/iar/iam/qualita_aria/qualita_aria.asp)]

Sorgenti antropiche		Sorgenti naturali	
Primario	Secondario	Primario	Secondario
Polveri volatili da agricoltura		Erosione rocce	
Spargimento di sale		Spray marino	
Usura asfalto		Frammenti di piante ed insetti	

**Tabella 1.2** Sorgenti di materiale particellare grossolano.  
[[www.minambiente.it/Sito/settori\\_azione/iar/iam/qualita\\_aria/qualita\\_aria.asp](http://www.minambiente.it/Sito/settori_azione/iar/iam/qualita_aria/qualita_aria.asp)]

Le sorgenti di tipo continentale originano aerosol grossolano (*dust*) derivante dall'azione del vento e degli agenti atmosferici (*chemical e physical weathering*) sul terreno. Questa tipologia di processi è di primaria importanza a causa della potenziale estensione dell'area soggetta ad alterazione, che

ricopre circa un terzo della superficie terrestre [Kouimtzis *et al.*, 1995]. La composizione chimica di queste sabbie riflette la composizione generale della superficie solida dalla quale derivano.

La formazione di aerosol derivante dagli oceani avviene prevalentemente attraverso la schiuma delle onde (*whitecaps*). L'azione delle onde prodotte dal vento genera numerose piccole goccioline di acqua di mare, che vengono sospese nell'atmosfera dove, in seguito a evaporazione, rimangono particelle solide (*sea spray*). La composizione chimica è caratterizzata dai componenti salini presenti nel mare [vanLoon *et al.*, 2000].

Le emissioni vulcaniche costituiscono un'ulteriore fonte di particelle (*volcanic aerosol*) e gas (prevalentemente biossido di zolfo, anidride carbonica e vapore acqueo) in atmosfera. Le particelle, con dimensioni che variano da 0.001 a 1  $\mu\text{m}$ , sono in maggioranza goccioline di acido solforico, mentre quelle di dimensioni maggiori sono tipicamente di natura geologica.

Le emissioni naturali di sostanza organica derivano da sorgenti marine e continentali. L'oceano è una fonte dominante di carbonio organico per la presenza di tensioattivi naturali nella schiuma di mare. Fonti di origine terrestre includono sostanze volatili emesse dalla vegetazione (terpeni), pollini, spore e frammenti di piante (*plant particles*) [Kouimtzis *et al.*, 1995].

I prodotti di combustione sono il risultato di un vasto numero di attività, sia di origine naturale (incendi) che antropica (utilizzo di materiale combustibile, processi industriali, smaltimento rifiuti).

I prodotti principali sono anidride carbonica e acqua, accompagnati da altri gas in quantità minori. Qualsiasi materiale, combustibile e non, presente come impurità, produrrà materiale particellare. La natura del combustibile, la temperatura della fiamma e l'efficienza del processo di combustione determinano la quantità ed il tipo di particelle che vengono emesse dal processo stesso. Una classe di prodotti di combustione ampiamente studiata per le proprietà cancerogene è quella degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Questi composti vengono prodotti nel caso in cui legno, carbone, o qualsiasi altro tipo di combustibile contenente carbonio, vengano bruciati in presenza di limitate quantità di ossigeno. Assieme al carbonio elementare, gli IPA sono i prodotti di una combustione incompleta in condizioni di temperatura relativamente bassa.

In prossimità di una strada ad alta percorrenza, il contributo del traffico all'aerosol atmosferico arriva a essere l'80% per la frazione grossolana ( $D_a > 1.9 \mu\text{m}$ ) e 50-70% per la frazione fine ( $D_a < 1.9 \mu\text{m}$ ) [Wröbel *et al.*, 2000].

#### ***1.4. Formazione e accrescimento di aerosol secondario***

La formazione di materiale particellare secondario attraverso reazioni chimiche può avvenire per mezzo di diversi meccanismi. Questi includono: reazioni di specie gassose per formare prodotti a



bassa tensione di vapore (seguite da processi di nucleazione, condensazione o coagulazione) e reazioni di specie gassose sulla superficie di particelle preesistenti, per formare prodotti in fase condensata. Infine si possono verificare reazioni chimiche con la mediazione di particelle di nebbia, nuvole o aerosol in fase acquosa. [Finlayson-Pitts *et al.*, 1999].

### **Processi di nucleazione, condensazione e coagulazione**

La condensazione di specie a bassa tensione di vapore per formare nuove particelle è detta nucleazione omogenea. Le goccioline formate attraverso questo processo tendono a evaporare rapidamente, in quanto la tensione di vapore di una sostanza è maggiore se la superficie è curva e il raggio è piccolo. In condizioni di sovrasaturazione, però, la concentrazione di specie condensabili aumenta, come aumenta il numero di molecole. Si formano così agglomerati di molecole, originati dalla collisione di molecole in fase gassosa, che si accrescono per unione di nuove molecole fino a raggiungere un diametro critico, oltre il quale le goccioline sono stabili e aumentano di dimensioni, al di sotto del quale evaporano.

Il termine nucleazione omogenea binaria è usato per descrivere la formazione di particelle da due tipi differenti di composti in fase gassosa, come acido solforico e acqua. Questo tipo di nucleazione può avvenire quando le concentrazioni individuali sono minori rispetto alle condizioni di saturazione necessarie per la nucleazione dei composti puri. In atmosfera, l'origine di particelle per condensazione di gas a bassa volatilità, avviene prevalentemente per formazione e crescita di agglomerati molecolari di due o più specie differenti, piuttosto che da singole specie. La situazione atmosferica è complicata dalle condizioni variabili di temperatura, umidità relativa, e presenza di altri gas traccia, come l'ammoniaca, che possono modificare le velocità di nucleazione. La tensione di vapore dell'acido solforico, infatti, è ridotta di due o tre ordini di grandezza quando l'ammoniaca è presente in quantità equimolari [Finlayson-Pitts *et al.*, 1999]. L'ammoniaca e l'acido solforico reagiscono tra loro per formare solfato acido di ammonio e solfato di ammonio (reazioni 1 e 2) in forma di particelle, con diametro approssimativo di 0,1-1  $\mu\text{m}$ .



Il solfato idrofilo agisce come nucleo attorno al quale condensa l'acqua per formare le nuvole. Quando è presente un'alta concentrazione di particelle, le nuvole che si originano, costituite da un ampio numero di goccioline molto piccole, sono di colore chiaro e hanno maggiore capacità di riflessione rispetto alle nuvole contenenti poche gocce grandi. Questa proprietà, in grado di

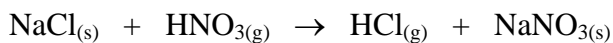
influenzare l'albedo del pianeta, costituisce un importante fattore di influenza e di controllo sul clima [vanLoon *et al.*, 2000].

La condensazione eterogenea riguarda la formazione di aerosol secondario per adesione di composti a bassa tensione di vapore su particelle preesistenti. Nel caso in cui la concentrazione delle particelle è sufficientemente alta, questo processo predomina sulla formazione di nuovi nuclei attraverso nucleazione omogenea. La condensazione di vapori a bassa volatilità su particelle preesistenti dipende da diversi fattori, includendo la velocità di collisione del gas con la superficie, la probabilità di cattura per collisione e le dimensioni della particella.

La coagulazione si riferisce alla formazione di una singola particella per collisione e unione di due particelle più piccole, sottoposte a un movimento Browniano relativamente rapido. Tali processi dipendono dal diametro della particella più grande, da quanto rapidamente le particelle più piccole sono trasportate verso di essa (es. diffusione) e dalla concentrazione delle particelle [Finlayson-Pitts *et al.*, 1999].

### **Reazioni gassose sulle superfici delle particelle**

Esistono diversi esempi di reazioni all'interfaccia gas-solido, o gas-liquido, potenzialmente importanti in atmosfera. Un esempio è la reazione del cloruro di sodio con ossidi di azoto allo stato gassoso sulla superficie di particelle di origine marina (*sea salt particles*).



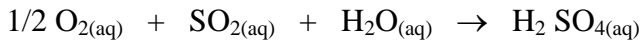
In questo caso relativamente semplice, la natura delle reazioni all'interfaccia e l'entità del contributo all'accrescimento delle particelle e/o alle trasformazioni non è del tutto chiaro.

Un altro esempio riguarda il biossido di azoto e il biossido di zolfo. Le reazioni di queste specie all'interfaccia aria-liquido possono essere più veloci rispetto a quelle che avvengono in fase gassosa e possono avere meccanismi di reazione unici.

A causa della scarsità di dati su questa tipologia di processi, essi non sono generalmente inclusi nei modelli relativi all'aerosol, comunque le loro implicazioni nell'accrescimento dell'aerosol dovranno essere prese in considerazione.

### **Reazioni in fase acquosa**

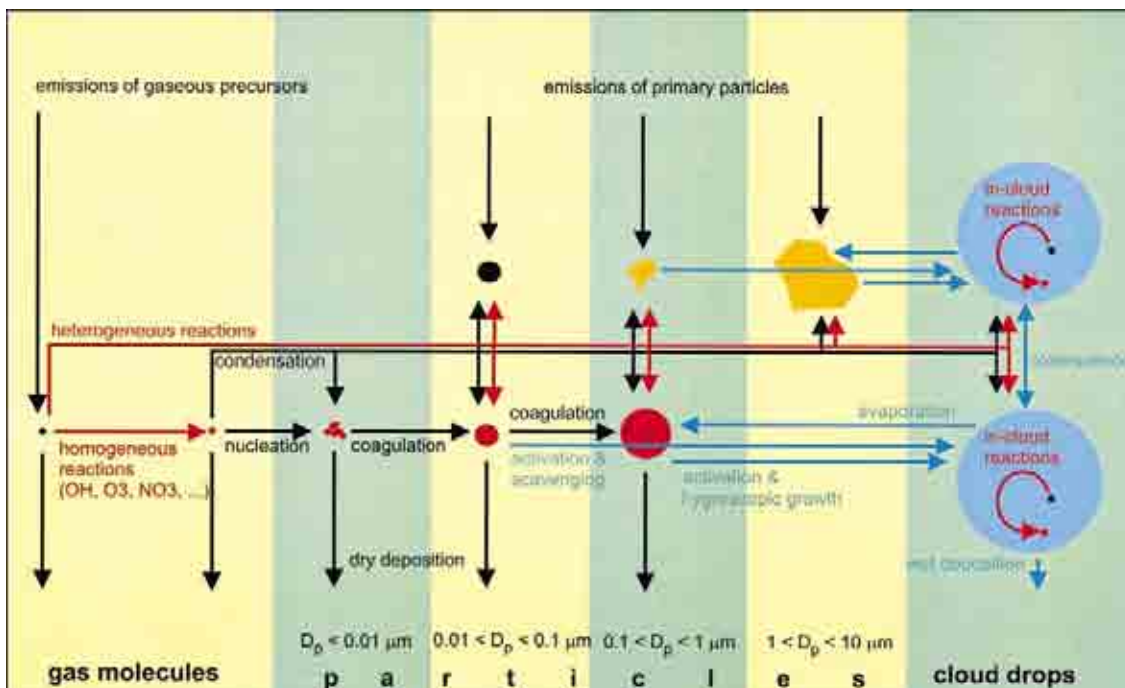
Le reazioni in fase acquosa presenti in atmosfera giocano un ruolo centrale nella formazione di acido solforico (reazione 4).



Le particelle che costituiscono le nuvole e la nebbia fungono da mezzo acquoso, nel quale il biossido di zolfo (come altre specie) viene ossidato; successivamente l'acqua evapora e lascia le particelle sospese in atmosfera.

Questo processo è considerato responsabile della presenza di due picchi nell'intervallo di accumulazione. Le particelle vengono catturate dalle goccioline presenti nelle nubi che, evaporando prima di precipitare (molto comune), portano alla formazione di agglomerati di dimensioni maggiori. Contemporaneamente il biossido di zolfo può essere assorbito dalle goccioline e ossidato a solfato. Quando l'acqua evapora, rimane una particella contenente il nuovo solfato composto. [Finlayson-Pitts *et al.*, 1999]

In Figura 1.3 sono schematizzati i processi di formazione e accrescimento dell'aerosol in base al loro diametro aerodinamico.



**Figura 1.3** Schema dei processi di formazione e accrescimento di particelle [Raes *et al.*, 2000]

Lo schema, collegato a quanto rappresentato in Figura 1.2, da informazioni dettagliate sui processi che coinvolgono il PM e sulle connessioni tra i modi di distribuzione.

## 1.5. Composizione chimica

I componenti chimici che costituiscono il PM non sono distribuiti omogeneamente in tutte le frazioni dimensionali ma tendono ad accumularsi in specifici intervalli, in funzione della sorgente.

In generale, i solfati, l'ammonio, gli ioni idrogeno, il carbonio elementare, le sostanze organiche secondarie e alcuni metalli di transizione si trovano prevalentemente nella frazione fine, mentre il materiale crostale (calcio, alluminio, silice, magnesio e ferro) e biologico (spore, pollini, frammenti organici di piante o animali) si trova nella frazione grossolana. [Chiari *et al.*, 2004; Hueglin *et al.*, 2004; Moreno *et al.*, 2004].

L'ossidazione di ossidi di azoto e biossido di zolfo è la fonte principale di materiale particolato secondario, in quanto porta alla formazione di specie condensabili (acido solforico e acido nitrico) che tendono a reagire con composti basici come l'ammoniaca, producendo sali (come il nitrato e il solfato di ammonio) attraverso reazioni di neutralizzazione.

In fase gassosa le ossidazioni avvengono per reazione di biossido di zolfo e biossido di azoto, soprattutto ad opera del radicale ossidrilico, con produzione di acido solforico e acido nitrico.

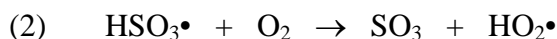
### Solfati

Il solfato in atmosfera può essere primario o secondario.

Il solfato primario deriva da emissioni di solfato di origine marina, mentre il secondario si forma da reazioni gas-particella di biossido di zolfo, o dall'ossidazione di composti solforati biogeni marini.

L'ossidazione del biossido di zolfo in atmosfera avviene attraverso reazioni in fase gassosa e in fase liquida.

L'ossidazione in fase gassosa si verifica prevalentemente attraverso reazioni innescate dal radicale ossidrilico:



L'acido solforico può aggregarsi a particelle esistenti o essere sottoposto a nucleazione per formare nuove particelle [US EPA, 1996].

Nonostante la tipologia di reazione più veloce sia catalizzata da perossido di idrogeno e ozono, in un ambiente fortemente inquinato (es. goccioline di nebbia in aree urbane) l'ossidazione da parte dell'ossigeno catalizzata da metalli contribuisce in maniera significativa alla formazione di solfato

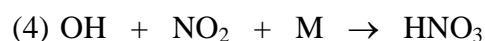
in fase liquida. Quando gli ioni ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e manganese ( $\text{Mn}^{2+}$ ) sono presenti nelle gocce d'acqua in atmosfera, la velocità della reazione di ossidazione del biossido di zolfo è maggiore rispetto all'aumento associato ai singoli ioni [Martin, 1984].

Un eccesso di solfati acidi in atmosfera, a seguito di emissioni di inquinanti, è da mettere in relazione con il fenomeno delle "piogge acide", a seguito dei processi fin qui descritti.

### **Nitrati**

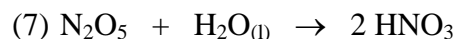
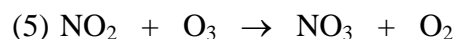
Le sorgenti di nitrati sono prevalentemente di origine secondaria (fase gassosa e liquida).

Il principale meccanismo in fase gassosa di produzione di nitrati è la reazione del radicale ossidrile con il biossido di azoto per dare acido nitrico (equazione 4).



Una volta formato, l'acido nitrico reagisce con ammoniaca per dare nitrato d'ammonio.

L'acido nitrico può essere formato anche dalla reazione di biossido di azoto e ozono:



Mentre la reazione del pentossido di diazoto con il vapore acqueo è lenta, la reazione con acqua condensata, nelle nubi, nelle goccioline di nebbia o sulla superficie di particelle, è molto più veloce. Durante il giorno il triossido di azoto può anche essere sottoposto a fotolisi formando monossido di azoto e ossigeno [US EPA, 1996].

### **Carbonio**

La frazione carboniosa del materiale particellare atmosferico si può suddividere in carbonio elementare (EC) e carbonio organico (OC). Il carbonio elementare, detto anche *black carbon*, può avere una struttura amorfa o cristallina (simile alla grafite) e viene emesso in atmosfera prevalentemente da processi di combustione. Il carbonio organico può essere emesso direttamente in atmosfera (OC primario) oppure può essere formato *in situ* per condensazione e/o ossidazione di prodotti a bassa volatilità della fotossidazione di idrocarburi (OC secondario). Piccole quantità di carbonio particellare possono essere presenti come carbonati (es. carbonato di calcio) o anidride carbonica assorbita sulle particelle [US EPA, 1996].

Studi effettuati sull'aerosol urbano e rurale mostrano che la frazione di dimensione più piccola di aerosol (diametro inferiore a 150 nm), che rappresenta più del 80% delle particelle atmosferiche [Van Dingenen *et al.*, 2004], è costituita prevalentemente da materiale carbonioso [Putaud *et al.*, 2004].

#### Carbonio elementare (EC)

Il carbonio elementare, presenta un'elevata capacità di assorbire la radiazione nel campo del visibile.

Responsabile della notevole riduzione di visibilità nei distretti industriali, il *black carbon* è stato uno dei primi inquinanti ad essere monitorato e utilizzato come tracciante degli aerosol primari da combustione.

Le fonti principali sono la combustione di biomassa e carburante diesel.

Le concentrazioni variano a seconda delle località e delle stagioni; nelle zone rurali di solito variano da 0.2 a 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [Pinnick *et al.*, 1993], mentre in zone urbane sono tra 1.5 e 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [Rau, 1989].

#### Carbonio organico (OC)

La frazione organica presente nell'aerosol urbano e rurale è una complessa miscela di centinaia di composti organici.

La concentrazione nelle aree rurali è circa 3.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre in zone inquinate varia da 5 a 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Il carbonio organico rappresenta dal 90 al 97% del carbonio totale presente nella frazione fine (diametro inferiore a 1.5  $\mu\text{m}$ ) del materiale particellare in zone rurali, mentre il restante è attribuito al carbonio elementare [Tagliavini *et al.*, 2001].

Il carbonio organico primario deriva da fonti di tipo chimico (prodotti commerciali), geologico (combustibili fossili), naturale (biogeno) e da processi di combustione. Il materiale biogeno, costituito prevalentemente da lipidi e acidi umici e fulvici, spesso rappresenta la frazione ponderale maggiore dell'aerosol [US EPA, 1996].

In atmosfera, l'aerosol organico secondario si forma dalla condensazione e/o adsorbimento su particelle preesistenti, di prodotti a bassa tensione di vapore, provenienti dall'ossidazione di idrocarburi. Gli idrocarburi vengono ossidati da specie quali il radicale ossidrile, l'ozono e i nitrati formando prodotti che si accumulano sia nella fase gassosa che in quella condensata.

Gli idrocarburi naturali, come i monoterpeni e l'isoprene, emessi da diversi tipi di piante e alberi, sono molto reattivi in condizioni atmosferiche tipiche.

#### Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Gli IPA si formano per combustione incompleta di sostanza organica (carbone, olio, legno, benzina). Le specie osservate in atmosfera variano da molecole semplici, come il naftalene, presenti

in fase gassosa, a molecole con sette o più anelli condensati, come il coronene, presenti esclusivamente in fase particellare. Gli IPA, adsorbiti sulla superficie di particelle generate per combustione, sono rilasciati in atmosfera assieme ad altri inquinanti (nitrati, solfati, ozono, perossiacetilnitrati (PAN) e radicali). In queste condizioni gli IPA sono sottoposti a trasformazioni chimiche che possono portare alla degradazione e alla formazione di prodotti più polari. Gli IPA possono reagire con biossido di azoto e acido nitrico per formare i nitro-IPA, che possono essere ossidati dall'ozono, oppure essere fotodegradati [US EPA, 1996].

### **Metalli e altri elementi in traccia**

Nel materiale particellare si trova una grande varietà di elementi, generalmente a bassi livelli di concentrazione, distribuiti nelle frazioni granulometriche, in funzione del tipo di sorgente di emissione. Alcuni elementi, infatti, sono considerati dei “traccianti” delle sorgenti da cui sono stati emessi:

- alluminio, ferro, silicio, potassio e manganese (elementi crostali): suolo, rocce;
- sodio, cloro, magnesio: aerosol marino;
- bromo, piombo, bario: emissioni da trasporto veicolare;
- vanadio, nichel: combustione di oli combustibili;
- selenio, arsenico, cromo, cobalto, rame: combustione di carbone;
- zinco, antimonio, rame, cadmio, mercurio: rifiuti da incenerimento

[Mitra et al., 2002].

Gli elementi in traccia che si trovano prevalentemente nella frazione fine del materiale particellare sono il piombo, lo zinco, il bromo, il nichel, il vanadio, il potassio e lo zolfo, mentre il sodio, il ferro, il cromo, il calcio, il silicio, l'alluminio e il magnesio si possono trovare sia nella frazione fine che in quella grossolana [Ariola *et al.*, 2002].

Le concentrazioni e le diverse proporzioni di queste specie nelle diverse frazioni dipendono da diversi fattori: la natura delle emissioni, l'attività fotochimica e la meteorologia. La Tabella 1.3 riporta, a titolo di esempio, gli intervalli di concentrazione di alcuni elementi rilevati nel PM di alcune città italiane

Element	Florence		Genoa		Milan		Naples	
	Conc.	Std. dev.	Conc.	Std. dev.	Conc.	Std. dev.	Conc.	Std. dev.
Na	0.232	0.090	0.256	0.137	0.251	0.091	0.389	0.230
Mg	0.130	0.049	0.119	0.048	0.130	0.058	0.154	0.073
Al	0.156	0.087	0.101	0.050	0.176	0.175	0.263	0.237
Si	0.466	0.262	0.287	0.178	0.655	0.584	0.651	0.571
P	0.053	0.012	0.046	0.012	0.052	0.014	0.048	0.014
S	1.282	0.524	1.053	0.358	1.408	0.662	1.259	0.605
Cl	0.120	0.036	0.098	0.023	0.147	0.085	0.206	0.353
K	0.364	0.216	0.257	0.120	0.438	0.241	0.456	0.275
Ca	0.651	0.420	0.230	0.201	0.509	0.994	0.427	0.311
Ti	0.034	0.007	0.031	0.010	0.040	0.021	0.040	0.020
V*		0.015		0.015		0.015		0.015
Cr	0.021	0.006	0.017	0.006	0.017	0.005	0.017	0.005
Mn	0.014	0.006	0.011	0.005	0.019	0.012	0.013	0.006
Fe	0.771	0.370	0.285	0.169	0.692	0.492	0.671	0.558
Co*		0.006		0.006		0.006		0.006
Ni	0.007	0.004	0.008	0.005	0.008	0.003	0.005	0.003
Cu	0.039	0.020	0.013	0.007	0.038	0.025	0.029	0.029
Zn	0.050	0.035	0.035	0.023	0.124	0.108	0.039	0.031
As*		0.007		0.007		0.007		0.029
Se*		0.002		0.002		0.002		0.002
Br	0.033	0.023	0.016	0.010	0.028	0.020	0.045	0.041
Sr	0.007	0.002	0.006	0.002	0.009	0.015	0.007	0.003
Zr	0.008	0.002	0.006	0.002	0.007	0.002	0.007	0.002
Pb	0.130	0.076	0.064	0.039	0.141	0.101	0.153	0.127
Na	0.359	0.300	0.986	1.348	0.300	0.245	1.201	1.349
Mg	0.165	0.092	0.224	0.197	0.127	0.058	0.244	0.173
Al	0.181	0.124	0.117	0.097	0.137	0.091	0.217	0.203
Si	0.457	0.308	0.289	0.277	0.317	0.248	0.394	0.368
P	0.029	0.009	0.028	0.009	0.029	0.015	0.029	0.009
S	0.081	0.051	0.147	0.155	0.193	0.275	0.120	0.099
Cl	0.145	0.196	0.923	1.875	0.173	0.292	1.060	1.611
K	0.102	0.044	0.099	0.063	0.100	0.151	0.149	0.087
Ca	0.753	0.552	0.381	0.407	0.245	0.263	0.547	0.423
Ti	0.023	0.012	0.021	0.016	0.017	0.010	0.024	0.014
V*		0.005		0.005		0.005		0.005
Cr	0.009	0.007	0.007	0.003	0.007	0.002	0.007	0.003
Mn	0.010	0.006	0.006	0.004	0.007	0.005	0.008	0.005
Fe	0.811	0.454	0.329	0.256	0.391	0.274	0.499	0.541
Co*		0.003		0.003		0.003		0.003
Ni	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
Cu	0.037	0.021	0.012	0.008	0.019	0.013	0.016	0.018
Zn	0.019	0.012	0.014	0.014	0.024	0.026	0.008	0.007
As*		0.001		0.001		0.001		0.001
Sa*		0.001		0.001		0.001		0.001
Br	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002
Sr	0.004	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.003	0.001
Zr	0.004	0.001	0.003	0.002	0.003	0.001	0.004	0.002
Pb	0.012	0.007	0.009	0.006	0.011	0.008	0.009	0.007

**Tabella 1.3** Concentrazioni medie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) nei periodi di Gennaio (dal 18 al 25) e Febbraio (dal 8 al 15) 2001. Nella parte superiore i valori sono riferiti alla frazione fine, nella parte inferiore alla frazione grossolana.[Lucarelli *et al.*, 2003]

Le concentrazioni di bromo e piombo sono più basse rispetto al passato, ma sono ancora sostanzialmente determinate dal traffico a causa della presenza di veicoli a benzina contenente piombo fino alla fine del 2001. Il sodio e il calcio sono presenti in concentrazioni maggiori nella frazione grossolana del materiale particellare nelle città in prossimità del mare.[Lucarelli *et al.*, 2003]



Le sorgenti naturali di metalli comprendono le eruzioni vulcaniche e la combustione di biomassa; tuttavia, le fonti prevalenti sono antropiche (processi di combustione di carbone, olio, legno e biomassa, l'incenerimento di rifiuti e le operazioni di estrazione di metalli).

Durante i processi di combustione ad alta temperatura di carburanti fossili, alcuni elementi particolarmente volatili, come l'arsenico, il cadmio, il manganese, il piombo, il nickel, l'antimonio, il selenio, il vanadio e lo zinco possono volatilizzare e, quando la temperatura diminuisce oltre la zona di combustione, condensano sulla superficie delle ceneri in sospensione (*fly ash*). Dal punto di vista della tossicità, le emissioni naturali sono meno nocive in quanto gli elementi, legati alla matrice dell'aerosol naturale, sono meno mobili e meno biodisponibili [US EPA,1996].

### ***1.6. Processi di rimozione del materiale particellare in atmosfera***

Le deposizioni atmosferiche rappresentano l'insieme dei meccanismi di rimozione degli inquinanti e possono avvenire per via umida o secca.

Le deposizioni umide (*wet deposition*), costituite dall'insieme dei processi di trasporto al suolo attraverso le precipitazioni (pioggia, neve, nebbia), possono essere distinte in:

- fenomeni di *rainout* (rimozione all'interno della nuvola);
- fenomeni di *washout* (abbattimento delle sostanze inquinanti per impatto e incorporazione con idrometeorite o neve).

[Morselli *et al.*, 2000].

Gli eventi di precipitazione intensa contribuiscono in modo sostanziale all'apporto di materiale particellare negli ecosistemi attraverso il suolo, il tessuto folgiare e l'oceano, mentre gli eventi di pioggia scarsa possono avere una grossa influenza sugli effetti diretti del materiale particellare sulle piante. Questi episodi, infatti, possono idratare le particelle depositate precedentemente, senza rimuoverle, facilitando l'assorbimento da parte delle piante [Grantz *et al.*, 2003].

Le deposizioni secche (*dry deposition*) rappresentano tutti i processi di trasporto e rimozione di gas e aerosol in assenza di precipitazioni [Morselli *et al.*, 2000].

La deposizione secca può essere riassunta in tre passaggi:

- trasporto in prossimità del suolo attraverso processi turbolenti di mescolamento;
- diffusione attraverso un sottile strato di aria;

- adesione alla superficie.

Questo tipo di processo dipende fortemente dalle dimensioni delle particelle, dalle condizioni atmosferiche e dalla conformazione della superficie di impatto. Per particelle di grosse dimensioni (diametro maggiore di 10  $\mu\text{m}$ ), la forza di gravità dà un ulteriore contributo al processo di deposizione [US EPA, 1996].

Le deposizioni nascoste (*occult deposition*) si verificano quando specie allo stato gassoso vengono disciolte in goccioline di nebbia o nubi [Grantz et al., 2003]. Le gocce risultano spesso arricchite in sostanze chimiche, adsorbite o intrappolate all'interno, che, soprattutto nel caso delle nebbie, possono causare un notevole impatto sulle superfici su cui si depositano (es. piante, monumenti ed altri manufatti).

### **1.7. Ruolo ambientale dell'aerosol**

#### **Nubi**

Le precipitazioni sono il meccanismo più efficace di rimozione di particelle dall'atmosfera e, allo stesso tempo, forniscono il mezzo attraverso il quale possono avvenire le reazioni in fase liquida [Fuzzi et al, 1988]. Diverse specie gassose si dissolvono nell'acqua presente nelle nubi e reagiscono dando prodotti che, in seguito a evaporazione, rimangono in fase particellare (es. l'ossidazione del biossido di zolfo a solfato). Queste particelle sono in grado di attirare altre specie gassose (come lo ione ammonio o l'acqua) nell'aerosol, aumentando la massa del materiale particellare.

Esiste una relazione tra la presenza di smog e la formazione di nebbia in aree inquinate, denominata ciclo smog-nebbia-smog. In un'atmosfera con alte concentrazioni di aerosol, la formazione di nebbia in tarda nottata e nel primo mattino è maggiore e porta a un incremento della formazione di smog, della riduzione della visibilità e della presenza di particelle di solfato il giorno successivo.

In diversi ambienti è stata osservata una produzione significativa di solfati all'interno di nubi e nebbie. Durante la produzione di solfati in fase acquosa, reagenti quali  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{OH}$  vengono trasferiti dalla fase gassosa alle gocce nelle nubi. Questo trasporto include una serie di passaggi (diffusione, trasporto attraverso l'interfaccia gas-liquido) che in alcuni casi possono controllare la velocità della reazione.

Il perossido di idrogeno è l'ossidante più importante per la conversione di biossido di zolfo e può essere un fattore limitante nella formazione in fase acquosa di solfati.

Le nubi possono anche essere una fonte significativa di nitrati in forma particellare durante la notte. Le nebbie presenti in aree inquinate possono aumentare la concentrazione di solfati (a causa delle reazioni che avvengono nelle goccioline) ma nello stesso tempo provocano riduzioni di nitrati,

cloruri, ammonio e sodio presenti nell'aerosol per la deposizione delle gocce di nebbia, più rapida rispetto a quella delle singole particelle [US EPA, 1996].

### **Effetti sul clima**

Le particelle fini rilasciate nell'atmosfera possono alterare il clima attraverso una riduzione della quantità di radiazione solare che raggiunge la superficie terrestre, raffreddando il suolo.

Le particelle possono influenzare ulteriormente il clima agendo come nuclei di condensazione nella formazione di nubi. La concentrazione, la composizione, le dimensioni e il numero di particelle possono influenzare la struttura, la stabilità e l'albedo delle nuvole, cambiando così la disposizione e la quantità delle piogge e il tasso di riscaldamento regionale e globale dovuto all'azione dei gas serra [US EPA, 1996].

### **Effetti sui materiali**

Qualsiasi materiale esposto agli agenti atmosferici esterni è sottoposto alla degradazione naturale, per effetto del calore, dell'umidità e della presenza di alcuni batteri o funghi.

La presenza di agenti inquinanti aggressivi è, però, in grado di accelerare tali processi degradativi e di innescare nuovi meccanismi di alterazione e degradazione. I principali inquinanti che possono recare danno sui materiali sono composti gassosi, quali SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e derivati, e PM [Vandini *et al.*, 2000].

L'aerosol atmosferico ha spesso carattere acido a causa della neutralizzazione di acido solforico e nitrico (derivanti dall'ossidazione di biossido di zolfo e NO<sub>x</sub>) ad opera dell'ammoniaca, non sempre presente in quantità stechiometriche.

L'aerosol acido può attaccare le pietre dei palazzi, il cemento e il calcestruzzo alterando la composizione chimica. L'acido solforico, in particolare, è aggressivo nei confronti dei metalli e dei materiali lapidei. L'azione dell'acido su materiali a matrice carbonatica porta alla formazione di gesso, minerale con struttura a cristalli lamellari, che ingloba facilmente particelle carboniose dando origine a incrostazioni scure [Sabbioni, 2000]. Il gesso, inoltre, è molto meno resistente, dal punto di vista meccanico, del carbonato di calcio.

### **Effetti sulla vegetazione e sugli ecosistemi**

La deposizione di materiale particellare è potenzialmente in grado di alterare la struttura e le funzioni degli ecosistemi acquatici e terrestri. Le relazioni che si instaurano tra le particelle di aerosol e gli ecosistemi dipendono dalle dimensioni, dall'origine e dalla composizione chimica delle particelle stesse.

La deposizione di aerosol sulla superficie delle piante può causare effetti diretti (se risiede a lungo sulla foglia), o effetti indiretti (nel caso in cui venga trasferito al suolo).

Il maggiore impatto ambientale si verifica quando il materiale particellare permea nel suolo, attraverso i processi di deposizione umida e secca, variandone la composizione chimica. Le caratteristiche eccessivamente acide dell'aerosol, infatti, possono condurre a un aumento dell'acidità del suolo, con effetti sulla crescita di batteri e funghi, sui i cicli biochimici e sulla crescita della vegetazione. La diminuzione del pH nel suolo porta al rilascio per sostituzione dei cationi potassio, calcio e magnesio, ad opera degli ioni idrogeno e a un aumento delle concentrazioni di metalli come l'alluminio, facilmente assorbito dalle piante al posto del calcio o del magnesio. L'acidificazione dei suoli da parte di piogge acide comporta anche problemi ambientali legati alla mobilizzazione di metalli tossici con grandi rischi per le catene trofiche.

La lisciviazione di nitrati e altri minerali attraverso ruscellamento sotterraneo, può andare a influenzare corsi d'acqua, paludi e mari intaccandone la capacità di produrre beni necessari per la nostra società [US EPA, 2002].

### **Ruolo degli alberi**

Gli alberi, parte integrante dell'ambiente urbano, influenzano la comunità dal punto di vista ecologico, sociale, economico e fisico, portando beneficio per la salute dell'uomo. Recenti studi hanno dimostrato che gli alberi possono avere anche un effetto positivo sull'inquinamento atmosferico, in quanto contribuiscono alla rimozione di inquinanti gassosi e all'abbattimento del PM. L'elevata superficie fogliare, infatti, è in grado di svolgere il ruolo di superficie di impatto per il materiale particellare fine.

Le specie con effetti marcati sulla qualità dell'aria sono prevalentemente alberi che non emettono VOC e possiedono grande superficie fogliare. La rimozione degli inquinanti da parte degli alberi è maggiore per le piante più esposte al vento (es. ai confini di una zona boschiva).

Da una ricerca condotta nelle West Midlands, è risultato che duplicando il numero di alberi presenti, la concentrazione di particelle di piccole dimensioni verrebbe ridotta del 25%, portando a una possibile riduzione delle morti causate da aerosol (140 morti in meno all'anno) [Stewart *et al.*, 2002].

## ***1.8. Normativa***

Nella legislazione italiana il materiale particolato atmosferico compare con la definizione di “polveri totali sospese” (TSP) nel DPR n. 203 del 24 Maggio 1988, che recepisce diverse direttive comunitarie concernenti norme in materia di qualità dell’aria e inquinamento prodotto da grandi impianti industriali. Nel DM del 15 Aprile 1994 (successivamente aggiornato dal DM del 25 Novembre 1994) vengono definite norme tecniche in materia di livelli di attenzione e allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e in particolare per il PM10.

La normativa attualmente in vigore è il decreto ministeriale n.60 del 2 Aprile 2002, che recepisce la direttiva comunitaria 99/30/CE e la direttiva 00/69/CE. Il decreto “stabilisce per gli inquinanti biossido di zolfo, biossido di azoto, ossidi di azoto, materiale particolato, piombo, benzene e monossido di carbonio:

1. i valori limite e le soglie di allarme;
2. il margine di tolleranza e le modalità secondo le quali tale margine deve essere ridotto nel tempo;
3. il termine entro il quale il valore limite deve essere raggiunto;
4. i criteri per la raccolta dei dati inerenti la qualità dell’aria ambiente, i criteri e le tecniche di misurazione, con particolare riferimento all’ubicazione ed al numero minimo dei punti di campionamento, nonché alle metodiche di riferimento per la misura, il campionamento e l’analisi;
5. la soglia di valutazione superiore, la soglia di valutazione inferiore e i criteri di verifica della classificazione delle zone e degli agglomerati;
6. le modalità per l’informazione da fornire al pubblico sui livelli registrati di inquinamento atmosferico ed in caso di superamento delle soglie di allarme;
7. il formato per la comunicazione dei dati.”

Al momento lo standard per il PM fa riferimento ad una definizione di carattere operativo che si basa sulla modalità di campionamento:

**PM10:** la frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente, che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di 10 µm, con una efficienza di campionamento pari al 50%.

Nell’allegato III del decreto sono elencati i valori limite per il materiale particolato suddiviso nelle due frazioni definite precedentemente (Tabella 1.4) [DM 2/4/02 n.60].

	Periodo mediazione	Valore limite	Margine di tolleranza	Data alla quale il valore deve essere raggiunto
I. Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10 da non superare più di 35 volte per anno civile	50% del valore limite, pari a 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , all'entrata in vigore della direttiva 99/30/CE (19/7/99). Tale valore è ridotto il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi, secondo una percentuale annua costante, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2005.	1° gennaio 2005
2. Valore limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10	20% del valore limite, pari a 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ all'entrata in vigore della direttiva 99/30/CE (19/7/99). Tale valore è ridotto il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi, secondo una percentuale annua costante, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2005	1° gennaio 2005
(1) 1. Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10 da non superare più di 7 volte l'anno	Da stabilire in base ai dati in modo che sia equivalente al valore limite della fase I	1° gennaio 2010
(1) 2. Valore limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al 1° gennaio 2005 con riduzione ogni 12 mesi successivi, secondo una percentuale annua costante, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2010	1° gennaio 2010

(1) Valori limite indicativi da rivedere con successivo decreto sulla base della futura normativa comunitaria.

**Tabella 1.4** Valori limite per il materiale particolato atmosferico

Sebbene la normativa europea ed italiana sulla qualità dell'aria siano ancora basate sulla valutazione del PM10, è in corso di elaborazione quella più aggiornata basata sul monitoraggio ed il controllo del cosiddetto PM2,5 (materiale particolato con diametro aerodinamico medio  $<2,5 \mu\text{m}$ ). Questa frazione, infatti, risulta essere maggiormente significativa in termini di effetti sull'uomo e sull'ambiente. Negli Stati Uniti, invece, la normativa sulla qualità dell'aria basata sullo standard PM2,5 è in vigore da circa una decina di anni e attualmente è in corso di valutazione addirittura lo standard PM1.

## **1.9. Condizioni meteorologiche e concentrazioni di PM10 in Emilia – Romagna**

L'andamento pluriennale dei dati di PM10 rilevati nelle aree urbane, ha una periodicità stagionale con valori massimi nei mesi invernali. Il ciclo annuale risulta legato sia all'andamento meteorologico, sia alle variazioni di alcune sorgenti emissive, come il riscaldamento o la produzione di energia. In particolare, le variazioni sul breve periodo, dovute principalmente all'andamento delle condizioni meteorologiche, sono caratterizzate da episodi di elevato inquinamento, con durata di alcuni giorni, presenti in tutti gli inverni.

L'assenza di precipitazioni e di nubi riduce la capacità dell'atmosfera di rimuovere gli inquinanti, in particolare le particelle fini, attraverso processi di deposizione umida e intrappolamento nelle gocce di pioggia.

In generale, basse velocità del vento tendono a favorire l'aumento delle concentrazioni.

Durante gli episodi di inquinamento acuto, l'altezza massima di rimescolamento, intesa come il volume d'aria disponibile per la diluizione degli inquinanti immessi vicino alla superficie, si è mantenuta su valori medio bassi [Deserti *et al.*, 2002].

## Bibliografia

- Ariola V., Campajola L., D'Alessandro A., Del Carmine P., Gagliardi F., Lucarelli F., Mandò P.A., Marcazzan G., Moro R., Nava S., Prati P., Valli G., Vecchi R., Zucchiatti A., 2002. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 190, 471-476.
- Chiari M., Del Carmine P., Lucarelli F., Marcazzan G., Nava S., Paperetti L., Prato P., Valli G., Vecchi R., Zucchiatti A., 2004. Atmospheric aerosol characterisation by Ion Beam Analysis techniques: recent improvements at the Van de Graaff laboratory in Florence. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 219-220, 166-170.
- Decreto Ministeriale n. 60 del 2 Aprile 2002. Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio europeo del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio.(suppl. n. 77 alla G.U. n. 87 del 13 aprile 2002)
- Deserti M., Stortini M., Bonafè G., Minguzzi E., Frontero P., Dè Munari E., Mazza D., 2002. Inquinamento da polveri in Emilia – Romagna. Analisi a fini revisionali e comparazione con la situazione meteorologica a larga scala. Quaderno tecnico ARPA-SMR, n°10/2002.
- Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., 1999. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments and applications.
- Grantz D.A., Garner J.H.B., Johnson D.W., 2003. Ecological effects of particulate matter. Environment International 29, 213-239.
- Hueglin C., Gehrig R., Baltensperger U., Gysel M., Monn C., Vonmont H., 2005. Atmospheric environment 39 , 637-651.
- Kouimtzis T., Samara C., 1995. Airborne particulate matter. The handbook of environmental chemistry.
- Lucarelli F., D'Alessandro A., Mandò P.A., Marcazzan G., Nava S., Prati P., Valli G., Vecchi R., Zucchiatti A., 2003. Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns. Aerosol Science 34, 243-259
- Manahan E. Stanley, 2000. Chimica dell'ambiente. Ed. Piccin.
- Mitra A.P., Morawska L., Sharma C., Zhang J., 2001. Chapter two: methodologies for characterisation of combustion sources and for quantification of their emission. Chemosphere 49, 903-922.
- Moreno T., Jones T. P., Richards R. J., 2004. Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environment: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. Science of the Total Environment 334-335, 337-346.



- Morselli L., Brusoni B., Cecchini M., Passarini F., 2000. Qualità delle deposizioni atmosferiche secche e umide; la strategia dei Carichi Critici. Arie di città. La qualità dell'aria in ambiente urbano. I quaderni di Arpa. 623-630
- Putaud J. -P., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M. -C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüglin C., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Spindler G., Brink H., Tørseth K., Wiedensohler A., 2004. A European aerosol Phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbsite, urban, rural and background sites in Europe. Atmospheric environment 38, 2579-2595
- Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J.P., Seinfeld J.H., Adams P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. Atmospheric environment 34, 4215-4240.
- Sabbioni C., 2000. Effetti dell'inquinamento urbano sui beni culturali. Arie di città. La qualità dell'aria in ambiente urbano. I quaderni di Arpa. 465-472
- Steward H., Owen S., Donovan R., MacKenzie R., Hewitt N., Skiba U., Fowler D., 2002. Trees and sustainable urban air quality. Eurotrac Newsletter n.24 winter 2002/2003.
- Tagliavini E., Decesari S., Facchini M.C., Matta E., Lettini F., Mircea M., Fuzzi S., Putaud J.-P., 2000. Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po valley, Italy. Atmospheric environment 35, 3691-3699.
- US Environmental Protection Agency. Air quality criteria for particulate matter.
- US Environmental Protection Agency. Third external review draft of air quality criteria for particulate matter. April 2002.
- Van Dingenen R., Putaud J. -P., Raes F., Baltensperger U., Brüggemann E., Charron A., Facchini M. -C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harrison R.M., Hüeglin C., Jones A.M.; Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Palmgren F., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Brink H., Tunved P., Tørseth K., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wåhlin P., 2004. A European aerosol Phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbsite, urban, rural and background sites in Europe. Atmospheric environment.. 38, 2561-2577
- Vandini M., Fiori C., Lorusso S., 2000. Il deterioramento dei materiali lapidei di interesse storico-artistico: effetti dell'inquinamento atmosferico. Arie di città. La qualità dell'aria in ambiente urbano. I quaderni di Arpa. 503-507
- VanLoon G.W. e Duffy S.J., 2000. Environmental chemistry. A global perspective. Ed. Oxford.

- Wròbel A., Romita E., Maenhaut W., 2000. Transport of traffic-related aerosols in urban areas. *The Science of the Total Environment*. 257, 199-211.

## 2. CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE PARTICELLARE AERODISPERSO

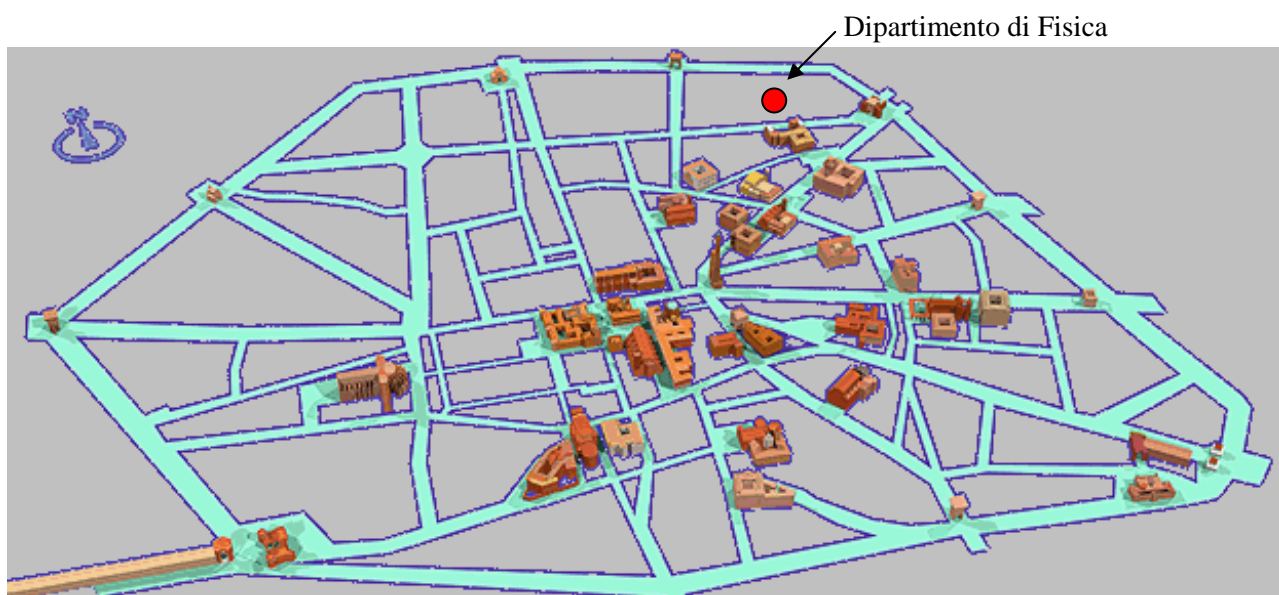
(GRUPPO di LAVORO 1 – U01, U02, U03, U04, U05, U08)

Lo studio si basa su campionamenti effettuati nel periodo da giugno 2004 a maggio 2005, nella città di Bologna.

Nella maggior parte dei centri urbani dell'Emilia-Romagna, in particolare nella città di Bologna, il traffico autoveicolare rappresenta la principale fonte di inquinamento ed è il fattore principale di pressione che, in condizioni meteorologiche sfavorevoli, causa l'instaurarsi di episodi acuti di inquinamento atmosferico [Bollini *et al.*, 2000].

Il campionatore di PM è stato collocato sul tetto del dipartimento di Fisica "Augusto Righi", via Irnerio 46 (

Figura 2.1), nel centro della città.



**Figura 2.1** Pianta della città di Bologna

La scelta di questo punto di prelievo è stata fatta considerando:

- l'assenza di edifici in prossimità del campionatore (avrebbero potuto perturbare e/o ostacolare la circolazione delle masse d'aria),
- la disponibilità di due centraline meteo,
- l'eccessiva rumorosità della pompa di aspirazione del campionatore.

## 2.1. Campionamento

Il materiale particellare è stato raccolto su filtri in fibra di vetro utilizzando un campionatore multistadio ad alto volume (Tisch Environmental, serie TE-230, dotato di testa di campionamento PM10 TE-6001, a 5 stadi di impatto e filtro finale), situato sul tetto del dipartimento di Fisica, a circa 15 m di altezza (vedi Foto 2.1).



**Foto 2.1** Sito di campionamento

Da giugno 2004 a maggio 2005 sono stati effettuati 39 campionamenti del materiale particellare atmosferico (PM) della durata di 7 giorni, in modo da permettere la raccolta di una quantità sufficiente di materiale su cui eseguire la caratterizzazione chimico-fisica.

La scarsa resistenza delle guarnizioni fornite alle alte temperature di esercizio della pompa e le manutenzioni necessarie, hanno impedito di coprire l'intero periodo annuale (52 settimane); è stata comunque assicurata una copertura temporale del 75%. Nei mesi di giugno, luglio ed agosto è stato infatti possibile campionare solo una settimana mese, consentendo comunque di effettuare la caratterizzazione chimico - fisica del materiale particellare raccolto.

La caratterizzazione chimica è stata eseguita su un singolo campione al mese selezionato in base ai seguenti criteri:

- quantità di materiale particellare raccolto nei singoli stadi in quanto, per poter effettuare la determinazione del potere mutageno, doveva essere assicurata una raccolta minima di 10 mg di materiale particellare per ogni frazione,

- condizioni meteorologiche di stabilità atmosferica, e nel periodo invernale l'eventuale instaurarsi di particolari condizioni di inversioni termica,
- concentrazioni in massa molto elevate per le frazioni con diametro aerodinamico minore.

Sono stati utilizzati filtri in fibra di vetro poiché gli unici a soddisfare, se pur non completamente, esigenze analitiche provenienti dai diversi laboratori coinvolti.

### ***Strumento Campionatore***

Il campionatore ad alto volume è costituito da tre componenti base (Foto 2.2):

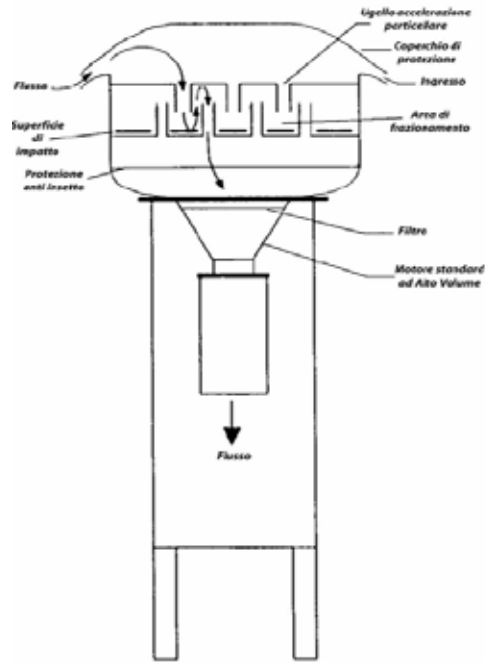
- una testa selettiva, in grado di selezionare le particelle con diametro inferiore a 10  $\mu\text{m}$  (Foto 2.3),
- un sistema di controllo del flusso d'aria capace di mantenere una velocità costante nell'aspiratore,
- un impattore a cascata per il frazionamento del PM (Foto 2.5).

Il materiale particellare PM10 viene selezionato dalla testa di prelievo attraverso nove ugelli (ugelli di accelerazione particellare), in cui passa l'aria aspirata dal campionatore, strutturati in modo da provocare variazioni nella velocità delle particelle (Figura 2.2, Foto 2.3). In questo modo, quando le particelle passano nella zona di frazionamento sottostante, quelle con diametro superiore a 10  $\mu\text{m}$  si depositano sulla base metallica (ricoperta con un sottile strato di silicone), mentre quelle con diametro inferiore rimangono in sospensione nel flusso d'aria e condotte attraverso un'altra serie di ugelli nell'impattore a cascata posizionato nell'alloggiamento del portafiltro (Foto 2.4). [[www.himaxtech.net/pdf/PM10\\_brochure.pdf](http://www.himaxtech.net/pdf/PM10_brochure.pdf)].

L'impattore a cascata (serie 230, Tisch Environmental) è costituito da cinque piastre montate su una base in alluminio (Foto 2.5). Ciascuna piastra è caratterizzata da dieci fenditure, con larghezza decrescente, che caratterizzano le dimensioni di taglio delle particelle raccolte (cut-off point del 50%<sup>1</sup>) ( Tabella 2.1). L'aerosol, passando attraverso le fenditure, si deposita per collisione sui filtri in fibra di vetro, depositandosi. I filtri utilizzati nei primi cinque stadi hanno dimensioni 150 x 140 mm (TE-230 GF, Tisch Environmental) con dieci fenditure (filtri a griglia), mentre il filtro impiegato per l'ultimo stadio (sotto la base) è 203 x 254 mm (G653, Whatman).

---

<sup>1</sup> il cut-off point del 50% è definito come: il diametro delle sfere di densità unitaria delle quali il 50% è raccolto dallo stadio del campionatore.



**Foto 2.2** Campionatore multistadio ad alto volume.

**Figura 2.2** Schema del Campionatore multistadio ad alto volume



**Foto 2.3** Interno della testa selettiva PM10 di prelievo.



**Foto 2.4** Alloggiamento del portafiltro [Tisch Environmental, Inc. 1999]



**Foto 2.5** Impattare a cascata.

Stadio	Diametro particelle ( $\mu\text{m}$ )
1	10-7.2
2	7.2-3.0
3	3.0-1.5
4	1.5-0.95
5	0.95-0.49
6	<0.49

**Tabella 2.1** Tagli dimensionali selezionati dall'impattore a cascata.

## 2.2. Determinazione gravimetrica

### 2.2.1. Materiali e Metodi

La misura della concentrazione in massa del materiale particellare atmosferico è stata effettuata per via gravimetrica. L'analisi gravimetrica è un metodo che richiede un rigoroso protocollo di operazioni di condizionamento e manipolazione, necessarie per ridurre le numerose fonti di incertezza che si potrebbero riflettere sulla determinazione della concentrazione di materiale particellare, compromettendone così il significato. La procedura impiegata per la sua determinazione prevede:

#### **Trattamento pre-campionamento:**

- si verifica l'assenza, nel filtro da utilizzare, di fori, particelle estranee o imperfezioni,
- si condiziona il filtro per 24 h mantenendolo ad una temperatura compresa tra 18 e 25°C ed un'umidità relativa (RH) compresa nell'intervallo tra il 20-30 %,
- si pesa il filtro per registrarne la massa ( $W_1$ ) prima del campionamento insieme con il numero identificativo del filtro.

#### **Trattamento post-campionamento:**

- si lascia il filtro per 24 h nelle stesse condizioni di temperatura e umidità relativa utilizzate per il suo condizionamento;
- si pesa il filtro dopo il suo condizionamento e si registra la massa dopo il campionamento ( $W_2$ );
- si recuperano i dati medi di temperatura ( $T_m$ ) e pressione ( $P_m$ ) nelle ore di campionamento per la determinazione della portata reale d'aria filtrata  $Q_a$  e la determinazione della portata in condizioni standard  $Q_{std}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1013 \text{ mbar}$ ).

$$Q_{std} = Q_a * (P_m / T_m) * (T_{std} / P_{std});$$

Si calcola la concentrazione del materiale particellare tramite la formula:

$$PM_{10} = (w_2 - w_1) * 10^6 / V_{std}$$

espressa in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Durante le fasi di trasferimento i filtri vengono adeguatamente protetti in fogli di alluminio e trasportati in borsa termica.

Dopo aver determinato la concentrazione in massa di ogni frazione, i filtri vengono tagliato in 4 porzioni di uguale superficie per mezzo di apposite fustelle. Di ciascun filtro il 25% della superficie viene destinata all'analisi dei metalli, il 50% alla determinazione degli IPA mentre il restante 25% all'estrazione per la determinazione dei composti inorganici solubili.

Le porzioni di filtro di ogni frazione destinate alle diverse unità operative sono state confezionate con alluminio e poste singolarmente in sacchetti di polietilene e conservate fino al momento della distribuzione in freezer a  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ . Il trasporto dei filtri alle diverse unità è avvenuto con l'ausilio di contenitori termici.

Al campionatore è stata affiancata una centralina meteo di proprietà del Dipartimento di Chimica al fine di ottenere dati meteo (temperatura, pressione, umidità, vento direzione e velocità, precipitazioni ecc.).

## **2.2.2. Risultati**

### 2.2.2.a. Andamento complessivo delle concentrazioni in massa del PM10

I dati delle concentrazione in massa delle singole frazioni granulometriche,  $< 0.49\ \mu\text{m}$ ,  $0.49 \div 0.95\ \mu\text{m}$ ,  $0.95 \div 1.5\ \mu\text{m}$ ,  $1.5 \div 3.0\ \mu\text{m}$ ,  $3.0 \div 7.2\ \mu\text{m}$ ,  $7.2 \div 10\ \mu\text{m}$ , e del PM10 sono riportati in Tabella 2.2. In giallo sono evidenziati i campioni sottoposti alla caratterizzazione chimica. In Tabella 2.2 sono riportati inoltre alcuni parametri meteorologici, temperatura media (T), pressione atmosferica media (P), mm di pioggia, numeri di giorni di pioggia occorsi e l'eventuale presenza di nebbia rilevati nel periodo di campionamento.



Data	T (°C)	P (mbar)	Pioggia (mm)	n. giorni di pioggia	Nebbia	<0.49 (µg/m <sup>3</sup> )	0.49 ÷ 0.95 (µg/m <sup>3</sup> )	0.95 ÷ 1.5 (µg/m <sup>3</sup> )	1.5 ÷ 3.0 (µg/m <sup>3</sup> )	3.0 ÷ 7.2 (µg/m <sup>3</sup> )	7.2 ÷ 10 (µg/m <sup>3</sup> )	PM10 (µg/m <sup>3</sup> )
21-28/06/04	25	1011				9	1.7	1.6	2.6	5.2	2.2	22
28/07-04/08/04	25	1014				12	2.8	1.9	2.1	4.8	2.2	26
30/08-06/09/04	23	1022				12	2.6	1.9	2.4	6.9	3.3	29
9-16/09/04	28	1020	31.0	3		11	3.3	2.9	3.1	6.6	2.8	30
16-23/09/04	20	1016				10	3.1	2.2	2.3	6.4	3.0	27
23-30/09/04	17	1014	32.0	1		8	1.8	1.9	2.7	5.1	2.2	22
05-11/10/04	20	1016	6.8	2		16	3.2	6.1	3.9	10.1	4.9	44
11-18/10/04	12	1012	31.0	4		9	3.7	3.1	2.3	4.5	1.9	25
18-25 /10/04	15	1017				17	12.0	11.0	6.3	7.0	3.1	57
25/10-02/11/04	16	1008	35.0	1		10	3.8	5.5	4.8	6.3	1.9	32
03-08/11/04	15	1014	2.0	2	Nebbia	10	7.1	8.2	5.8	9.5	3.4	44
08-15/11/04	8	1008	69.0	5		6	1.6	1.4	1.3	1.8	1.0	13
16-22/11/04	8	1018				19	4.5	0.4	3.1	7.8	3.6	38
22-29/11/04	8	1023				31	16.0	12.0	4.8	11.0	4.8	79
29/11-06/12/04	8	1018	57.0	5		13	7.4	6.9	2.7	3.9	1.5	35
06-13/12/04	8	1025	1.2	1		21	8.5	5.7	2.9	8.7	3.5	50
13-20/12/04	7	1015				25	11.0	13.0	4.9	6.9	4.3	66
20-24/12/04	3	1019	3.2	1		19	4.3	3.4	2.4	6.1	3.2	39
03-10/01/05	5	1031			Nebbia	23	7.4	4.5	2.2	4.7	1.8	43
10-17/01/05	4	1028			Nebbia	23	13.0	18.0	7.8	6.4	2.4	70
17-24/01/05	3	1010	15.0	1		24	10	8.5	4.0	4.8	2.1	53
24-31/01/05	2	1010				15	4.5	3.0	2.4	4.5	10.0	39
31/01-07/02/05	4	1023				21	6.6	4.6	3.5	9.2	2.8	48
07-14/02/05	7	1021				22	8.5	6.6	4.0	7.1	2.9	51
14-21/02/05	4	1005	neve	3		17	5.0	3.7	2.4	3.9	2.1	34
28/02-07/03/05	1	1009	3.8	2		21	7.1	4.0	1.7	4.1	1.6	40
07-14/03/05	8	1014				12	3.4	2.7	4.1	5.4	2.6	31
14-21/03/05	14	1023				17	6.2	4.7	4.1	6.4	4.3	43
21-29/03/05	14	1015			Nebbia	14	8.2	8.7	4.7	4.8	3.1	44
29/03-04/04/05	12	1021	2.4	2		15	4.5	3.2	2.0	4.3	2.0	31
04-11/04/05	13	1015	38.0	2		12	4.0	2.9	0.4	13.0	2.6	34
11-18/04/05	14	1007	34.0	4		8	2.3	1.7	1.8	3.3	1.7	18
18-26/04/05	14	1011	15.0	5		10	2.6	2.1	2.7	5.3	9.1	32
26/04-02/05/05	20	1017				10	1.8	1.8	1.9	5.2	2.4	23
02-09/05/05	20	1009	12.4	3		6.9	0.9	1.3	3.9	2.7	1.7	17
10-16/05/05	17	1015	15.0	2		11	3.3	2.2	1.9	3.9	1.8	24
16-23/05/05	20	1014				14	1.3	1.2	1.5	2.9	1.7	22
23-30/05/05	23	1018	2.2	2		19	1.7	1.4	1.2	4.0	2.3	30
30/05-06/06/05	23	1015				24	1.7	1.4	1.6	5.4	2.1	36

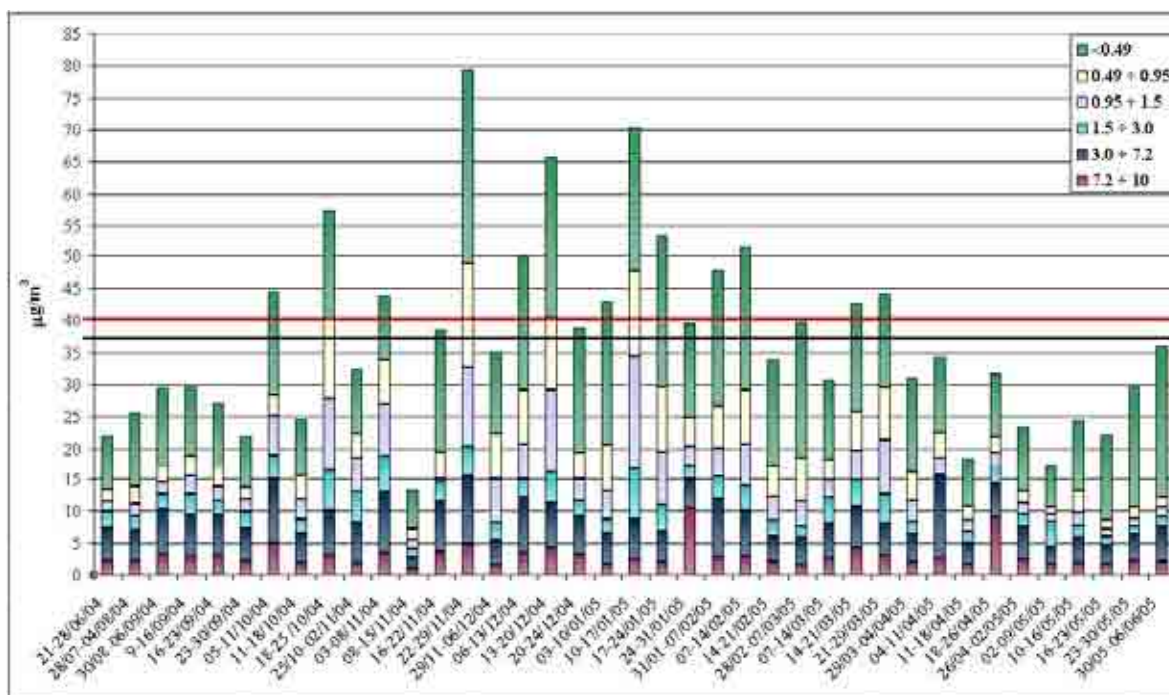
**Tabella 2.2** Concentrazioni (µg/m<sup>3</sup> standardizzati a 25° C) del materiale particolato PM10 e delle singole frazioni e parametri meteorologici.

In Tabella 2.3 sono invece riportati alcuni parametri della statistica descrittiva, quali il numero di casi, la media, il minimo (Min), il massimo (Max), il 25° e il 75° percentile delle concentrazioni di PM10 e delle singole frazioni granulometriche, riferiti all'intero periodo di campionamento e alle diverse stagioni dell'anno.

		<0.49	0.49 ÷ 0.95	0.95 ÷ 1.5	1.5 ÷ 3.0	3.0 ÷ 7.2	7.2 ÷ 10	PM10
Intero periodo	n	39	39	39	39	39	39	39
	Min	22	5	1	1	9	3	13
	Media	<b>42</b>	<b>13</b>	<b>11</b>	<b>9</b>	<b>17</b>	<b>9</b>	<b>37</b>
	Max	66	22	25	22	37	29	79
	25° Percentile	37	10	8	6	13	6	26
	75° Percentile	46	17	13	10	20	10	44
Estate	n	5	5	5	5	5	5	5
	Min	37	8	6	8	19	9	22
	Media	<b>40</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>22</b>	<b>10</b>	<b>27</b>
	Max	46	12	10	12	24	11	30
	25° Percentile	37	9	7	8	22	10	26
	75° Percentile	42	11	8	11	24	11	29
Autunno	n	12	12	12	12	12	12	12
	Min	22	7	1	6	11	4	13
	Media	<b>37</b>	<b>15</b>	<b>14</b>	<b>10</b>	<b>17</b>	<b>7</b>	<b>42</b>
	Max	49	22	20	15	23	11	79
	25° Percentile	35	12	11	8	13	6	30
	75° Percentile	39	18	19	11	21	8	52
Inverno	n	11	11	11	11	11	11	11
	Min	32	11	8	4	9	3	31
	Media	<b>44</b>	<b>15</b>	<b>12</b>	<b>8</b>	<b>13</b>	<b>8</b>	<b>45</b>
	Max	53	19	25	13	19	26	70
	25° Percentile	40	13	9	6	11	4	39
	75° Percentile	50	18	12	9	15	8	50
Primavera	n	11	11	11	11	11	11	11
	Min	31	5	4	1	11	6	17
	Media	<b>47</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>17</b>	<b>10</b>	<b>28</b>
	Max	66	19	20	22	37	29	44
	25° Percentile	37	6	6	5	14	7	23
	75° Percentile	55	13	9	9	17	9	33

**Tabella 2.3** Concentrazione ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) minima, media e massima, numero di casi, 25° e 75° percentile del PM10 e delle singole frazioni relativi all'intero periodo di campionamento e alle diverse stagioni.

Le concentrazioni settimanali di PM10 sono rappresentate graficamente in Figura 2.3, ogni barra dell'istogramma riporta in dettaglio il contributo delle singole frazioni alla concentrazione di PM10 rilevata. Già da una prima analisi del grafico si può notare che la frazione di diametro aerodinamico ( $d_a$ ) < 0.49  $\mu\text{m}$  incide in modo preponderante sul PM10 raccolto.



**Figura 2.3** Andamento del PM10 nei 39 campionamenti effettuati tra giugno 2004 e maggio 2005.

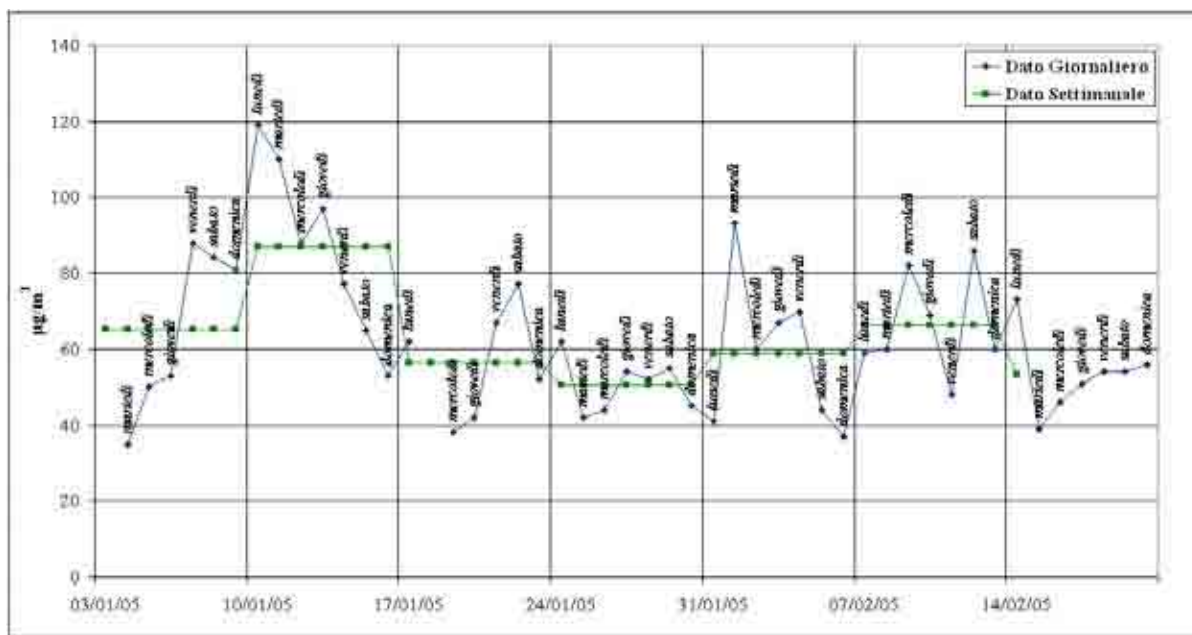
L'andamento del PM10 conferma l'ormai ben noto andamento tipo del materiale particolato, con concentrazioni maggiori registrate in autunno e in inverno e una netta diminuzione in primavera ed in estate.

Ad un valore medio di  $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (linea nera nel grafico) riferito all'intero periodo, corrispondono infatti una concentrazione media di  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in inverno, di  $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per l'autunno, di  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per la primavera e di  $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per i campioni raccolti durante il periodo estivo (Tabella 2.3).

Nel grafico è riportato il valore limite annuale per la protezione della salute umana previsto dal DM n. 60 del 02/04/2002 di  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (linea rossa). Il confronto con il valore previsto dalla normativa ha solamente un valore indicativo, in quanto questa prevede un campionamento di 24 ore, e soprattutto che il punto di prelievo deve trovarsi ad un'altezza compresa tra 1.5 m e 4 m sopra il livello del suolo. Il sito di campionamento, posto ad un'altezza di circa 15 m sopra il livello del suolo, soddisfa comunque i requisiti richiesti dal suddetto decreto che prevede la possibilità di ubicazione ad altezze maggiori di 8 m del punto di ingresso dell'aria nel caso in cui la stazione possa essere rappresentativa di un'ampia area, nel nostro caso dell'area urbana di Bologna.

Nessun confronto può invece essere effettuato con il valore limite di 24 h per la protezione della salute umana. La scelta del periodo di campionamento di sette giorni, seppur necessaria per permettere la raccolta di una quantità sufficiente di materiale particolato per l'analisi chimica, ha provocato un appiattimento dei dati con una perdita di dettaglio degli episodi acuti giornalieri. In generale nelle giornate di sabato e domenica si registra una diminuzione dei livelli di concentrazione, fenomeno legato prevalentemente al differente volume di auto in circolazione nei

giorni feriali e festivi. Un dato di concentrazione mediato su una settimana quindi bilancia gli episodi acuti con valori di concentrazioni minori provocando una sorta di appiattimento del dato. L'appiattimento del dato settimanale risulta evidente in Figura 2.4 dove è stato riportato l'andamento delle concentrazioni giornaliere di PM10 rilevate dalle centralina di S. Felice dal 3 gennaio al 21 Febbraio del 2005 (in verde) e il corrispondente valore medio settimanale (in blu).



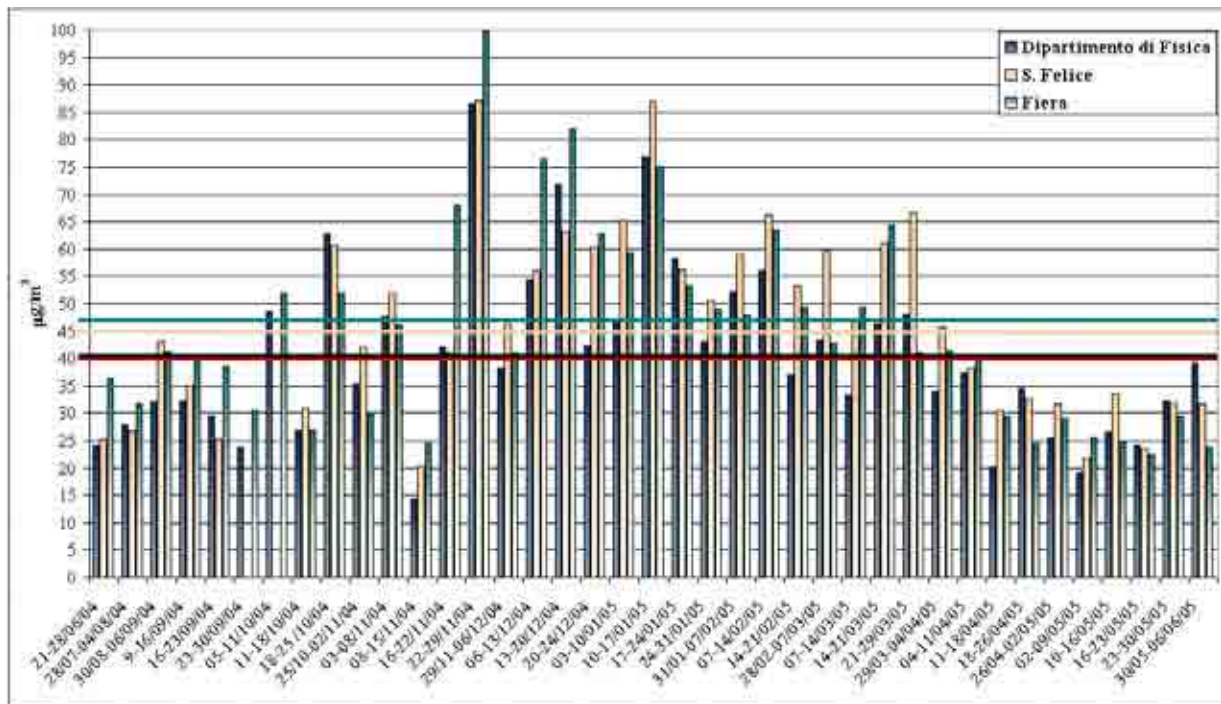
**Figura 2.4** Concentrazioni giornaliere di PM10 rilevate dalle centralina di S. Felice dal 3 gennaio al 21 Febbraio del 2005 (in verde) e il corrispondente valore medio settimanale (in blu).

2.2.2.b. Confronto tra le centraline dell'area urbana di Bologna

In Figura 2.5 è riportato il grafico di confronto tra i dati di PM10 raccolti presso il dipartimento di Fisica e quelli rilevati nelle centraline di S. Felice (viale Vicini) e Fiera (via Stalingrado), dati giornalieri mediati nelle settimane corrispondenti ai campionamenti effettuati con l'impattore a stadi.

Per poter effettuare questo confronto i dati di concentrazione rilevati presso il Dipartimento di Fisica, riportati in precedenza riferiti ad una temperatura standard di 25°C, sono stati standardizzati alla temperatura di riferimento utilizzata dalla rete di Monitoraggio dell'ARPA di 0°C.

Nel grafico sono inoltre riportati, come linee, i valori medi delle concentrazioni di PM10 rilevati nelle tre stazioni, in blu la media relativa ai campioni raccolti presso il dipartimento di Fisica (40 µg/m³), in arancio quella relativa alla centralina di S. Felice (45 µg/m³) ed in verde quella relativa alla Fiera (47 µg/m³). Anche qui a scopo indicativo è riportato in rosso il valore previsto dalla normativa italiana come valore medio annuale (DM n. 60 02/04/02).



**Figura 2.5** Concentrazioni di PM10 riferite ad una temperatura di zero gradi rilevate presso il Dipartimento di Fisica (in blu), S. Felice (in arancio) e Fiera (in verde).

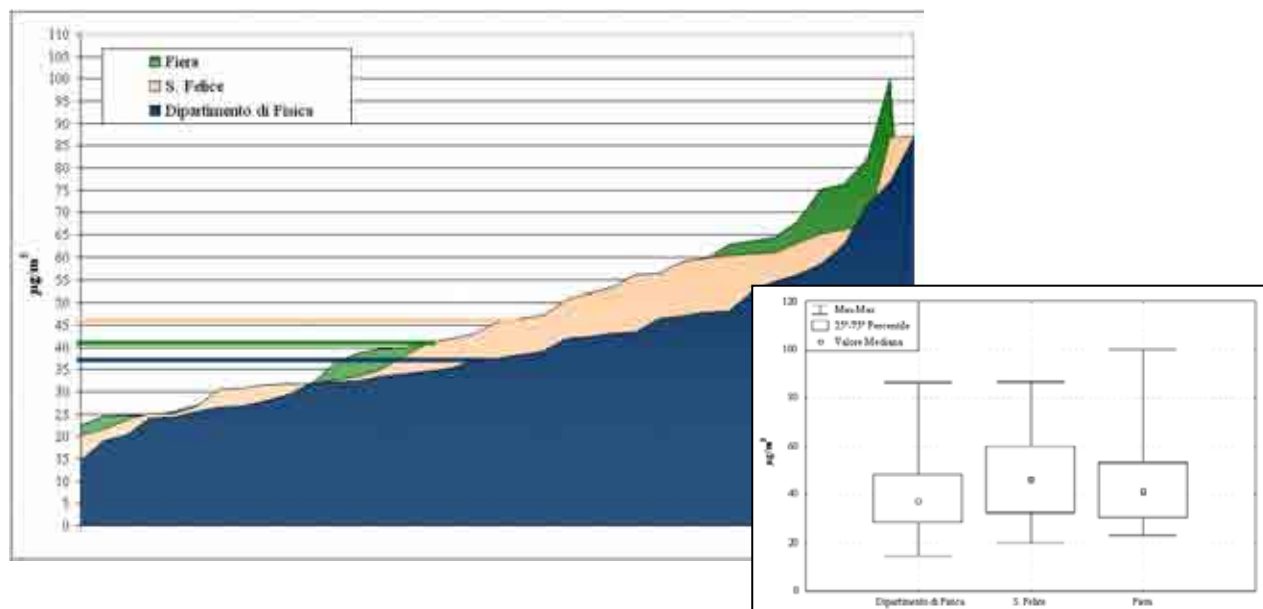
Da una prima osservazione del grafico si può notare lo stesso andamento tipo delle concentrazioni nei tre siti di campionamento. I dati rilevati presso il dipartimento di Fisica risultano essere generalmente più bassi rispetto a quelli delle altre due centraline, come sottolineato dai valori medi delle concentrazioni rilevate.

Tale andamento e differenze sono rese più evidenti in Figura 2.6, che rappresenta sia il grafico “scatola-e-baffi” (valore mediano, 1°quartile, 3° quartile, Min e Max) sia la distribuzione cumulata ed il valore della mediana corrispondente delle concentrazioni rilevate nelle tre centraline.

Nell’ambito di questo progetto è stato eseguito uno studio per valutare la comparabilità tra i risultati ottenuti presso il Dipartimento di Fisica e i dati ottenuti dalle centraline della rete di monitoraggio di ARPA Emilia-Romagna (vedi Capitolo 7). Da questo studio è risultato che i livelli di concentrazione rilevati dalle centraline di S. Felice e Fiera sono differenti, in modo statisticamente significativo, rispetto a quelli registrati presso il Dipartimento di Fisica. Per quanto concerne invece la correlazione tra gli andamenti, le due centralina di ARPA sono risultate ben correlate al sito dell’Università con valori del coefficiente di correlazione ( $r$  Pearson) superiore a 0.9 per S. Felice e di poco inferiore a 0.9 per Fiera.

L’altezza cui si trova il campionatore potrebbe essere il fattore determinante i differenti livelli di concentrazione riscontrati: la differenza rilevata potrebbe essere infatti dovuta ad un minore

contributo, ad altezze elevate, della frazione grossolana legata alla ri-sospensione di materiale particolare causata dalla circolazione degli autoveicoli.



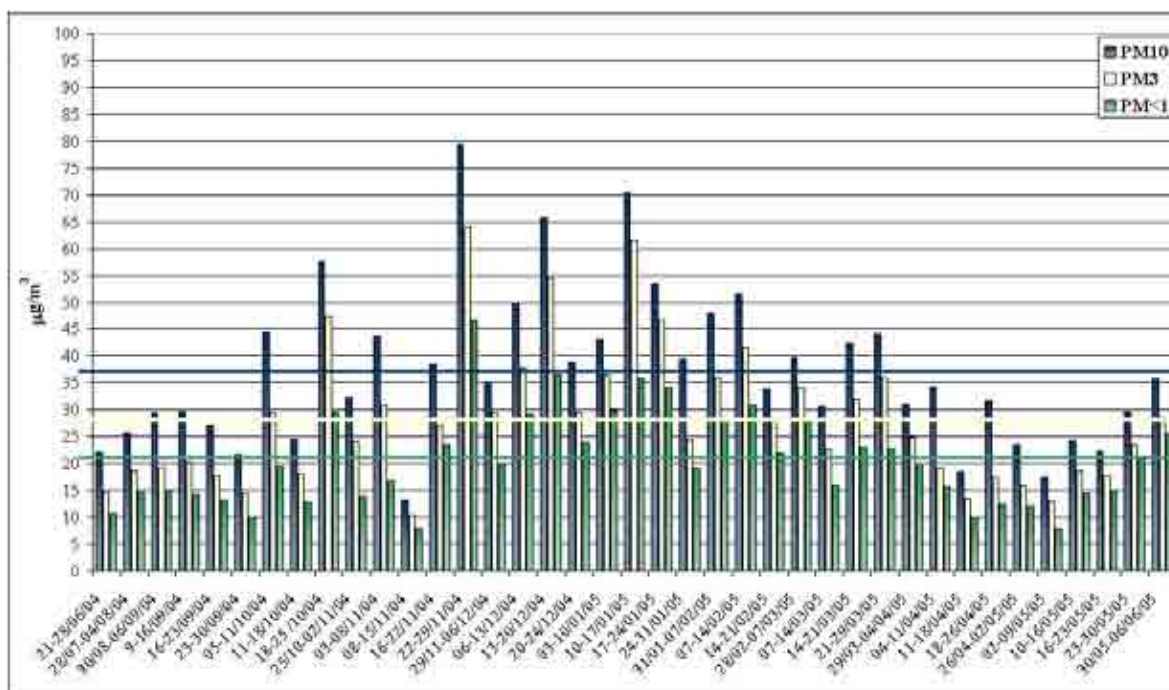
**Figura 2.6** Scatola-e-baffi e curve cumulative relative alle concentrazioni di PM10 rilevate presso il Dipartimento di Fisica e le centraline di S. Felice e Fiera.

### 2.2.2.c. Incidenza del Particolato Fine

Come già accennato precedentemente un contributo importante alla concentrazione in massa del PM10 raccolto risulta associato alla frazione con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$ . La natura prevalentemente fine del materiale particolare raccolto nell'area urbana di Bologna è confermata dai risultati di uno studio condotto da ARPA Sezione Provinciale di Bologna nel sito S. Felice da cui è emerso, per dati raccolti nel periodo compreso tra luglio 2004 e settembre 2005, che il PM2.5 è responsabile di circa il 61-76% della concentrazione in massa del PM10. (Poluzzi *et al.* 13 ottobre 2005)

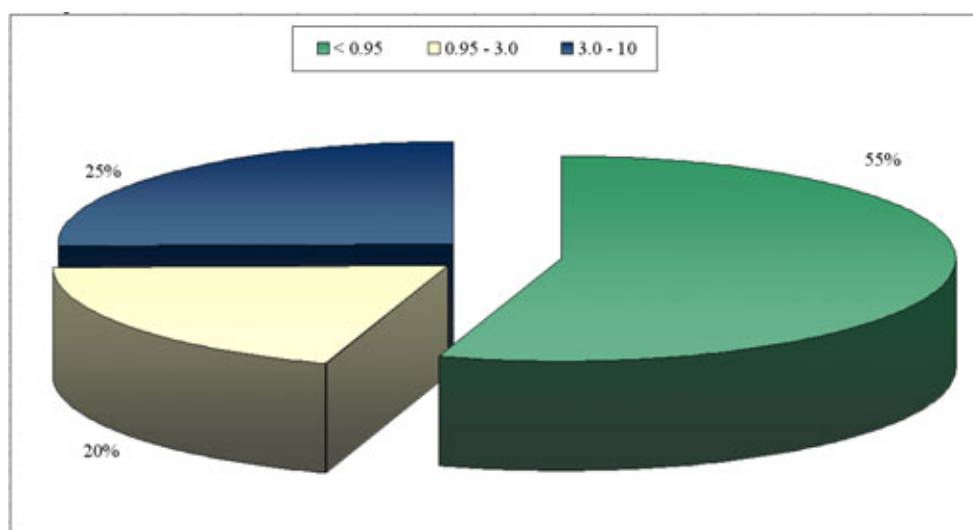
L'incidenza del materiale particolare "fine" sul PM10 raccolto nella postazione del Dipartimento di Fisica viene presentata graficamente in Figura 2.7, dove sono riportati l'andamento del PM10 e di altre due classi di materiale particolare, con taglio aerodinamico inferiore a  $10 \mu\text{m}$ , il PM2.5 ed il PM1, importanti in quanto in grado di penetrare in regioni profonde dell'apparato respiratorio. In realtà nel nostro caso abbiamo scelto, in base ai tagli dimensionali ottenuti con l'impattore a stadi, le due classi, PM3 e PM < 1, che più si avvicinano a questi riferimenti, ottenute sommando le concentrazioni di diverse frazioni.





**Figura 2.7** Andamento del PM10 (in blu), PM3 (in giallo) e del PM<1 (in verde) nel periodo considerato.

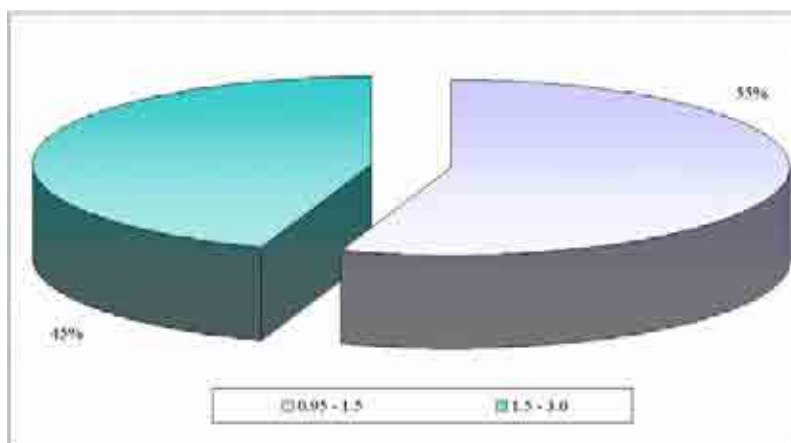
Come si può notare, sia il PM3 che il PM<1 rappresentano nel sito in esame una frazione molto importante del PM10 raccolto. Basti considerare che la media di PM3, linea gialla nel grafico, è risultata di  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , quella riferita al PM<1 di  $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , rappresentando in percentuale rispettivamente un 76% (Min = 55%; Max = 88%), e un 55% (Min = 38%; Max = 71%) del PM10. Il contributo percentuale riferito alle classi “Coarse”, Fine”, e “Submicronica”, definite utilizzando la stessa terminologia adottata dalla letteratura scientifica, ma tagli dimensionali adattati a quelli selezionati dall’impattore a stadi, è riportato graficamente in Figura 2.8. La frazione “Coarse” comprende il materiale particellare con  $d_a$  compreso tra 3 e  $10 \mu\text{m}$ , la frazione “Fine” le particelle con  $d_a$  tra 0.95 e  $3 \mu\text{m}$ , ed infine la frazione “Submicronica” quelle con  $d_a < 0.95 \mu\text{m}$ .



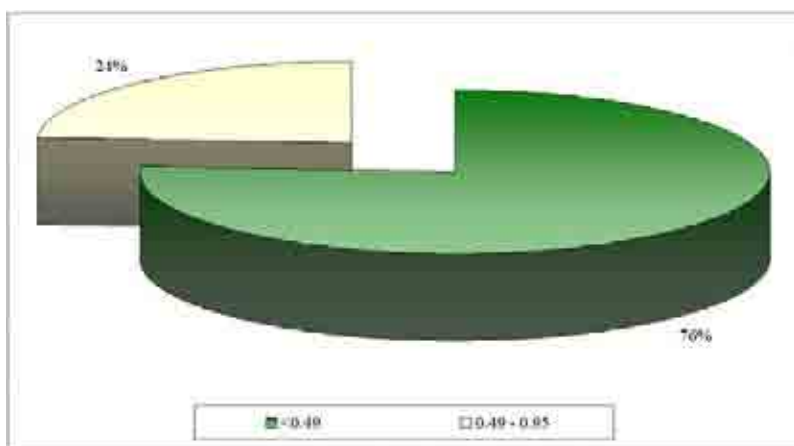
**Figura 2.8** Contributo medio delle frazioni “Coarse”, “Fine” e “Submicronica” al materiale particellare PM10.

Scomponendo a loro volta le classi “Fine” e “Submicronica” nei contributi medi associati alle frazioni di cui sono composte è risultato che:

- le frazioni  $0.95 \div 1.5 \mu\text{m}$  e  $1.5 \div 3.0 \mu\text{m}$  rappresentano rispettivamente in media il 55 e il 45% della frazione “Fine” (Figura 2.9).
- la frazione Submicronica, (Figura 2.10) è costituita in media da un 76 % di materiale particellare con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$  e da un 24 % con  $d_a$  compreso tra  $0.49 \div 0.95 \mu\text{m}$ .



**Figura 2.9** Scomposizione della Classe “Fine” nelle frazioni  $0.95 \div 1.5 \mu\text{m}$  in viola e  $1.5 \div 3.0 \mu\text{m}$  in verde acqua



**Figura 2.10** Scomposizione della Classe “Submicronica” nelle frazioni  $< 0.49 \mu\text{m}$  in verde e  $0.49 \div 0.95 \mu\text{m}$  in giallo

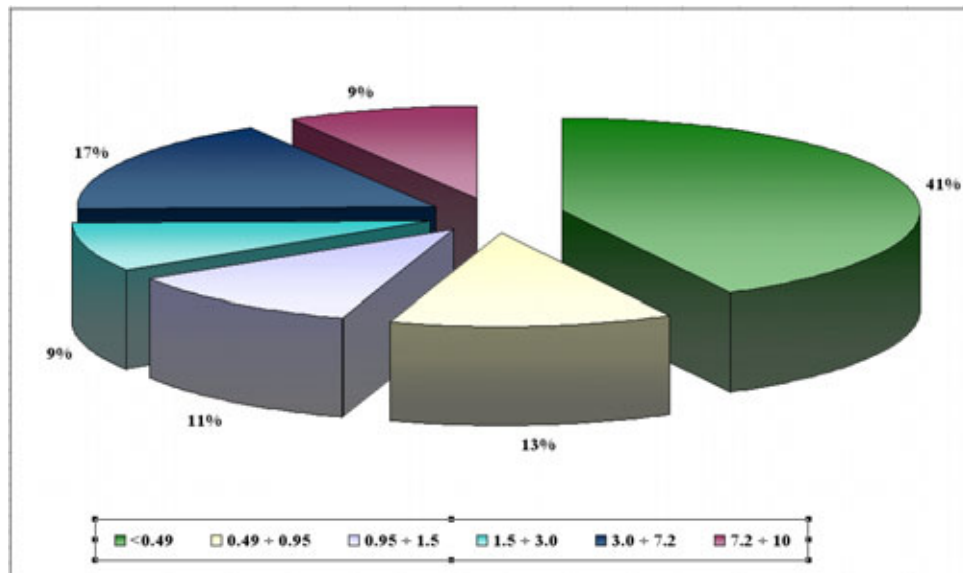
Questi dati, pur tenendo in considerazione l’altezza cui si trova il campionatore, mettono in evidenza la natura “fine” del materiale particellare raccolto nell’area urbana di Bologna, e anche la pericolosità ad esso associata legata al maggiore grado di penetrazione di queste frazioni nell’apparato respiratorio.

L’importante contributo delle frazioni con  $d_a < 1 \mu\text{m}$  alla determinazione della concentrazione in massa del PM10 raccolto nel sito in esame assume una maggiore rilevanza se si considera un altro parametro importante, il numero di particelle in funzione del  $d_a$ . Dati di bibliografia riportano per  $d_a$



di 1  $\mu\text{m}$  un numero di particelle per grammo di materiale particellare maggiore di un fattore  $10^3$  rispetto a quello per  $d_a$  di 10  $\mu\text{m}$  (Pozzoli, 1986).

Per quanto riguarda la distribuzione dimensionale del materiale particellare con  $d_a < 10 \mu\text{m}$  raccolto in Figura 2.11 si riporta il contributo percentuale medio di ogni frazione al PM10.



**Figura 2.11** Contributo percentuale medio di ogni frazione al PM10

Come già anticipato, la frazione di materiale particellare con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$  risulta essere quella che contribuisce in misura maggiore alla concentrazione in massa del PM10, con un contributo medio in peso del 41%.

Il materiale particellare atmosferico, in relazione alla dimensione delle particelle, al luogo e alla composizione chimica, è soggetto a diversi meccanismi di rimozione e diversi tempi di permanenza in atmosfera.

Durante la permanenza del materiale particellare in atmosfera sulle particelle agisce la forza di gravità che implica una diversa velocità di sedimentazione in funzione della dimensione. Le particelle, in modo particolare quelle appartenenti alla frazione dimensionale “Fine”, sono anche sottoposte al moto browniano, cioè il costante movimento random causato dalla collisione delle particelle con le molecole di aria circostante.

In seguito al prevalere dell’uno o dell’altro processo le particelle, in funzione delle loro dimensioni, rivelano diversi tempi di residenza e distanze di trasporto in atmosfera.

Infatti le particelle appartenenti alla frazione fine, mantenute in sospensione dai normali movimenti dell’aria e sottoposte al moto browniano, possono raggiungere distanze fino a migliaia di chilometri con un tempo di permanenza in atmosfera da qualche giorno a settimane. Le particelle grossolane invece, sottoposte in misura maggiore alla forza di gravità, normalmente sedimentano rapidamente,

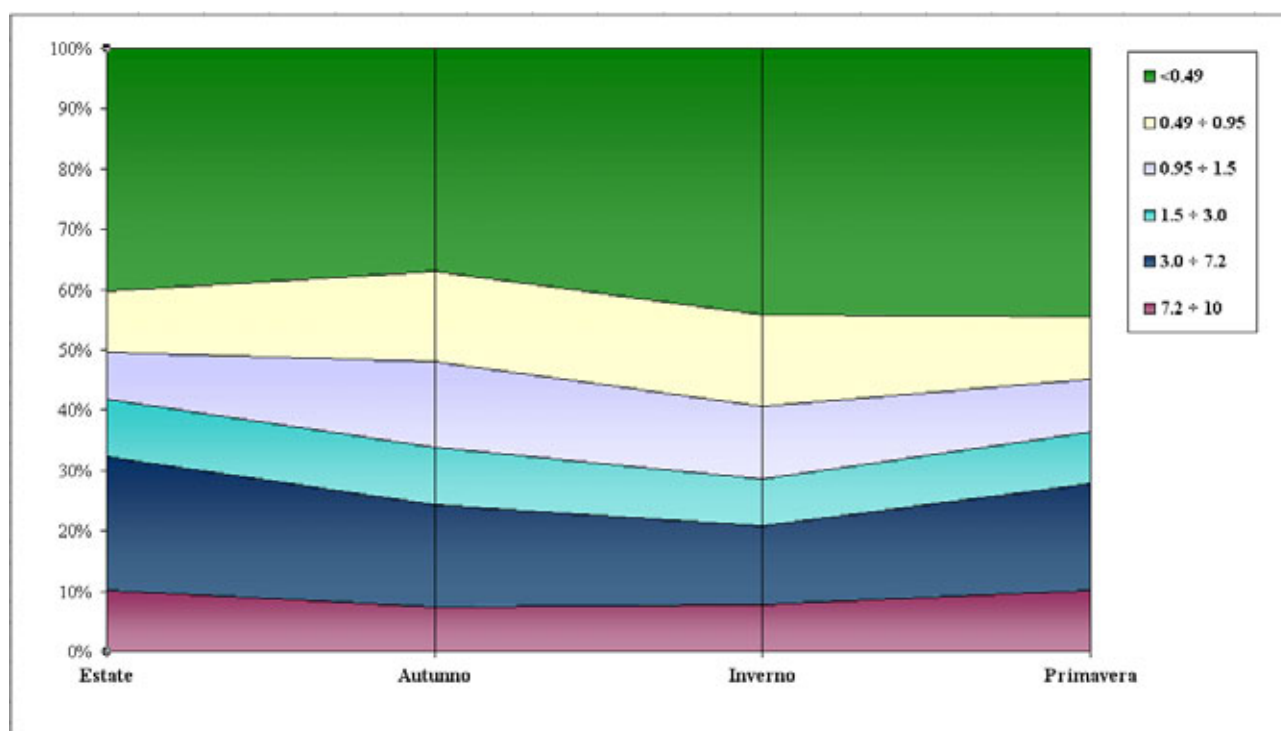
da qualche minuto ad alcune ore, riuscendo coprire distanze che vanno da centinaia di metri a decine di chilometri.

Come già accennato in precedenza, è lecito supporre che ad un'altezza di circa 15 metri il materiale particellare PM10 raccolto sia comunque impoverito in parte nella frazione grossolana che, in normali condizioni meteo, difficilmente può essere ri-sospesa ad una tale altezza.

#### 2.2.2.d. Influenza meteo-climatica: osservazioni

La distribuzione granulometrica media per i campioni sottoposti alla caratterizzazione chimico-fisica non è risultata sostanzialmente diversa da quella riferita all'intero periodo, nonostante questi fossero stati selezionati tra i campioni disponibile nel mese, in base alle condizioni meteorologiche, quali alta pressione e stabilità atmosferica.

Per quanto riguarda la distribuzione granulometrica nelle diverse stagioni in Figura 2.12 sono riportati i contributi percentuali di ogni frazione al PM10 calcolati come valori medi riferiti alle diverse stagioni.



**Figura 2.12** Distribuzione dimensionale nelle diverse stagioni.

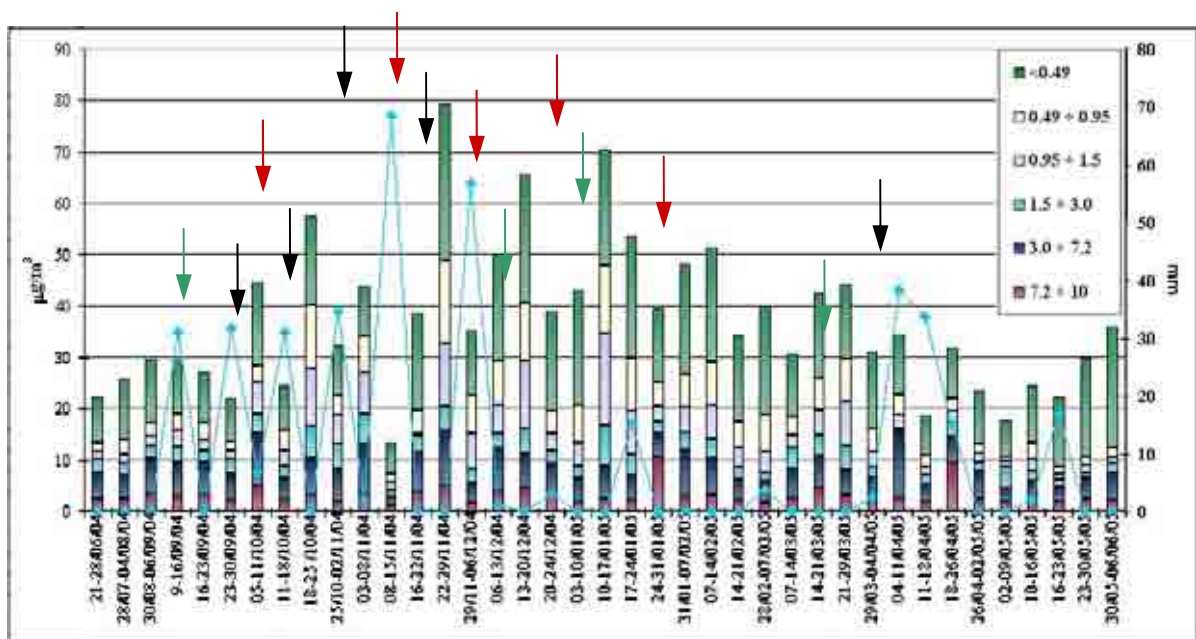
Da questo grafico si può notare che:

- la distribuzione granulometrica non varia in modo evidente tra le diverse stagioni,
- rimane confermato che la frazione che risulta maggiormente responsabile della concentrazione in massa del PM10 è sempre quella con  $d_a < 0.49\ \mu\text{m}$ , in tutte le stagioni

ne rappresenta infatti oltre 1/3, passando da un 37% in autunno ad un 43% sia in inverno che in primavera,

- il contributo delle frazioni di PM comprese tra  $7.2 \div 10 \mu\text{m}$  e tra  $3.0 \div 7.2 \mu\text{m}$  presentano valori maggiori in primavera ed in estate probabilmente sia a causa della maggiore turbolenza meccanica e convettiva ed altezza dello strato di rimescolamento (PBL), sia a causa del contributo del bioaerosol, ed in particolare di pollini e spore che possono essere presenti nella frazione grossolana del materiale particellare atmosferico. Per contro le frazioni  $0.49 \div 0.95 \mu\text{m}$  e  $0.95 \div 1.5 \mu\text{m}$  risultano essere maggiori nel periodo invernale ed autunnale rispetto al periodo primaverile ed estivo, aumentando il contributo del materiale particellare “fine” al PM10 campionato nei mesi invernali.

In Figura 2.13 è riportato l’andamento delle concentrazioni di PM10 cui sono stati sovrapposti i mm di pioggia caduti come somma degli eventi meteo occorsi durante la settimana di campionamento (Tabella 2.2). Dal grafico si può notare una sensibile diminuzione delle concentrazioni di PM10 nei campionamenti del 11-18/10/04, 25/10-02/11/04, 08-15/11/04, 29/11-06/12/04, 11-18/04/04 indicati dalle frecce nere nel grafico, effettuati in concomitanza con il perdurare di eventi di precipitazione, pioggia in quattro o cinque giorni della settimana di campionamento, e di entità pari rispettivamente a 31 mm, 35 mm, 69 mm, 57 mm e 34 mm. Per questi campionamenti risulta infatti una concentrazione media di PM10 pari a  $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  con un minimo di  $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ed un massimo di  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



**Figura 2.13** Andamento delle concentrazioni di PM10 e mm di pioggia caduti (PP) durante il periodo di campionamento (linea in azzurro).

Nel caso invece di precipitazioni limitate nel tempo, da uno a tre giorni di pioggia, o di minore entità, i campioni indicati dalle frecce verdi, si evidenzia una diminuzione meno importante delle concentrazioni imputabili ad una minore efficienza nella rimozione per deposizione umida delle particelle. La concentrazione media di PM10 per questi campioni risulta infatti maggiore rispetto al gruppo precedente, con un valore di 36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  con un minimo di 22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ed un massimo di 53  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

I campionamenti in cui sono state rilevate le concentrazioni più rilevanti, le frecce rosse nel grafico, ed in ogni caso superiori ai 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  coincidono invece con condizioni meteo di alta pressione ed assenza di precipitazioni. La concentrazione media di questi campioni è risultata di 65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  con un massimo di 79  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ed un minimo di 51  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

In Figura 2.14 sono rappresentati i contributi percentuali medi delle singole frazioni al PM10 in campionamenti associati con particolari fenomeni meteorologici: Alta Pressione (selezionata in modo arbitrario come valori > 1020 mbar), Bassa Pressione (< 1020 mbar), Assenza di Precipitazioni, Presenza di Precipitazioni, Precipitazioni < 10 mm, Precipitazioni > 10 mm, nebbia, e situazioni di inversione termica.

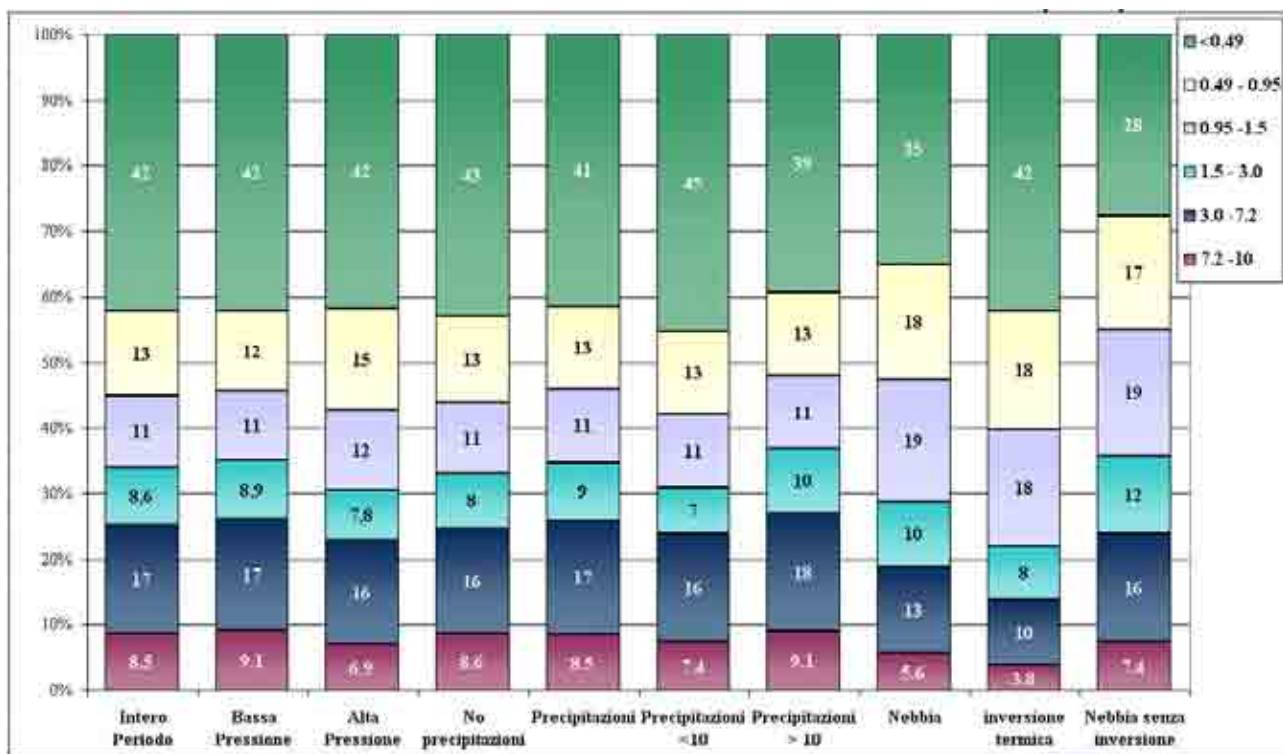


Figura 2.14 Distribuzione granulometrica media per campioni associati a particolari eventi meteorologici.

La distribuzione granulometrica osservata per i campioni caratterizzati da pressione atmosferica < 1020 mbar ricalca quella media calcolata sul totale dei campioni raccolti. I campionamenti effettuati in situazioni di alta pressione, selezionati come quelli con pressione atmosferica media >1020 mbar,

non rilevano una distribuzione granulometrica sostanzialmente dissimile rispetto ai casi precedenti, se non per un minore contributo percentuale della frazione compresa tra  $7.2 \div 10 \mu\text{m}$  ed un leggero aumento della frazione  $0.49 \div 0.95 \mu\text{m}$ . Le condizioni di alta pressione sono in genere associate con una maggiore stabilità atmosferica che può favorire fenomeni di accumulazione del materiale particellare nello strato di rimescolamento ed in modo particolare quello con  $d_a$  minore. In effetti comunque risulta difficile stabilire per un numero così piccolo di campioni la significatività della differenza con la situazione di bassa pressione.

La distribuzione granulometrica media evidenziata dai campioni raccolti in concomitanza con il perdurare di situazioni di nebbia mostra alcune differenze rispetto ai casi precedenti, ed in particolare un aumento delle frazioni  $0.49 \div 0.95 \mu\text{m}$  e  $0.95 \div 1.5 \mu\text{m}$  ed una diminuzione della frazione con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$ .

In parte questo fenomeno potrebbe essere spiegato grazie alle proprietà igroscopiche di alcuni composti di cui risultano composte le particelle quali solfati, nitrati e composti organici ossidati che possono determinare un aumento delle dimensioni delle particelle all'aumentare dell'umidità relativa, fino a diventare nuclei di condensazione ed essere rimossi via deposizione umida. D'altra parte il materiale particellare con  $d_a < 0.1 \mu\text{m}$ , oltre a diffondere nelle gocce che formano la nebbia, potrebbe essere soggetto ad una maggiore probabilità di urti con altre particelle, favorendo in caso di nebbia i fenomeni di coagulazione e condensazione e conseguente accrescimento delle particelle nella classe compresa tra  $0.1 \mu\text{m}$  e  $1-3 \mu\text{m}$ . Anche in questo caso il numero limitato di osservazioni non permette di validare le ipotesi esposte.

In due dei quattro campionamenti effettuati in situazioni di nebbia, quello raccolto tra il 3 e il 10 gennaio e quello raccolto dal 10 al 17, si è verificato sulla Pianura Padana l'instaurarsi di un fenomeno di alta pressione e di inversione termica. La pressione atmosferica media rilevata in questi due campionamenti è risultata infatti rispettivamente di 1028 e 1031 mbar, i valori maggiori registrati nell'intero periodo di campionamento.

Se si considerano separatamente i campioni raccolti in concomitanza con il fenomeno di inversione termica e quelli (03-08/11/04, 21-29/03/05) caratterizzati invece da un valore della pressione atmosferica minore si possono osservare alcune differenze.

La distribuzione granulometrica dei campioni 03-08/11/04, 21-29/03/05 rivela sempre un maggiore contributo per le classi comprese tra  $0.49$  e  $1.5 \mu\text{m}$ , ma risulta caratterizzata inoltre da un minore contributo percentuale medio in massa per il materiale particellare con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$ . Valgono per queste osservazioni le ipotesi già esposte per la distribuzione rilevata per tutti i casi di nebbia.

In particolare per quanto riguarda per i campionamenti effettuati in concomitanza con il fenomeno di inversione termica si può notare:

- un'ulteriore diminuzione della frazione di materiale particellare compresa tra  $3.0 \div 7.2$  e  $7.2 \div 10 \mu\text{m}$  (rispettivamente 10% e 4%) rispetto a quella riscontrata considerando tutti i casi di nebbia (13%, 6%),
- un maggiore contributo percentuale delle frazioni  $0.49 \div 0.95 \mu\text{m}$  e  $0.95 \div 1.5 \mu\text{m}$  corrispondenti alla classe denominata "Accumulation Mode" che comprende particelle con diametro nell'intervallo tra  $0.1 \div 1-3 \mu\text{m}$ , come per gli altri campioni rilevati in situazioni di nebbia,
- un contributo della frazione  $< 0.49 \mu\text{m}$  (42%) in linea con quello medio rilevato per i campioni raccolti in condizioni di alta pressione (42%) e di valore maggiore rispetto a quello rilevato i soli eventi di nebbia (28%).

Il materiale particellare con diametro aerodinamico maggiore in situazioni di elevata stabilità atmosferica tenderà ad essere rimosso per deposizione gravitazionale piuttosto che essere risospeso fino ad una altezza di circa 15 m. Per contro durante l'instaurarsi dell'alta pressione e conseguente stagnazione dell'aria la percentuale di materiale particellare fino ai  $2.5 \mu\text{m}$  di  $d_a$  tenderà ad accumularsi, non essendo rimosso efficacemente dalla forza di gravità per sedimentazione. Una percentuale dell'aumento inoltre è legata ai processi di nucleazione, condensazione e coagulazione, in cui sono coinvolte le particelle "Ultrafine", che portano alla formazione di particelle in questo intervallo dimensionale. L'aumento delle frazioni  $0.49 \div 0.95 \mu\text{m}$  e  $0.95 \div 1.5 \mu\text{m}$  potrebbe anche essere associato al perdurare di eventi di nebbia, spesso associati con l'instaurarsi di fenomeni di inversione termica nella pianura padana.

Anche per questi fenomeni (nebbia e inversione termica) il numero troppo esiguo di eventi permette solo di descrivere i risultati ottenuti in questi casi particolari, ma non di trarre alcuna conclusione riguardo le ipotesi esposte.

Per quanto riguarda l'incidenza dell'evento di pioggia sulla distribuzione granulometrica percentuale non si può identificare una sostanziale differenza tra i campioni raccolti in presenza di eventi di precipitazione e non.

Nella valutazione di questi risultati si raccomandano le precauzioni derivanti dal fatto che il periodo di campionamento prescelto potrebbe non essere adatto a questo tipo di determinazione, in quanto non può cogliere fenomeni acuti, inoltre il numero dei casi considerati è troppo piccolo e non permette di poter giungere a delle conclusioni.

Non si può infatti affermare che non vi sia un abbattimento differenziale delle varie frazioni granulometriche nei giorni di pioggia, o nei giorni immediatamente successivi, in quanto una maggiore rimozione di alcune frazioni del materiale particellare, dovuta ad eventi di pioggia in

periodi limitati del campionamento, potrebbe essere mascherata dalla normale distribuzione del materiale particellare nel restante periodo di campionamento.

Nel grafico in Figura 2.13 si era osservato che eventi di pioggia di una certa entità fossero responsabili, in relazione al livello di concentrazione presente in atmosfera, di una maggiore percentuale di abbattimento del materiale particellare rispetto a eventi di minore consistenza. Si è quindi preso in considerazione se l'entità dell'evento di pioggia potesse avere una qualche influenza sulla distribuzione granulometrica,

La distribuzione granulometrica percentuale media calcolata su campionamenti in cui si sono verificati eventi di pioggia di entità superiori ai 10 mm e quelli associati ad eventi di entità inferiore ai 10 mm evidenziano una differenza nelle frazioni  $< 0.49 \mu\text{m}$  e  $1.5 \div 3.0 \mu\text{m}$ . Questo risultato si rivela comunque di non facile interpretazione.





## **2.3. Determinazione dei Metalli**

### **2.3.1. Materiali e Metodi**

#### **Reagenti**

- Acido Nitrico concentrato Suprapur
- Acqua ultrapura MilliQ®.

#### **Strumentazione**

- Normale vetreria di laboratorio,
- Mineralizzatore a microonde Milestone 1200,
- ICP- MS PlasmaQuad PQ2 plus (Vg Elemental, attualmente Thermo-Optek), dotato di autocampionatore Gilson 221,
- Spettrofotometro GBC per assorbimento atomico con bruciatore aria-acetilene.

#### **Procedura Analitica**

Il metodo prevede la mineralizzazione del campione per via umida con acido nitrico concentrato e la successiva determinazione dei metalli mediante spettrometro di massa con sorgente al plasma per Berillio, Vanadio, Cromo, Manganese, Cobalto, Nichel, Rame, Arsenico, Cadmio, Stagno, Antimonio, Platino, Mercurio, Piombo; con spettrofotometro per assorbimento atomico in fiamma aria acetilene per il Ferro.

La vetreria utilizzata deve essere pulita e possibilmente trattata con acido nitrico. Per le “bombe” in teflon in dotazione con il mineralizzatore, se necessario, si procede con un ciclo di disgregazione a vuoto, seguendo la procedura e le impostazioni previste per la mineralizzazione dei campioni.

La procedura analitica utilizzata è la seguente:

- la porzione di filtro destinata alla ricerca dei metalli (25% della superficie del filtro) viene inserita nelle “bombe” di teflon,
- per i filtri relativi alle prime frazioni (1-5) si aggiungono 5 ml di acido nitrico e 5 ml di acqua MilliQ®, per il filtro relativo all’ultima frazione (6) si aggiungono invece 10 ml di acido nitrico e 10 ml di acqua MilliQ®,
- si chiudono i contenitori (accertandosi della tenuta), e si inseriscono negli appositi alloggi del mineralizzatore,
- si procede alla mineralizzazione del campione ad una potenza di 486 W per 23 min, come

previsto dal metodo EPA/625/R-96/010a,

- le “bombe” vengono quindi aperte con cautela, si trasferisce quantitativamente il contenuto in matracci da 50 ml e si porta a volume con acqua MilliQ®,
- si filtra la soluzione con siringhe monouso munite di filtro 0.45 µm direttamente nelle celle del portacampioni dell’ICP oppure in un secondo contenitore.

Le soluzioni sono quindi lette allo spettrometro al plasma ad accoppiamento induttivo che prevede una nebulizzazione completa del campione ed iniezione in torcia al plasma ad una temperatura variabile intorno ai 9000°C. Dettagli relativi allo strumento e alle condizioni operative sono riassunti in Tabella2.4.

Nebulizzatore	Meinhard
Apertura del cono di campionamento (Nichel)	1 mm
Apertura del cono di skimmer (Nichel)	0.75 mm
Pressione camera di espansione	2.2 mbar
Pressione camera intermedia	<1x10 <sup>-4</sup> mbar
Pressione camera di analisi	3x10 <sup>-6</sup> mbar
Acquisizione	peak jumping
Tempo di dwell	10000 us
Punti per picco	3
Num. Sweeps	50
Moltiplicatore	Modalità Pulse

**Tabella2.4** Dettagli Strumentali e condizioni operative per lo spettrometro di massa con sorgente al plasma

Lo strumento è stato calibrato con standard esterni ad ogni utilizzo, effettuando letture di 3 soluzioni standard alla stessa acidità dei campioni a concentrazione di:

- Berillio( isotopo massa 9), Cobalto (isotopo massa 59), Cadmio (isotopo massa 112), Platino (isotopo massa 195), Mercurio (isotopo massa 202) concentrazioni 1; 2; 4 µg/l
- Vanadio (isotopo massa 51), Arsenico (isotopo massa 75) concentrazioni 2.5; 5;10 µg/l
- Cromo (isotopo massa 52), Nichel (isotopo massa 60), Antimonio (isotopo massa 121) concentrazioni 10; 20; 40 µg/l
- Stagno (isotopo massa 120) e Piombo (isotopo massa 208) concentrazioni 25; 50; 100 µg/l
- Manganese (isotopo massa 55), Rame (isotopo massa 65) concentrazioni 50; 100; 200 µg/l.

L’analisi prevedeva l’uso di Indio (isotopo massa 115) a 100 µg/l come standard interno, i dati risultano dalla media di 3 letture consecutive. In Tabella2.5 sono riportati i valori della concentrazione del bianco, il limite di rilevabilità del metodo (MDL), e il valore della deviazione standard relativa (RSD) per ogni metallo su una porzione di filtro (25%).

Le analisi dei bianchi dei filtri sono state effettuate scegliendo a caso tre filtri non campionati per ogni scatola utilizzata. Questi sono stati quindi sottoposti alla procedura di analisi adottata per i campioni. Nella determinazione delle concentrazioni dei metalli nei campioni analizzati è stato sottratto il contributo associato al bianco dei filtri.

Il limite di rilevabilità del metodo (Method Detection Limit, MDL) è stato calcolato per ogni metallo come:

$$MDL = \bar{x}_B + 3.14 \cdot SD.$$

Dove  $\bar{x}_B$  è il valore medio del segnale del bianco e SD la sua deviazione standard.

Quando le concentrazioni misurate sono risultate inferiori al valore del MDL il dato è stato rigettato.

L'errore associato alla procedura è stato calcolato come deviazione standard relativa (RSD) sottoponendo alla procedura analitica tre porzioni di uno stesso filtro.

	<b>Bianchi Frazioni 1-5 (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Bianchi Frazioni 6 (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>MDL Frazioni 1-5 (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>MDL Frazioni 6 (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>RDS Frazioni 1-5 (%)</b>	<b>RDS Frazioni 6 (%)</b>
<b>Be</b>	0.27	0.14	0.60	2.00	21	48
<b>V</b>	0.130	0.078	0.026	0.029	10	8
<b>Cr</b>	0.83	0.68	0.54	2.20	5	12
<b>Mn</b>	1.07	0.49	1.14	3.0	9	5
<b>Co</b>	0.019	0.020	0.011	0.034	24	20
<b>Ni</b>	0.250	0.254	0.084	0.076	6	3
<b>Cu</b>	2.6	2.3	2.4	4.0	20	33
<b>As</b>	0.21	0.126	0.76	nd	13	4
<b>Cd</b>	0.024	0.0100	0.0038	0.0156	5	1
<b>Sn</b>	0.097	0.172	nd	nd	6	1
<b>Sb</b>	0.082	0.10	0.42	0.32	12	22
<b>Pt</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>Hg</b>	0.0090	0.0040	0.0430	0.1050	3	2
<b>Pb</b>	0.750	0.596	0.710	1.330	6	1
<b>Fe</b>	13	15	20	57	16	8

**Tabella 2.5** Valori di concentrazione nel bianco dei filtri, MDL e RSD per ogni metallo sulla porzione di filtro analizzata (25%).

### 2.3.2. Risultati

La lista di metalli analizzati nei campioni corrispondenti alle settimane di ogni mese scelte per la caratterizzazione chimica comprende: Berillio, Vanadio, Cromo, Manganese, Cobalto, Nichel, Rame, Arsenico, Cadmio, Stagno, Antimonio, Platino, Mercurio, Piombo e Ferro.

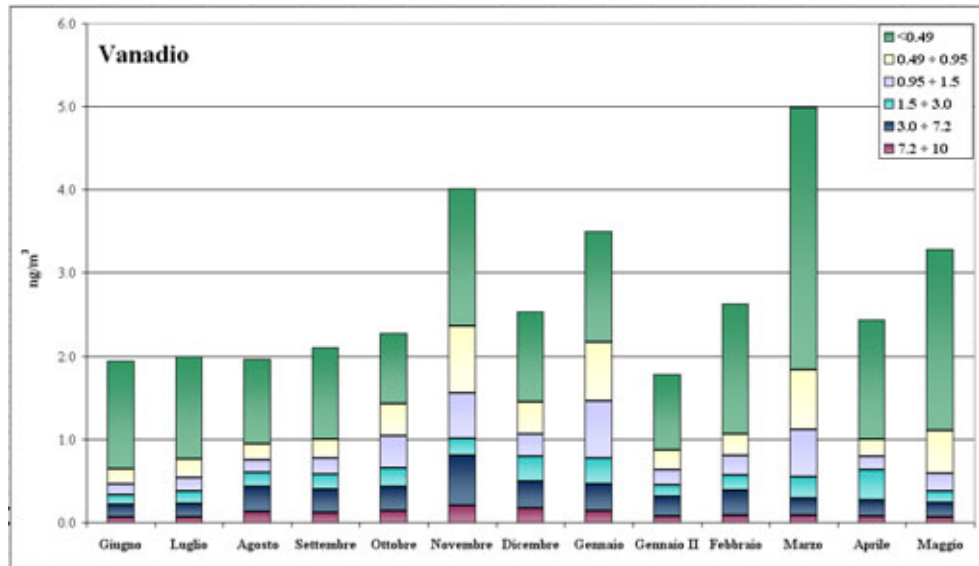
Non verranno qui discussi i risultati ottenuti per Berillio, Platino e Mercurio. Con la tecnica di analisi utilizzata, le concentrazioni del Berillio, del Platino e del Mercurio non sono risultate

determinabili nelle frazioni di materiale particellare comprese tra  $0.49 \div 10 \mu\text{m}$ .<sup>2</sup>

I dati di concentrazione dei metalli rilevati nei campioni/mese selezionati sono riportati nella tabella in Allegato.

Nella Figura 2.15 sino a Figura 2.26 sono presentati gli andamenti dei singoli elementi nei 13 campioni in cui è stata effettuata la caratterizzazione chimica del materiale particellare raccolto. La concentrazione nel PM10 è data dalla somma delle concentrazioni del metallo nelle sei frazioni raccolte. Ogni barra dell'istogramma riporta in dettaglio il contributo delle singole frazioni alla determinazione della concentrazione nel PM10.

Dall'osservazione degli andamenti si può notare che non è possibile identificare per tutti i metalli considerati un andamento stagionale tipo analogo a quello del materiale particellare cui sono associati. Un netto andamento stagionale si può individuare per Manganese, Cobalto, Nichel, Piombo ed in misura meno evidente per il Rame. Cromo, Stagno Antimonio e Ferro, sebbene mostrano concentrazioni più elevate nei mesi autunnali ed invernali rispetto ad i mesi estivi, non evidenziano invece una diminuzione dei valori nei mesi primaverili. Per gli altri metalli, pur individuando situazioni invernali in cui la concentrazione raggiunge il valore massimo registrato, risulta difficile individuare un qualche andamento tipo.



**Figura 2.15.** Andamento del Vanadio nel PM10.

<sup>2</sup> La direttiva Europea 2004/107/CE del 15/12/04 prevede la misura in atmosfera del Mercurio gassoso totale definito nell'articolo 2 come "Mercurio gassoso totale: vapore di Mercurio elementare ( $\text{Hg}^0$ ) e Mercurio gassoso reattivo, cioè specie di mercurio idrosolubili con pressione di vapore sufficientemente elevata per esistere nella fase gassosa". La presente direttiva tuttavia non fissa un valore obiettivo per il Mercurio gassoso totale.

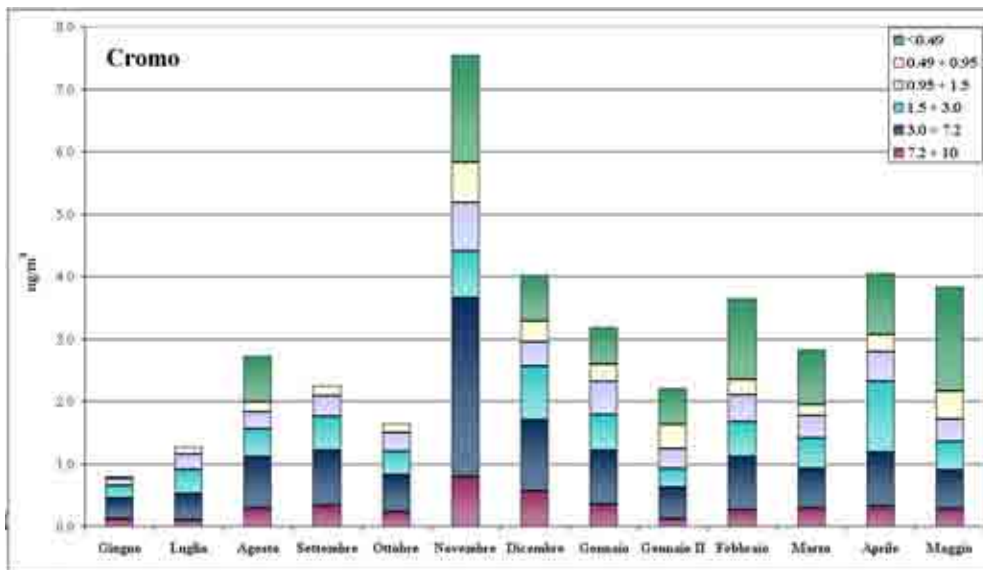


Figura 2.16 Andamento del Cromo nel PM10.

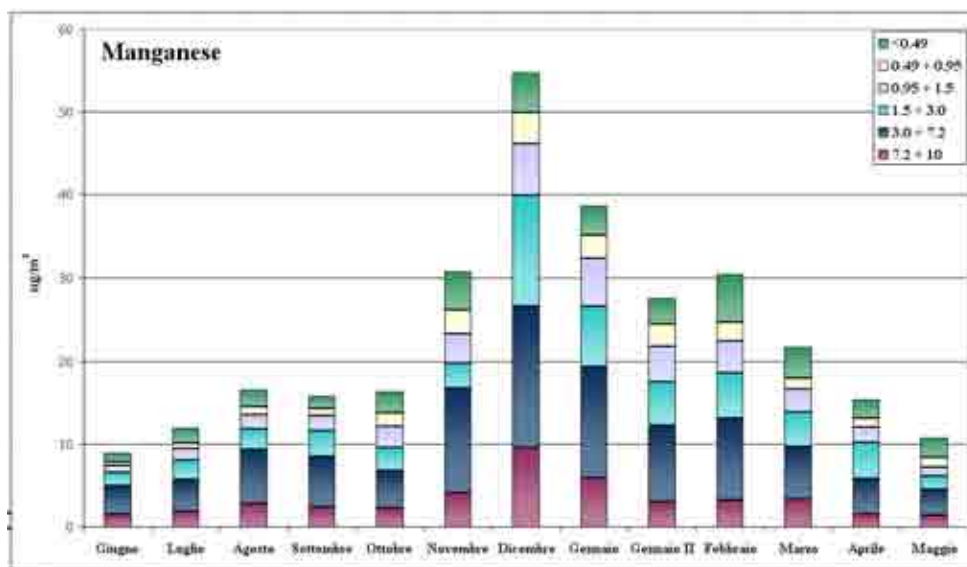


Figura 2.17 Andamento del Manganese nel PM10.

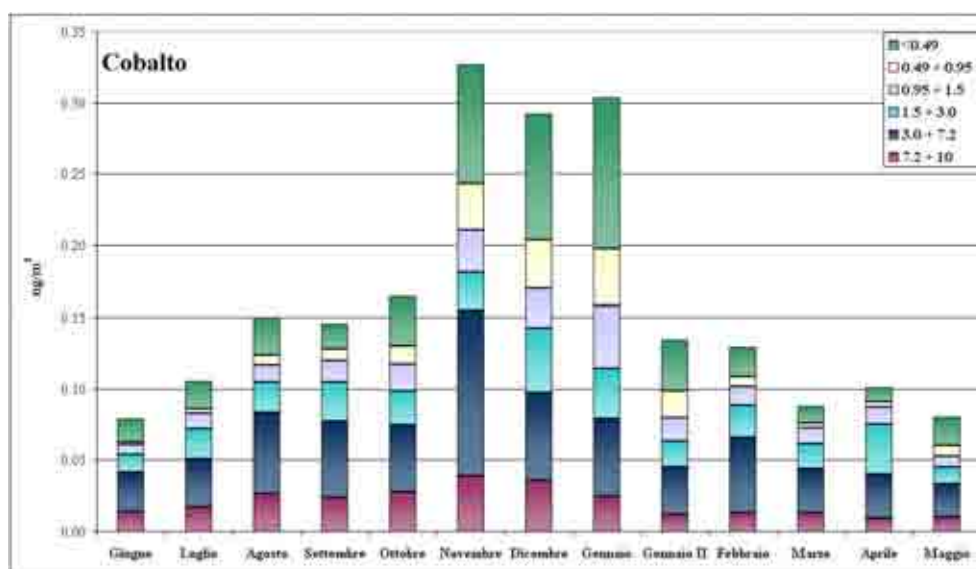


Figura 2.18 Andamento del Cobalto nel PM10.

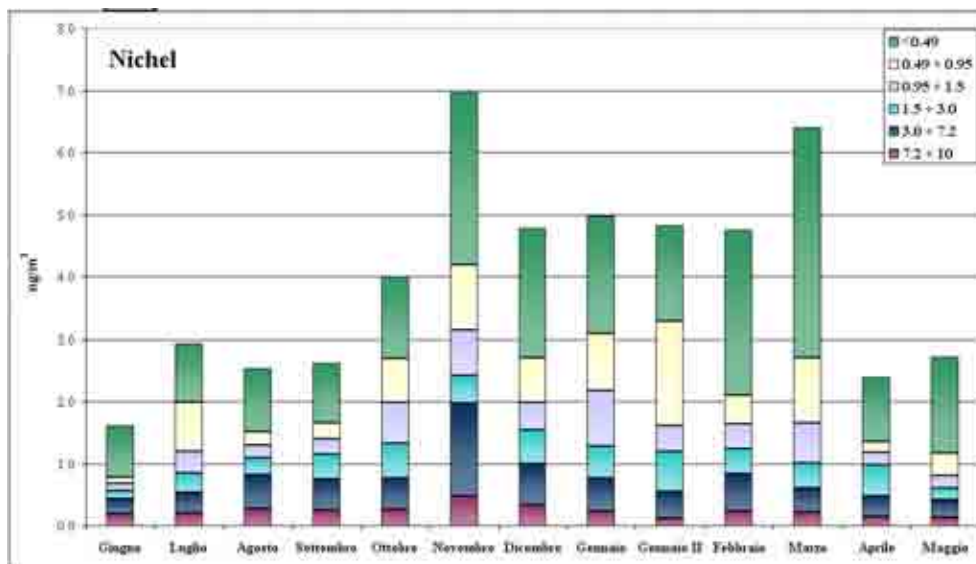


Figura 2.19 Andamento del Nichel nel PM10.

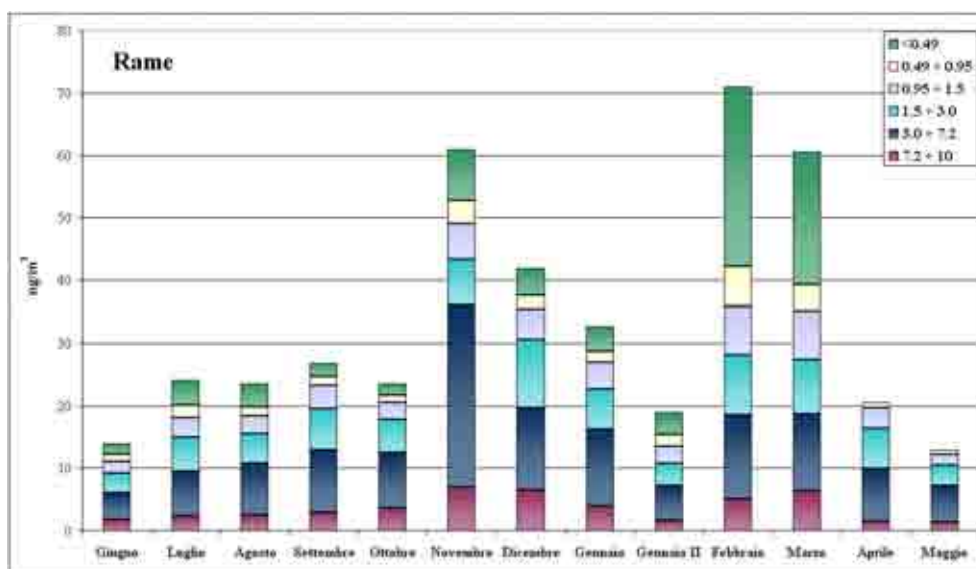


Figura 2.20 Andamento del Rame nel PM10.

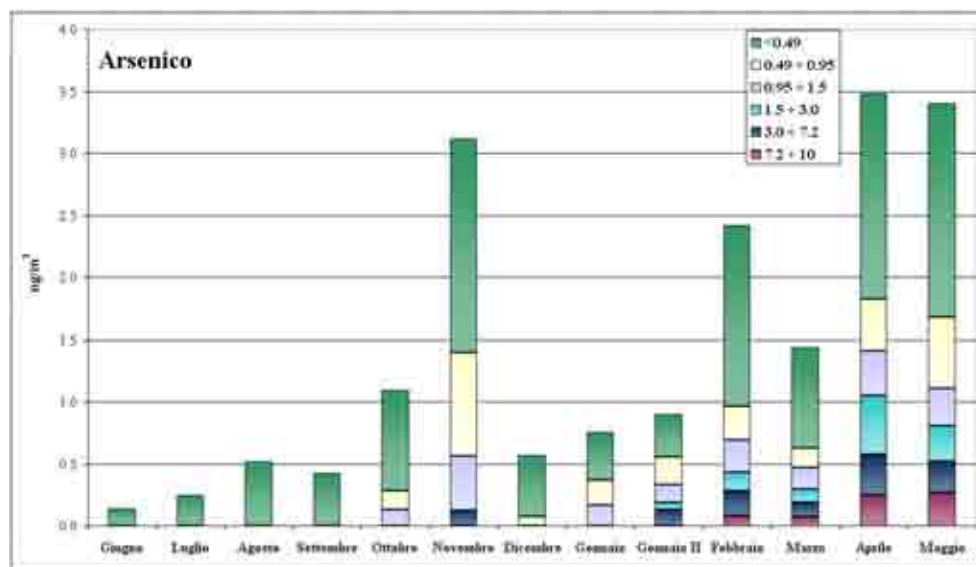


Figura 2.21 Andamento dell'Arsenico nel PM10.

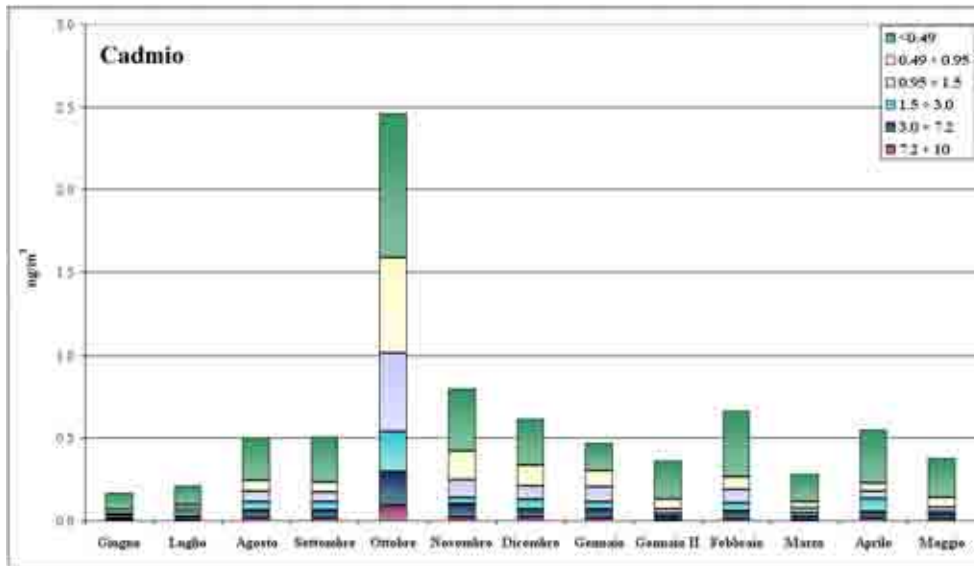


Figura 2.22 Andamento del Cadmio nel PM10.

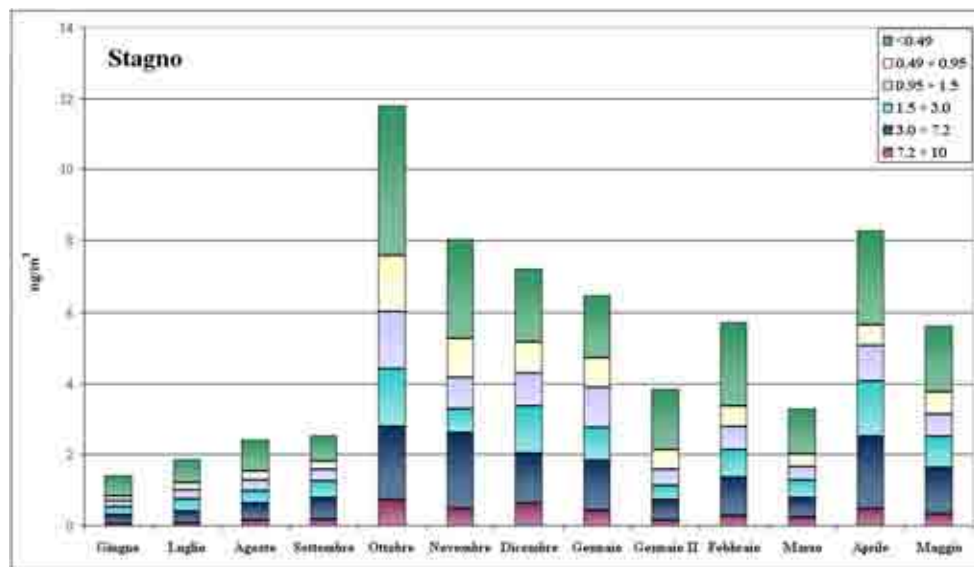


Figura 2.23 Andamento dello Stagno nel PM10.

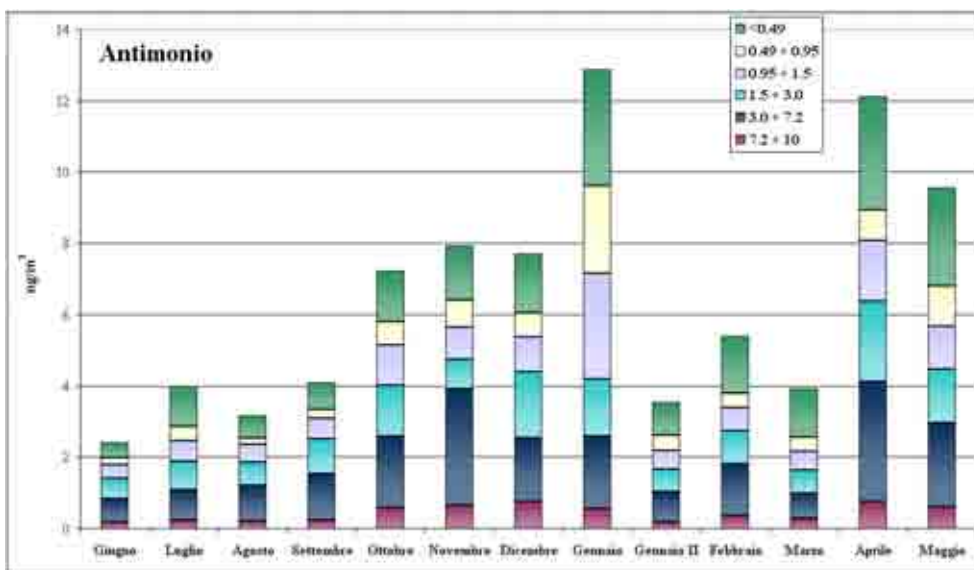


Figura 2.24 Andamento dell'Antimonio nel PM10.

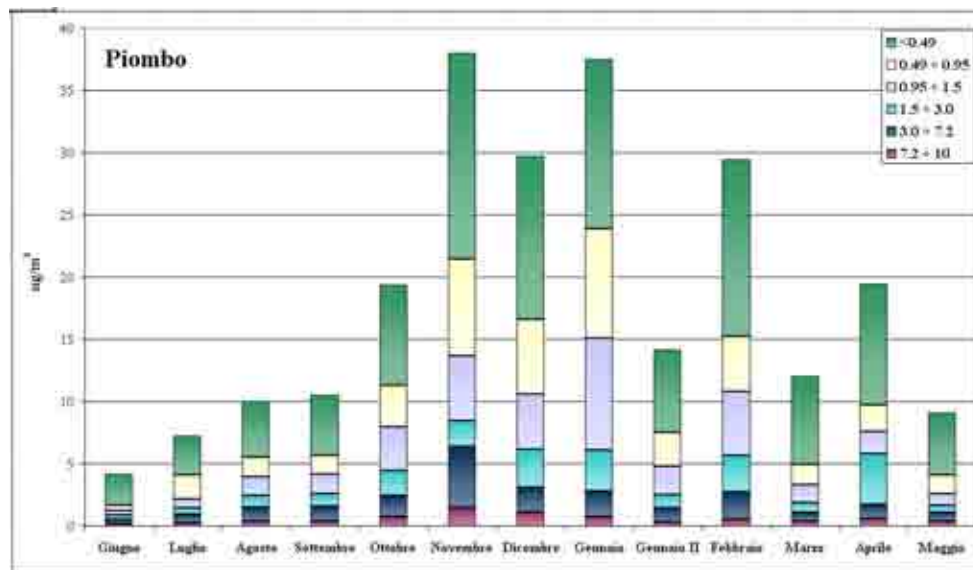


Figura 2.25 Andamento del Piombo nel PM10.

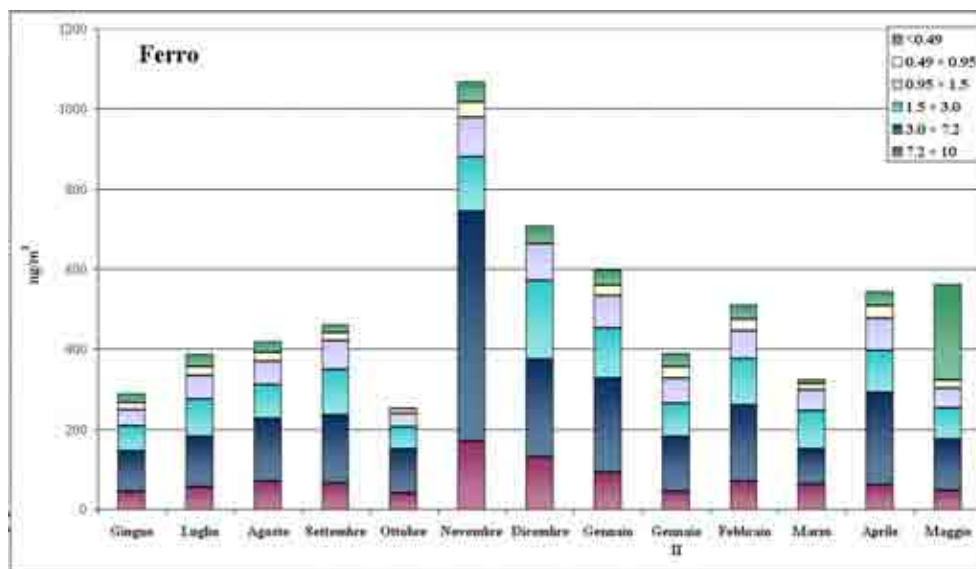


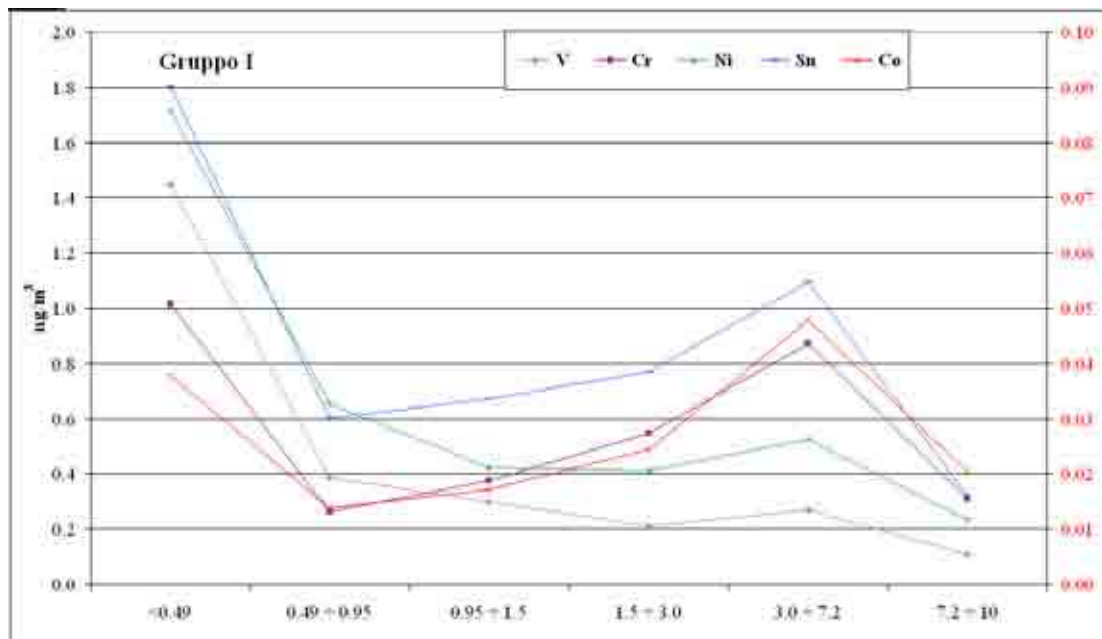
Figura 2.26 Andamento Ferro nel PM10.

Osservando la distribuzione dei metalli nelle singole frazioni granulometriche si può notare che non è possibile individuare un comportamento analogo per tutti gli elementi. In particolare alcuni metalli mostrano concentrazioni maggiori nelle frazioni con  $d_a$  minore, altri invece con  $d_a$  maggiori, altri ancora sono presenti con contributi importanti sia nelle frazioni fini, sia in quelle grossolane. E' stato possibile individuare tre gruppi di metalli, associati in base a come si distribuiscono nelle diverse frazioni granulometriche. In Figura 2.27, Figura 2.28, Figura 2.29, sono riportati i grafici che evidenziano il diverso comportamento dei tre gruppi individuati.

Il primo gruppo, che comprende il Vanadio, Cromo, Nichel, Stagno e Cobalto, è caratterizzato da una presenza prevalente dei suddetti metalli nella frazione con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$ , ma anche la frazione di materiale particellare compresa tra  $3.0 \div 7.2 \mu\text{m}$  evidenzia un massimo locale (Figura 2.27). La concentrazione dei metalli associati alla frazione con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$  potrebbe essere attribuita,

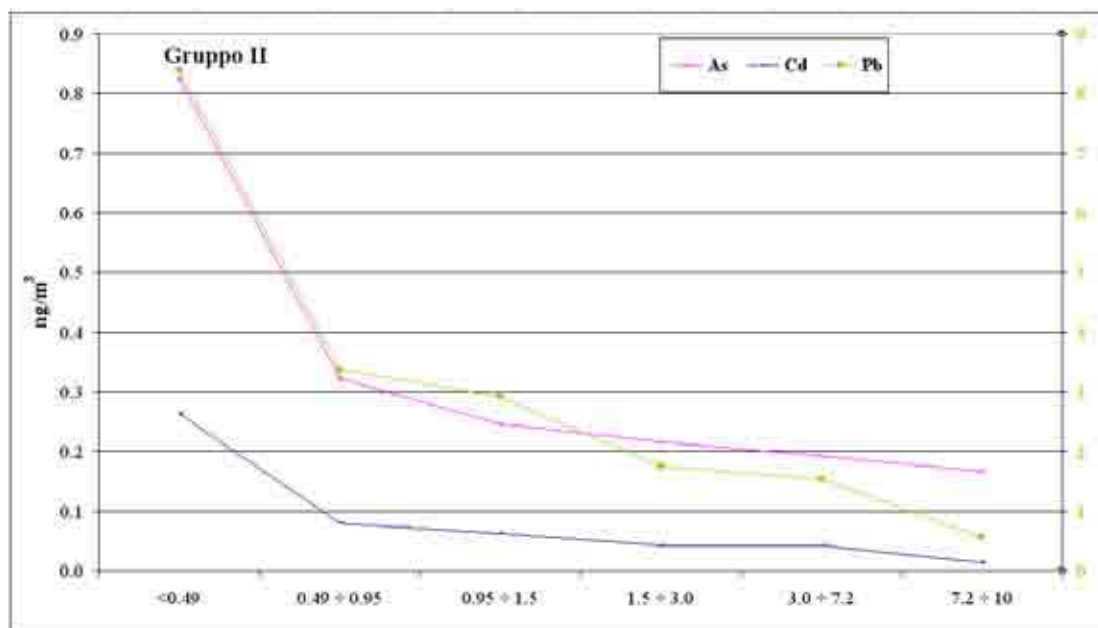


nell'area urbana di Bologna, a sorgenti di tipo antropico, quali le emissioni legate alla combustione di oli combustibili, al traffico veicolare (emissione dai gas di scarico, usura di freni, pneumatici e altre parti meccaniche degli autoveicoli). La presenza nella frazione  $3.0 \div 7.2 \mu\text{m}$  può essere invece in parte derivata da sorgenti di tipo naturale, materiale di origine crostale, in parte da sorgenti antropiche per ri-sospensione di polveri stradali. (Fernández Espinosa *et al.*, 2001; Sørensen *et al.*, 2005; Ziemacki *et al.*, 2003).



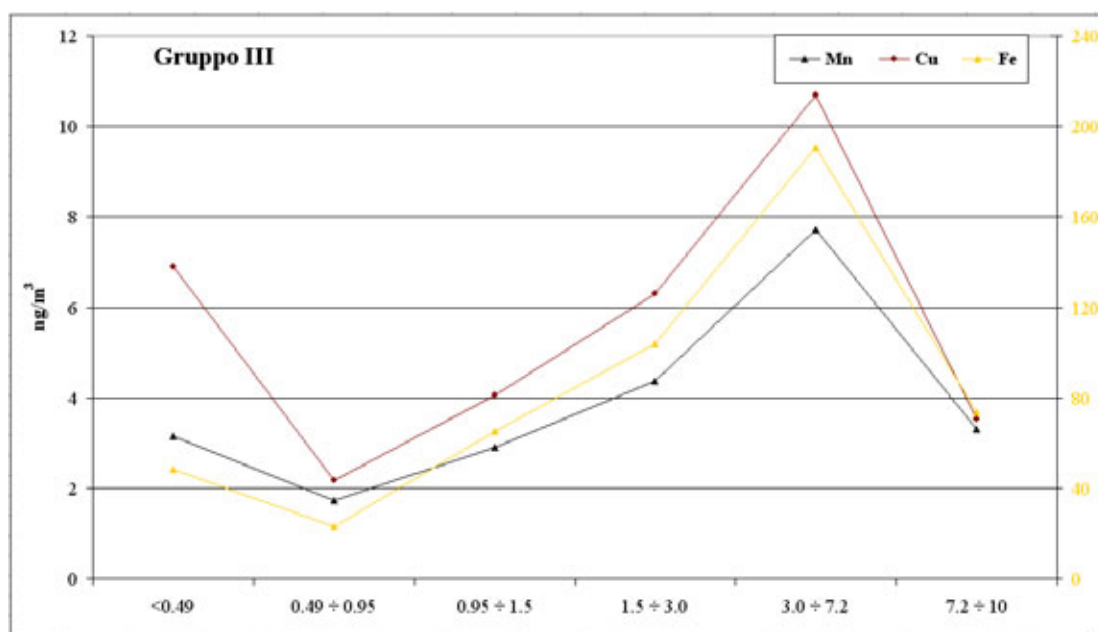
**Figura 2.27** Distribuzione dimensionale tipo nel PM10 del Vanadio, Cromo, Nichel, Stagno e Cobalto.

Il secondo gruppo, che comprende invece l'Arsenico, il Cadmio e il Piombo (Figura 2.28), rivela una distribuzione dominata dalla frazione con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$ . Questi metalli risultano pertanto, anche se in modo condizionato alla loro biodisponibilità, più pericolosi perché in grado di penetrare in zone profonde dell'apparato respiratorio. I metalli appartenenti a questo gruppo coincidono con quelli di interesse normativo per la protezione della salute umana. La presenza prevalente nelle frazioni con  $d_a$  minore correla questi elementi a sorgenti di tipo antropico che nell'area urbana di Bologna potrebbero essere riconducibili a processi di combustione, emissioni da gas di scarico veicolare, usura di freni ed incenerimento dei rifiuti (Fernández Espinosa *et al.*, 2001; Lough *et al.*, 2005; Sternbeck *et al.*, 2002; Ziemacki *et al.*, 2003).



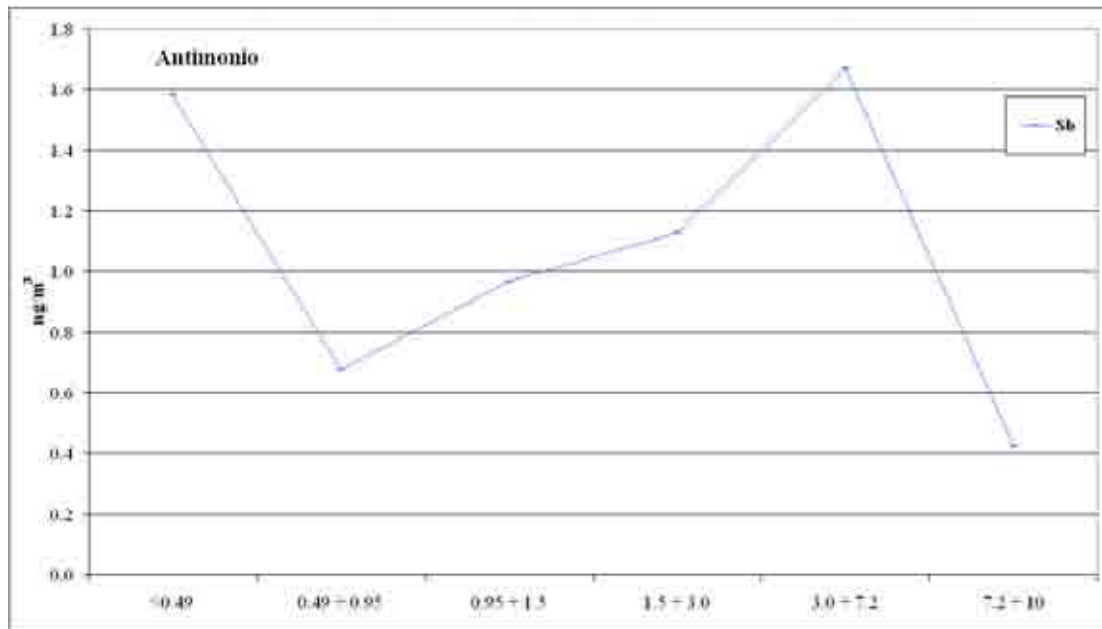
**Figura 2.28** Distribuzione dimensionale tipo nel PM10 dell'Arsenico, Cadmio e Piombo.

Il terzo gruppo (Figura 2.29), rappresentato invece dal Manganese, Rame e Ferro, mostra una distribuzione con un massimo nella frazione compresa tra  $3.0 \div 7.2 \mu\text{m}$ , ed una presenza, anche se di minore entità, nella frazione con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$ . Anche in questo caso i metalli nelle due frazioni provengono da sorgenti diverse. Nella frazione grossolana questi elementi sono riconducibili a sorgenti di tipo naturale, derivati da fenomeni di degradazione o risospensione. Questi metalli infatti, ed in particolare il Fe e il Mn, sono tra gli elementi presenti in misura maggiore nei minerali dello strato superficiale della crosta terrestre. Nella frazione fine derivati da sorgenti antropiche. In particolare Fe e Cu sono spesso associati a emissioni dovute a usura dei freni o altre parti meccaniche. (Fernández Espinosa *et al.*, 2001; Lough *et al.*, 2005; Ziemacki *et al.*, 2003)



**Figura 2.29** Distribuzione dimensionale tipo nel PM10 del Manganese, Rame e Ferro.

L'Antimonio (Figura 2.30) non ha invece rilevato un comportamento sostanzialmente riconducibile ad uno di questi gruppi. In si può vedere infatti che il contributo associato alla frazione con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$  è della stessa entità di quello associato alla frazione grossolana con  $d_a 3.0 \div 7.2 \mu\text{m}$ . La sua origine è riconducibile a risospensioni delle poveri stradali nella frazione grossolana e legato all'usura dei freni nella frazione più fine. (Lough *et al.*, 2005; Sternbeck *et al.*, 2002)



**Figura 2.30** Distribuzione dimensionale tipo nel PM10 dell'Antimonio.

Un confronto interessante può essere effettuato tra il valore medio di concentrazione rilevato in questo studio e i valori medi registrati in uno studio condotto dalla sezione provinciale di ARPA di Bologna sulla determinazione di alcuni metalli, Piombo, Nichel, Cromo, Cadmio, Arsenico, sulle Polveri Totali Sospese (PTS) (Tabella 2.6).

Le medie dei dati rilevati in questo studio sono state effettuate sui 13 campioni raccolti tra giugno 2004 e maggio 2005. I dati sulle PTS sono stati mediati in base all'anno civile. In tabella sono riportati oltre ai valori medi rilevati nel PM10 il valore medio riferito al taglio dimensionale  $3.0 \div 7.2 \mu\text{m}$  e  $< 0.49 \mu\text{m}$ .

	Dipartimento di Fisica PM10 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Dipartimento di Fisica $3.0 \div 7.2 \mu\text{m}$ ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Dipartimento di Fisica < $0.49 \mu\text{m}$ ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	S. Felice PTS ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
<b>Piombo</b>	18	1.5	8.4	30
<b>Nichel</b>	4.0	0.53	1.71	17
<b>Cromo</b>	3.1	0.87	1.0	9
<b>Cadmio</b>	0.61	0.052	0.29	1.0
<b>Arsenico</b>	1.4	0.19	0.83	1.3

**Tabella 2.6.** Concentrazioni medie rilevate nel PM10, nella frazione  $3.0 - 7.2 \mu\text{m}$ , nella frazione  $< 0.49 \mu\text{m}$  nel sito del Dipartimento di Fisica, e nelle Polveri Totali Sospese (PTS) nella centralina di S. Felice.

I livelli di concentrazione per questi metalli nei due diversi siti dell'area urbana di Bologna sono risultati dello stesso ordine di grandezza, sebbene i valori medi annuali di concentrazione siano riferiti a differenti periodi di campionamento e tagli dimensionali, ed i campioni siano stati raccolti con campionatori diversi posti a differenti altezze. Una maggiore differenza nei livelli di concentrazione si può identificare per il Nichel ed il Cromo, metalli che risultano associati anche alla frazione compresa tra  $3.0 \div 7.2 \mu\text{m}$ , piuttosto che per il Piombo, Cadmio e Arsenico, metalli associati prevalentemente alla frazione  $< 0.49$ . Come già più volte ricordato comunque, i due siti campionamento possono risultare diversamente influenzati dalla risospensione del materiale particolato grossolano.

Un altro confronto può inoltre essere fatto con il valore di riferimento normativo per il Piombo, o l'obiettivo di qualità previsto per l'Arsenico, il Cadmio ed il Nichel.

Il Piombo è l'unico elemento della serie considerata oggetto di normativa in Italia riguardo la sua concentrazione nel materiale particolato PM10. Il DM n. 60 02/04/02 fissa infatti il valore limite per la protezione della salute umana su base annuale a  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Il valore medio rilevato nel PM10 è stato confrontato con il valore limite previsto dal DM n. 60. Questo confronto non ha nessun valore normativo, ma viene effettuato solamente allo scopo di avere qualche indicazione del livello delle concentrazioni nel PM raccolto.

Il valore medio di concentrazione registrato per il Piombo di  $18 \text{ ng}/\text{m}^3$  è risultato circa 30 volte inferiore rispetto al valore limite previsto dal suddetto decreto.

La direttiva Europea 2004/107/CE del 15/12/04 concerne, oltre il Mercurio, anche l'Arsenico, il Cadmio, il Nichel nell'aria ambiente, e fissa per questi elementi, insieme con gli Idrocarburi Policiclici Aromatici, "valori obiettivo da raggiungere per quanto possibile al fine di ridurre al minimo gli effetti nocivi sulla salute umana, tenendo conto in particolare delle categorie vulnerabili, e sull'ambiente nel suo complesso." La direttiva Europea considera la concentrazione di questi elementi nell'aria ambiente come il "tenore totale di questi elementi nella frazione PM10". Anche in questo caso, come per il Piombo, il valore medio rilevato nel PM10 è stato confrontato con il valore obiettivo per avere un'indicazione dei livelli di questi elementi nell'area urbana di Bologna.

In Tabella 2.7 sono riportati i valori medi calcolati per l'Arsenico, il Cadmio e il Nichel nel periodo considerato e il valore obiettivo previsto dalla Direttiva 107 del 2004.

	Dipartimento di Fisica PM10 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Valore Obiettivo Direttiva 2004/107/CE ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
<b>Arsenico</b>	1.4 (Max = 3.5; Min = 0.14)	6
<b>Cadmio</b>	0.61 (Max = 2.5; Min = 0.17)	5
<b>Nichel</b>	4.0 (Max = 7.0; Min = 1.6)	20

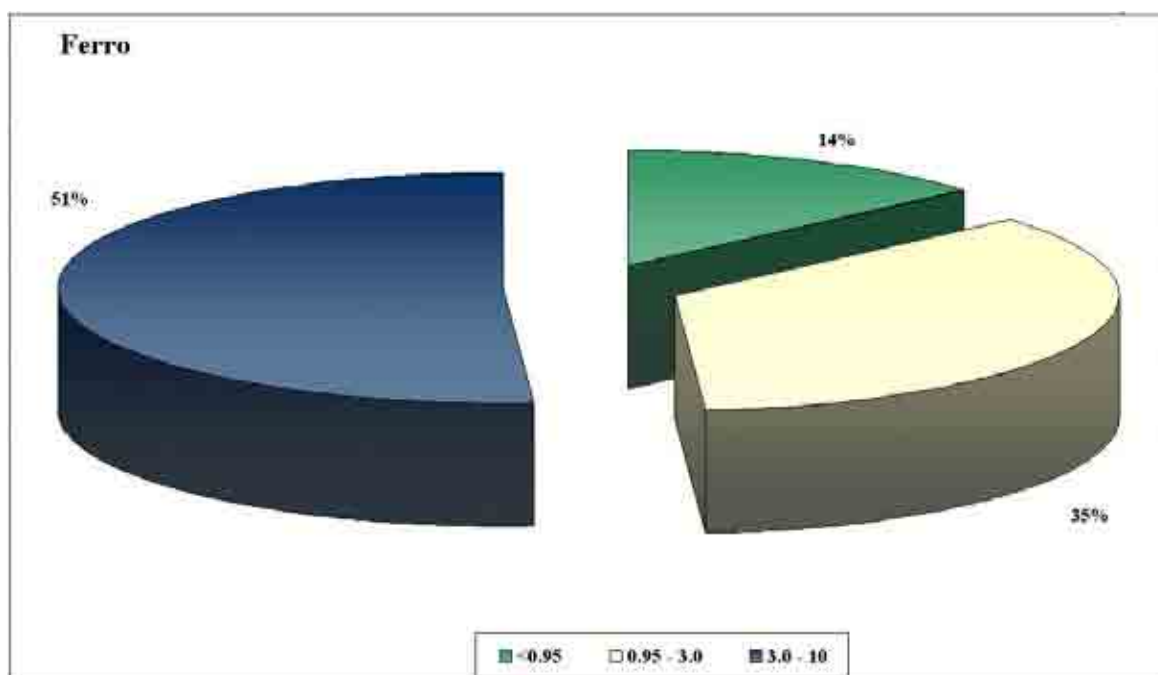
**Tabella 2.7** Confronto tra i valori medi rilevati nel PM10 e i valori obiettivo previsti dalla Direttiva 2004/107/Ce per Arsenico, Cadmio e Nichel.

Anche in questo caso i livelli di concentrazione rilevati sono risultati inferiori rispetto al valore obiettivo previsto per la tutela della salute umana.

Nonostante i livelli di concentrazione dei metalli in tracce fossero risultati inferiori ai limiti imposti per la tutela della salute umana si è comunque voluto valutare come i diversi metalli si ripartissero in base alle classi “Coarse”, “Fine” e “Submicronica”, definite in base ai tagli dimensionali effettuati dall’impattore a stadi, e quindi il loro grado penetrazione nelle diverse regioni polmonari.

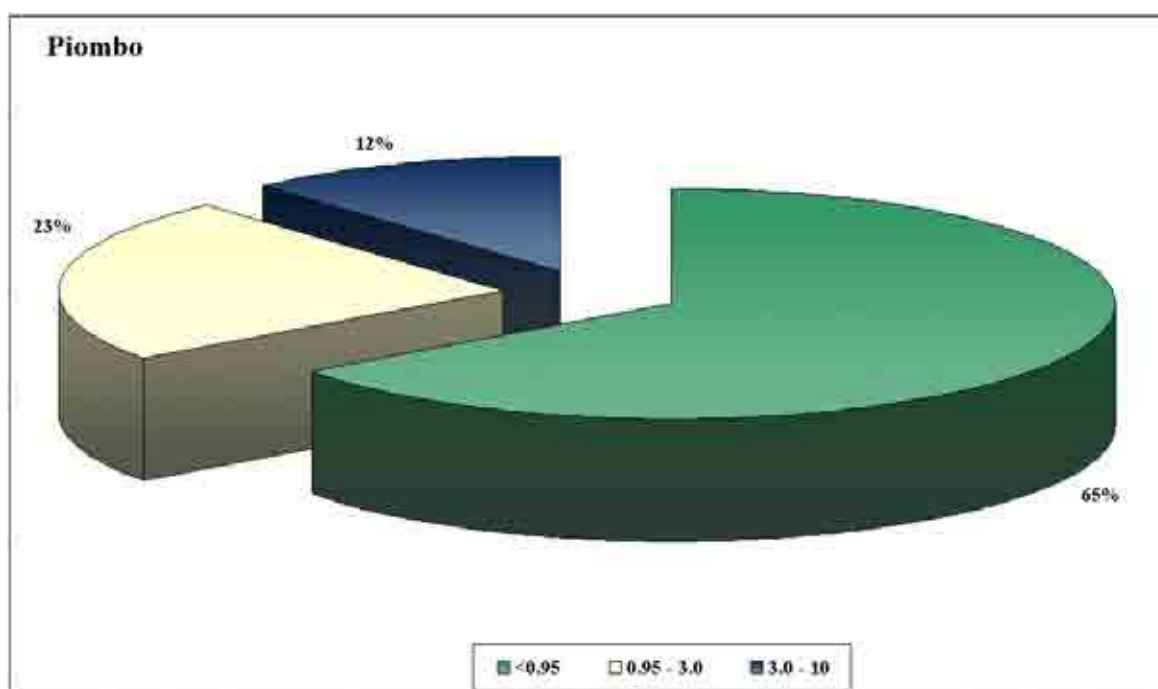
In Figura 2.31, Figura 2.32, Figura 2.33, sono riportati i grafici riferiti alla distribuzione nelle tre classi del Ferro, Piombo e Cadmio, presi come riferimenti del gruppo cui appartengono e in Figura 2.34 dell’Antimonio. I grafici degli altri metalli sono riportati in appendice.

Per quanto riguarda il Ferro, il Manganese e il Rame, è interessante notare che anche se in media il 51% della concentrazione rilevata nel PM10 risulta associata alla frazione “Coarse”, il restante 49% è associata al materiale particellare con  $d_a < 3.0 \mu m$  (Figura 2.31). La concentrazione associata alla frazione “Submicronica” risulta comunque in media del 14% rispetto a quella rilevata complessivamente nel PM10, e le frazioni comprese invece tra  $0.95 \div 3.0 \mu m$  contribuiscono per il restante 35%. Il Ferro, contrariamente a quanto comunemente immaginato, risulta associato per circa un 50% alla frazione “Fine” e “Submicronica”, bisogna comunque tenere in considerazione il fatto che il PM10 raccolto può essere impoverito nella frazione grossolana per l’altezza cui si trova il campionatore, come già più volte ricordato.



**Figura 2.31** Distribuzione del Ferro nelle classi “Coarse”, “Fine” e “Submicronica”.

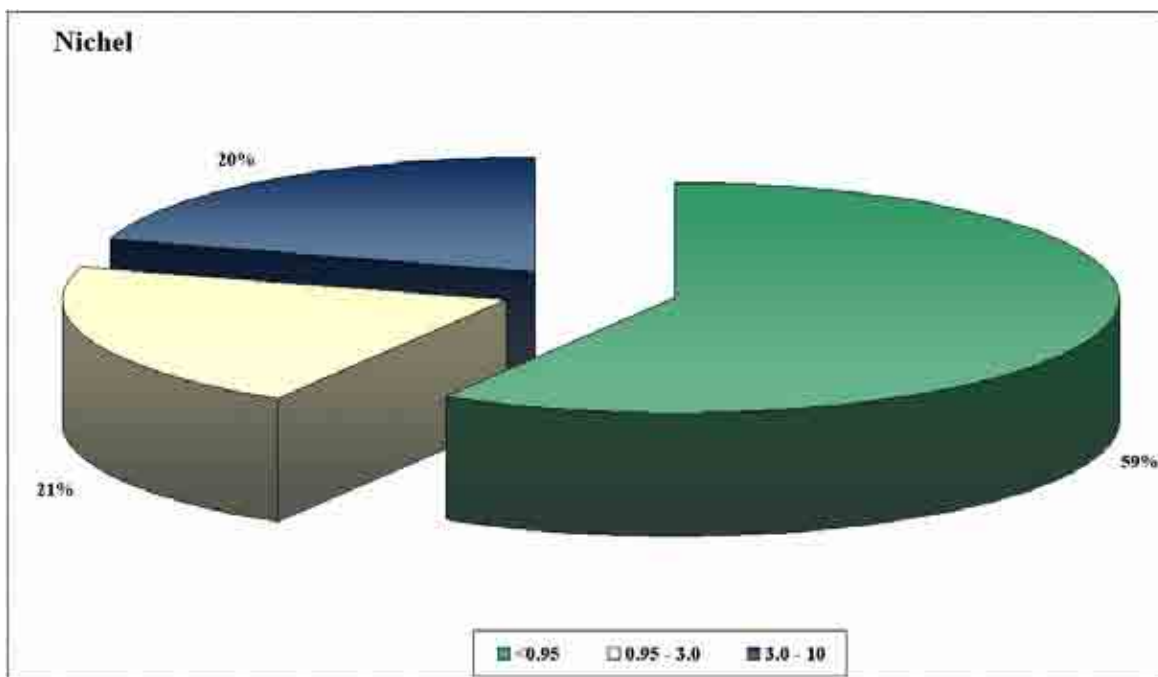
La classe che più contribuisce alla concentrazione del Piombo nel PM10, rappresentativo del comportamento del Cadmio e dell'Arsenico, è risultata invece quella "Submicronica", con un contributo medio del 65%; se a questa si associa la frazione "Fine" il contributo arriva a 88% (Figura 2.32). Questo risultato sottolinea la pericolosità legata a elevate concentrazioni di Piombo nel PM10, in quanto associato prevalentemente alle frazioni in grado di penetrare nelle zone profonde dell'apparato respiratorio, gli alveoli. L'introduzione delle benzine senza Piombo, come è noto, ha comunque notevolmente ridotto le concentrazioni di questo metallo in aria ambiente.



**Figura 2.32** Distribuzione del Piombo nelle classi "Corse", "Fine" e "Submicronica".

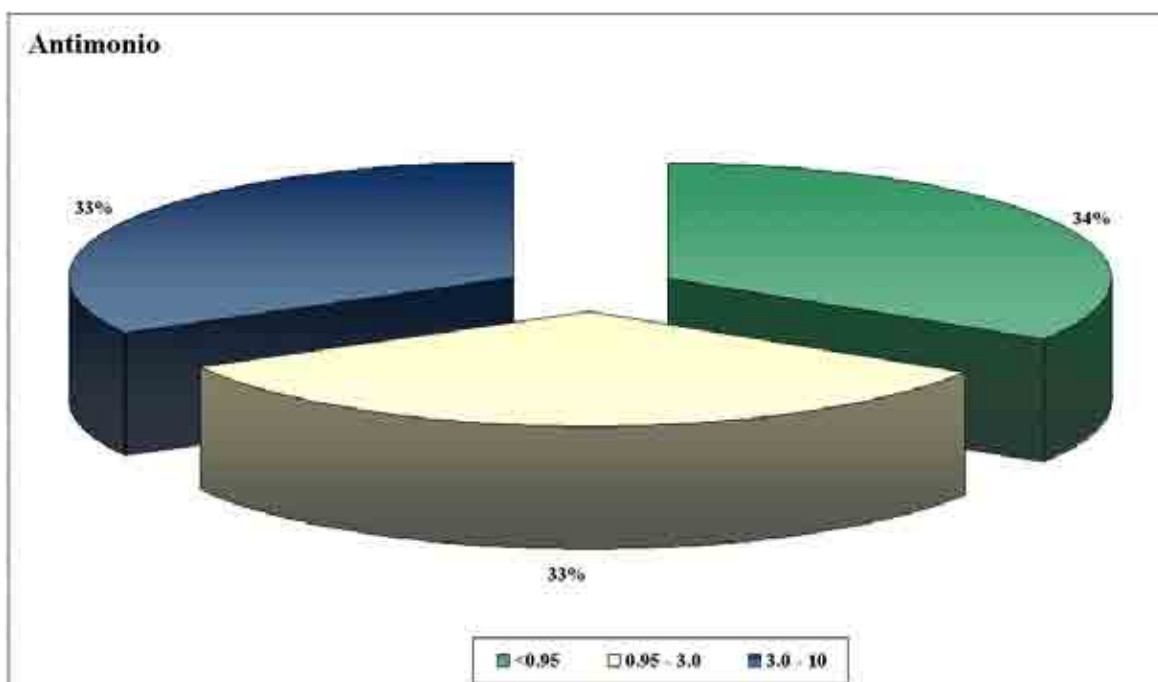
Anche per quanto riguarda il Nichel, che rivela un comportamento analogo al Vanadio e in misura minore allo Stagno, la frazione "Submicronica" rappresenta il contributo maggiore, circa il 60%, alla concentrazione rilevata nel PM10 (Figura 2.33). Anche in questo caso le frazioni con  $d_a < 3 \mu\text{m}$ , rappresentano un 80% della concentrazione rilevabile nel PM10, rispetto al Piombo però aumenta il contributo della frazione "Coarse", come già evidenziato infatti per questo gruppo si nota un massimo locale nella frazione compresa tra  $3.0 \div 7.2 \mu\text{m}$ . Anche in questo caso, nell'area urbana di Bologna è stata comunque rilevata una concentrazione media al di sotto dell'obiettivo di qualità previsto dalla direttiva 107 del 2004, e come già discusso, molto simile al valore rilevato nella centralina di via S. Felice.

Il Cromo e il Cobalto, metalli associati al Nichel nel I gruppo, evidenziano una distribuzione caratterizzata da un maggiore contributo della frazione "Coarse" rispetto agli altri metalli appartenenti a questo gruppo (vedi grafici riportati in allegato).



**Figura 2.33** Distribuzione del Nichel nelle classi “Corse”, “Fine” e “Submicronica”.

Per quanto riguarda l’Antimonio anche in questo caso si può notare una differenza rispetto agli altri metalli considerati, ogni frazione infatti contribuisce in uguale misura alla concentrazione di PM10 (Figura 2.34).



**Figura 2.34** Distribuzione dell’Antimonio nelle classi “Corse”, “Fine” e “Submicronica”





## **ALLEGATI:**

**Concentrazioni dei metalli rilevate nelle singole frazioni e nel PM10 (espresse in  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) nei campioni/mese sottoposti alla caratterizzazione chimica.**

**Distribuzione dei Metalli nelle classi “Submicronica” ( $< 0.95\mu\text{m}$ ), “Fine” ( $0.95 \div 3.0 \mu\text{m}$ ) e “Coarse” ( $3.0 \div 10.0 \mu\text{m}$ ).**



**Concentrazioni dei metalli rilevate nelle singole frazioni e nel PM10 (esprese in ng/m<sup>3</sup>) nei campioni/mese sottoposti alla caratterizzazione chimica:**

	(ng/m <sup>3</sup> )	<0.49	0.49 ÷ 0.95	0.95 ÷ 1.5	1.5 ÷ 3.0	3.0 ÷ 7.2	7.2 ÷ 10	PM10
<b>Giugno</b>	<b>Be</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>V</b>	1.3	0.18	0.13	0.12	0.15	0.059	1.3
	<b>Cr</b>	< MDL	0.025	0.122	0.20	0.32	0.121	0.00
	<b>Mn</b>	< MDL	0.42	0.85	1.6	3.4	1.5	0.0
	<b>Co</b>	0.016	0.0021	0.006	0.013	0.028	0.014	0.016
	<b>Ni</b>	0.83	0.105	0.112	0.131	0.23	0.19	0.8
	<b>Cu</b>	1.9	1.1	1.8	3.1	4.4	1.7	2
	<b>As</b>	0.139	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.14
	<b>Cd</b>	0.104	0.0171	0.0138	0.0136	0.0143	0.0035	0.10
	<b>Sn</b>	0.571	0.129	0.16	0.22	0.25	0.059	0.6
	<b>Sb</b>	0.42	0.20	0.38	0.57	0.67	0.17	0.4
	<b>Pt</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>Hg</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>Pb</b>	2.47	0.46	0.38	0.30	0.41	0.12	2.5
<b>Fe</b>	< MDL	17	40	63	100	46	0	

<b>Luglio</b>	<b>Be</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>V</b>	1.25	0.22	0.16	0.15	0.17	0.061	1.2
	<b>Cr</b>	< MDL	0.119	0.25	0.40	0.41	0.105	0.0
	<b>Mn</b>	1.83	0.67	1.4	2.3	3.9	1.8	1.8
	<b>Co</b>	0.019	0.0035	0.010	0.022	0.033	0.017	0.02
	<b>Ni</b>	0.94	0.80	0.34	0.32	0.33	0.20	0.9
	<b>Cu</b>	4	1.9	3.2	5	7	2.3	4
	<b>As</b>	0.24	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.24
	<b>Cd</b>	0.113	0.024	0.024	0.025	0.022	0.0042	0.11
	<b>Sn</b>	0.671	0.20	0.24	0.35	0.33	0.083	0.7
	<b>Sb</b>	1.1	0.41	0.58	0.80	0.85	0.23	1.1
	<b>Pt</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>Hg</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>Pb</b>	3.13	2.0	0.66	0.55	0.66	0.25	3.1
<b>Fe</b>	32	22	59	93	126	55	32	

<b>Agosto</b>	<b>Be</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>V</b>	1.02	0.19	0.16	0.16	0.30	0.13	1.0
	<b>Cr</b>	0.72	0.169	0.27	0.45	0.82	0.29	0.7
	<b>Mn</b>	2.1	0.97	1.7	2.5	6.5	2.8	2.1
	<b>Co</b>	0.03	0.007	0.012	0.021	0.06	0.026	0.03
	<b>Ni</b>	1.03	0.20	0.21	0.27	0.55	0.27	1.0
	<b>Cu</b>	4	1.4	2.9	4.7	8	2.4	3.7
	<b>As</b>	0.52	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.5
	<b>Cd</b>	0.258	0.065	0.067	0.048	0.049	0.014	0.26
	<b>Sn</b>	0.90	0.25	0.29	0.35	0.49	0.141	0.9
	<b>Sb</b>	0.6	0.19	0.49	0.67	1.0	0.21	0.6
	<b>Pt</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>Hg</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>Pb</b>	4.45	1.60	1.51	0.92	1.1	0.37	4
<b>Fe</b>	28	21	59	85	156	70	28	

	(ng/m <sup>3</sup> )	<0.49	0.49 ÷ 0.95	0.95 ÷ 1.5	1.5 ÷ 3.0	3.0 ÷ 7.2	7.2 ÷ 10	PM10
Settembre	Be	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	V	1.11	0.22	0.19	0.18	0.28	0.12	1.1
	Cr	< MDL	0.156	0.34	0.54	0.87	0.33	0.0
	Mn	1.56	0.86	1.8	3.1	6.1	2.4	1.6
	Co	0.018	0.008	0.015	0.028	0.05	0.024	0.0
	Ni	0.96	0.26	0.25	0.40	0.50	0.25	1.0
	Cu	2.1	1.4	3.8	7	10	2.9	2.1
	As	0.42	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.4
	Cd	0.277	0.061	0.060	0.046	0.050	0.016	0.28
	Sn	0.71	0.22	0.33	0.47	0.62	0.17	0.7
	Sb	0.8	0.25	0.58	1.0	1.3	0.23	0.8
	Pt	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	Hg	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	Pb	4.90	1.50	1.55	1.04	1.2	0.37	5
	Fe	20	20	70	116	169	65	20

Ottobre	Be	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	V	0.85	0.39	0.38	0.23	0.29	0.14	0.8
	Cr	< MDL	0.147	0.30	0.37	0.58	0.24	0.0
	Mn	2.6	1.7	2.6	2.7	4.5	2.3	2.6
	Co	0.035	0.013	0.019	0.023	0.047	0.028	0.0
	Ni	1.31	0.70	0.66	0.57	0.50	0.26	1.3
	Cu	2.0	1.0	2.8	5	9	3.5	2.0
	As	0.81	0.15	0.13	< MDL	< MDL	< MDL	0.8
	Cd	0.475	0.20	0.163	0.081	0.071	0.031	0.48
	Sn	4.22	1.54	1.6	1.6	2.1	0.74	4.2
	Sb	1.4	0.66	1.1	1.4	2.0	0.59	1.4
	Pt	< MDL	0.00069	0.00069	0.0010	0.0010	0.00069	0.0000
	Hg	0.00	0.011	0.010	< MDL	< MDL	< MDL	0.000
	Pb	8.08	3.4	3.5	2.0	1.7	0.70	8
	Fe	4.1	11	33	56	109	41	4

Novembre	Be	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	V	1.7	0.80	0.55	0.21	0.60	0.21	1.7
	Cr	1.7	0.65	0.78	0.74	2.9	0.78	1.7
	Mn	4.5	2.9	3.6	3.0	13	4.1	4.5
	Co	0.083	0.033	0.029	0.026	0.12	0.039	0.1
	Ni	2.78	1.04	0.72	0.45	1.49	0.48	2.8
	Cu	8	3.7	6	7	29	7	8.1
	As	1.72	0.8	0.43	< MDL	0.12	< MDL	1.7
	Cd	0.375	0.175	0.108	0.037	0.080	0.023	0.37
	Sn	2.76	1.11	0.88	0.66	2.1	0.48	2.8
	Sb	1.5	0.73	0.9	0.8	3.3	0.7	1.5
	Pt	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	Hg	0.088	0.036	0.025	< MDL	< MDL	< MDL	0.088
	Pb	16.6	7.7	5.2	2.1	4.9	1.4	17
	Fe	52	39	98	136	573	170	52

(ng/m <sup>3</sup> )	<0.49	0.49 ÷ 0.95	0.95 ÷ 1.5	1.5 ÷ 3.0	3.0 ÷ 7.2	7.2 ÷ 10	PM10
<b>Dicembre</b>							
<b>Be</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
<b>V</b>	1.09	0.38	0.27	0.30	0.32	0.17	1.1
<b>Cr</b>	0.73	0.33	0.40	0.87	1.13	0.56	0.7
<b>Mn</b>	4.9	3.7	6.2	13	17	9.5	4.9
<b>Co</b>	0.09	0.034	0.028	0.04	0.06	0.036	0.1
<b>Ni</b>	2.07	0.72	0.45	0.54	0.66	0.33	2.1
<b>Cu</b>	4	2.1	5	11	13	6.5	4.3
<b>As</b>	0.50	0.072	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.5
<b>Cd</b>	0.280	0.128	0.080	0.060	0.047	0.021	0.28
<b>Sn</b>	2.03	0.88	0.93	1.35	1.4	0.63	2.0
<b>Sb</b>	1.6	0.70	1.0	1.9	1.8	0.8	1.6
<b>Pt</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
<b>Hg</b>	0.067	0.023	0.015	< MDL	< MDL	< MDL	0.067
<b>Pb</b>	13.1	6.0	4.5	3.0	2.1	1.0	13
<b>Fe</b>	45	< MDL	92	195	245	130	45

<b>Gennaio</b>							
<b>Be</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
<b>V</b>	1.3	0.71	0.69	0.31	0.32	0.14	1.3
<b>Cr</b>	0.59	0.27	0.54	0.58	0.86	0.35	0.6
<b>Mn</b>	3.6	2.8	5.6	7.4	13	5.9	4
<b>Co</b>	0.11	0.039	0.04	0.035	0.055	0.025	0.11
<b>Ni</b>	1.88	0.92	0.89	0.52	0.53	0.23	1.9
<b>Cu</b>	4	1.7	4.3	7	12	3.9	4
<b>As</b>	0.39	0.20	0.17	< MDL	< MDL	< MDL	0.39
<b>Cd</b>	0.171	0.097	0.088	0.047	0.051	0.017	0.17
<b>Sn</b>	1.73	0.84	1.13	0.93	1.4	0.43	1.7
<b>Sb</b>	3.3	2.5	2.9	1.6	2.1	0.55	3
<b>Pt</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
<b>Hg</b>	0.049	0.028	0.031	< MDL	< MDL	< MDL	0.05
<b>Pb</b>	13.6	8.7	9.1	3.2	2.1	0.75	14
<b>Fe</b>	38	27	80	126	234	92	38

<b>Gennaio(II)</b>							
<b>Be</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
<b>V</b>	0.91	0.23	0.18	0.14	0.23	0.080	0.9
<b>Cr</b>	0.57	0.39	0.31	0.30	0.51	0.115	0.6
<b>Mn</b>	3.0	2.6	4.3	5.2	9.3	3.0	3
<b>Co</b>	0.04	0.019	0.016	0.019	0.033	0.012	0.04
<b>Ni</b>	1.52	1.68	0.42	0.64	0.43	0.117	1.5
<b>Cu</b>	4	1.7	2.7	3.6	5.6	1.6	4
<b>As</b>	0.34	0.23	0.14	0.056	0.13	< MDL	0.3
<b>Cd</b>	0.235	0.055	0.031	0.016	0.020	0.0053	0.23
<b>Sn</b>	1.72	0.54	0.45	0.40	0.59	0.139	1.7
<b>Sb</b>	0.9	0.41	0.55	0.61	0.9	0.17	0.9
<b>Pt</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
<b>Hg</b>	0.063	0.011	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.063
<b>Pb</b>	6.66	2.7	2.3	1.07	1.1	0.31	7
<b>Fe</b>	33	29	64	82	136	45	33

	(ng/m <sup>3</sup> )	<0.49	0.49 ÷ 0.95	0.95 ÷ 1.5	1.5 ÷ 3.0	3.0 ÷ 7.2	7.2 ÷ 10	PM10
<b>Febbraio</b>	<b>Be</b>	0.27	0.13	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.27
	<b>V</b>	1.6	0.26	0.23	0.19	0.29	0.090	1.6
	<b>Cr</b>	1.3	0.26	0.42	0.56	0.85	0.26	1.3
	<b>Mn</b>	5.7	2.3	3.9	5.5	9.9	3.2	6
	<b>Co</b>	0.021	0.007	0.013	0.023	0.05	0.013	0.02
	<b>Ni</b>	2.64	0.46	0.40	0.40	0.62	0.23	2.6
	<b>Cu</b>	29	6	8	10	13	5.1	29
	<b>As</b>	1.46	0.27	0.26	0.15	0.20	0.08	1.5
	<b>Cd</b>	0.396	0.080	0.077	0.050	0.048	0.0112	0.40
	<b>Sn</b>	2.37	0.58	0.66	0.76	1.1	0.27	2.4
	<b>Sb</b>	1.6	0.40	0.66	0.9	1.5	0.34	1.6
	<b>Pt</b>	0.0047	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.0047
	<b>Hg</b>	0.007	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.007
	<b>Pb</b>	14	4.5	5.1	3.0	2.2	0.52	14
	<b>Fe</b>	37	28	70	117	191	69	37

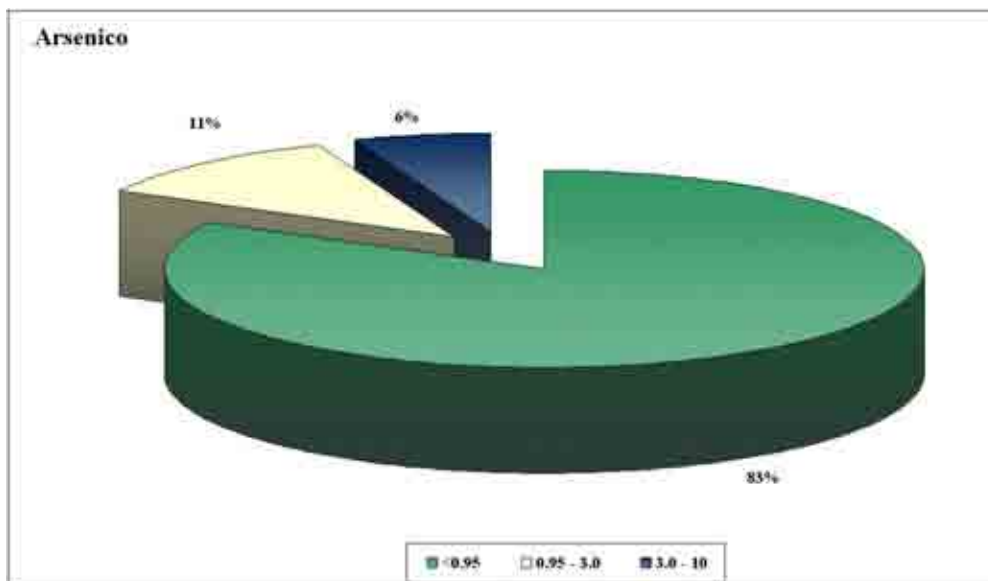
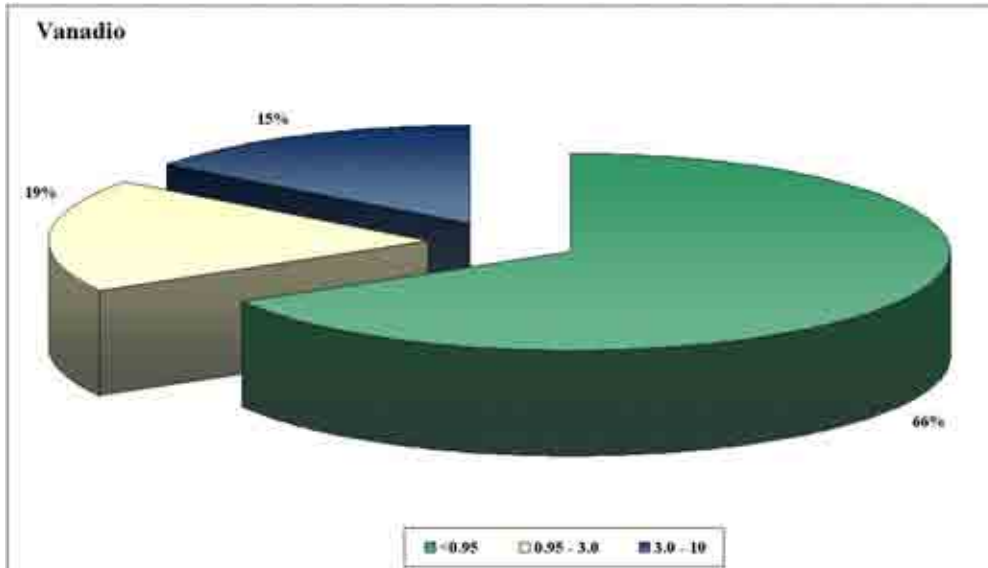
<b>Marzo</b>	<b>Be</b>	0.15	< MDL	0.05	< MDL	0.06	< MDL	0.15
	<b>V</b>	3.2	0.71	0.57	0.26	0.20	0.089	3.2
	<b>Cr</b>	0.88	0.170	0.36	0.48	0.64	0.28	0.9
	<b>Mn</b>	3.7	1.3	2.7	4.3	6.3	3.4	4
	<b>Co</b>	0.012	0.0033	0.011	0.017	0.031	0.013	0.01
	<b>Ni</b>	3.7	1.06	0.64	0.40	0.39	0.22	3.7
	<b>Cu</b>	21	4.3	8	9	12	6	21
	<b>As</b>	0.81	0.16	0.17	0.11	0.12	0.072	0.8
	<b>Cd</b>	0.168	0.038	0.030	0.020	0.019	0.0076	0.17
	<b>Sn</b>	1.29	0.33	0.39	0.49	0.57	0.21	1.3
	<b>Sb</b>	1.4	0.39	0.53	0.66	0.70	0.27	1.4
	<b>Pt</b>	0.0023	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.0023
	<b>Hg</b>	0.0066	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.007
	<b>Pb</b>	7.10	1.6	1.4	0.81	0.75	0.33	7
	<b>Fe</b>	13	15	52	95	86	64	13

<b>Aprile</b>	<b>Be</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>V</b>	1.4	0.20	0.17	0.36	0.20	0.071	1.4
	<b>Cr</b>	0.97	0.28	0.47	1.14	0.86	0.32	1.0
	<b>Mn</b>	2.2	1.02	1.8	4.4	4.3	1.5	2
	<b>Co</b>	0.010	0.0039	0.012	0.035	0.031	0.009	0.01
	<b>Ni</b>	1.04	0.17	0.21	0.50	0.33	0.142	1.0
	<b>Cu</b>	< MDL	0.8	3.3	6	8	1.5	0
	<b>As</b>	1.66	0.41	0.36	0.48	0.33	0.25	1.7
	<b>Cd</b>	0.326	0.048	0.040	0.084	0.039	0.0136	0.33
	<b>Sn</b>	2.62	0.58	1.02	1.54	2.0	0.47	2.6
	<b>Sb</b>	3.2	0.9	1.7	2.2	3.4	0.75	3.2
	<b>Pt</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
	<b>Hg</b>	0.039	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.039
	<b>Pb</b>	9.67	2.2	1.8	4.0	1.14	0.59	10
	<b>Fe</b>	36	30	81	107	230	61	36

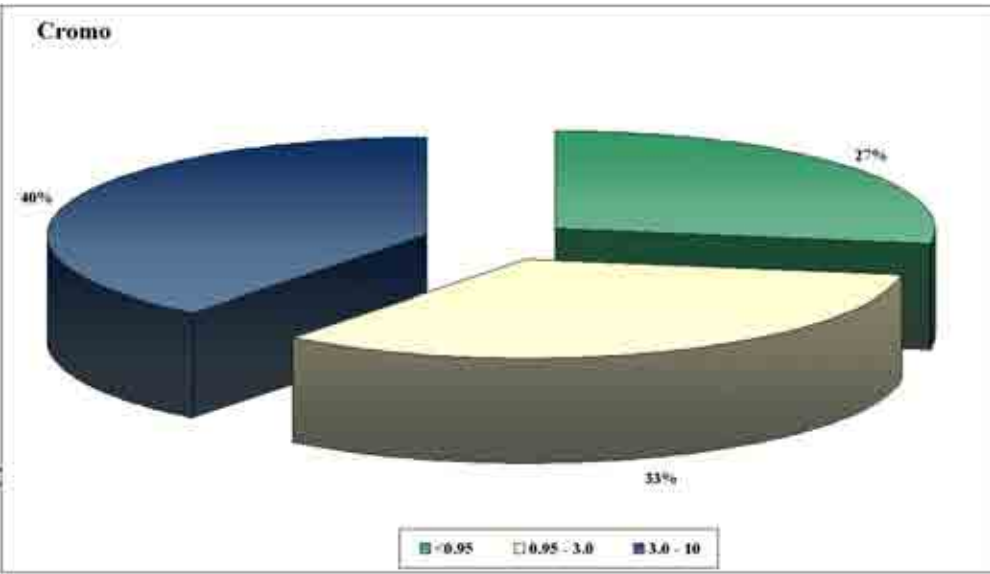
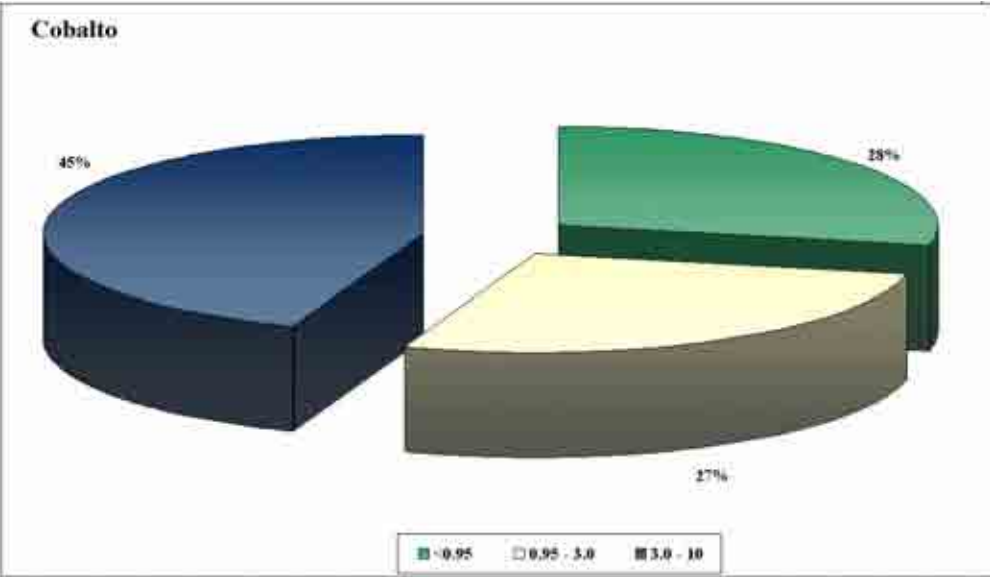
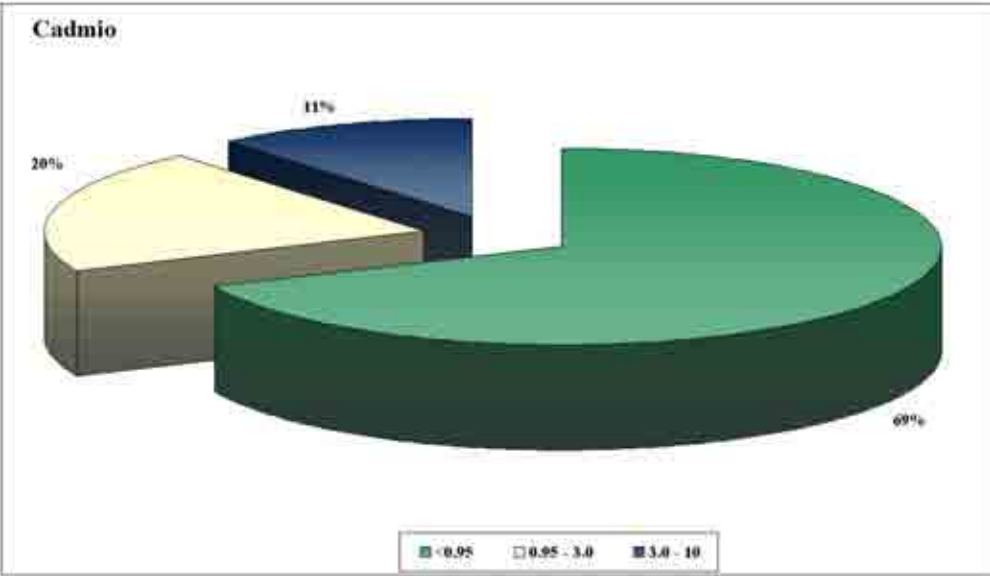
Maggio

(ng/m <sup>3</sup> )	<0.49	0.49 ÷ 0.95	0.95 ÷ 1.5	1.5 ÷ 3.0	3.0 ÷ 7.2	7.2 ÷ 10	PM10
<b>Be</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
<b>V</b>	2.2	0.52	0.21	0.14	0.17	0.065	2.2
<b>Cr</b>	1.7	0.45	0.35	0.46	0.62	0.28	1.7
<b>Mn</b>	2.3	1.2	1.1	1.6	3.1	1.4	2
<b>Co</b>	0.020	0.008	0.007	0.012	0.023	0.010	0.020
<b>Ni</b>	1.55	0.35	0.20	0.20	0.28	0.134	1.6
<b>Cu</b>	-0.9	0.7	1.7	3.4	6	1.2	-1
<b>As</b>	1.72	0.57	0.30	0.29	0.25	0.27	1.7
<b>Cd</b>	0.241	0.056	0.027	0.020	0.027	0.0087	0.24
<b>Sn</b>	1.86	0.63	0.63	0.88	1.29	0.33	1.9
<b>Sb</b>	2.8	1.1	1.2	1.5	2.4	0.60	2.8
<b>Pt</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
<b>Hg</b>	0.047	0.025	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	0.047
<b>Pb</b>	5.02	1.50	0.92	0.58	0.68	0.37	5.0
<b>Fe</b>	241	20	49	78	127	47	241

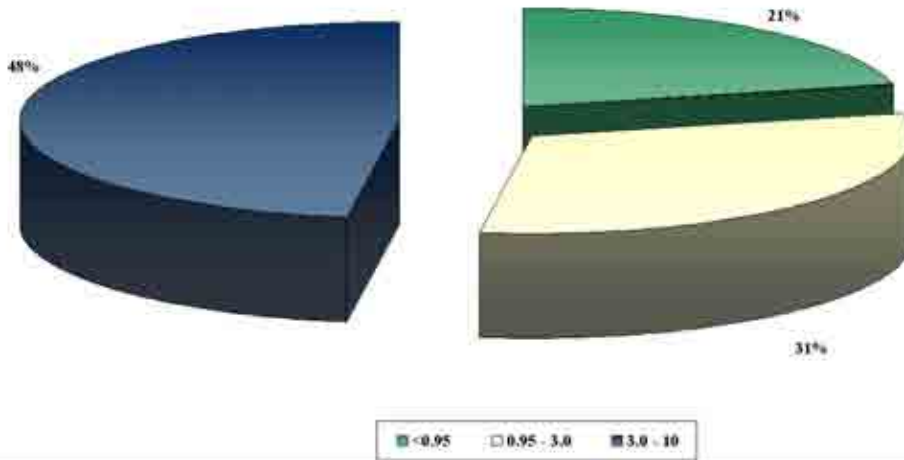
Distribuzione dei Metalli nelle classi “Submicronica” ( $< 0.95\mu\text{m}$ ), “Fine” ( $0.95 \div 3.0 \mu\text{m}$ ) e “Coarse” ( $3.0 \div 10.0 \mu\text{m}$ ):



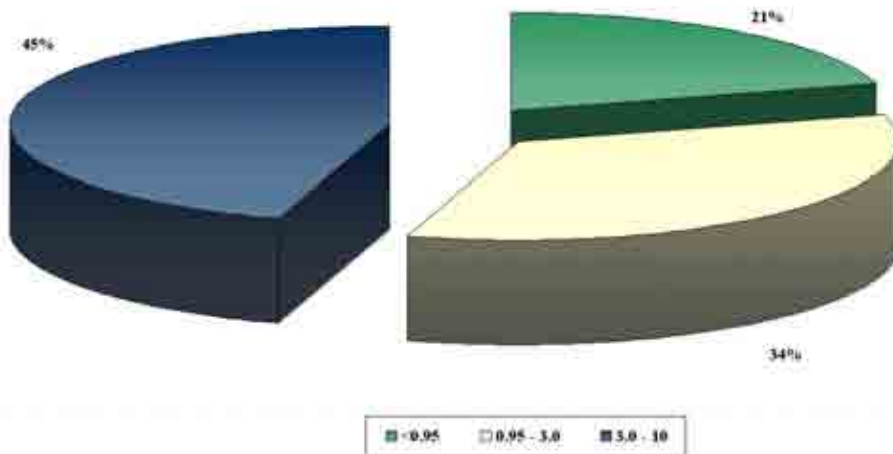




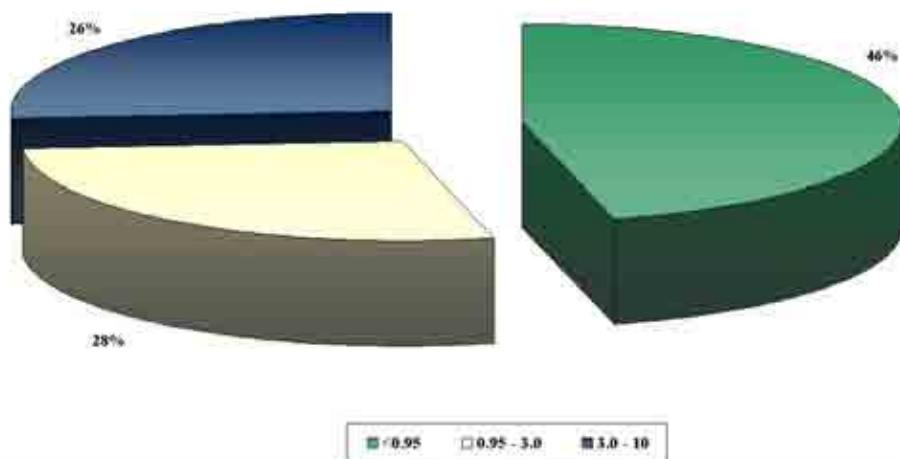
### Manganese



### Rame



### Stagno



## **2.4. Determinazione della Componente Inorganica Solubile**

Com'è noto la massa del materiale particolato atmosferico è caratterizzata da una significativa componente inorganica solubile costituita essenzialmente da nitrati, solfati ed ammonio che testimoniano l'importanza della componente secondaria in questa complessa matrice (Fynlayson-Pitts and Pitts, 1999; Raes, 2000). Altre componenti ioniche minoritarie sono presenti nel PM in funzione dell'assetto meteorologico, geografico ed antropico del sito di misura e per questo motivo costituiscono assieme alle specie più abbondanti precedentemente menzionate, una miscela complessa le cui componenti devono essere risolte mediante un'opportuna tecnica separativa. Per questo motivo la cromatografia ionica è una tecnica strumentale di fondamentale importanza negli studi di caratterizzazione del PM [Cavalli e Sarzanini, 1999]

### **2.4.1. Materiali e Metodi**

Le analisi del PM sono state effettuate con cromatografo DX-120 (Dionex) alternando colonna ionica e colonna cationica per la caratterizzazione completa della componente idrosolubile inorganica. In particolare; per l'analisi degli anioni (cloruri, nitrati, e solfati) è stata utilizzata una colonna AS9-HC, precolonna AG9SC e come eluente carbonato di sodio (8 mM) e bicarbonato di sodio (1 mM). Per l'analisi dei cationi (ammonio, magnesio, calcio, potassio), è stata utilizzata una colonna mentre l'eluente utilizzato è acido metansolfonico (20 mM).

L'estrazione del materiale particolato è stata effettuata seguendo il protocollo messo a punto presso il Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Firenze (prof. Roberto Udisti, com. priv.), il quale prevede:

- aggiunta di 25 ml di acqua ultrapura (acqua milliQ®) per i filtri a griglia e 40 ml per i filtri grandi;
- sonicazione per 20 minuti;
- filtrazione attraverso un setto con porosità 0,25 µm.

Gli standard utilizzati per l'analisi quantitativa, sono stati preparati effettuando cinque diluizioni successive di una soluzione standard contenente concentrazioni note degli analiti (matrice). In questo modo sono state costruite due diverse curve di calibrazione, una per le concentrazioni basse (costituita dagli standard 1, standard 2 e standard 3) e una per le concentrazioni alte (standard 3, standard 4, standard 5), sia per gli anioni che per i cationi (Tabella 2.8).

	Concentrazione (ppm)				
	Standard 1	Standard 2	Standard 3	Standard 4	Standard 5
Cloruri	0,6	3,0	6,0	18	30
Nitrati	0,3	1,5	3,0	9,0	15
Solfati	1,0	1,5	10	30	50
Calcio	1,0	5,0	10	30	50
Magnesio	0,5	2,5	5,0	15	25
Ammonio	0,2	1,0	2,0	6,0	10

**Tabella 2.8** Concentrazioni in ppm ( $\mu\text{g/ml}$ ) delle specie contenute negli standard utilizzati per le curve di taratura

Per alcuni campioni, a causa delle elevate concentrazioni di nitrati e ione ammonio, è stato necessario effettuare delle diluizioni.

Per determinare gli errori sperimentali associati all'analisi dei campioni, è stata effettuata un'analisi triplicata di tre aliquote dello stesso filtro. Successivamente è stato calcolato l'errore relativo percentuale (RDS) delle tre misure [Miller et al., 1987].

La Tabella 2.9 ne riporta i risultati.

	RDS (%)
<b>cloruri</b>	3
<b>nitrati</b>	7
<b>solfati</b>	6
<b>ammonio</b>	14
<b>potassio</b>	15
<b>calcio</b>	<MDL

**Tabella 2.9** Errore relativo percentuale nell'analisi ionica dei campioni.

Poichè i supporti filtranti utilizzati per campionare il PM comportano un "bianco" significativo in grado di interferire sensibilmente con la determinazione degli analiti nel campione incognito, è stato necessario definire un adeguato limite di rivelabilità allo scopo di poter decidere con un adeguato criterio di sicurezza quali dati sperimentali accettare e quali rifiutare. A questo scopo è stato scelto il parametro "Method Detection Limit" (MDL) definito come::

$$\text{MDL} = \bar{x}_B + 3.14 \cdot \text{SD}$$

Dove  $x_B$  è la media aritmetica dei bianchi ed SD la deviazione standard.

I valori di MDL ottenuti sono elencati in Tabella 2.10.

	MDL (mg/l)	
	filtro griglia	filtro grande
<b>cloruri</b>	6,3	7,3
<b>nitrati</b>	1,4	2,9
<b>solfati</b>	10	12
<b>ammonio</b>	0,45	0,27
<b>potassio</b>	3,6	3,8
<b>calcio</b>	11	0,84

**Tabella 2.10.** Valori di MDL espressi in mg/l per le specie ionizzate.

Ai dati con valore superiore al MDL è stato successivamente sottratto il valore del bianco ottenuto sottoponendo allo stesso protocollo di estrazione e misura un adeguato numero di filtri non campionati e controllando nel corso del tempo la ripetibilità del metodo adottato e le variazioni dei bianchi con i batch di filtri via via acquistati.

Lo stesso criterio è stato applicato per tutte le analisi eseguite.

#### **2.4.2. Risultati e discussione**

L'analisi ionica, a differenza dell'analisi gravimetrica, è stata effettuata solo su campionamenti selezionati (uno al mese), sulla base del criterio meteo precedentemente descritto, ossia condizioni di pressione atmosferica elevata, in cui risulta più probabile il verificarsi di elevati livelli di PM o per il limitato effetto di rimozione umida o per l'instaurarsi di condizioni di inversione termica tipico dell'inverno.

Gli ioni presentano complesse distribuzioni dei livelli di concentrazione al variare della frazione granulometrica e delle stagioni in relazione alla rispettiva sorgente di emissione (dati riportati in allegato).

In Figura 2.35, Figura 2.36, Figura 2.37 (specie ioniche più abbondanti), Figura 2.38, Figura 2.39, Figura 2.40 (specie ioniche in quantità minori) sono riportate le concentrazioni nella frazione fine (PM3) e nel PM10.

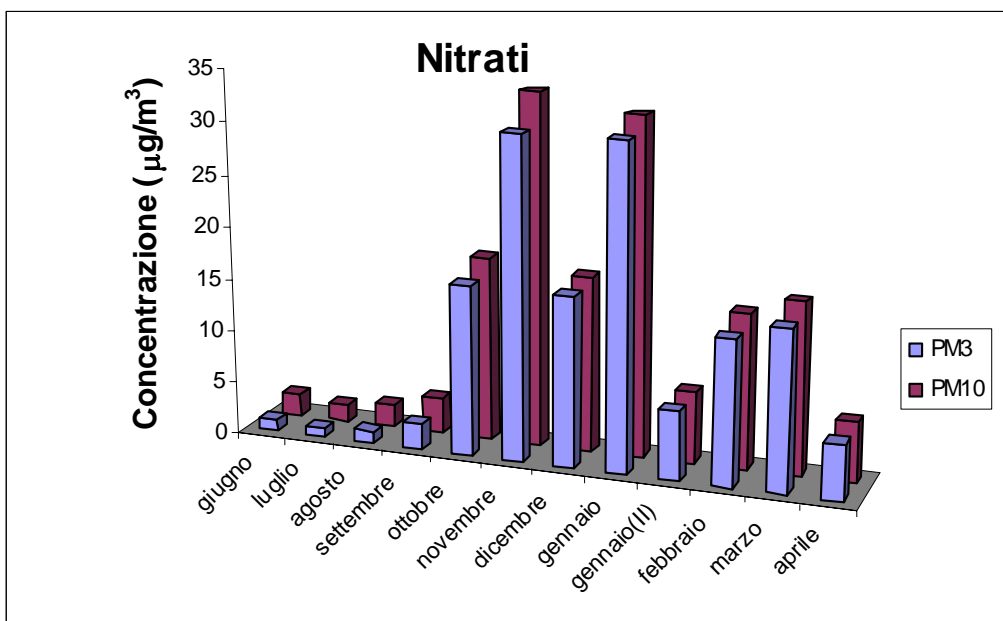


Figura 2.35 Andamento della concentrazione dei nitrati ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) nel PM3 e nel PM10

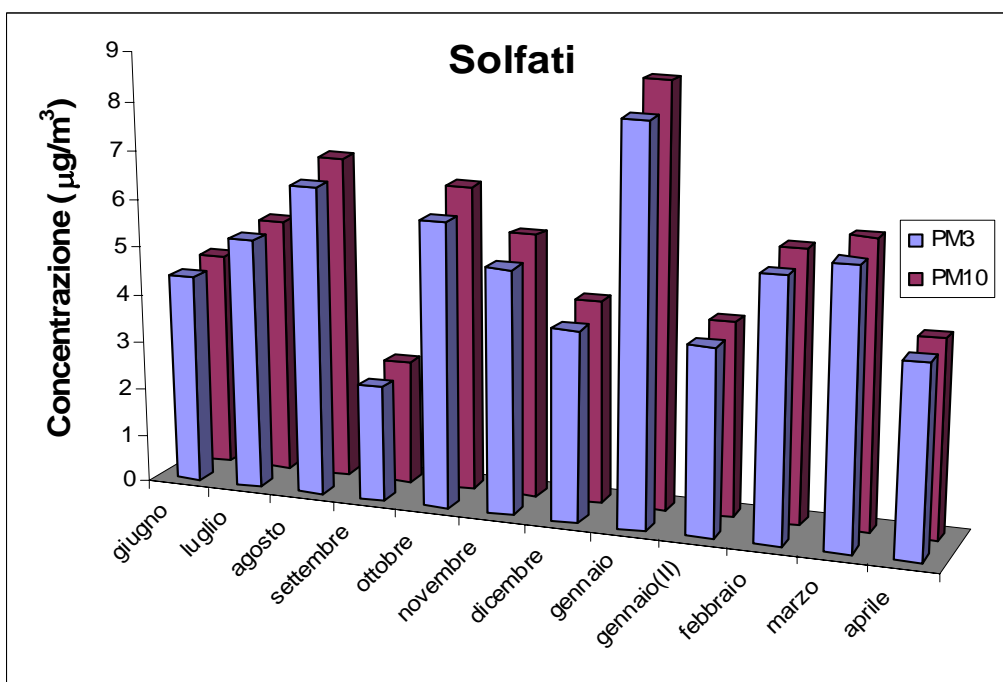


Figura 2.36 Andamento della concentrazione dei solfati ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) nel PM3 e nel PM10

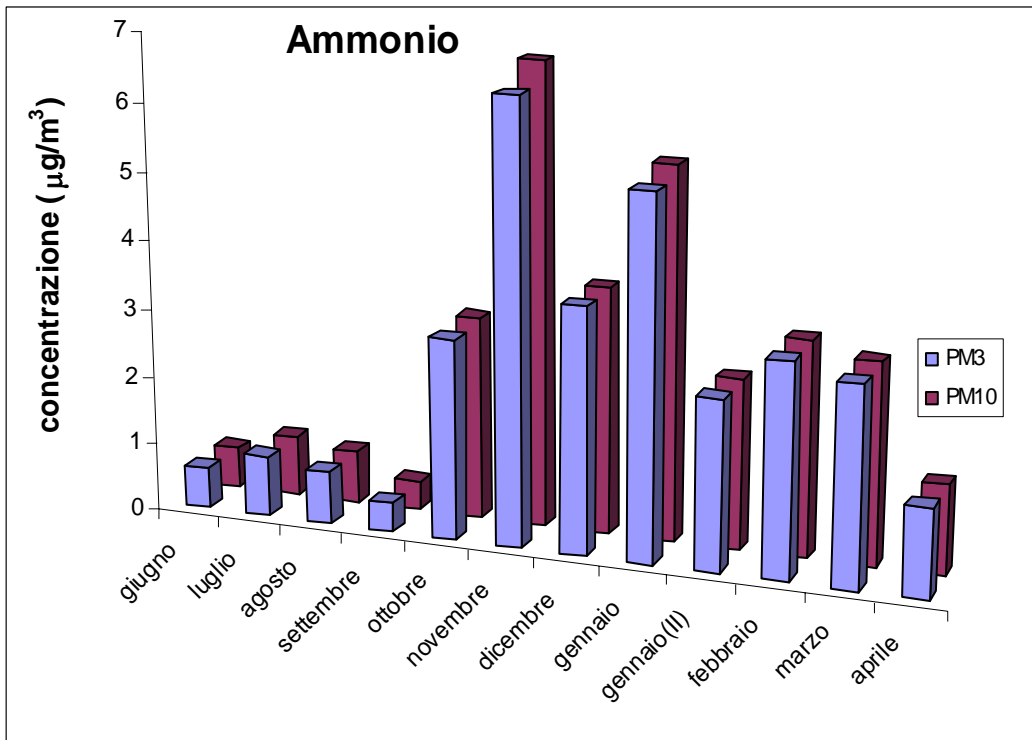


Figura 2.37 Andamento della concentrazione dell'ammonio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) nel PM3 e nel PM10

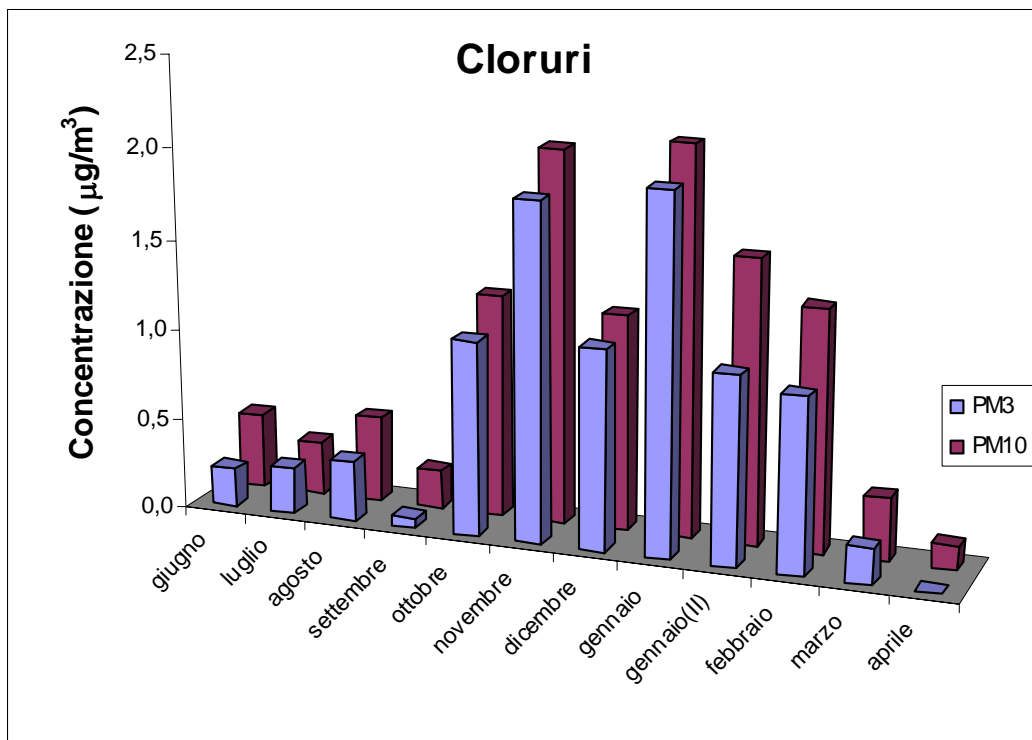
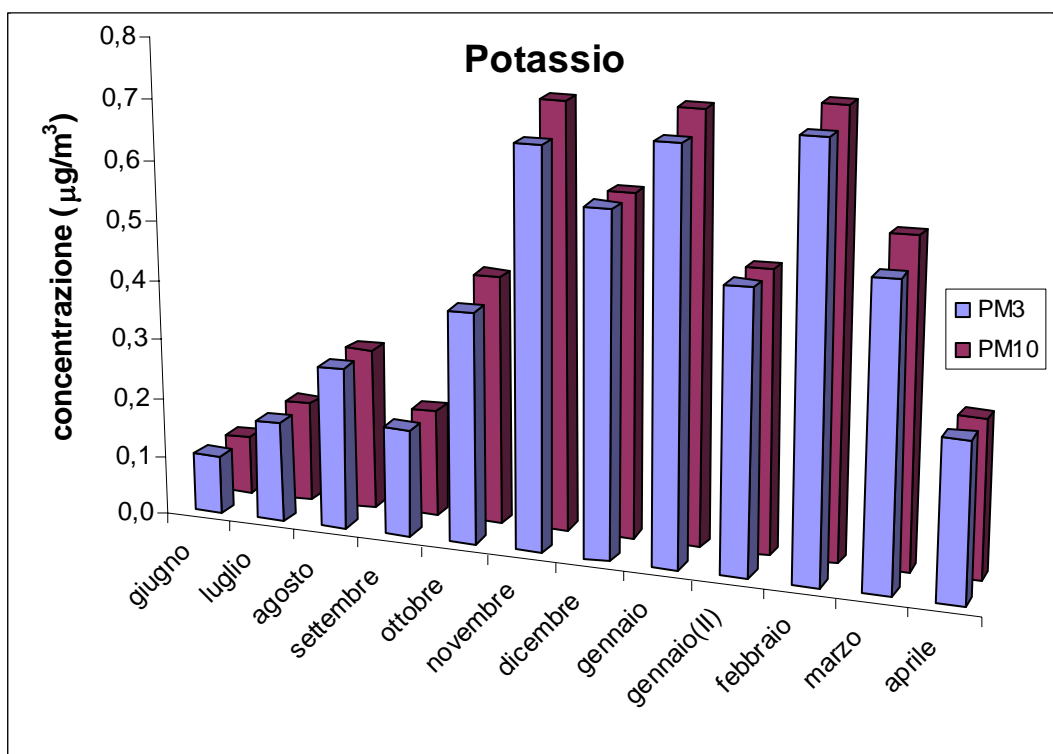
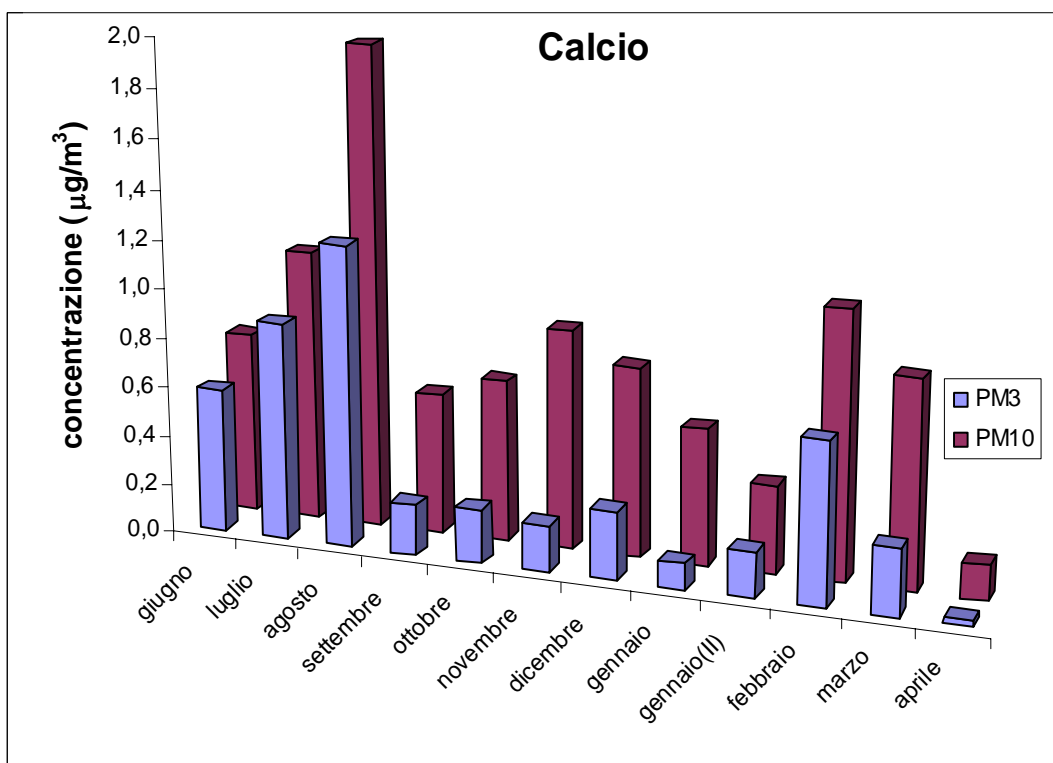


Figura 2.38 Andamento della concentrazione dei cloruri ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) nel PM3 e nel PM10



**Figura 2.39** Andamento della concentrazione del potassio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) nel PM3 e nel PM10



**Figura 2.40** Andamento della concentrazione del calcio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) nel PM3 e nel PM10.

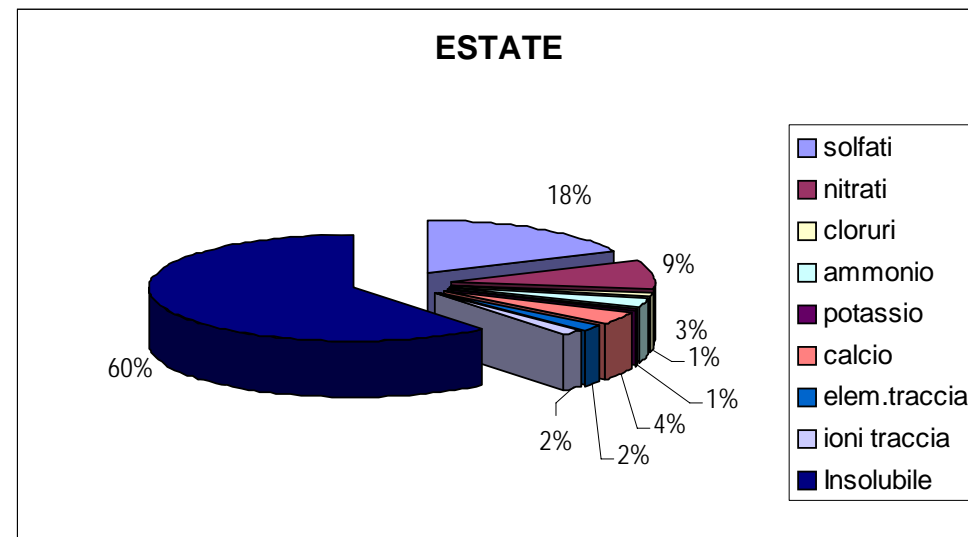
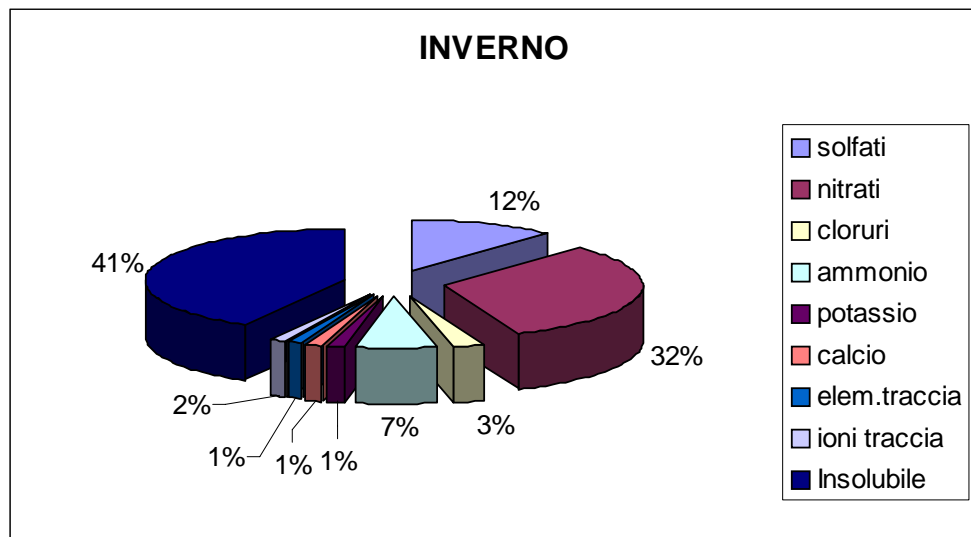
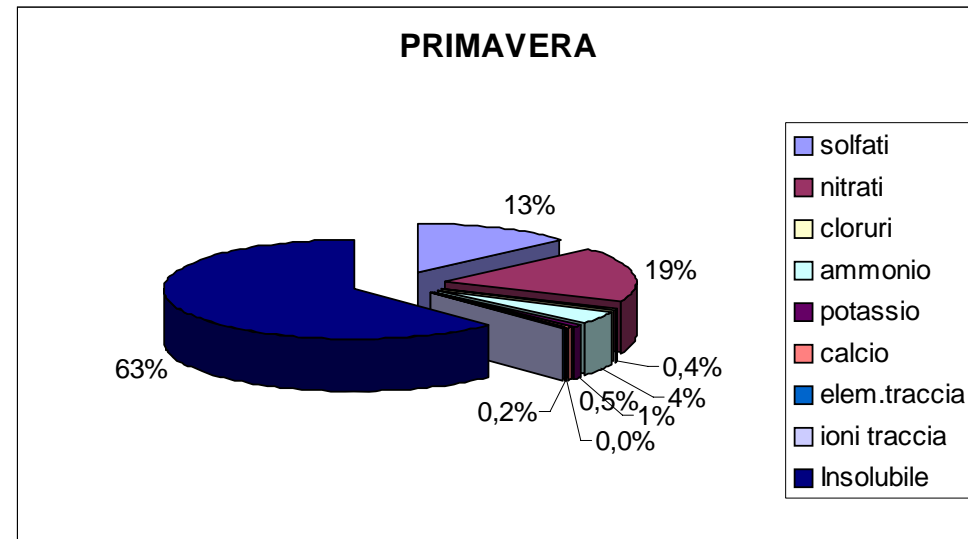
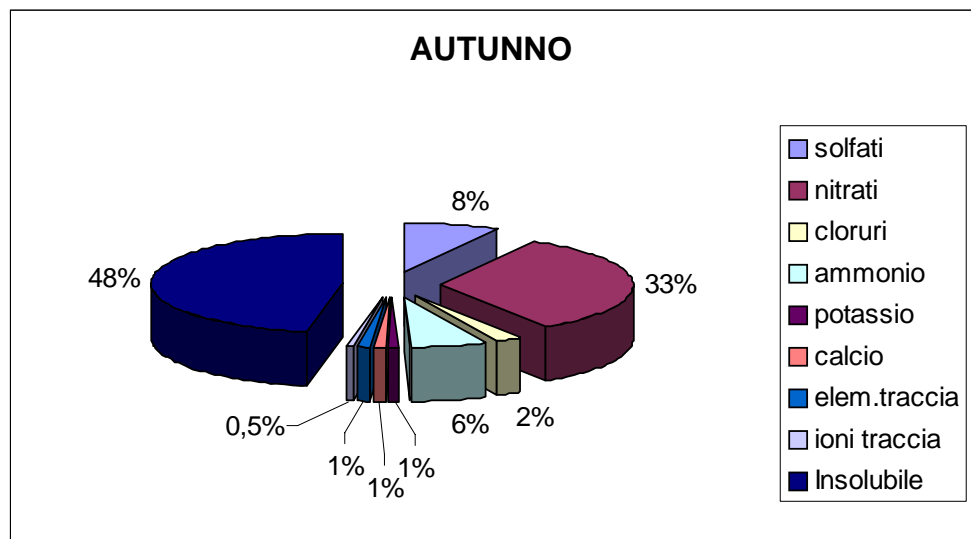


Gli ioni inorganici (a eccezione di calcio, magnesio e solfato) mostrano per lo più un andamento stagionale molto simile a quello osservato per le concentrazioni di PM10 e di PM3, con minimi estivi e massimi invernali.

Dai diagrammi si può rilevare, inoltre, il maggiore contributo alla massa del materiale particolato atmosferico di nitrati, solfati e ammonio rispetto agli altri ioni, in accordo con quanto ampiamente riportato nella letteratura di settore. Questa importante frazione testimonia l'importanza della componente secondaria nell'aerosol analizzato a seguito di processi ossidativi su NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub> e successiva reazione di neutralizzazione (generalmente non stechiometrica) dei rispettivi acidi forti nitrico e solforico da parte di NH<sub>3</sub> gassosa presente in atmosfera a livello di tracce.

Il calcio è presente sia nella frazione fine che in quella grossolana, importante nei mesi estivi (al contrario degli altri ioni), quando il PM è generalmente maggiormente influenzato dalla componente di risospensione originata dal suolo. Anche il Magnesio, analogo chimico e geochimico del Calcio, mostra un simile comportamento; la loro presenza è significativa e tipica dell'assetto geologico e pedologico regionale. Un'altra sorgente di questi elementi ed in particolare del Calcio che merita ulteriori approfondimenti è l'apporto di sabbie africane (Saharan dust) che in estate possono essere trasportate fino a queste latitudini in episodi di notevole intensità. Questo aspetto particolarmente importante in tutto il Bacino del Mediterraneo è incluso tra quei fenomeni naturali in grado di influenzare i livelli regionali del PM10 come del resto recepito tanto nelle Direttive europee che nella normativa sulla qualità dell'aria vigente in Italia.

Successivamente è stato calcolato il contributo percentuale delle specie ioniche alla concentrazione di PM10 (Figura 2.41).



**Figura 2.41** Contributi percentuali (in massa) delle specie analizzate.

Come si può osservare, i nitrati danno un contributo rilevante al PM, specialmente in Autunno e in Inverno, mentre i solfati sono maggiori in Estate, in accordo con uno studio effettuato nel 2000 a Bologna (Matta et al., 2003)

In particolare è da notare l'elevato tenore di nitrati, che è paragonabile o superiore ai solfati, con analogia a quanto riscontrato a Milano [Lonati *et al.*, 2005] e più generalmente in tutta l'Europa .

Questa evoluzione nella composizione del PM è in relazione con le diverse tipologie di combustibili usati in Italia (GPL, metano), e naturalmente con l'introduzione dei veicoli catalizzati. Questa riduzione dei solfati è in effetti direttamente associata alla riduzione nelle concentrazioni di SO<sub>2</sub> gassosa osservata anche nella serie temporale dei dati raccolti dalla rete di monitoraggio di ARPA-EMR.

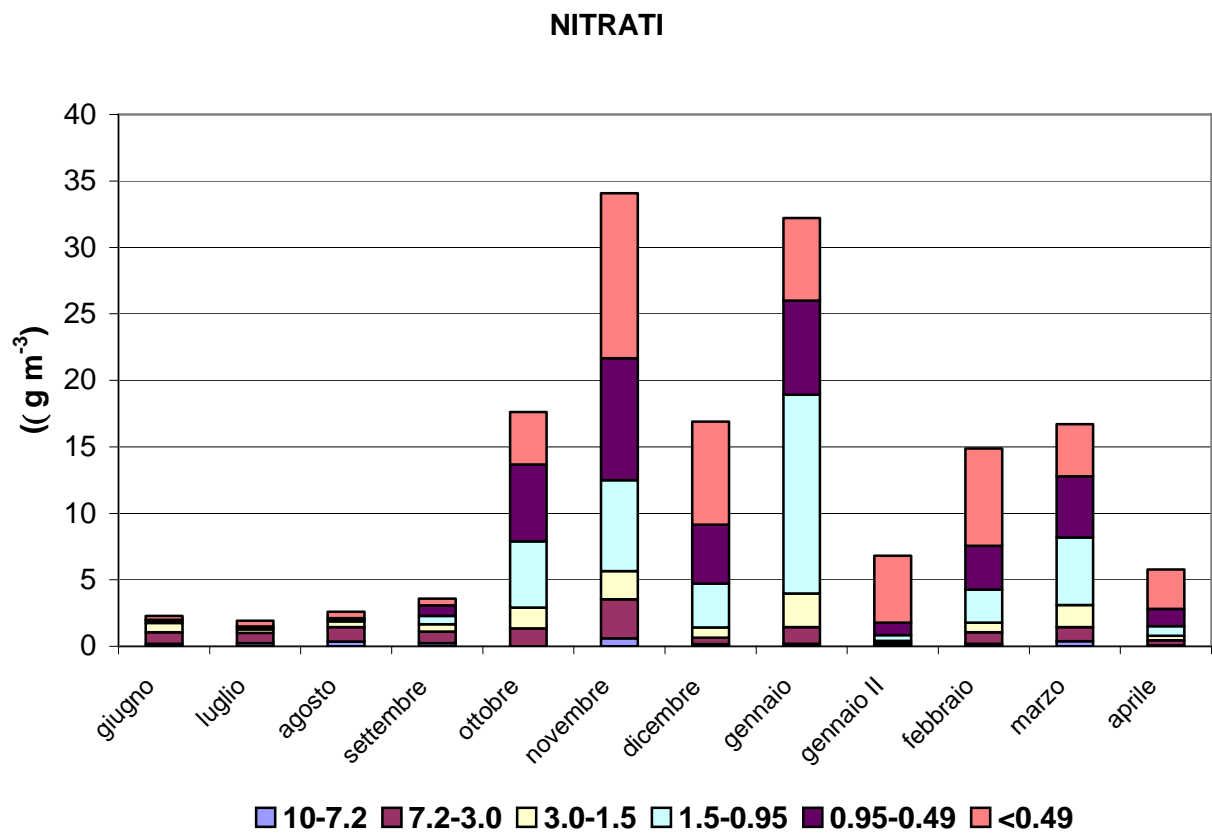
L'ammonio è associato ai processi di neutralizzazione di acido nitrico e solforico ad opera dell'ammoniaca, prodotta da emissioni naturali (suolo, deiezioni animali) e antropiche (acque reflue, fertilizzanti), che ha come risultato la produzione di sali d'ammonio. Per verificare il grado di neutralizzazione dell'acido nitrico e dell'acido solforico nei campioni di PM analizzati, è stato calcolato bilancio ionico tra le concentrazioni determinate sperimentalmente di solfati e nitrati e l'ione ammonio. L'ammonio è risultato sistematicamente in quantità inferiori alle concentrazioni richieste per la condizione di neutralizzazione. Ciò dimostra che l'aerosol di Bologna presenta un notevole carattere acido. Questo dato riveste particolare importanza dal punto di vista sanitario, dato che l'acidità da acido forte liberata all'interno degli alveoli polmonari assieme alla presenza di ossidanti energici (ozono), sostanze tossiche come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e la coppia Fe(II)/Fe(III) sono indicate tra quelle ritenute responsabili degli effetti avversi sull'apparato respiratorio, anche se il meccanismo d'azione ed il sinergismo ipotizzato risulta ancora assai poco delucidato.

Nella porzione definita come ND (non determinato) sono sicuramente comprese fondamentalmente le specie insolubili che comprendono tanto la frazione geochimica di origine crostale (a base di silicati) ed il carbonio elementare, delle quali non è stato possibile effettuare la valutazione. Può essere utile indicare che i risultati dell'analisi svolta presso il Dipartimento di Chimica "Ciamician" nel periodo Febbraio-Maggio 2005, mostrano che il contributo medio percentuale della frazione organica sulla massa del PM10 risulta del 4% per il carbonio elementare e del 10% per il carbonio organico. Vale la pena sottolineare come alcuni ricercatori abbiano stimato per Milano un contributo medio percentuale sul PM2,5 (in peso) pari al 3% per il carbonio elementare e al 35% per il carbonio organico [Lonati *et al.*, 2005]. Questo significa che, nonostante l'aerosol di Bologna e Milano presentino molte somiglianze, altri fattori comportano notevoli differenze, che sarà

necessario approfondire con ulteriori studi.

Infine sono state esaminate le distribuzioni dimensionali delle specie ioniche nelle varie frazioni.

Per quanto riguarda la distribuzione granulometrica delle specie ioniche studiate esse sono rappresentate dalla Figura 2.42 alla Figura 2.50.



**Figura 2.42** Distribuzione dei nitrati nelle varie frazioni dimensionali ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

### SOLFATI

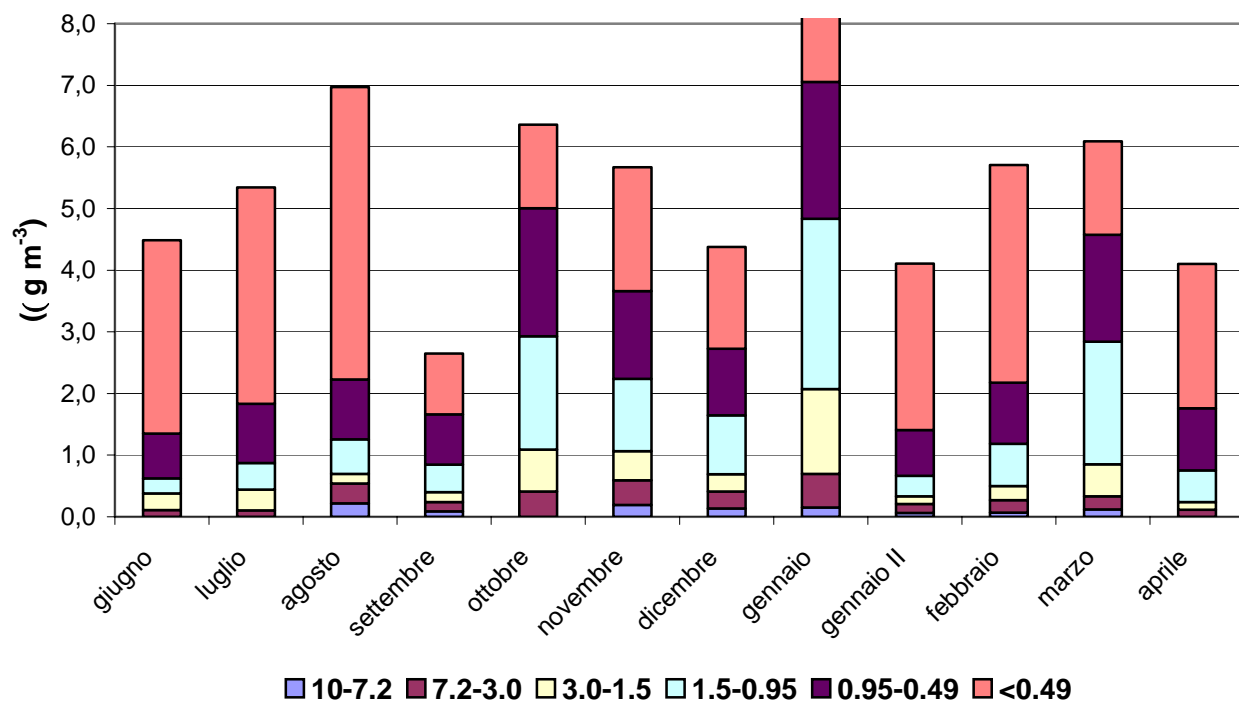


Figura 2.43 Distribuzione dei solfati nelle varie frazioni dimensionali ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

### AMMONIO

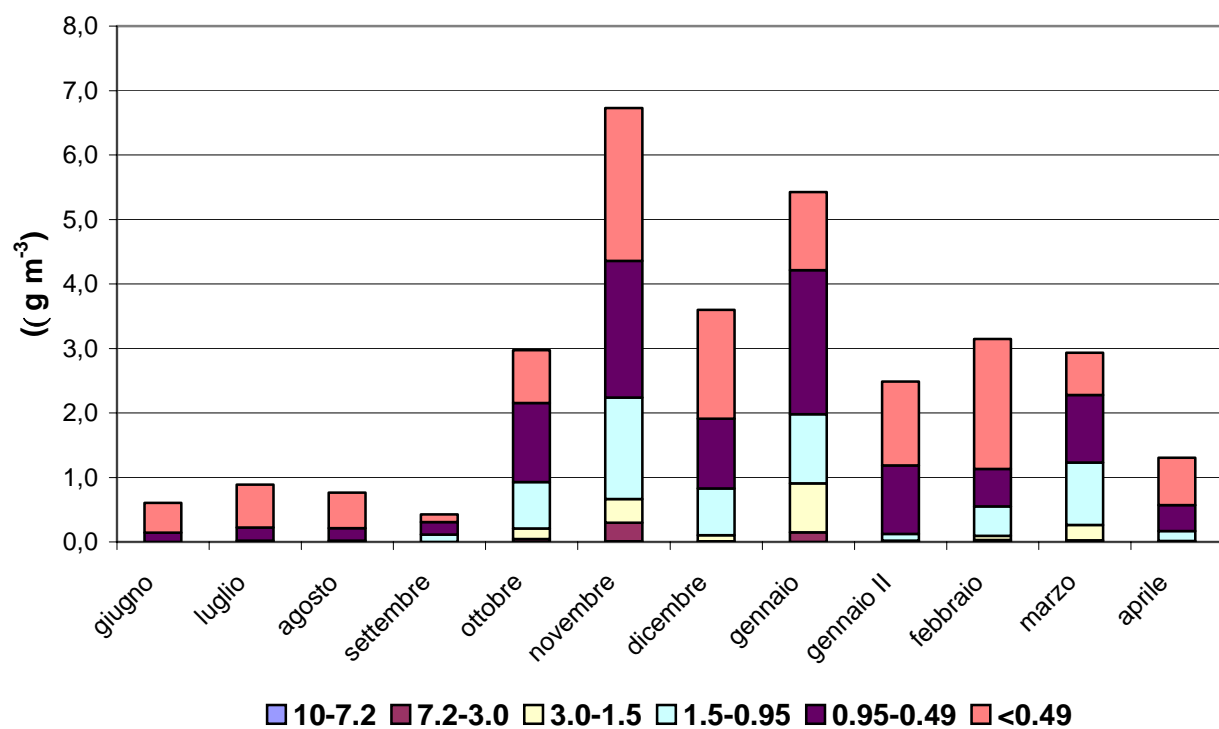


Figura 2.44 Distribuzione dell'ammonio nelle frazioni dimensionali ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

### SODIO

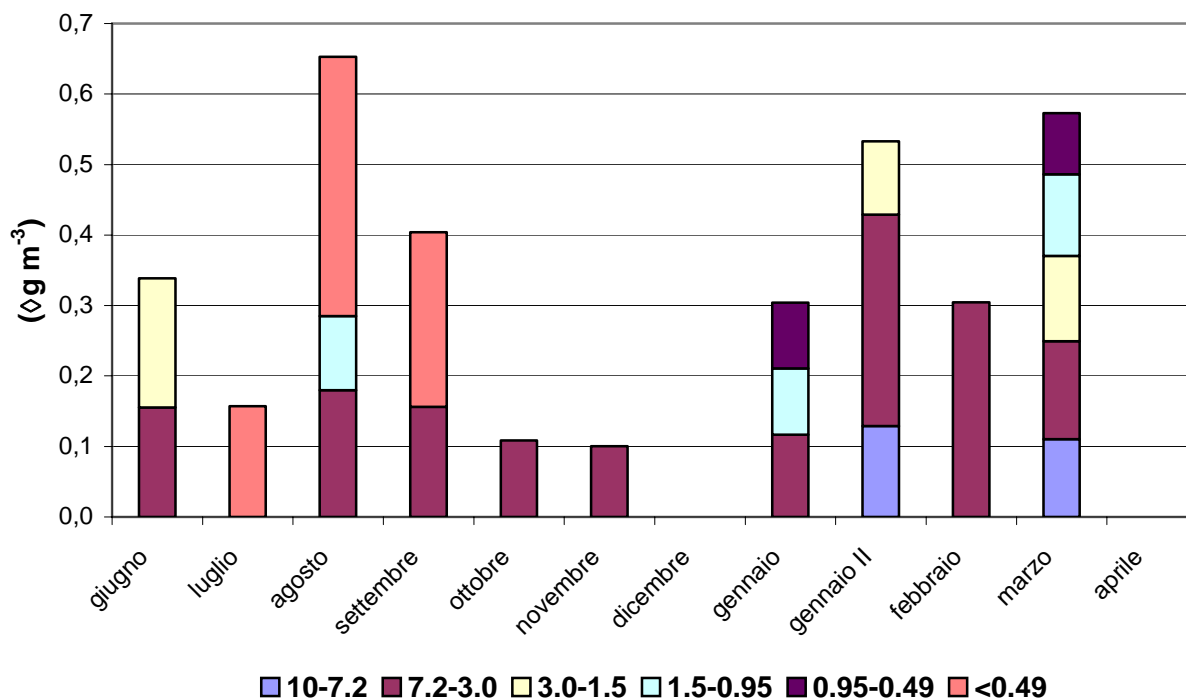


Figura 2.45 Distribuzione del sodio nelle frazioni dimensionali (µg m<sup>-3</sup>)

### POTASSIO

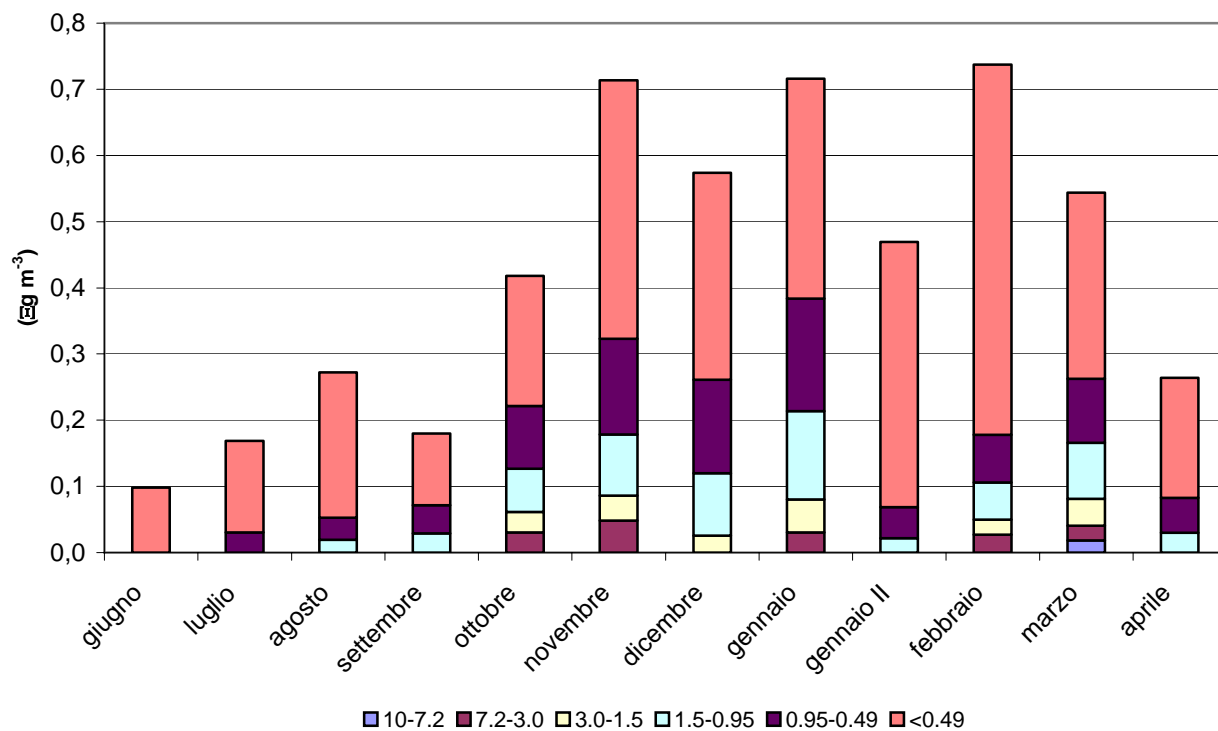


Figura 2.46 Distribuzione del potassio nelle frazioni dimensionali (µg m<sup>-3</sup>)

### CLORURI

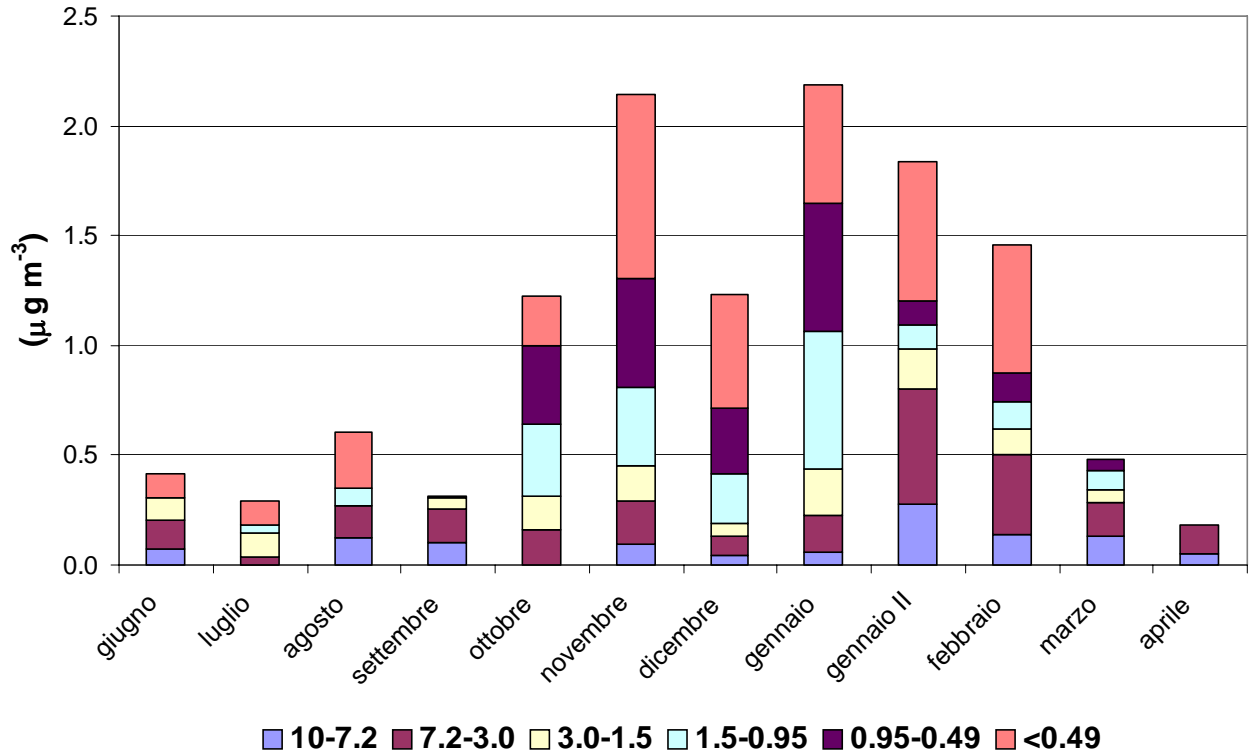


Figura 2.47 Distribuzione dei cloruri nelle frazioni dimensionali ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

### BROMURI

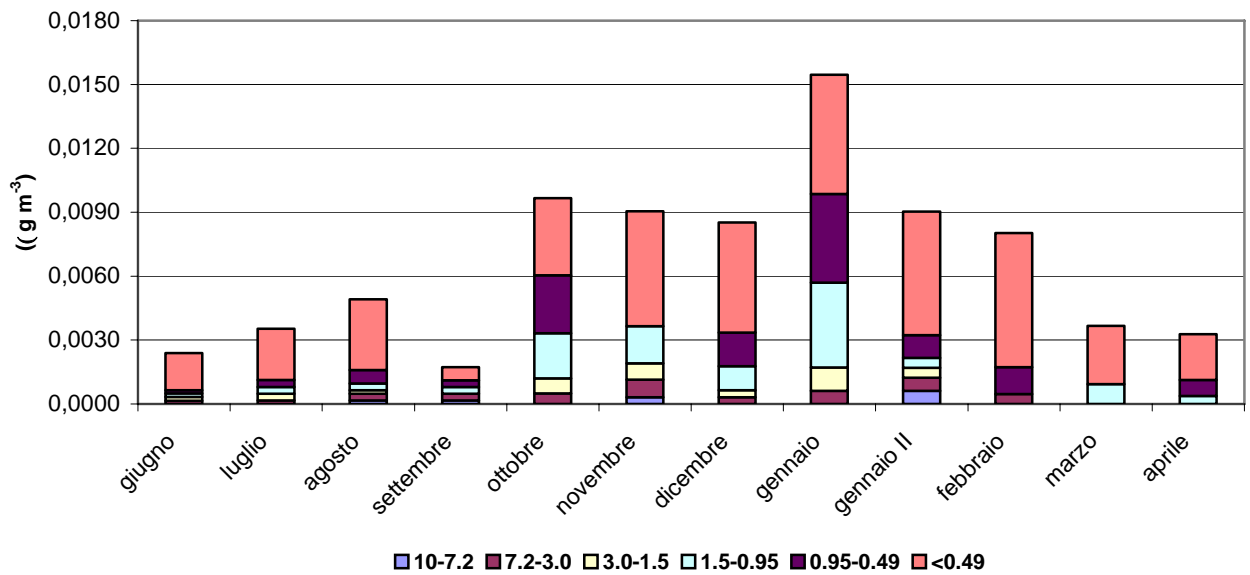
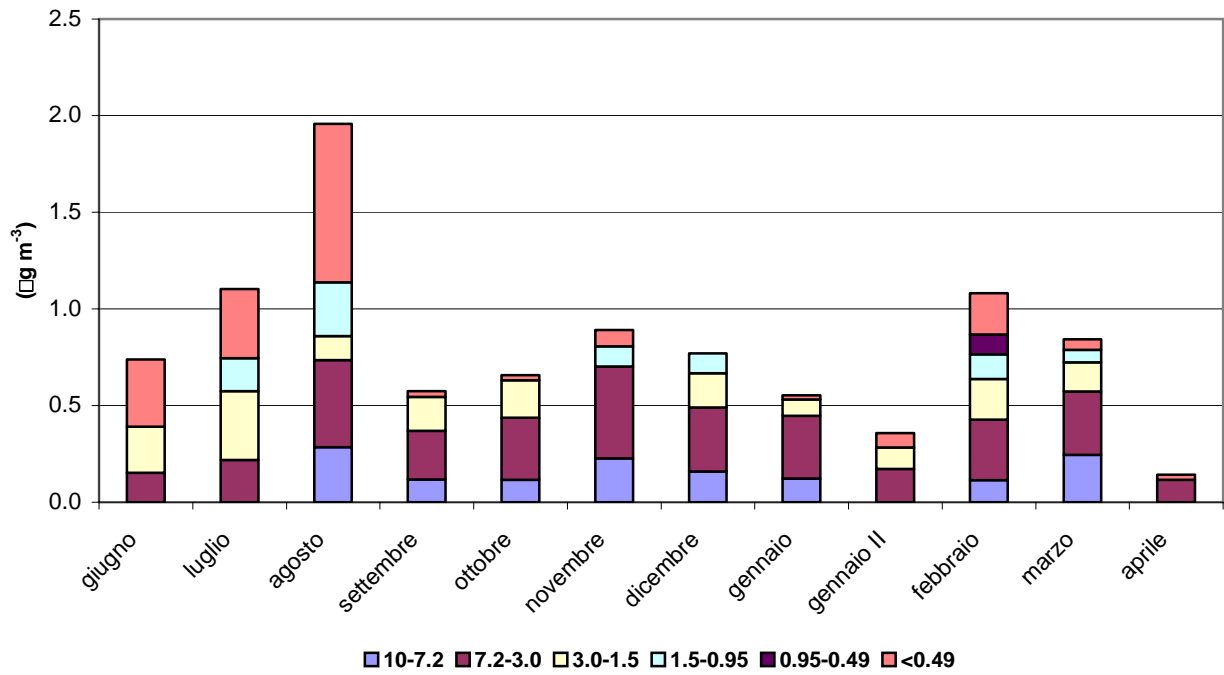


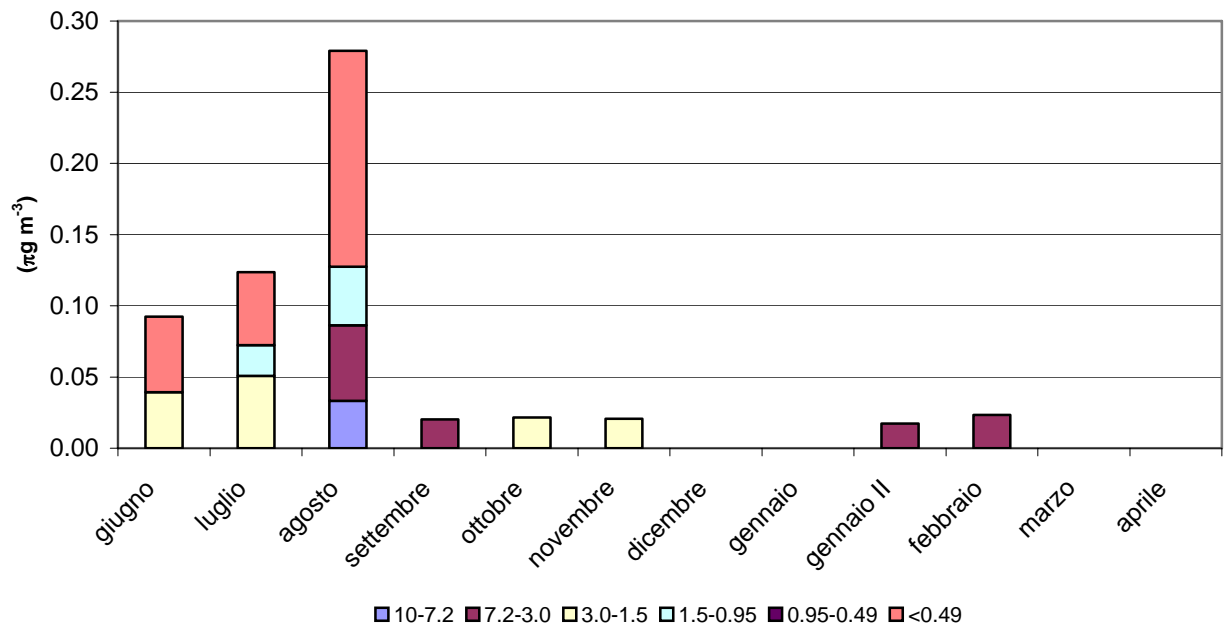
Figura 2.48 Distribuzione dei bromuri nelle frazioni dimensionali ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

## CALCIO



**Figura 2.49** Distribuzione del calcio nelle frazioni dimensionali ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

## MAGNESIO



**Figura 2.50** Distribuzione del magnesio nelle frazioni dimensionali ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )



Come già descritto nell'analisi delle distribuzioni tra PM10 e PM3, nitrati solfati ed ammonio sono, come atteso, predominanti nelle frazioni a intervallo dimensionale inferiore, comportamento tipico di un'area continentale fortemente antropizzata in relazione a processi di formazione di aerosol secondario a partire da precursori gassosi. I nitrati tuttavia mostrano anche discrete frazioni anche nelle frazioni con intervallo poco superiore al micron in relazione al ben documentato comportamento di questa specie oltre ad eventuali processi di *ageing* (invecchiamento) del PM, tanto più probabile quanto più piccole sono le dimensioni delle particelle.

Sia i cloruri che i bromuri sono ugualmente dominanti nella frazione  $< 0.49 \mu\text{m}$  e proprio questa caratteristica suggerisce ancora sorgenti di natura antropica, in particolare per il cloro si ipotizza una probabile sorgente ad alta temperatura, mentre per il bromo (a livelli molto bassi di concentrazione) si può pensare sia all'influenza del traffico veicolare (additivo nei lubrificanti) sia ad un'origine da pratiche agricole. Il cloro mostra discreti aumenti nelle frazioni grossolane nei mesi invernali (vedi anche andamenti nel confronto tra PM10 e PM3) potrebbe essere messo in relazione con l'impiego di sale, sul fondo stradale in occasione delle neviccate (gennaio - marzo 2005), che appare nel materiale particellare a seguito di processi di risospensione al suolo. Tale fenomeno era già stato riscontrato a Reggio - Emilia [Ricciardelli, 2003] e a Milano (Bolzacchini, personal communications).

Per quanto riguarda i cationi, il potassio ha un comportamento nella distribuzione dimensionale analogo a quello del cloro, ossia con prevalenza nelle frazioni più fini; come tale viene considerato un marker di processi di combustione con plausibile riferimento, anche se non in modo esclusivo, all'ipotesi delle pratiche di combustione in agricoltura. Solo il potassio nelle frazioni grossolane è, infatti, un tracciante geochimico (suolo/rocce). Il comportamento di calcio e magnesio, comunque non sempre rilevabili nei campioni analizzati, si è già riportato precedentemente in questo capitolo. I dati raccolti forniscono un insieme di informazioni molto ampio ed interessante circa la natura del PM nella città di Bologna e si sottolinea come la disponibilità delle distribuzioni dimensionali per le varie specie determinate risulti determinante nella capacità di individuarne le sorgenti.



## **ALLEGATI:**

**Concentrazione ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) delle specie anioniche e cationiche nei cinque tagli dimensionali.**



## Analisi ionica

Data	Ioni	Taglio dimensionale							
		10-7.2	7.2-3.0	3.0-1.5	1.5-0.95	0.95-0.49	<0.49	PM3	PM10
giugno	cloruri	0,075	0,13	0,10	<MDL	<MDL	0,11	0,21	0,42
	nitriti	0,19	0,87	0,69	0,19	0,069	0,27	1,2	2,1
	solfiti	<MDL	0,11	0,27	0,25	0,72	3,1	4,4	4,5
Luglio	cloruri	<MDL	0,036	0,11	0,041	<MDL	0,11	0,26	0,29
	nitriti	0,25	0,77	0,25	0,12	0,10	0,44	0,92	1,7
	solfiti	<MDL	0,11	0,34	0,43	0,96	3,5	5,2	5,3
Agosto	cloruri	0,13	0,14	<MDL	0,082	<MDL	0,25	0,34	0,47
	nitriti	0,36	1,1	0,43	0,13	0,11	0,48	1,1	2,2
	solfiti	0,22	0,32	0,15	0,56	0,97	4,7	6,4	6,8
Settembre	cloruri	0,10	0,15	0,047	<MDL	<MDL	0,010	0,057	0,21
	nitriti	0,24	0,88	0,56	0,62	0,79	0,51	2,5	3,3
	solfiti	0,086	0,16	0,16	0,45	0,82	0,99	2,4	2,6
Ottobre	cloruri	<MDL	0,16	0,15	0,33	0,36	0,23	1,1	1,2
	nitriti	<MDL	1,3	1,6	5,0	5,8	4,0	16	18
	solfiti	<MDL	0,41	0,68	1,8	2,1	1,4	6,0	6,4
Novembre	cloruri	0,093	0,20	0,16	0,36	0,49	0,84	1,9	2,0
	nitriti	0,61	2,9	2,1	6,8	9,2	12	31	33
	solfiti	0,19	0,40	0,47	1,2	1,4	2,0	5,1	5,5
Dicembre	cloruri	0,042	0,087	0,064	0,22	0,30	0,51	1,1	1,2
	nitriti	0,16	0,50	0,75	3,3	4,4	7,7	16	17
	solfiti	0,14	0,27	0,28	0,96	1,1	1,7	4,0	4,2
Gennaio	cloruri	0,060	0,16	0,21	0,63	0,58	0,54	2,0	2,1
	nitriti	0,20	1,2	2,5	15,0	7,1	6,2	31	32
	solfiti	0,15	0,55	1,4	2,8	2,2	1,9	8,2	8,8
Gennaio(II)	cloruri	0,28	0,53	0,18	0,11	0,10	0,64	1,0	1,6
	nitriti	0,053	0,17	0,19	0,44	0,95	5,0	6,6	6,8
	solfiti	0,060	0,15	0,12	0,34	0,74	2,7	3,9	4,0
Febbraio	cloruri	0,14	0,37	0,11	0,13	0,13	0,58	0,96	1,3
	nitriti	0,18	0,88	0,70	2,5	3,3	7,3	14	15
	solfiti	0,069	0,20	0,23	0,69	0,99	3,5	5,4	5,6
Marzo	cloruri	0,13	0,16	0,059	0,085	0,053	<MDL	0,20	0,35
	nitriti	0,39	1,0	1,7	5,1	4,6	3,9	15	16
	solfiti	0,1	0,2	0,5	2,0	2,0	1,5	5,8	6,0
Aprile	cloruri	0,051	0,13	<0.0134	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,13
	nitriti	0,083	0,38	0,32	0,74	1,3	3,0	5,3	5,7
	solfiti	<MDL	0,12	0,12	0,51	1,0	2,3	4,0	4,1

Concentrazione ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) delle specie anioniche nei cinque tagli dimensionali.

Data	Ioni	Taglio dimensionale							
		10-7.2	7.2-3.0	3.0-1.5	1.5-0.95	0.95-0.49	<0.49	PM3	PM10
Giugno	ammonio	<MDL	<MDL	<MDL	0,002	0,1	0,5	0,6	0,6
	potassio	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,1	0,1	0,1
	calcio	<MDL	0,15	0,24	<MDL	<MDL	0,35	0,59	0,74
Luglio	ammonio	<MDL	<MDL	<MDL	0,02	0,2	0,7	0,9	0,9
	potassio	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,03	0,1	0,2	0,2
	calcio	<MDL	0,22	0,36	0,17	<MDL	0,36	0,88	1,1
Agosto	ammonio	<MDL	<MDL	<MDL	0,02	0,2	0,6	0,8	0,8
	potassio	<MDL	<MDL	<MDL	0,02	0,03	0,2	0,3	0,3
	calcio	0,29	0,45	0,12	0,28	<MDL	0,82	1,2	2,0
Settembre	ammonio	<MDL	<MDL	<MDL	0,1	0,2	0,1	0,4	0,4
	potassio	<MDL	<MDL	<MDL	0,03	0,04	0,1	0,2	0,2
	calcio	0,12	0,25	0,18	<MDL	<MDL	0,029	0,21	0,57
Ottobre	ammonio	<MDL	0,05	0,2	0,7	1	0,8	3	3
	potassio	<MDL	0,03	0,03	0,07	0,1	0,2	0,4	0,4
	calcio	0,12	0,32	0,19	<MDL	<MDL	0,027	0,22	0,66
Novembre	ammonio	0,01	0,3	0,4	2	2	2	6	7
	potassio	<MDL	0,05	0,04	0,09	0,1	0,4	0,7	0,7
	calcio	0,23	0,47	<MDL	0,10	<MDL	0,086	0,19	0,89
Dicembre	ammonio	<MDL	0,01	0,1	0,7	1	2	4	4
	potassio	<MDL	<MDL	0,03	0,09	0,1	0,3	0,6	0,6
	calcio	0,16	0,33	0,18	0,10	<MDL	<MDL	0,28	0,77
Gennaio	ammonio	0,002	0,1	0,8	1	2	1	5	5
	potassio	<MDL	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,7	0,7
	calcio	0,12	0,33	0,084	<MDL	<MDL	0,022	0,11	0,55
Gennaio(II)	ammonio	<MDL	0,003	0,01	0,1	1	1	2	2
	potassio	<MDL	<MDL	<MDL	0,02	0,05	0,4	0,5	0,5
	calcio	<MDL	0,17	0,11	<MDL	<MDL	0,075	0,19	0,36
Febbraio	ammonio	0,006	0,02	0,07	0,5	0,6	2	3	3
	potassio	<MDL	0,03	0,02	0,06	0,07	0,6	0,71	0,74
	calcio	0,11	0,31	0,21	0,13	0,10	0,21	0,65	1,1
Marzo	ammonio	0,002	0,02	0,2	1	1	0,7	3	3
	potassio	0,02	0,02	0,04	0,08	0,1	0,3	0,5	0,5
	calcio	0,25	0,33	0,15	0,065	<MDL	0,055	0,27	0,84
Aprile	ammonio	<MDL	0,004	0,009	0,2	0,4	0,7	1	1
	potassio	<MDL	<MDL	<MDL	0,03	0,05	0,2	0,3	0,3
	calcio	<MDL	0,12	<MDL	<MDL	<MDL	0,026	0,026	0,14

Concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) delle specie cationiche nei cinque tagli dimensionali.

## **2.5. Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)**

### **2.5.1. Materiali e Metodi**

Il metodo di analisi adottato per il dosaggio degli IPA, è stato estrapolato dai protocolli UNICHIM 825, ISO 12884, EPA Air Toxics TO13

E' stato necessario apportare alcune modifiche al metodo per rendere compatibili gli estratti ottenuti con le prove di mutagenesi (per esempio l'uso di diclorometano invece del cicloesano)

#### **Estrazione:**

l'aliquota di membrana che ha raccolto il materiale particellare atmosferico viene introdotta in un ditale in fibra di vetro 33 x 100 mm e posta con 150 ml di diclorometano in un estrattore soxhlet automatico Buchi B-811 (modalità di estrazione standard; livello di riscaldamento 9, cicli di estrazione 300). L'estratto ottenuto viene portato a secchezza sotto corrente di azoto e ripreso con 1 ml di n-esano.

#### **Purificazione:**

La colonna di purificazione in vetro (diametro interno = 10 mm e lunghezza = 250 mm) viene riempita con 7 g di silice (70/230 mesh lavata con diclorometano e metanolo, attivata in muffola a 200 °C e conservata in stufa a 130 °C) e 0,5 g di sodio solfato anidro granulare. La colonna viene preeluita con 5 ml di n-esano ed il campione, ripreso con 1+1 ml di n-esano, viene posto in testa alla colonna. Si eluiscono gli idrocarburi alifatici interferenti con 10 ml di n esano, questa frazione viene scartata, e successivamente vengono eluiti gli idrocarburi policiclici con 20 ml di una soluzione n-esano/diclorometano 3:2. La frazione contenente gli IPA viene raccolta in una vial ambrata da 40 ml, portata a secchezza in corrente di azoto e ripresa con 1 ml di toluene.

#### **Determinazione:**

Il sistema analitico HRGC/LRMS utilizzato per il dosaggio degli analiti è il seguente:

Gascromatografo Agilent 6890 interfacciato ad spettrometro di massa Agilent 5973, dotato di iniettore split/splitless posto alla T=300°C in modalità d'iniezione pulsed splitless;

Colonna capillare J&W Scientific DB 5 MS 60 m x 0,25 mm x 0,2 µm, temperatura iniziale 100 °C per 1 min, 7°C/min fino a 300°C per 20 min; gas carrier He al flusso costante di 1,2 ml/min;

Transfer line alla T=300 °C, sorgente ionica E.I. a T=230°C electron energy 70 eV, quadrupolo alla T=150 °C modalità di acquisizione Singol Ion Monitoring.

Vengono di seguito riportati gli analiti ricercati, gli ioni acquisiti e i tempi di ritenzione corrispondenti:

<b>Analita</b>	<b>Ioni caratteristici</b>	<b>Tempo di ritenzione</b>
Naftalene	m/z 128-129	9,13 min
Acenaftilene	m/z 152-153	12,57 min
Acenaftene	m/z 153-154	12,98 min
Fluorene	m/z 166-165	14,20 min
Fenantrene	m/z 178-179	16,54 min
Antracene	m/z 178-179	16,66 min
Fluorantene	m/z 202-200	19,44 min
Pirene	m/z 202-200	20,00 min
Benzo(a)antracene	m/z 228-229	23,08 min
Crisene	m/z 228-229	23,19 min
Crisene D12	m/z 240	23,11 min
Benzo(b+j)fluorantene	m/z 252-253	26,85 min
Benzo(k)fluorantene	m/z 252-253	26,96 min
Benzo(e)pirene	m/z 252-253	28,06 min
Benzo(a)pirene	m/z 252-253	28,31 min
Benzo(a)pirene D 12	m/z 264	28,19 min
Indeno(1,2,3,c,d)pirene	m/z 276-278	34,84 min
Dibenzo(a,h)antracene	m/z 278-276	35,03 min
Benzo(g,h,i)perilene	m/z 276-278	36,78 min
Dibenzo(a,l)pirene	m/z 302-303	48,24 min
Dibenzo(a,e)pirene	m/z 302-303	52,85 min
Dibenzo(a,i)pirene	m/z 302-303	54,68 min
Dibenzo(a,h)pirene	m/z 302-303	55,68 min

**Tabella 2.11** Analiti ricercati, ioni acquisiti e tempi di ritenzioni



## 2.5.2. Risultati

In allegato vengono riportati tutti i dati relativi alla determinazione degli IPA campionati nel periodo giugno 2004 – maggio 2005. Nella tabella di seguito (Tabella 2.12) vengono riassunti i valori medi e le percentuali dei singoli IPA nella varie frazioni granulometriche e nel PM10 totale.

	Frazioni granulometriche									
	0-0.49		0.49-0.95		0.95-1.5		1.5-10		PM10 totale	
	pg/m <sup>3</sup>	%	pg/m <sup>3</sup>	%	pg/m <sup>3</sup>	%	pg/m <sup>3</sup>	%	pg/m <sup>3</sup>	%
<b>naftalene</b>	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0		0	0,0
<b>acenaftilene</b>	2	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,1	3	0,0
<b>acenaftene</b>	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
<b>fluorene</b>	2	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	2	0,0
<b>fenantrene</b>	63	1,0	4	0,4	4	0,6	7	1,3	68	0,8
<b>antracene</b>	8	0,1	1	0,1	1	0,1	1	0,1	10	0,1
<b>fluorantene</b>	248	3,9	47	4,2	42	5,4	40	8,0	378	4,3
<b>pirene</b>	283	4,5	53	4,6	42	5,4	40	8,1	418	4,8
<b>benzo a antracene</b>	370	5,8	65	5,7	45	5,8	27	5,5	508	5,8
<b>crisene</b>	412	6,5	85	7,4	67	8,5	46	9,3	609	6,9
<b>benzo b fluorantene</b>	979	15,4	213	18,7	154	19,7	84	17,0	1430	16,3
<b>benzo k fluorantene</b>	244	3,8	54	4,7	40	5,1	19	3,9	357	4,1
<b>benzo e pirene</b>	457	7,2	94	8,2	69	8,8	39	8,0	659	7,5
<b>benzo a pirene</b>	495	7,8	99	8,7	58	7,4	28	5,6	680	7,8
<b>indeno (1,2,3,c,d) pirene</b>	1198	18,9	195	17,1	119	15,2	63	12,7	1576	18,0
<b>dibenzo a,h antracene</b>	131	2,1	23	2,0	14	1,8	8	1,5	175	2,0
<b>benzo g,h,i perilene</b>	1069	16,8	158	13,8	95	12,1	74	15,0	1396	15,9
<b>dibenzo(a,l)pirene</b>	49	0,8	4	0,4	3	0,3	1	0,2	57	0,6
<b>dibenzo(a,e)pirene</b>	233	3,7	26	2,3	24	3,0	13	2,5	295	3,4
<b>dibenzo(a,i)pirene</b>	89	1,4	11	1,0	4	0,6	5	0,9	109	1,2
<b>dibenzo(a,h)pirene</b>	27	0,4	6	0,5	3	0,3	1	0,2	37	0,4
<b>totale</b>	6347	100	1140	100	784	100	495	100	8765	100

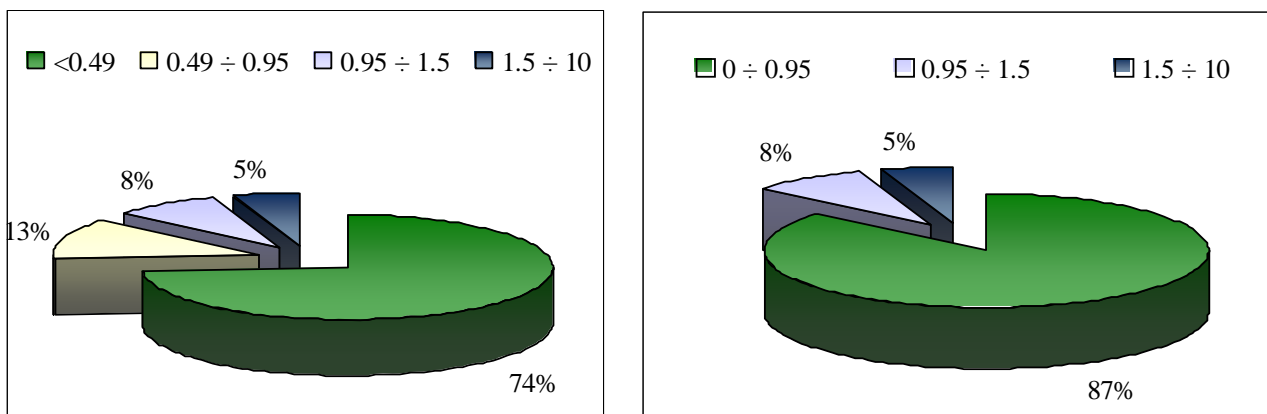
**Tabella 2.12** Concentrazioni e valori percentuali degli IPA determinati nelle singole frazioni granulometriche e nel PM10

Dai dati riportati in tabella è possibile vedere come la concentrazione dei primi 6 composti, caratterizzati da valori di pressione di vapore inferiori a  $1 \times 10^{-3}$  Pa alla temperatura di 25°C (PAH Position Paper Annexes, 2001), sia trascurabile a causa della maggiore volatilità di queste molecole. Gli IPA, essendo dei composti organici semivolatili, si trovano in atmosfera sia in fase gassosa sia associati al materiale particolato. La ripartizione dei singoli IPA tra le due fasi è regolata dalle proprietà chimico-fisiche del singolo composto, ed è influenzata dalla sua concentrazione, dalla temperatura e dall'umidità relativa dell'aria ambiente nonché dalla composizione del materiale particolato presente. In particolare, si può supporre che i composti costituiti da 5 o più anelli

benzenici condensati possano trovarsi in atmosfera prevalentemente associati al materiale particolare e soprattutto in quello con diametro aerodinamico inferiore a 2.5  $\mu\text{m}$ .

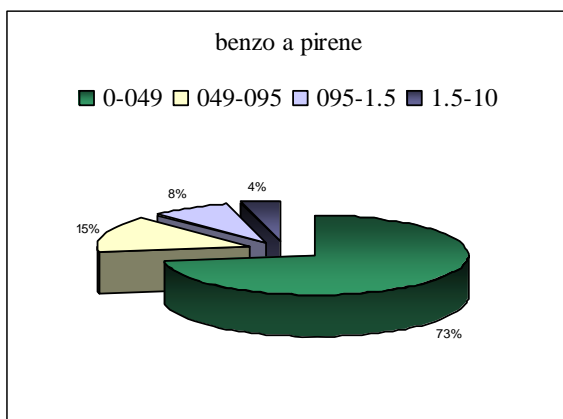
Gli IPA a 2 e 3 anelli (Naftalene, Acenaftilene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene) sono presenti prevalentemente in fase gas e non nel particolato atmosferico. Il sistema di campionamento utilizzato in questo progetto non consente di raccogliarli completamente; per effettuare il loro dosaggio quantitativo è necessario utilizzare campionatori a doppio stadio o ad alto volume con PUF. Ulteriori perdite di questi analiti per volatilizzazione avvengono anche durante alcune fasi del procedimento analitico. Poiché la loro presenza è risultata inferiore all'1% in ogni frazione granulometrica, nel proseguo della trattazione si è deciso di trascurarli.

In Figura 2.51 è riportata la distribuzione percentuale media della sommatoria degli IPA esaminati, riferiti da qui in avanti come IPA totali, nelle frazioni granulometriche considerate. Gli IPA sono risultati associati in modo prevalente (74 %) alla frazione con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$ , le frazioni comprese tra  $1.5 \div 10 \mu\text{m}$  sono invece responsabili in media solo per un 5% degli IPA totali rilevati nel PM10 nel sito considerato. Se si considera poi il materiale particolare con  $d_a < 1 \mu\text{m}$ , questo contribuisce per circa il 90% alla concentrazione degli IPA rilevati nel PM10.



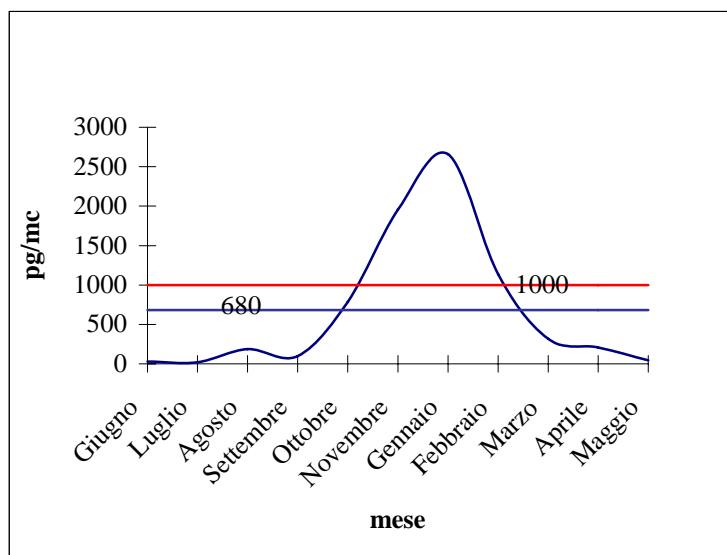
**Figura 2.51** Distribuzione percentuale media della sommatoria degli IPA esaminati nelle 4 frazioni considerate e nel PM1, PM1.5 e PM10

La distribuzione granulometrica rilevata per gli IPA totali è rappresentativa del comportamento di



tutti i singoli IPA considerati e quindi anche del Benzo(a)pirene (Figura 2.52), IPA considerato come riferimento di questa classe di composti nella normativa italiana (Decreto Ministeriale 25 novembre 1994) e in quella Europea (Direttiva Europea 2004/107/CE).

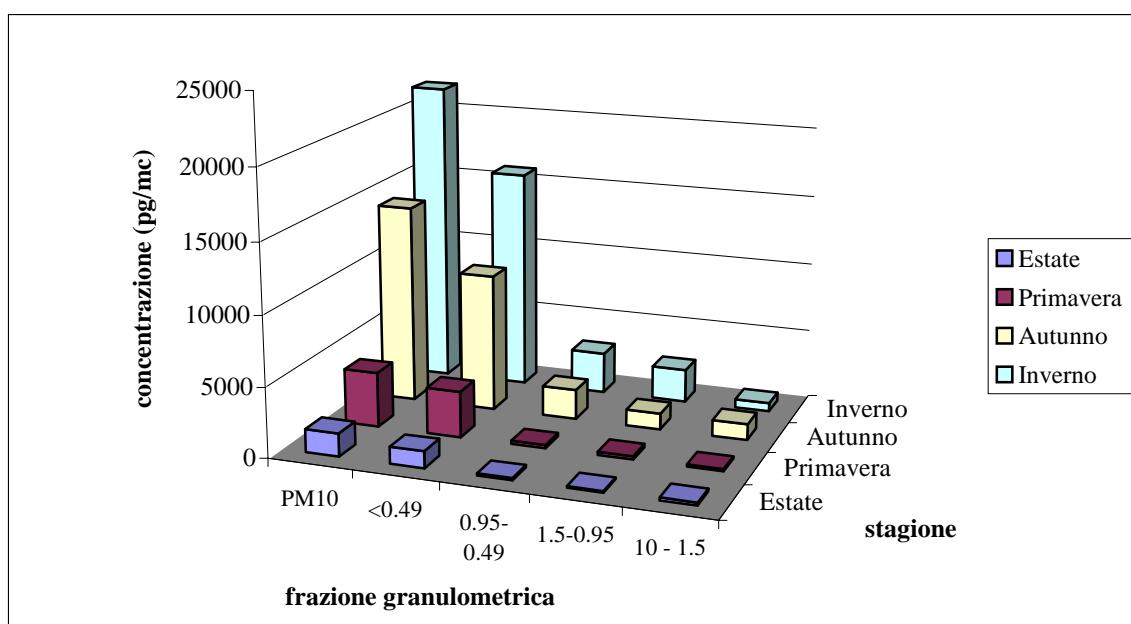
**Figura 2.52** Distribuzione del Benzo(a)pirene nelle frazioni granulometriche considerate



**Figura 2.53** Confronto tra la concentrazione media annuale del benzo(a)pirene con il riferimento normativo

Dalla Figura 2.53, che riporta l'andamento delle concentrazioni del Benzo(a)pirene rilevate nel PM10 in funzione del mese di campionamento (trascurando i dati relativi al mese di dicembre per le ragioni che verranno indicate di seguito), si può notare il marcato andamento stagionale, con valori di concentrazione minori, a volte anche prossimi ai limiti di rilevabilità, nei mesi estivi (giugno – settembre) e primaverili (marzo – maggio), e un picco nei mesi autunnali e invernali, con valori fino a due ordini di grandezza superiori (campionamento di gennaio) rispetto ai valori rilevati in estate (giugno, luglio). Il valore medio riferito al tenore del Benzo(a)pirene rilevato nel PM10 è risultato di 680  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Nel grafico è riportato inoltre, a scopo indicativo, il valore previsto dal DM 25/11/1994 per il Benzo(a)pirene, preso come riferimento dalla legislazione italiana per la classe di composti degli IPA, rilevato nel PM10, di 1  $\text{ng}/\text{m}^3$  (1000  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) come media mobile su base annuale calcolata su campioni giornalieri raccolti per almeno 15 giorni al mese.

Di seguito viene invece riportata la distribuzione degli IPA nelle singole frazioni in relazione alla stagione (Figura 2.54).

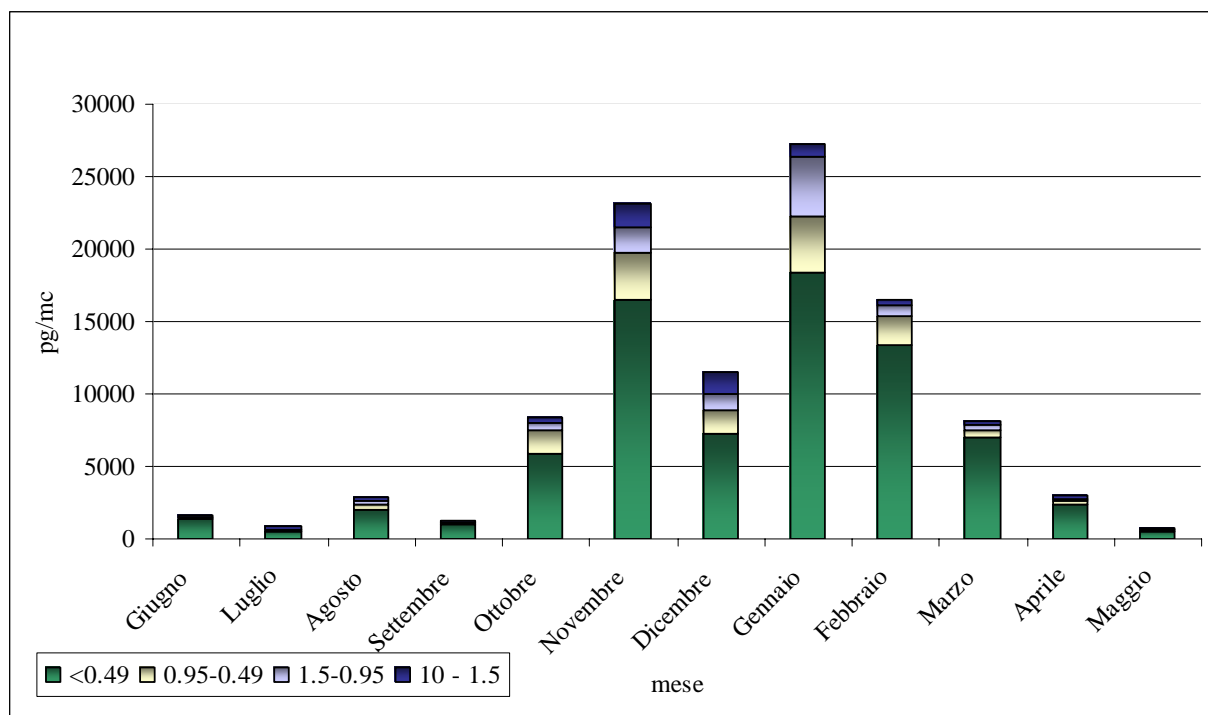


**Figura 2.54** Distribuzione stagionale degli IPA nelle singole frazioni granulometriche considerate e nel PM 10

I risultati ottenuti confermano i dati riportati in letteratura che indicano come gli IPA siano principalmente legati alle frazioni più fini del materiale particolato aerodisperso e, come già evidenziato per il Benzo(a)pirene ma riscontrato per tutti gli IPA considerati, con andamento tipico caratterizzato da concentrazioni elevate nei mesi freddi (autunno ed inverno) rispetto a quelle rilevate in primavera ed in estate (fino a circa quaranta volte superiori).

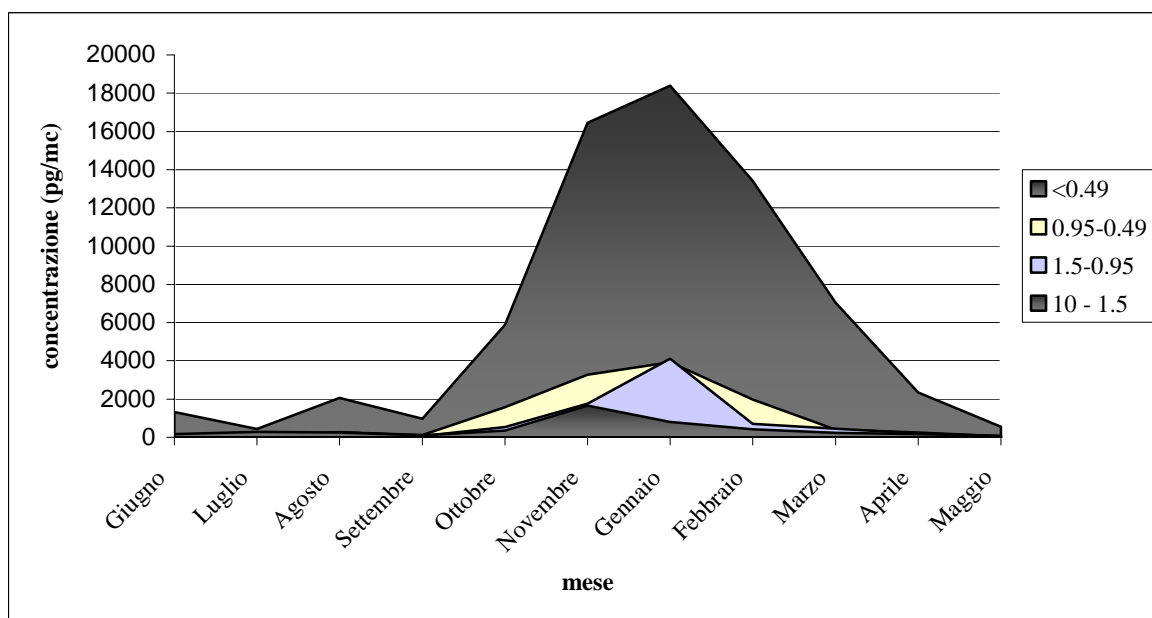
La diminuzione delle concentrazioni rilevate nei mesi primaverili ed estivi è legata in parte alle reazioni di fotolisi diretta, con specie radicaliche (OH, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>) biradicaliche (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) o altre molecole reattive presenti in atmosfera, che contribuiscono a diminuirne il tempo di permanenza, alla diversa ripartizione degli IPA tra la fase gas e il materiale particolato causata dalla elevata temperatura ambiente, ed in misura minore dalla maggiore altezza e turbolenza dello strato di rimescolamento.

L'andamento tipo delle concentrazioni risulta evidente nel grafico che riporta la concentrazione degli IPA totali nelle settimane-mese scelte per la caratterizzazione chimica. Dall'osservazione della Figura 2.55 si evidenzia l'anomalia del dato relativo al mese di dicembre probabilmente imputabile a particolari condizioni di turbolenza atmosferica con precipitazioni e rinforzo del vento che hanno interessato tre giorni sui sette complessivi di prelievo.



**Figura 2.55** Concentrazione di IPA nei mesi di campionamento con ripartizione nelle singole frazioni granulometriche

Eliminando questo dato anomalo emerge il tipico andamento stagionale (già affrontato in precedenza).



**Figura 2.56** Concentrazione di IPA nei mesi di campionamento con esclusione di dicembre

La distribuzione granulometrica degli IPA non mostra invece una differenza rilevante nelle diverse stagioni. Gli IPA determinati nella frazione di materiale particolato con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$  risulta infatti prevalere nella composizione del PM<sub>10</sub> in tutte le stagioni, con valori compresi tra il 69 e l'84%.

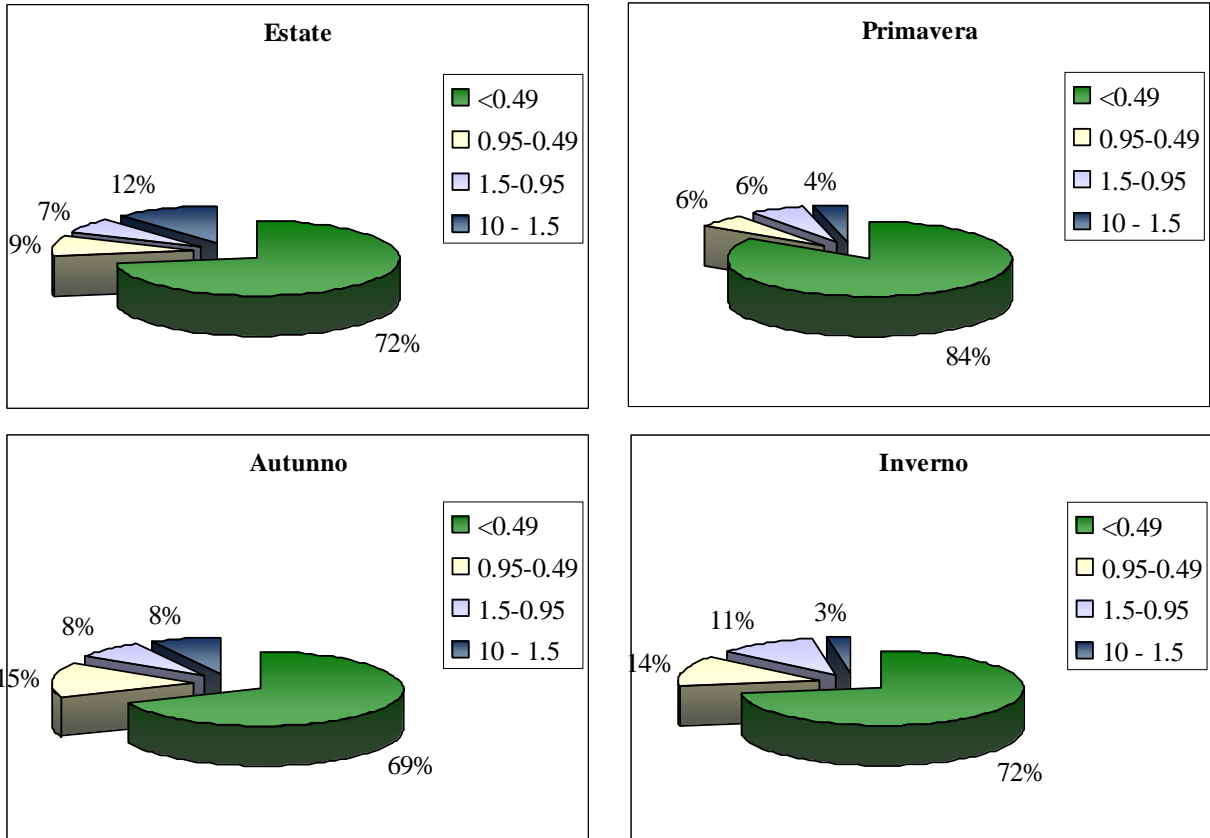


Figura 2.57 Distribuzione granulometrica degli IPA: confronto fra stagioni.

Osservando la ripartizione di ciascun IPA determinato nelle 4 frazioni granulometriche considerate, viene confermata la loro abbondanza nella frazione < 0.49  $\mu\text{m}$  (circa 1 ordine di grandezza di differenza).

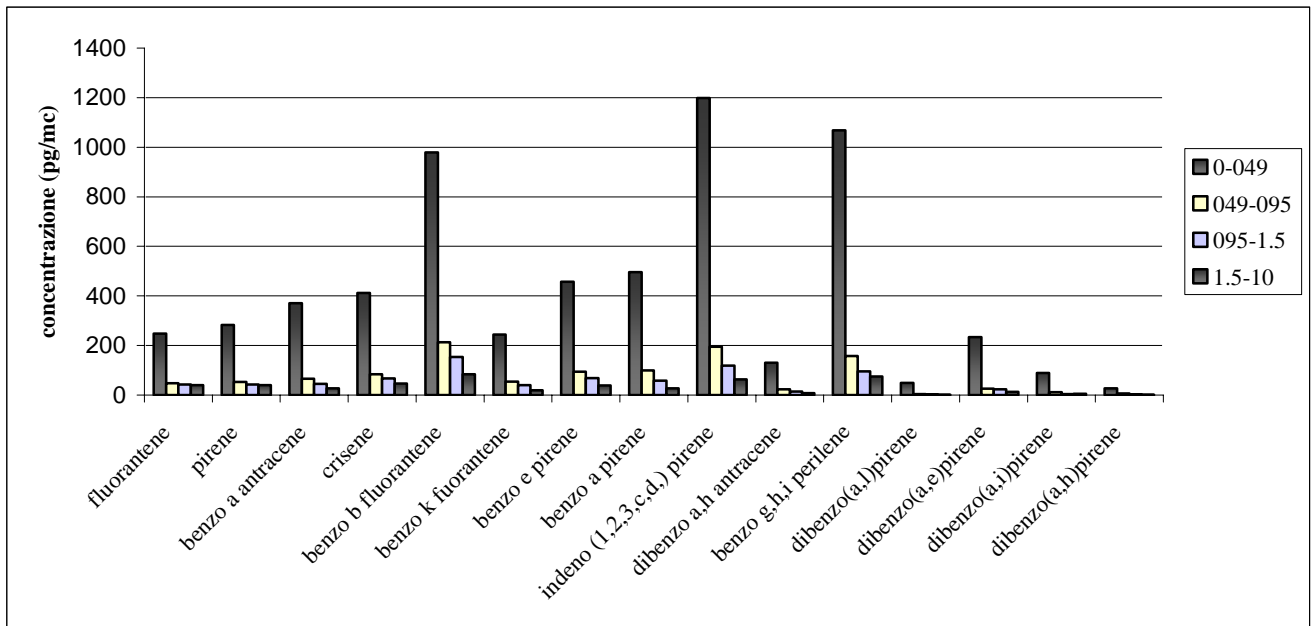
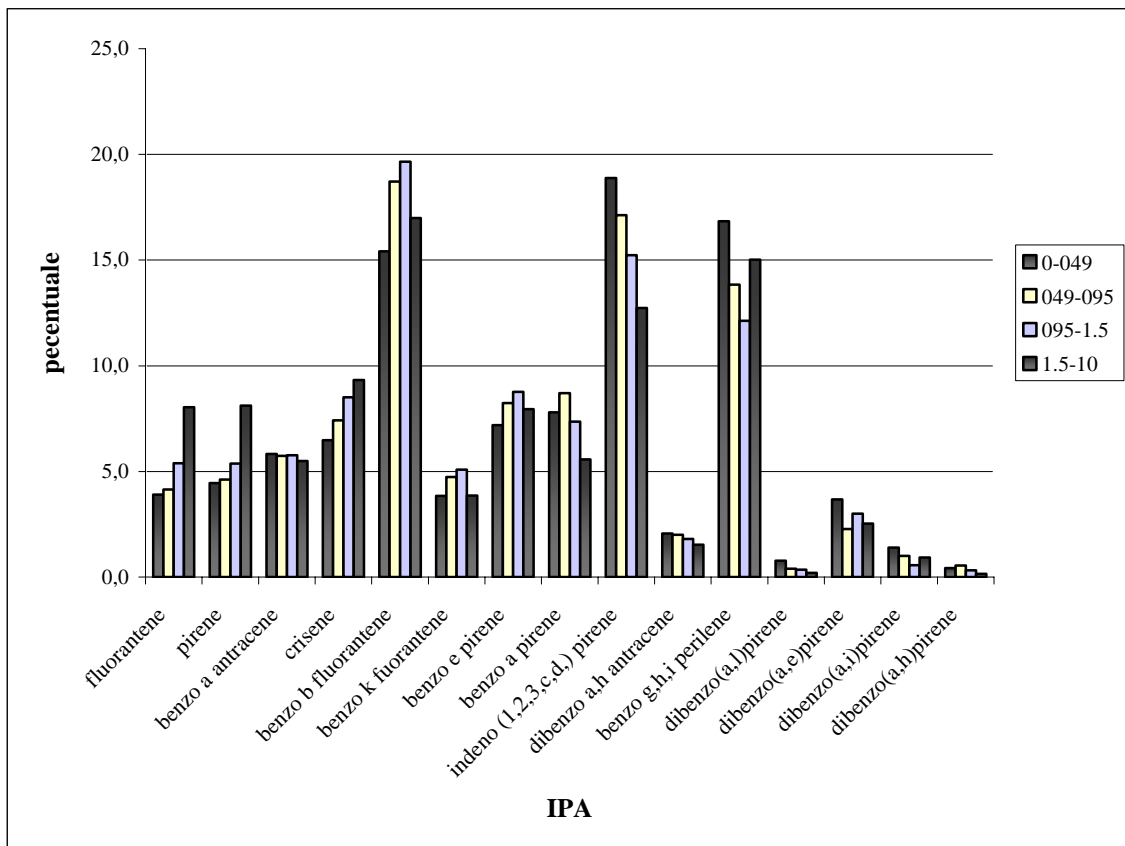
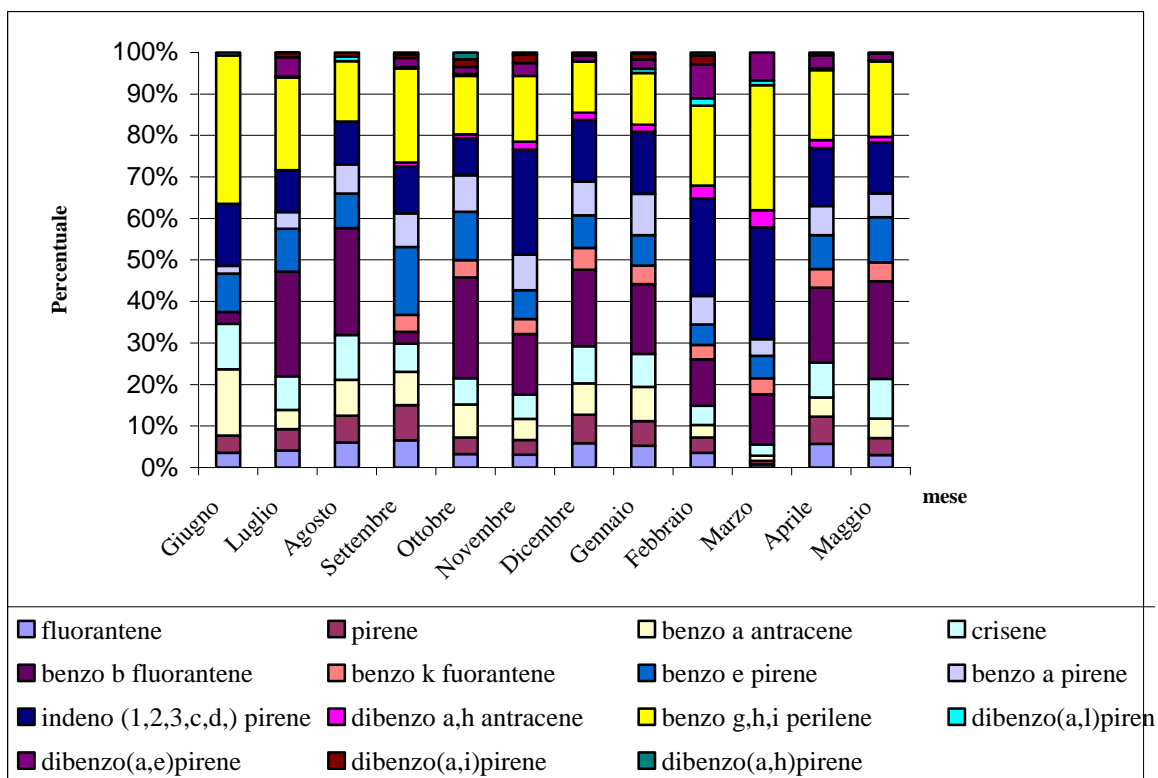


Figura 2.58 Ripartizione di ciascun IPA nelle frazioni granulometriche considerate

Osservando invece la distribuzione percentuale degli IPA in ciascuna frazione (Figura 2.59), si nota come non vi siano differenze nella ripartizione tra una frazione e l'altra e risulta inoltre che il Benzo(b)fluorantene, il Benzo(ghi)perilene e l'Indeno(1,2,3,cd)pirene sono quelli maggiormente presenti; questo dato risulta anche osservando la distribuzione percentuale dei singoli IPA sul totale riportata per ogni settimana mese analizzata (Figura 2.60).



**Figura 2.59** Distribuzione percentuale di ciascun IPA nelle frazioni granulometriche considerate



**Figura 2.60** Composizione percentuale in IPA di ciascuna settimana-mese analizzata

In funzione delle sorgenti di emissione è possibile suddividere gli IPA in due categorie:

- a) pirogenici in quanto generati nei processi ad elevata temperatura (combustione, pirolisi)
- b) petrogenici presenti nel petrolio e derivati.

Le principali attività umane responsabili dell'emissione di IPA pirogenici includono l'uso degli autoveicoli, le produzioni industriali (carbon coke, nerofumo, alluminio), il riscaldamento domestico, la produzione di energia elettrica. Gli IPA petrogenici finiscono nell'ambiente a causa della movimentazione dei combustibili fossili (sversamenti accidentali di petrolio, attività portuali). Nelle aree urbane le fonti prevalenti di inquinamento da IPA sono le emissioni autoveicolari e gli impianti di riscaldamento.

Dall'analisi dei dati raccolti non è stato possibile identificare singoli composti marker specifici di sorgenti di emissione e l'analisi dei profili degli IPA e l'uso di rapporti diagnostici, che possono fornire indicazioni sulle possibili sorgenti di emissione, non consentono di identificarne in modo univoco in quanto, a causa della diversa reattività di questi composti in atmosfera e sovente della molteplicità delle sorgenti di emissione, la composizione della miscela degli IPA potrebbe risultare diversa rispetto a quella associata alle singole sorgenti. Gli IPA associati al materiale particolato che presentano in questo studio le maggiori concentrazioni (Benzo(b)fluorantene, benzo(ghi)perilene e indeno(1,2,3,cd)pirene) in letteratura sono stati associati alle emissioni da



traffico veicolare (PAH Position Paper Annexes, 2001; Kulkarni *et al.*, 2000; Harrison *et al.*, 1996), ed inoltre sono stati rilevati con la maggiore abbondanza relativa anche in altre realtà urbane (Rehawagen *et al.*; 2005, Bourotte *et al.*; 2005, Sanderson *et al.*, 2004).

Altri indicatori, quali il rapporto Indeno(1,2,3,c,d)pirene/Benzo(g,h,i)perilene risultato di  $0,77 \pm 0,3$  in questo studio (In/BghiP circa uguale a 1 nelle emissioni di impianti di riscaldamento e circa uguale a 0,4 nelle emissioni autoveicolari) fa ritenere non trascurabile il contributo dovuto agli impianti di riscaldamento. Questo risultato sembra anche confermato considerando il rapporto In/BghiP riferito ai mesi estivi e primaverili (giugno, luglio, agosto, settembre, aprile e maggio) in cui il traffico veicolare è la sorgente prevalente di  $0,56 \pm 0,2$  rispetto a quello riferito ai mesi invernali (ottobre - marzo), dove è presente anche il contributo degli impianti di riscaldamento di  $0,93 \pm 0,3$ . Bisogna comunque tenere in considerazione il fatto che:

- il numero limitato di campioni,
- la parziale sovrapposibilità dei rapporti diagnostici degli IPA emessi da diverse sorgenti,
- i problemi legati ai diversi processi cui risultano soggetti i singoli IPA in atmosfera, in base alle loro proprietà chimico-fisiche quali una diversa reattività nelle reazioni in atmosfera, diversa pressione di vapore e quindi volatilità e diversa solubilità,

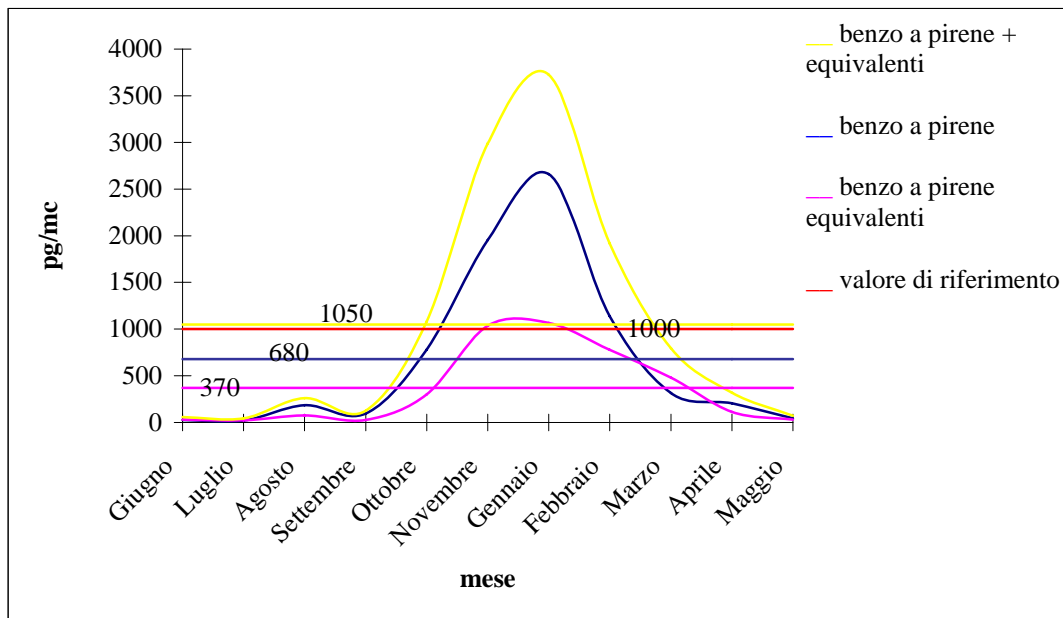
che come già accennato potrebbero alterare la composizione degli IPA rilevata in atmosfera rispetto a quella rilevata all'emissione, e quindi non permettono di trarre delle conclusioni rispetto all'identificazione delle sorgenti prevalenti di emissione.

La USEPA e la IARC hanno classificato alcuni composti di questa classe come probabili cancerogeni. Il potere cancerogeno di queste molecole è legato alla formazione dei loro metaboliti nel processo di detossificazione ad opera di enzimi cellulari quali ad esempio il citocromo P-450. Il potenziale oncogeno di queste molecole risulta quindi strettamente legato alla loro reattività. A tale proposito sono stati indicati (ISTISAN 91/27) dei fattori di conversione per raffrontare la tossicità degli IPA con il benzo(a) pirene . Nella tabella che segue si riportano i fattori di conversione.

Composto	Fattore moltiplicativo
Benzo a pirene	1
Benzo a antracene	0.006
Benzo b fluorantene	0.076
Benzo k fluorantene	0.076
Indeno (1.2.3.c.d) pirene	0.08
Dibenzo a,h antracene	0.6

**Tabella 2.13** Fattori di conversione per raffrontare la tossicità alcuni IPA con quella del Benzo(a)pirene

Nella figura che segue è stato ampliato il confronto, già proposto in precedenza, tra valori mensili e medi dell'intero periodo di studio dei composti presi in esame e il valore normato per il benzo(a)pirene.



**Figura 2.61** Andamento annuale e valore medio delle concentrazioni di Benzo(a)pirene e suoi equivalenti

Nell'elaborazione grafica vengono riportati gli andamenti annuali del solo benzo(a)pirene (in rosa), dei soli benzo(a)pirene equivalenti, dati come sommatoria delle concentrazioni degli ipa riportati in tabella per i quali esistono fattori di conversione (in blu) e infine la somma delle concentrazioni del benzo(a)pirene e dei suoi equivalenti (in giallo). I valori medi annuali (linee rosa, blu e gialla) vengono poi raffrontati con il valore di riferimento di  $1 \text{ ng/m}^3$  (linea rossa).

## **ALLEGATI:**

**Concentrazione ( $\text{pg}/\text{m}^3$ ) degli IPA nei quattro tagli dimensionali considerati e nel PM10.**



	Concentrazione in $\text{pg/m}^3$ nella frazione 0-0.49 $\mu\text{m}$													
	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre	Ottobre	Novembre	Dicembre	Gennaio	Febbraio	Marzo	Aprile	Maggio	Valore medio	Percentuale
naftalene	<MDL	0,17	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,01	0,0
acenaftilene	0,17	0,23	0,15	0,04	0,13	12,70	1,27	1,89	4,00	<MDL	1,10	<MDL	1,81	0,0
acenaftene	0,06	0,19	0,03	<MDL	0,04	0,88	0,12	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,11	0,0
fluorene	<MDL	0,17	<MDL	<MDL	<MDL	11,30	2,16	3,83	1,53	0,91	2,22	<MDL	1,84	0,0
fenantrene	<MDL	5,75	<MDL	<MDL	38,68	202,59	90,29	168,98	98,04	<MDL	21,57	<MDL	52,16	0,8
antracene	<MDL	0,17	<MDL	<MDL	<MDL	35,97	13,94	37,56	10,22	<MDL	2,08	<MDL	8,33	0,1
fluorantene	46,78	17,60	124,40	63,67	187,35	493,09	420,49	947,09	476,19	54,32	133,10	16,48	248,38	3,9
pirene	55,45	22,37	132,67	81,62	238,16	574,41	493,26	1078,27	482,63	60,50	151,79	22,72	282,82	4,5
benzo a antracene	211,94	20,22	178,53	78,23	464,48	824,22	537,54	1505,76	400,09	84,29	109,15	26,45	370,07	5,8
crisene	145,34	35,02	222,61	65,13	369,58	948,89	641,37	1449,76	621,51	193,09	194,89	53,07	411,69	6,5
benzo b fluorantene	37,35	109,25	529,73	27,73	1419,86	2365,87	1323,14	3048,29	1481,21	853,88	419,12	130,14	978,80	15,4
benzo k fuorantene	<MDL	0,17	<MDL	40,04	243,75	591,45	377,32	810,18	463,66	268,06	105,29	25,53	243,79	3,8
benzo e pirene	122,95	44,91	171,23	158,06	679,55	1120,32	561,19	1333,14	656,71	384,95	189,74	60,03	456,90	7,2
benzo a pirene	24,90	17,39	144,33	78,51	516,62	1386,93	582,52	1807,94	910,39	279,07	164,16	32,07	495,40	7,8
indeno (1,2,3,c,d,) pirene	198,26	43,35	212,63	109,36	521,82	4085,68	1067,53	2712,43	3131,71	1899,63	325,02	68,27	1197,97	18,9
dibenzo a,h antracene	<MDL	0,17	<MDL	8,98	55,93	314,83	127,47	318,08	401,75	290,93	43,58	7,44	130,76	2,1
benzo g,h,i perilene	474,32	97,01	301,40	219,96	825,22	2573,44	880,78	2259,54	2571,47	2124,84	393,28	100,79	1068,50	16,8
dibenzo(a,l)pirene	9,23	1,05	21,21	2,56	25,14	<MDL	<MDL	193,84	232,87	84,22	11,62	1,84	48,63	0,8
dibenzo(a,e)pirene	<MDL	19,89	<MDL	21,47	101,69	501,54	108,25	405,46	1088,54	471,87	72,09	9,00	233,32	3,7
dibenzo(a,i)pirene	<MDL	5,01	21,21	8,93	104,28	334,71	48,00	246,22	281,06	<MDL	15,60	1,17	88,85	1,4
dibenzo(a,h)pirene	<MDL	0,17	<MDL	4,11	96,48	74,93	<MDL	56,17	95,04	<MDL	<MDL	<MDL	27,24	0,4
<b>totale</b>	1326,73	440,24	2060,11	968,40	5888,77	16453,76	7276,64	18384,45	13408,23	7046,63	2354,88	553,56	6346,87	100,0

	Concentrazione in $\text{pg/m}^3$ nella frazione 0.49-0.95 $\mu\text{m}$													
	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre	Ottobre	Novembre	Dicembre	Gennaio	Febbraio	Marzo	Aprile	Maggio	Valore medio	Percentuale
naftalene	<MDL	0,17	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,01	0,0
acenaftilene	<MDL	0,18	0,02	0,02	0,06	0,54	0,59	0,83	1,05	<MDL	0,35	<MDL	0,30	0,0
acenaftene	<MDL	0,17	<MDL	<MDL	0,05	0,04	0,10	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,03	0,0
fluorene	<MDL	0,17	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,89	<MDL	0,03	0,15	<MDL	0,10	0,0
fenantrene	<MDL	0,10	<MDL	<MDL	0,71	30,06	<MDL	22,26	<MDL	<MDL	0,74	<MDL	4,49	0,4
antracene	<MDL	0,17	<MDL	<MDL	<MDL	4,03	<MDL	2,85	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,59	0,1
fluorantene	2,21	1,67	5,70	6,69	25,83	133,69	91,84	218,05	52,56	4,38	25,51	<MDL	47,34	4,2
pirene	2,52	2,05	6,34	6,87	34,04	150,67	100,63	243,56	60,02	2,14	21,82	<MDL	52,55	4,6
benzo a antracene	6,85	2,39	12,07	5,44	134,48	160,39	103,88	272,94	66,70	7,17	10,95	1,99	65,44	5,7
crisene	10,57	6,16	24,17	6,56	93,26	224,07	193,40	288,82	124,55	15,41	23,22	4,73	84,58	7,4
benzo b fluorantene	39,94	22,36	76,71	26,45	344,14	546,43	356,30	702,38	300,74	72,50	54,65	17,23	213,32	18,7
benzo k fuorantene	<MDL	0,17	<MDL	4,45	70,00	145,73	104,99	189,81	94,53	22,25	13,59	3,53	54,09	4,7
benzo e pirene	2,55	10,72	25,24	14,31	154,46	256,52	145,83	316,19	134,33	34,51	23,54	7,46	93,80	8,2
benzo a pirene	<MDL	4,31	18,79	8,94	178,93	303,20	64,44	394,64	164,99	26,14	21,30	4,62	99,19	8,7
indeno (1,2,3,c,d,) pirene	8,50	8,27	35,91	12,83	166,02	650,85	259,06	624,45	477,80	98,72	<MDL	<MDL	195,20	17,1
dibenzo a,h antracene	<MDL	0,17	<MDL	1,11	23,49	68,89	29,57	69,96	53,06	20,16	5,52	1,24	22,76	2,0
benzo g,h,i perilene	31,11	22,90	48,28	19,18	198,58	461,95	163,47	462,20	355,03	85,76	35,45	9,74	157,80	13,8
dibenzo(a,l)pirene	<MDL	0,17	1,55	0,55	6,40	<MDL	<MDL	25,31	17,44	<MDL	1,50	0,32	4,44	0,4
dibenzo(a,e)pirene	<MDL	19,46	5,87	3,23	29,15	79,78	15,26	68,89	65,84	14,51	7,88	1,03	25,91	2,3
dibenzo(a,i)pirene	<MDL	1,26	4,73	1,43	45,47	47,58	<MDL	18,95	14,05	<MDL	3,41	<MDL	11,41	1,0
dibenzo(a,h)pirene	<MDL	0,17	<MDL	<MDL	62,73	8,07	<MDL	3,71	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	6,22	0,5
<b>totale</b>	104,26	103,18	265,39	118,09	1567,81	3272,51	1629,35	3926,67	1982,70	403,67	249,56	51,91	1139,59	100,0

	Concentrazione in pg/m <sup>3</sup> nella frazione 0.95-1.5µm													
	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre	Ottobre	Novembre	Dicembre	Gennaio	Febbraio	Marzo	Aprile	Maggio	Valore medio	Percentuale
naftalene	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,0
acenaftilene	0,04	<MDL	0,28	0,03	<MDL	0,41	<MDL	1,19	0,66	<MDL	0,62	0,28	0,29	0,0
acenaftene	<MDL	0,31	0,05	<MDL	<MDL	0,04	0,12	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,04	0,0
fluorene	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	1,11	<MDL	0,07	0,09	<MDL	0,11	0,0
fenantrene	0,71	2,10	0,67	0,88	<MDL	8,76	<MDL	31,98	7,43	<MDL	0,98	<MDL	4,46	0,6
antracene	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	1,21	<MDL	4,46	0,44	<MDL	<MDL	<MDL	0,51	0,1
fluorantene	4,25	0,85	10,64	4,05	5,32	91,74	35,53	251,94	76,60	1,09	22,06	2,83	42,24	5,4
pirene	4,06	<MDL	8,47	3,47	<MDL	99,89	32,76	272,93	65,70	<MDL	16,91	0,91	42,09	5,4
benzo a antracene	6,57	1,90	7,53	2,89	41,40	91,28	51,63	288,52	32,80	8,09	7,42	1,75	45,15	5,8
crisene	8,92	4,65	17,17	4,62	31,30	139,38	153,20	319,53	72,64	26,57	17,75	4,73	66,71	8,5
benzo b fluorantene	31,83	<MDL	37,12	14,73	118,51	307,02	305,54	740,23	132,57	109,08	36,22	14,85	153,97	19,7
benzo k fuorantene	<MDL	<MDL	<MDL	2,64	25,75	85,26	84,36	200,82	36,15	31,77	8,98	2,83	39,88	5,1
benzo e pirene	2,34	7,56	11,16	7,81	55,96	143,50	128,21	329,72	62,87	52,74	15,95	6,72	68,71	8,8
benzo a pirene	<MDL	<MDL	8,74	4,21	59,09	148,50	9,51	400,80	42,88	2,78	12,58	3,13	57,69	7,4
indeno (1,2,3,c,d,) pirene	5,29	2,07	12,48	6,16	58,66	315,07	196,17	627,16	77,89	99,46	24,82	7,65	119,41	15,2
dibenzo a,h antracene	<MDL	<MDL	<MDL	0,64	11,70	35,30	20,43	72,92	8,31	16,42	2,81	0,91	14,12	1,8
benzo g,h,i perilene	14,30	6,91	15,91	8,78	75,76	242,29	129,96	447,01	68,74	96,15	22,24	12,45	95,04	12,1
dibenzo(a,l)pirene	<MDL	<MDL	<MDL	0,42	3,40	<MDL	<MDL	22,75	4,94	<MDL	1,00	0,26	2,73	0,3
dibenzo(a,e)pirene	<MDL	<MDL	130,56	1,61	3,95	42,65	6,73	69,53	7,95	13,14	4,71	1,54	23,53	3,0
dibenzo(a,i)pirene	<MDL	<MDL	2,73	0,59	12,44	15,51	<MDL	17,18	1,64	<MDL	2,30	<MDL	4,37	0,6
dibenzo(a,h)pirene	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	26,31	<MDL	<MDL	3,88	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	2,52	0,3
<b>totale</b>	<b>78,30</b>	<b>26,35</b>	<b>263,52</b>	<b>63,52</b>	<b>529,56</b>	<b>1767,82</b>	<b>1154,16</b>	<b>4103,67</b>	<b>700,23</b>	<b>457,37</b>	<b>197,44</b>	<b>60,84</b>	<b>783,56</b>	<b>100,0</b>

	Cocentrazione in pg/m <sup>3</sup> nella frazione 1.5-10µm													
	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre	Ottobre	Novembre	Dicembre	Gennaio	Febbraio	Marzo	Aprile	Maggio	Valore medio	Percentuale
naftalene	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,0
acenaftilene	0,08	0,15	0,20	0,08	0,04	0,64	0,64	0,35	0,53	<MDL	1,22	0,27	0,35	0,1
acenaftene	0,02	<MDL	0,01	0,01	<MDL	0,06	0,04	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,01	0,0
fluorene	0,05	<MDL	0,14	<MDL	<MDL	0,02	<MDL	<MDL	0,48	<MDL	<MDL	0,02	0,06	0,0
fenantrene	1,87	4,46	1,73	1,11	0,91	27,26	13,23	12,70	10,46	<MDL	5,42	0,30	6,62	1,3
antracene	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3,41	1,38	1,30	0,45	<MDL	0,38	<MDL	0,58	0,1
fluorantene	6,93	8,76	19,10	9,77	13,45	120,40	134,65	73,14	57,14	5,77	22,82	4,94	39,74	8,0
pirene	7,14	9,18	16,91	8,93	16,25	132,87	141,16	75,57	49,46	2,89	18,26	3,36	40,16	8,1
benzo a antracene	9,91	23,41	9,31	3,52	29,33	89,13	83,17	49,09	18,84	3,88	5,00	2,04	27,22	5,5
crisene	15,60	24,34	25,96	9,02	27,51	142,08	150,19	78,53	46,80	13,07	13,93	6,21	46,10	9,3
benzo b fluorantene	50,83	80,53	56,24	15,16	75,18	248,88	224,41	124,54	64,27	33,30	22,68	11,96	84,00	17,0
benzo k fuorantene	<MDL	<MDL	<MDL	3,76	16,23	71,63	62,49	39,34	17,32	10,29	5,37	2,71	19,09	3,9
benzo e pirene	7,67	12,99	21,55	11,33	36,98	125,48	113,26	67,11	35,29	19,89	13,14	7,38	39,34	8,0
benzo a pirene	1,88	<MDL	14,35	5,28	27,31	116,75	68,72	56,98	20,24	7,92	7,76	3,67	27,57	5,6
indeno (1,2,3,c,d,) pirene	14,49	27,00	7,87	7,01	32,38	261,40	205,55	103,88	37,99	34,36	14,70	9,04	62,97	12,7
dibenzo a,h antracene	<MDL	<MDL	<MDL	1,47	7,07	31,56	24,50	9,60	4,55	8,36	2,22	1,69	7,59	1,5
benzo g,h,i perilene	48,21	86,16	42,45	15,54	45,44	239,43	189,83	96,13	43,29	52,16	19,97	13,30	74,33	15,0
dibenzo(a,l)pirene	<MDL	3,38	4,00	0,40	1,26	<MDL	<MDL	<MDL	1,73	<MDL	0,55	0,38	0,98	0,2
dibenzo(a,e)pirene	<MDL	<MDL	22,23	1,30	6,08	43,68	30,93	11,63	5,32	21,31	4,44	3,55	12,54	2,5
dibenzo(a,i)pirene	<MDL	<MDL	7,14	0,47	5,13	6,93	<MDL	2,54	0,97	29,50	2,41	<MDL	4,59	0,9
dibenzo(a,h)pirene	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	6,85	<MDL	<MDL	0,72	<MDL	<MDL	1,62	<MDL	0,77	0,2
<b>totale</b>	164,69	280,38	249,19	94,16	347,40	1661,61	1444,16	803,16	415,12	242,68	161,92	70,82	494,61	100,0



	Cocentrazione in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel PM10													
	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre	Ottobre	Novembre	Dicembre	Gennaio	Febbraio	Marzo	Aprile	Maggio	Valore medio	Percentuale
naftalene	<MDL	0,34	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,03	0,0
acenaftilene	0,29	0,57	0,65	0,17	0,23	14,29	2,50	4,26	6,23	<MDL	3,28	0,55	2,75	0,0
acenaftene	0,08	0,67	0,09	0,01	0,09	1,02	0,38	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,20	0,0
fluorene	0,05	0,34	0,14	<MDL	<MDL	11,32	2,16	5,83	2,01	1,01	2,45	0,05	2,11	0,0
fenantrene	2,58	12,41	2,40	1,99	40,31	268,68	103,51	235,93	115,93	<MDL	28,71	0,30	67,73	0,8
antracene	<MDL	0,34	<MDL	<MDL	<MDL	44,63	15,32	46,17	11,11	<MDL	2,46	<MDL	10,00	0,1
fluorantene	60,16	28,87	159,84	84,18	231,96	838,91	682,51	1490,22	662,49	65,56	203,49	24,25	377,70	4,3
pirene	69,17	33,60	164,38	100,89	288,45	957,84	767,80	1670,33	657,81	65,53	208,79	26,99	417,63	4,8
benzo a antracene	235,27	47,93	207,45	90,08	669,69	1165,03	776,23	2116,32	518,44	103,43	132,52	32,23	507,88	5,8
crisene	180,44	70,17	289,91	85,33	521,65	1454,42	1138,17	2136,65	865,49	248,14	249,79	68,74	609,08	6,9
benzo b fluorantene	159,94	212,14	699,80	84,06	1957,69	3468,21	2209,39	4615,43	1978,79	1068,75	532,68	174,18	1430,09	16,3
benzo k fuorantene	<MDL	0,34	<MDL	50,90	355,73	894,07	629,16	1240,15	611,66	332,36	133,23	34,60	356,85	4,1
benzo e pirene	135,51	76,18	229,17	191,51	926,95	1645,83	948,49	2046,16	889,20	492,08	242,38	81,60	658,76	7,5
benzo a pirene	26,78	21,70	186,21	96,94	781,95	1955,38	725,20	2660,36	1138,50	315,92	205,79	43,49	679,85	7,8
indeno (1,2,3,c,d,) pirene	226,54	80,69	268,88	135,37	778,88	5313,00	1728,32	4067,91	3725,40	2132,17	364,54	84,96	1575,55	18,0
dibenzo a,h antracene	<MDL	0,34	<MDL	12,21	98,19	450,58	201,97	470,56	467,66	335,86	54,13	11,29	175,23	2,0
benzo g,h,i perilene	567,94	212,98	408,04	263,46	1145,00	3517,10	1364,04	3264,88	3038,54	2358,91	470,94	136,29	1395,68	15,9
dibenzo(a,l)pirene	9,23	4,60	26,76	3,94	36,20	<MDL	<MDL	241,91	256,98	84,22	14,67	2,80	56,77	0,6
dibenzo(a,e)pirene	<MDL	39,35	158,66	27,60	140,87	667,66	161,17	555,52	1167,65	520,84	89,12	15,12	295,30	3,4
dibenzo(a,i)pirene	<MDL	6,27	35,81	11,42	167,32	404,73	48,00	284,89	297,72	29,50	23,73	1,17	109,21	1,2
dibenzo(a,h)pirene	<MDL	0,34	<MDL	4,11	192,37	83,00	<MDL	64,48	95,04	<MDL	1,62	<MDL	36,75	0,4
<b>totale</b>	<b>1673,98</b>	<b>850,15</b>	<b>2838,21</b>	<b>1244,16</b>	<b>8333,54</b>	<b>23155,70</b>	<b>11504,30</b>	<b>27217,94</b>	<b>16506,29</b>	<b>8150,34</b>	<b>2963,80</b>	<b>737,12</b>	<b>8764,63</b>	<b>100,0</b>



## **Bibliografia:**

- Bourotte C., Forti M. C, Taniguchi S., Caruso Bicego M., Lotufo P. A., 2005. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39,3799–3811.
- Cecinato A., Marino F., Di Filippo P., Lepore L., Possanzini M., 1999. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates., *Journal of Chromatography*, 846, 255-264.
- Decreto Ministeriale 25 Novembre 1994. “Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al Decreto Ministeriale 15 aprile 1994” (*Gazzetta Ufficiale*. n. 290 del 13 dicembre 1994)
- Direttiva del Parlamento Europeo e Del Consiglio 2004/107/EC del 15 dicembre 2004 “concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente” (*Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L23/3 del 26 gennaio 2005)
- Harrison R. M., Smith D. J. T., Luhana I., 1996. Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*, 30, 825-832.
- International Agency for Research on Cancer. IARC, **1984**. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 3. Industrial Exposures in Aluminium Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron and Steel Founding., 34.
- Kaupp H., McLachlan M., 1999. Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition, *Atmospheric Environment*, 33, 85-95.
- Kaupp H., McLachlan M., 1999. Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, 34, 73-83.
- Kulkarni P., Venkataraman C., 2000. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 34, 2785-2790.
- Rehwagen M., Müller A., Massolo L., Herbarth O., Ronco A., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas, *Science of the Total Environment*, 348, 199– 210.

Sanderson E.G, Raqbi A., Vyskocil A., Farant J.-P, 2004. Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of Canada, Atmospheric Environment, 38, 3417–3429.

U.S. Environmental Protection Agency Environmental Criteria and Assessment Office, 1993. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, EPA/600/R-93/089. PB94-116571.

Working Group On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 2001. Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Position Paper Annexes.

### 2.5.3. Determinazione dei nitro - derivati degli IPA

I nitro-IPA sono una classe particolarmente importante di IPA-derivati, formati durante i processi di combustione o per reazioni di attacco in atmosfera, del radicale OH, meccanismo diurno, con conseguente addizione del gruppo nitro, o del radicale NO<sub>3</sub>, meccanismo notturno, attraverso l'eliminazione di HNO<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>O.

La distorsione dalla planarità delle molecole di IPA dovute alla presenza di gruppi funzionali, rende i derivati degli IPA più reattivi, e quindi spesso, di conseguenza, i derivati rivelano un potenziale cancerogeno maggiore della molecola da cui sono originati. Alcuni composti appartenenti a questa classe possono svolgere contemporaneamente il ruolo di iniziatori, e di promotori del processo di cancerogenesi. Alcuni nitro-derivati hanno infatti evidenziato un elevato potenziale oncogeno e mutageno, ad esempio 1,6 Dinitropirene ha rilevato un valore di potenza oncogena relativa 20 volte superiore a quella del Benzo(a)pirene. Nonostante quindi le concentrazioni in atmosfera siano dell'ordine dei pg/m<sup>3</sup> questi composti sono risultati in modo consistente responsabili della mutagenesi legata al particolato atmosferico (Arey *et al.*, 1992).

La concentrazione dei Nitro-IPA in atmosfera, essendo derivati di composti presenti in tracce, è molto bassa, come già detto dell'ordine dei pg/m<sup>3</sup>. L'analisi di questa classe di composti risulta pertanto particolarmente difficile, mancando tra l'altro un metodo di analisi selettivo riconosciuto.

Nell'ambito di questo progetto non è stato possibile effettuare l'analisi di nessun nitro-derivato poiché il quantitativo di materiale raccolto, le tecniche di analisi e la strumentazione disponibili non ne permettevano la rivelazione.



## ***2.6. Determinazione della componente organica ed elementare nel materiale particolato PM10***

Il materiale carbonioso presente nel materiale particolato atmosferico può essere suddiviso in tre diverse frazioni, ed in particolare si distinguono la frazione di carbonio organico (OC), quella di carbonio elementare (EC) e in percentuale molto minore rispetto alle precedenti, e quella formata da carbonati o CO<sub>2</sub> assorbita al materiale particolato. (EPA, 1996)

Il carbonio elementare, emesso in atmosfera come particelle di origine primaria, risulta composto essenzialmente da atomi di carbonio con struttura esagonale simile alla grafite impura, con atomi di ossigeno, azoto o idrogeno inclusi nel reticolo tridimensionale. Le particelle di forma sferica sono formate per condensazione di molecole di C<sub>2</sub> generate da processi di combustione. A causa della bassa tensione di vapore all'equilibrio del carbonio elementare, cosa che permette la formazione delle particelle per nucleazione anche ad alte temperature, queste sono emesse in atmosfera in forma solida. Le particelle sferiche tendono ad agglomerarsi in catene creando un'elevata area superficiale con elevate capacità di adsorbimento. La componente elementare del materiale carbonioso può infatti essere utilizzata come tracciante di aerosol di origine primaria.

In area urbana il EC è quasi esclusivamente di origine antropogenica, legato prevalentemente al traffico veicolare e in misura minore al riscaldamento domestico (vedi Capitolo 4). I motori diesel sono i maggiori responsabili dell'emissione di EC, è stato stimato in Europa occidentale un contributo del 70 ÷ 90 % legato alle emissioni dei motori diesel. (Hamilton & Mansfield, 1991).

La componente organica del materiale particolato atmosferico (OC) è costituita da una miscela complessa di centinaia di composti appartenenti a diverse classi. La composizione molecolare di questa miscela è stata caratterizzata solo per un 10-20%.

L'OC può essere:

- di origine primaria, emesso da:
  - sorgenti antropiche, come particelle submicroniche durante i processi di combustione incompleta;
  - sorgenti naturali, come materiale costituito prevalentemente da lipidi, acidi umici e fulvici, ma anche cere e altri detriti vegetali, funghi, batteri, pollini, alghe, lieviti, virus;
- di origine secondaria, in seguito alla condensazione, dissoluzione in fase liquida, processi di adsorbimento e assorbimento dei prodotti di reazioni di ossidazione di composti organici volatili (VOC,) con specie ossidanti presenti in atmosfera, (O<sub>3</sub>, OH, NO<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, ecc.)
- Il carbonio organico di origine secondaria può derivare da:

- sorgenti antropiche, come idrocarburi aromatici, olefine e diolefine cicliche, idrocarburi con più di sette atomi di carbonio;
- sorgenti naturali come monoterpeni, olefine cicliche a 10 atomi di carbonio ed ogni altro composto organico rilasciato dalle piante.

Il rapporto tra la componente organica di origine primaria ( $OC_{Pri}$ ) e il componente elementare (EC) varia in base alla sorgente di emissione. È stato stimato in alcuni esperimenti condotti in tunnel, dove le reazioni fotochimiche di ossidazioni sono di minore importanza, per il traffico veicolare un valore del rapporto OC/EC di circa 1.34 (Giugliano *et al.*, 2005). Questo rapporto è però influenzato dal tipo di auto circolanti. Giugliano *et al.* indicano un valore di OC/EC di circa 3.7 per sorgenti di traffico autoveicolare in area urbana. Il rapporto tra OC e EC in atmosfera può essere utilizzato per determinare la presenza di SOA, valori maggiori di 2 possono essere indicativi di formazione di SOA (Hildemann *et al.*, 1991).

### 2.6.1. Risultati

A partire dal 24 febbraio è stata determinata la concentrazione del OC e del EC per mezzo di uno strumento, Ambient Carbon Particulate Monitor (Rupprecht & Patashnik Co., Inc modello 5400) fornito di una testa di campionamento selettiva per il PM10 (flusso di circa  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ ), di proprietà di ARPA sezione provinciale di Bologna. Il campionatore del materiale carbonioso è stato posizionato all'interno del cortile del Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" che si affaccia su via S. Giacomo. Lo strumento fornisce la concentrazione di carbonio organico e carbonio totale (TC) attraverso l'analisi termica del materiale carbonioso. La risoluzione temporale è stata settata a tre ore per permettere una raccolta di PM10 sufficiente ad eseguire la determinazione delle concentrazioni di OC e EC.

Il ciclo di analisi comprende:

- una fase di campionamento, in cui il materiale particellare viene raccolto per impatto su di un piatto collettore,
- una fase di analisi in un circuito chiuso (analysis loop).

Nella fase di analisi il collettore viene scaldato a  $340^\circ\text{C}$  per 780 secondi, in modo da ossidare la frazione di carbonio organico, e di seguito scaldato a  $750^\circ\text{C}$  per 480 secondi, in modo da ossidare la frazione elementare resistente all'ossidazione a  $340^\circ\text{C}$ .

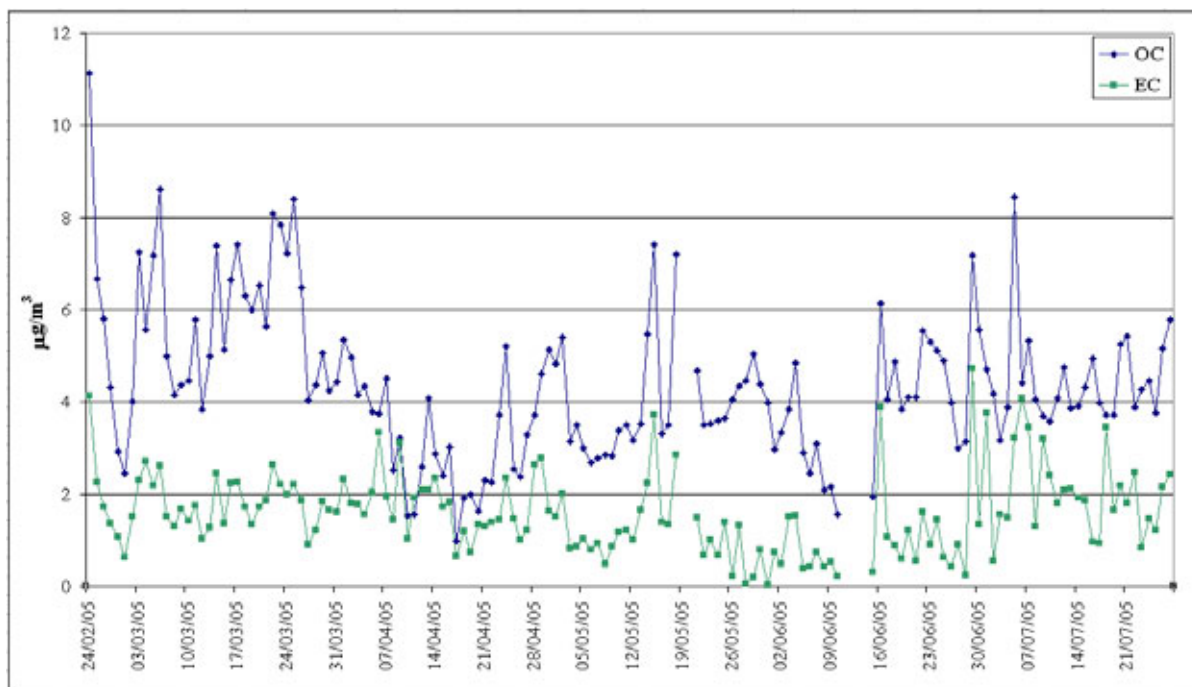
La concentrazione di OC e TC viene acquisita attraverso l'analisi nel circuito della concentrazione della  $\text{CO}_2$ , prodotta nei due diversi step di ossidazione attraverso un detector ad infrarossi non-



dispersivo (NDIR). Lo strumento è fornito di due piatti collettori in modo tale da permettere un'analisi in continuo della concentrazione di OC e TC in atmosfera. La concentrazione di EC viene calcolata come differenza tra la concentrazione di carbonio totale e quella della frazione organica:

$$EC = TC - OC.$$

L'andamento temporale dei valori di concentrazione media giornaliera di EC (in verde) e di OC (in blu) sono presentati in Figura 2.62. In Tabella 2.14 sono riportati i valori della concentrazione minima, media e massima di OC e EC, la mediana e il 25° e 75° Percentile, e il numero di giorni di campionamento corrispondenti rispettivamente all'intero periodo considerato e alle diverse stagioni monitorate.

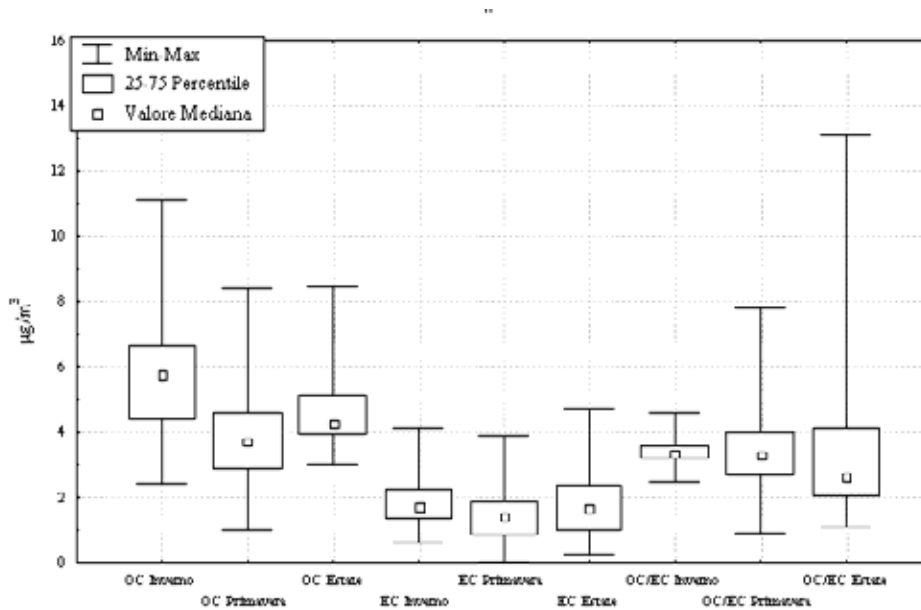


**Figura 2.62** Andamento delle concentrazioni di OC (in blu) e EC(in verde) espresse in µg/m<sup>3</sup>.

		<b>Intero Periodo</b>	<b>Inverno</b>	<b>Primavera</b>	<b>Estate</b>
<b>OC</b>	<b>n</b>	148	26	86	37
	<b>Min (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	1.0	2.4	1.0	3.0
	<b>Media (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	4.4	5.8	3.9	4.6
	<b>Max (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	11	11	8.4	8.5
	<b>Mediana</b>	4.1	5.8	3.7	4.3
	<b>25° Percentile</b>	3.5	4.4	2.9	3.9
	<b>75° Percentile</b>	5.1	6.7	4.6	5.2
<b>EC</b>	<b>n</b>	148	26	86	37
	<b>Min (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	0.018	0.62	0.018	0.24
	<b>Media (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	1.6	1.8	1.4	1.9
	<b>Max (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	4.7	4.1	3.9	4.7
	<b>Mediana</b>	1.31	1.72	1.37	1.65
	<b>25° Percentile</b>	0.8	1.4	0.8	1.0
	<b>75° Percentile</b>	2.1	2.2	1.9	2.4
<b>OC/EC</b>	<b>n</b>	144	26	82	37
	<b>Min</b>	0.91	2.5	0.91	1.1
	<b>Media</b>	3.5	3.4	3.5	3.5
	<b>Max</b>	13	4.6	7.8	13
	<b>Mediana</b>	3.3	3.3	3.3	2.6
	<b>25° Percentile</b>	2.4	3.2	2.7	2.0
	<b>75° Percentile</b>	4.0	3.6	4.0	4.1

**Tabella 2.14** Numero di giorni, concentrazione minima, media e massima, mediana, 25° e 75° Percentile di OC, EC e del rapporto OC/EC

Per quanto riguarda il carbonio organico il grafico in Figura 2.62 mostra, come le maggiori concentrazioni di OC risultano in inverno, mentre una diminuzione dei valori si riscontra in primavera, e, in misura minore, in estate, come evidenziato anche dai dati riportati in Tabella 2.14 e dal grafico “Scatola-e-baffi” in Figura 2.63.



**Figura 2.63** Diagramma scatola-e-baffi per il OC e il EC ed il rapporto OC/EC nelle diverse stagioni

I maggiori valori di concentrazione registrati in inverno potrebbero essere legati in parte alla bassa temperatura atmosferica che favorisce i processi di condensazione, adsorbimento e assorbimento dei composti organici semi-volatili emessi in fase gas, ed in parte all'incremento derivante dal riscaldamento domestico.

I valori più elevati di OC in estate rispetto alla primavera potrebbero essere dovuti alla maggiore attività fotochimica associata a valori maggiori di radiazione solare.

Per quanto riguarda invece la frazione di EC non si individua comunque un vero e proprio andamento stagionale, le concentrazioni infatti, a parte qualche caso particolare, dimostrano rispetto alla concentrazione di OC una minore fluttuazione (Figura 2.62, Tabella 2.14, Figura 2.63).

Il valore quasi costante registrato nelle tre stagioni di campionamento potrebbe confermare il traffico autoveicolare come la sorgente principale di questo parametro, mentre di difficile interpretazione sono i picchi registrati in estate.

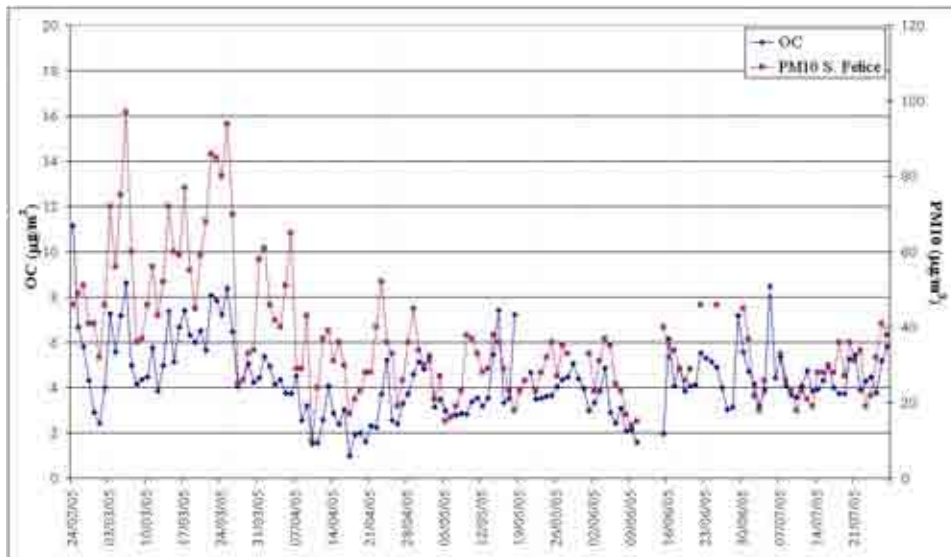
Matta *et al.* hanno riportato, come risultati di uno studio condotto in un altro sito di Bologna, un trend analogo, per la componente organica, a quello riportato in questo lavoro.

In Figura 2.64, Figura 2.65, Figura 2.66, Figura 2.67 sono riportati invece gli andamenti del OC e di EC confrontati rispettivamente con il PM10 rilevato nelle centraline di S. Felice (viale Vicini) e Fiera (via Stalingrado). Si può notare dai grafici una corrispondenza degli andamenti. Le frazioni di OC e EC sono associate prevalentemente alla frazione fine del materiale particolato atmosferico, che nell'area urbana di Bologna rappresenta un 60÷80 % delle concentrazioni di PM10.

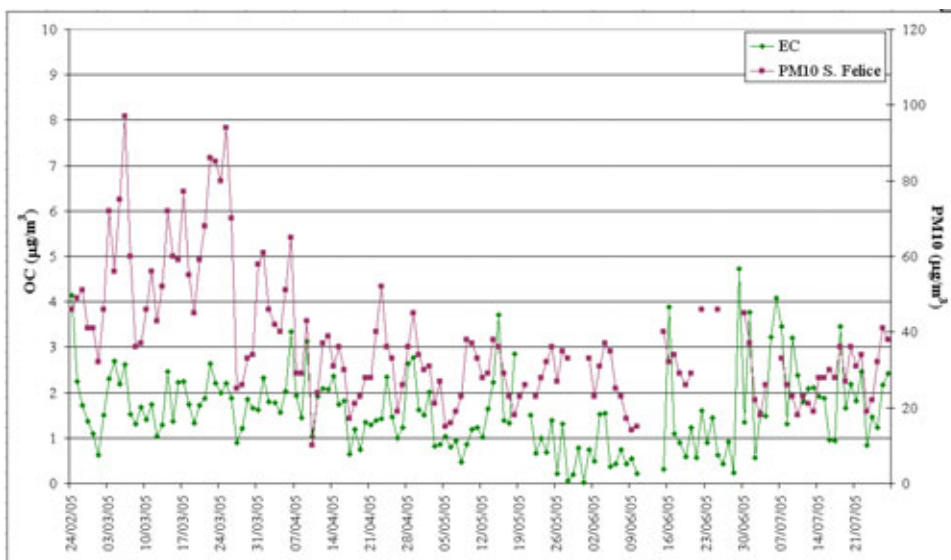
I contributi in percentuale di EC e OC alla concentrazione di PM10 possono essere stimati supponendo:

- una composizione non sostanzialmente dissimile nelle tre stazioni considerate,
- il traffico veicolare come sorgente primaria di emissione.

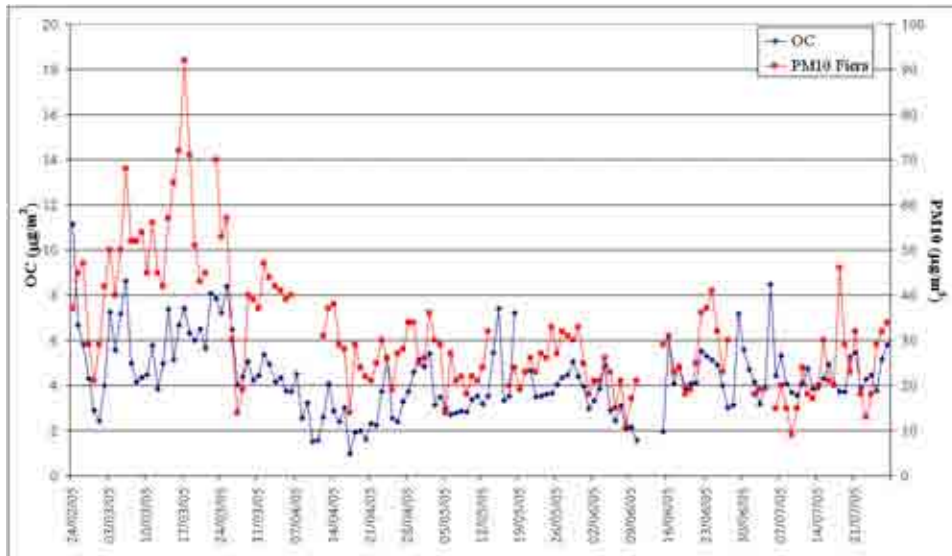
Si stima che in media il OC possa rappresentare un 12-15 % (Min = 4.9 %, Max = 41 %) della massa di PM10, ed un contributo medio del EC del 5 % (Min = 0.1 %, Max = 36 %).



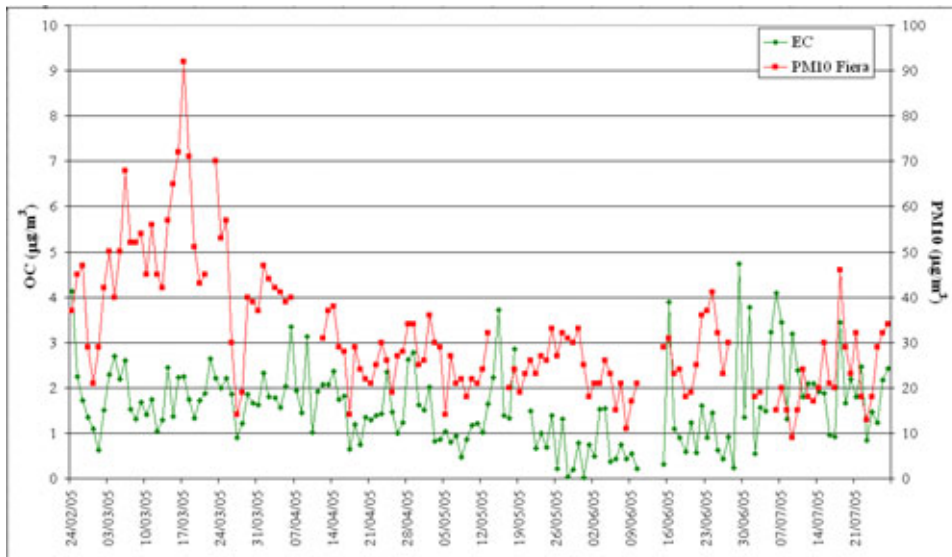
**Figura 2.64** Andamento delle concentrazioni di OC e del PM10 rilevato nella centralina S. Felice.



**Figura 2.65** Andamento delle concentrazioni di EC e del PM10 rilevato nella centralina S. Felice.



**Figura 2.66** Andamento delle concentrazioni di OC e del PM10 rilevato nella centralina Fiera



**Figura 2.67** Andamento delle concentrazioni di EC e del PM10 rilevato nella centralina Fiera.

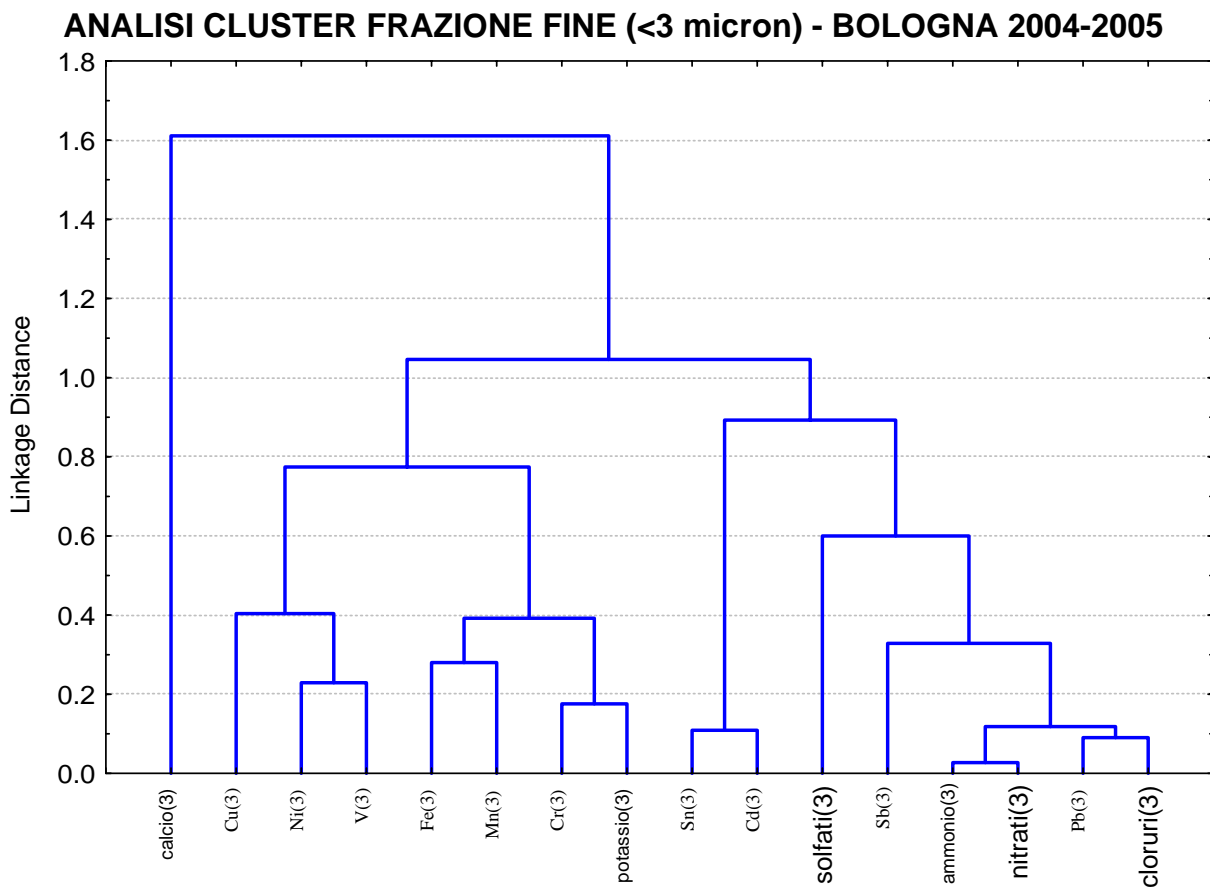
Per quanto riguarda il rapporto tra la frazione organica e quella elementare (OC/EC) questo è risultato in media di 3.5, con un minimo di 0.91 ed un massimo di 13, con una prevalenza dei valori  $> 2$  (127 su 134 casi), rispetto a quelli  $< 2$  (17 su 134). Questo dato individua, come accennato precedentemente, il traffico veicolare come sorgente di emissione prevalente del materiale carbonioso, ed inoltre un contributo del SOA alla massa di PM raccolto. Nelle diverse stagioni la media del rapporto non varia, risultando di 3.4 in inverno, 3.5 in primavera e 3.5 in estate, sebbene risulti variata la distribuzione dei dati in risposta probabilmente ai diversi trend stagionali del OC e EC.

## 2.7. Analisi statistica

Come ampiamente descritto, le sorgenti di inquinanti atmosferici influenzano in modo significativo soprattutto le frazioni fini del materiale particolato atmosferico; tuttavia, data la complessità del sistema atmosferico, la loro identificazione risulta difficoltosa.

Per cercare di individuare le sorgenti più significative nel territorio di Bologna, abbiamo applicato una tecnica statistica di riduzione (analisi *cluster*) ai dati ottenuti nella frazione PM3.

I risultati dell'analisi *cluster* sui dati composizionali relativi alla frazione PM3 sono presentati nella Figura 2.68.



**Figura 2.68** Schema dell'analisi *cluster*.

Come si può osservare la struttura è piuttosto complessa ed è difficile, allo stato attuale, giungere a delle conclusioni definitive, anche in ragione della limitata serie di campioni su cui sono stati effettuate le analisi.

I risultati più plausibili risultano i seguenti:

- l'associazione tra cloruri, nitrati, ammonio, solfati, piombo, stagno e cadmio (metalli noti per la loro volatilità), potrebbe indicare l'influenza di sorgenti calde (emissioni legate a tutti i processi di combustione tra le quali anche il termovalorizzatore presente nella zona);
- l'associazione tra ferro, cromo, manganese e potassio, suggerisce una connessione con il background geochimico locale, ma non esclude l'insediamento industriale per manifattura di klinker, cemento e vetro (situato nell'immediata periferia a Nord di Bologna). Questa manifattura, infatti, utilizza materiale di origine crostale, di conseguenza risulta difficoltosa la distinzione tra la geochimica dei suoli locali e le materie prime utilizzate;
- l'associazione tra rame, nichel e vanadio indica ragionevolmente un contributo dovuto al traffico veicolare. Il rame, infatti, potrebbe essere collegato all'usura dei freni, in cui tale metallo è particolarmente abbondante [Report n.23, 2001]. Il vanadio e il nichel, invece, sono marker dell'impiego di olio combustibile e potrebbero essere legati ai motori diesel.

Per giungere a conclusioni sicure è necessario ampliare l'indagine ad un numero maggiore di campionamenti ed estendere l'analisi ad altri tipi di traccianti (es. i *finger prints* degli IPA, molto efficaci nella discriminazione delle sorgenti di combustione).

## Bibliografia

- Arey J., Harger W. P., Helmig D., Atkinson R., 1992 Bioassay-directed fractionation of mutagenic PAH atmospheric photooxidation products and ambient particulate extracts. *Mutat. Res.*, 281(1), 67-76
- Bollini G., Ferrecchi P., 2000. Valutazione della qualità dell'aria mediante sistemi integrati: l'esperienza dell'area metropolitana di Bologna. Arie di città. La qualità dell'aria in ambiente urbano. I quaderni di Arpa. 173-178
- Cavalli S., Sarzanini C., 1999. La cromatografia ionica nell'analisi ambientale. S.C.I. Divisione Chimica Ambientale. Ed. Nuova Poligrafia Milanese.
- Decreto Ministeriale n. 60 del 2 Aprile 2002. Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio europeo del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio. (suppl. n. 77 alla G.U. n. 87 del 13 aprile 2002)
- Direttiva 2004/107/CE del 15 dicembre 2004 concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L23/3 del 26 gennaio 2005.
- El-Bayoumy K., Johnson B. E., Roy A. K., Upadhyaya P., Partian S. J., Biomonitoring of Nitropolynuclear Aromatic Hydrocarbons Via Protein and DNA Adducts HEI Research Report Number 64
- Fernández Espinosa A. J., Ternero Rodríguez M., Barragán de la Rosa F., Jiménez Sánchez J.C., 2001. Size distribution of metals in urban aerosol in Seville (Spain). *Atmospheric Environment*. 35, 2595-2601.
- Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., 1999. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments and applications.
- Giugliano M., Lonati G., Budelli P., Romele L., Tardivo R., Grosso M., 2005. Fine Particulate (PM<sub>2.5</sub>-PM<sub>1</sub>) at urban sites with different traffic exposure. *Atmospheric Environment*. 39, 2421-2431.
- Hamilton R.S., Mansfield T.A., 1991. Airborne particulate elemental carbon: Its source, transport and contribution to dark smoke and soiling. *Atmospheric Environment*, 25A, 715 – 723.
- Hildemann L.M., MarKowski G.R., Cass G.R. 1991. Chemical composition of emission from Urban sources of organic aerosol. *Environmental Science and Technology*. 25, 744-759.



- [http://www.himaxtech.net/pdf/PM10\\_brochure.pdf](http://www.himaxtech.net/pdf/PM10_brochure.pdf)
- Lonati G., Giugliano M., Butelli P., Romele L., Tardivo R., 2005. Major chemical components of PM<sub>2.5</sub> in Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 39, 1925-1934.
- Lough G. C., Schauer J. J., Park J-S., Shafer M. M., Deminter J. t., Weinstein J. P., 2005. *Environmentla Science and technology*. 39, 826-836.
- Matta E., Facchini M.C., Decesari S., Mircea M., Cavalli F., Fuzzi S., Putaud J. P. dell'Acqua A., 2002. Chemical mass balance of size-segregated atmospheric aerosol in an urban area of the Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 2,2167-2208.
- Miller J.C., Miller J.N., 1984. *Statistics for analytical chemistry*. Ed. Ellis Horwood limited.
- Poluzzi V., Volta C. Aspetti innovativi del monitoraggio della qualità dell'aria. Seminario Infrastrutture di trasporto e qualità ambientale delle aree urbane. Bologna 13 ottobre 2005
- Pozzoli L., Maugeri U. Igiene industriale. Campionamento. Gas, vapori, polveri. La Goliardica Pavese, Pavia, 1986
- Ricciardelli I., 2003. Identificazione di componenti inorganiche, organiche e minerali nel particolato urbano di Reggio – Emilia. Tesi di laurea in Scienze Naturali. Anno Accademico 2002-2003.
- Sørensen M., Schins R. P. F., Loft S., 2005. Transition metals in personal samples of PM<sub>2.5</sub> and oxidative stress in human volunteers. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*. 14(5), 2340-1343.
- Sternbeck J., Sjödin Å., Andréasson K., 2002. Metal Emission from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*. 36, 4735-4744.
- Tisch Environmental, Inc. 1999. Operations manual. PM<sub>10</sub>. Particulate Matter 10 Microns and Less High Volume Air Sample. U.S. E.P.A. Federal Reference Number RFPS 0202-141
- Tisch Environmental, Inc. 2004. Series 203 High Volume Cascade Impactors. Multi-Stage Particulate size fractionator. Operations Manual
- US Environmental Protection Agency. 1996. Air Quality Criteria for Particulate matter.
- US Environmental Protection Agency. 1999. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. EPA/625/R-96/010a.
- Ziemacki G., Cattani G., Cusano M.C., Stacchini G., Marconi A., 2003. Contenuto di metalli nelle varie frazioni dimensionali di materiale particellare. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*. 39(3), 371-379.



### 3. MUTAGENESI

(GRUPPO di LAVORO 2 - UO6)

#### 3.1. Campioni e periodi di campionamento

Per l'analisi della mutagenicità del PM, si è individuata una settimana per ogni periodo stagionale, ritenuta la più significativa in base ai dati relativi alla concentrazione delle polveri. Gli estratti saggiati sono, quindi, quelli relativi ai campionamenti n° 2 (dal 28/07/04 al 04/08/04), n°9 (18-25/10/04), n°22 (24-31/01/05) e n°29 (21-29/03/05).

I test di mutagenesi sono stati effettuati sugli estratti (tutte le estrazioni sono state eseguite dal Dipartimento Tecnico di Arpa, Sez. Prov.le di Ravenna) delle seguenti frazioni granulometriche (in  $\mu\text{m}$ ):

> 1.5	1.5 – 0.95	0.95 – 0.49	0.49 – 0.0
-------	------------	-------------	------------

Si è deciso di accorpare le frazioni più grossolane (maggiori di 1.5  $\mu\text{m}$ ) in quanto nella Prima Fase del progetto era emerso che queste, analizzate separatamente, non mostravano alcuna attività mutagena.

Per ogni frazione sono state saggiate tre concentrazioni (50, 100 e 200  $\mu\text{g}$  di polveri) e per ogni concentrazione sono state effettuate tre repliche

#### 3.2. Materiali e metodi

##### *Test di mutagenesi*

Gli estratti di materiale particolato atmosferico vengono sottoposti a test di mutagenesi con i ceppi TA98 e TA100 di *Salmonella typhimurium* (metodo di incorporazione in piastra) in accordo con i metodi standard (Maron DM, Ames BN. Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. Mutat Res 1983; 113: 173-215). Il principio del test di Ames si basa sulla retromutazione in quanto utilizza ceppi di *Salmonella typhimurium* recanti ognuno un diverso tipo di mutazione nell'operone che codifica per la biosintesi dell'istidina e la positività viene valutata sul numero dei revertenti, cioè sul numero dei batteri che riacquistano il fenotipo del ceppo originale. Tali batteri vengono denominati "revertenti".

L'utilizzo di due ceppi di *Salmonella typhimurium* permette di evidenziare due diversi tipi di danni genetici a livello di una o poche coppie di basi nel DNA (mutazioni puntiformi); in particolare il ceppo TA98 rileva mutazioni per inserzione o delezione di basi mentre il ceppo TA100 rileva mutazioni per sostituzione di basi.

Per distinguere le sostanze che per esercitare la loro azione mutagena devono essere metabolizzate (promutageni), come ad esempio gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), da quelle che possono agire sul DNA direttamente (mutageni diretti), come ad esempio i nitroderivati degli IPA, tutti i test su *S. typhimurium* vengono condotti con e senza attivazione metabolica esogena. A tal fine si utilizza la frazione microsomiale epatica di ratto "S9" ottenuta da ratti nei quali è stata stimolata l'attività degli enzimi epatici ("S9" ottenuto da ratti indotti con Aroclor1254.– MOLTOX USA).

I revertenti vengono contati dopo 48 ore di incubazione delle piastre in termostato a +37°C.

### **3.3 Valutazione e rappresentazione dei dati**

La mutagenicità dei campioni di materiale particellare atmosferico viene determinata considerando solo il tratto lineare delle curve dose/risposta al fine di eliminare l'interferenza dovuta all'eventuale presenza di effetto tossico o altri effetti inibenti l'attività mutagena dei campioni. Per stabilire la positività (mutagenicità) dei campioni di materiale particellare si applica il criterio del raddoppio (two fold rule): un campione si considera positivo quando il rapporto tra il numero dei revertenti indotti e il numero dei revertenti spontanei è  $\geq 2$  (Chu KL, Patel KM, Lin AH, Tarone RE, Linhart MS, Dunkel VC. Evaluating statistical analysis and reproducibility of mutagenicity assay. *Mutat Res* 1981; 85: 119-132).

Per l'analisi quantitativa si ricava il valore dei revertenti/Nm<sup>3</sup> di aria e dei revertenti/μg di polveri, rappresentato dal coefficiente angolare della retta di regressione dei valori relativi al numero di revertenti riscontrati in ciascuna delle piastre, per ogni dose (Nm<sup>3</sup> di aria aspirata equivalenti o μg di materiale particellare).

Per rappresentare l'effetto mutageno totale dei diversi campioni si utilizza il Fattore di Genotossicità che si ottiene sommando gli effetti dei test considerati. Per calcolare questo parametro vengono utilizzati i rapporti tra i valori dei trattati e dei loro rispettivi controlli (Rossi C, Poli P, Buschini A, Campanini N, Vettori MV, Cassoni F. Persistence of genotoxicity in the area surrounding an incineration plant. *Toxicol Environ Chem* 1992; 36: 75-87).

### 3.4. Risultati

Tutti i campioni sono risultati negativi in tutti i test eseguiti con l'unica eccezione dell'estratto della frazione 0,49 – 0,0  $\mu\text{m}$ , campionata nella settimana di gennaio 2005 (camp. n° 22), che è risultata al limite della positività (rapporto trattato/controllo = 2) nel test condotto sul ceppo TA98 in assenza di attivazione metabolica esogena. Nelle tabelle sono riportati i risultati dei quattro campionamenti espressi come revertenti indotti sia per microgrammo di polveri che per metro cubo di aria campionata (Tab. 3.2) dalle diverse frazioni di PM, mentre in Tabella 1 vengono riportati i valori del Fattore di Genotossicità (Tab. 3.1) anche se tutti negativi.

La negatività, riscontrata anche nei periodi più freddi, degli estratti dei campioni di materiale particellare atmosferico, prelevati a Bologna per questo progetto, si contrappone a quanto si evidenzia nella serie storica dei dati relativi al monitoraggio della mutagenicità del PM<sub>2,5</sub> campionato nelle diverse città della nostra Regione (vedi sito web: [http://www.arpa.emr.it/parma/ecc\\_mutag.htm](http://www.arpa.emr.it/parma/ecc_mutag.htm) dove è riportata l'attività della rete regionale di monitoraggio della mutagenicità del materiale particellare atmosferico urbano) ove si riscontra cioè una presenza costante di sostanze mutagene associate al PM<sub>2,5</sub> con un tipico andamento stagionale, caratterizzato da valori più elevati nel periodo autunno-invernale e minimi nei periodi più caldi. Anche le prove condotte su campioni di PM prelevati tramite campionatore Andersen a Reggio Emilia, nella Prima Fase di questo progetto e in alcuni altri periodi degli ultimi anni, hanno evidenziato positività nei test di mutagenesi con la mutagenicità associata soprattutto alle frazioni più fini in tutti i periodi più freddi. Questo induce a suggerire il proseguo del progetto PolveRE con ulteriori prove a conferma o meno di quanto riscontrato in questa campagna di monitoraggio. A supporto di questo si sottolinea l'importanza, per una migliore caratterizzazione del materiale particellare atmosferico, di affiancare al monitoraggio dei parametri chimico-fisici il monitoraggio degli effetti biologici, nel caso specifico mutageno/cancerogeni, del PM *in toto*. Il PM, infatti, è una miscela complessa, in continua evoluzione, di numerose sostanze non tutte caratterizzabili e/o quantificabili e che possono interagire tra di loro con effetti sinergici, additivi e/o antagonisti e soprattutto che possono avere effetti biologici anche a bassissime concentrazioni.

		FG	
		Campionamento n° 2	
lug-04	10 – 1.5	0,0	
	1.5–0.95	0,2	
	0.95-0.49	0,3	
	0.49-0.0	0,3	
		Campionamento n° 9	
ott-04	10 – 1.5	0,4	
	1.5–0.95	0,3	
	0.95-0.49	0,4	
	0.49-0.0	0,6	
		Campionamento n° 22	
gen-05	10 – 1.5	0,8	
	1.5–0.95	1,2	
	0.95-0.49	1,1	
	0.49-0.0	1,4	
		Campionamento n° 29	
mar-05	10 – 1.5	0,3	
	1.5–0.95	0,3	
	0.95-0.49	0,1	
	0.49-0.0	0,6	

Intervalli di positività	Giudizio
$FG \leq 1,4$	negativo
$1,5 \leq FG \leq 2,9$	debolmente positivo
$3,0 \leq FG \leq 14,9$	positivo
$FG \geq 15,0$	fortemente positivo

Intervalli di positività del Fattore di Genotossicità calcolato in base a tutti i test eseguiti sui ceppi TA98 e TA100 di *Salmonella typhimurium* con e senza attivazione metabolica esogena.

**Tabella 3.1** Fattore di Genotossicità calcolato prendendo in considerazione tutti i test condotti in *Salmonella* sugli estratti delle diverse frazioni di materiale particolato atmosferico prelevati nei periodi indicati.

<b>revertenti /<math>\mu\text{g}</math> polvere</b>					
Campionamento n° 2 - luglio 2004					
Frazioni PM	TA98	TA98+	Frazioni PM	TA100	TA100+
<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000	<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000
<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000	<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000
<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000	<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000
<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000	<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000
Campionamento n° 9 - ottobre 2004					
<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000	<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000
<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000	<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,131
<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000	<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000
<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000	<b>0.49-0.0</b>	0,023	0,000
Campionamento n° 22 - gennaio 2005					
<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000	<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000
<b>1.5–0.95</b>	0,058	0,000	<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000
<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,053	<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,097
<b>0.49-0.0</b>	0,069	0,000	<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000
Campionamento n° 29 - marzo 2005					
<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,010	<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000
<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000	<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000
<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000	<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000
<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000	<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000
<b>revertenti /Nm<sup>3</sup> aria campionata</b>					
Campionamento n° 2 - luglio 2004					
Frazioni PM	TA98	TA98+	Frazioni PM	TA100	TA100+
<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000	<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000
<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000	<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000
<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000	<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000
<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000	<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000
Campionamento n° 2 - luglio 2004					
<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000	<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000
<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000	<b>1.5–0.95</b>	0,000	1,486
<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000	<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000
<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000	<b>0.49-0.0</b>	0,403	0,000
Campionamento n° 22 - gennaio 2005					
<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000	<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000
<b>1.5–0.95</b>	0,173	0,000	<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000
<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,012	<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,022
<b>0.49-0.0</b>	1,010	0,000	<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000
Campionamento n° 29 - marzo 2005					
<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,126	<b>10 – 1.5</b>	0,000	0,000
<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000	<b>1.5–0.95</b>	0,000	0,000
<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000	<b>0.95-0.49</b>	0,000	0,000
<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000	<b>0.49-0.0</b>	0,000	0,000

**Tabella 3.2** Valori dei revertenti/Nm<sup>3</sup> e dei revertenti/ $\mu\text{g}$  di polveri (calcolati in base alla retta di regressione della curva dose/effetto) relativi a tutti i test eseguiti sui ceppi TA98 e TA100 di *Salmonella typhimurium* con (+) e senza attivazione metabolica esogena, nei periodi indicati.





## 4. INDAGINE EMISSIONI SIGNIFICATIVE

(GRUPPO di LAVORO 3 – UO1 )

### 4.1. Introduzione

Il progetto prevedeva tra le specifiche di indagare sulle possibili origini primarie del PM tenendo conto del fatto che ciascuna frazione ha caratteristiche specifiche in termini di meccanismi di formazione, di composizione, di fonti di emissione, e se il materiale particellare che caratterizza l'aria delle nostre città ha un'origine primaria o secondaria, se naturale o antropica.

A tale scopo è stato caratterizzato il materiale particellare proveniente da alcune emissioni industriali e di servizio significative e in tale analisi si è proceduto in parte sperimentalmente e in parte mediante raccolta di dati bibliografici.

La parte sperimentale ha riguardato la valutazione di tre caldaie alimentate con diversi combustibili e di emissioni provenienti dai cicli di lavorazione delle ceramiche e fonderie. Si è proceduto alla determinazione del diametro geometrico delle particelle mediante osservazione al microscopio elettronico a scansione e la loro composizione mediante microanalisi EDX.

Per quanto riguarda le emissioni derivanti da traffico autoveicolare, non potendo mettere in campo strutture e attrezzature complesse ma efficaci in tale analisi, vengono riportati i risultati di studi già condotti sull'argomento.

### 4.2. Materiali e metodi

Le emissioni, campionate su filtro secondo la norma UNI 10263 rispettando le condizioni di isocinetismo previsto per il campionamento di materiale particellare, sono state osservate al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Il metodo si basa sul riconoscimento, mediante spettroscopia X a dispersione di energia, del materiale campionato e depositato su filtro a membrana di policarbonato o fibra di vetro, valutazione delle dimensioni e relativo conteggio.

Specifiche operative:

**Strumento:** Microscopio Elettronico a Scansione modello **LEICA CAMBRIDGE 430i** corredato di microanalisi EDX **OXFORD ISIS**

**Condizioni operative:**

- Voltaggio di accelerazione 25 KV
- Distanza di lavoro 20 mm.
- Diametro del raggio elettronico ottimale per una buona risoluzione delle immagini diverso per conteggio e per una buona raccolta di RX
- Lettura a 5000x



**Figura 4.1** Operatore al SEM

Nei campioni eseguiti su fibra di vetro, una porzione di filtro viene sospesa in isopropanolo tramite agitazione e trattamento con ultrasuoni, quindi si procede a filtrare la sospensione ottenuta su filtro di policarbonato con porosità  $0.45\ \mu\text{m}$ . Una porzione di tale filtro viene posizionata su stub di alluminio e sottoposta a doratura o grafitazione. Il campione così metallizzato è pronto per l'osservazione al microscopio

elettronico.

Poiché l'osservazione e misurazione delle particelle al SEM consente di ottenere esclusivamente valutazione di diametri geometrici, per convertirli in diametri aerodinamici sono state utilizzate le densità dei materiali considerando 2.5 per particelle con composizione metallica mentre per le particelle carboniose viene attribuita una densità pari a 0.2 determinata sperimentalmente per la cenere (la struttura cava tipica delle cenosfere lascia supporre una densità probabilmente inferiore).

### **4.3. Risultati**

#### **CALDAIE**

Sono state presi in considerazione impianti alimentati a metano, gasolio e sughero.

I campionamenti delle caldaie a metano e gasolio hanno avuto una durata di circa 1 ora utilizzando quale supporto un filtro di argento mentre il campionamento delle polveri della caldaia a sughero ha avuto una durata di 10 minuti ed è avvenuto utilizzando un filtro in policarbonato: si è voluto verificare la possibilità di utilizzare direttamente il miglior supporto per l'analisi in SEM. La durata limitata del campionamento della caldaia a sughero è stata determinata dalla scarsa resistenza del filtro al calore temendo quindi che il filtro risultasse danneggiato rendendo più difficile la lettura invece di agevolarla. Una porzione di filtro è stata quindi sottoposta a doratura (per l'emissione generata da gasolio e metano) o grafitazione (per l'emissione del sughero) ed osservata al microscopio elettronico a scansione.

Si riportano di seguito le specifiche delle caldaie:

### **Caldaia alimentata a Gasolio**

**Modello:** CTE 2

**Potenza:** 200 MWt (60,6 MWe)

**Combustibile:** policombustibile (olio combustibile denso a basso tenore di zolfo (in prevalenza), gas naturale e combustibile gassoso di recupero tratto dagli insediamenti produttivi)

### **Caldaia alimentata a Metano**

**Modello:** TURBOGAS

**Potenza:** 150 MWt (75 MWe)

**Combustibile:** Metano

### **Caldaia alimentata a Sughero**

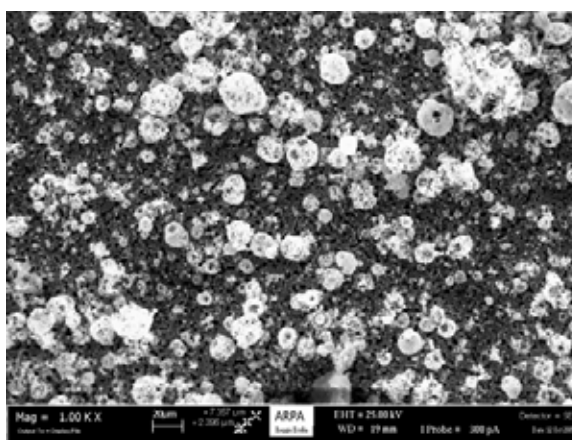
(dotata di sistema abbattimento fumi a torre di lavaggi con nebulizzatori)

**Modello:** BANO ROMEO V.255

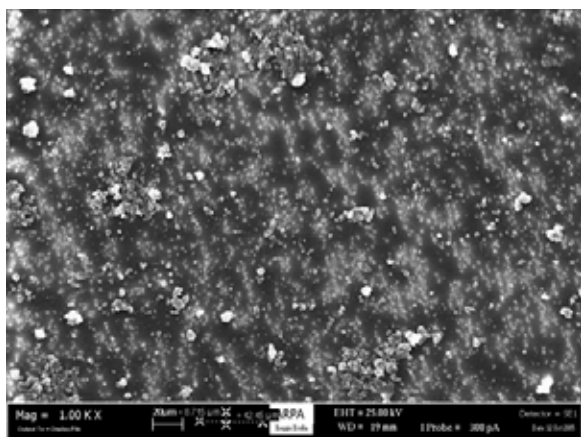
**Potenza:** 343 kW

**Combustibile:** sughero

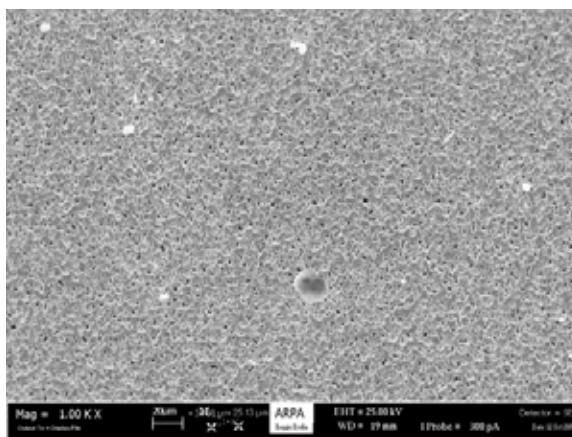
Premettendo che i fumi emessi dalla caldaia a sughero sono stati campionati dopo il sistema di abbattimento, si riportano tre immagini (fig.4.2), una per ciascuna emissione, ottenute al SEM a 1000 ingrandimenti. Già da un primo confronto visivo è possibile notare come la combustione del gasolio (a) generi un elevato numero di particelle aventi varie dimensioni, la combustione del metano (c) generi scarso



**Figura 4.2a** combustione del gasolio



**Figura 4.2b** combustione del sughero

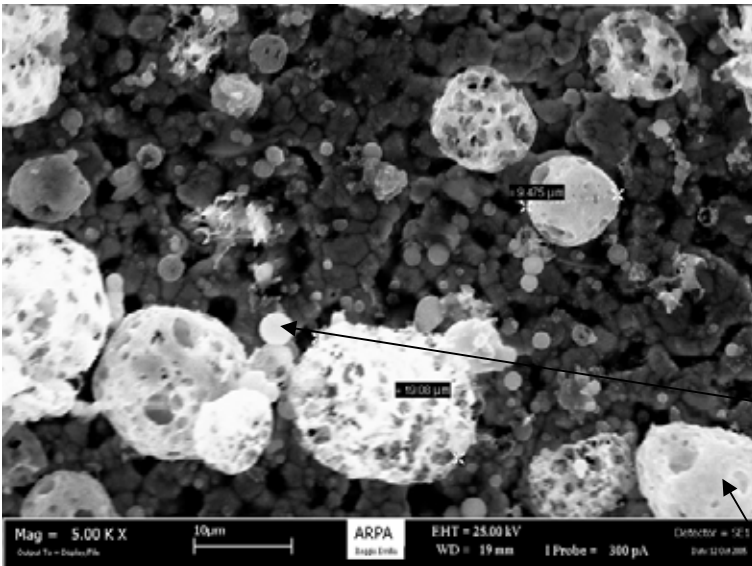


**Figura 4.2c** combustione del metano

materiale particellare (rimane ben visibile la trama del filtro) mentre la combustione del sughero (b) genera particelle di piccole dimensioni.

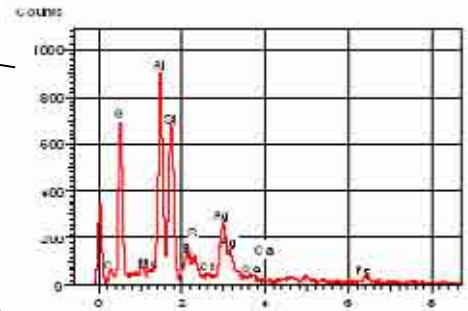
Caldia alimentata a Gasolio

Il campione relativo alla centrale a gasolio presenta due tipologie di particelle.

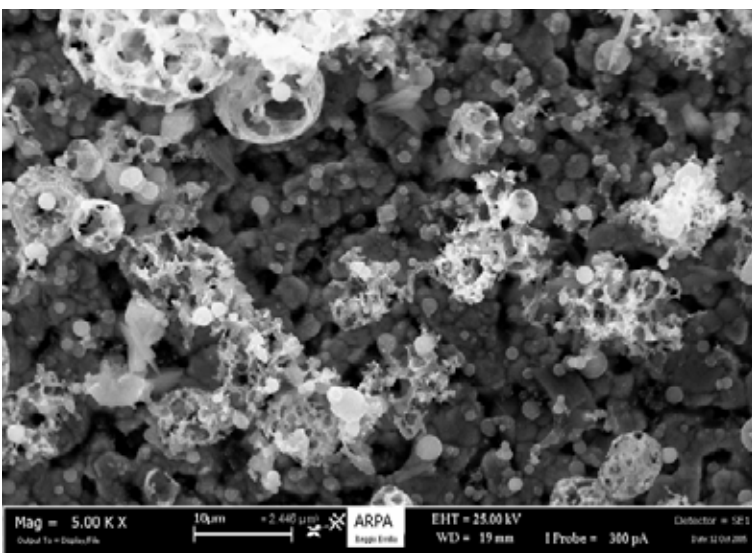


**Figura 4.3** Immagine al SEM di materiale particellare da combustione di gasolio

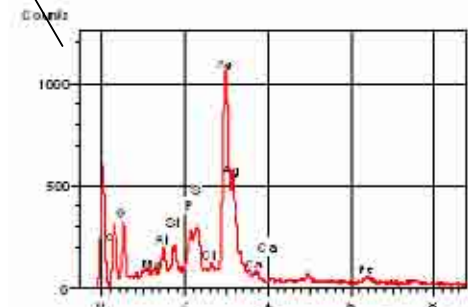
La prima di forma sferica regolare, dimensioni comprese tra **0,5 e 2 μm**, l'analisi con microsonda per raggi X (EDX) ha rivelato la presenza di **Alluminio, Silicio e Zolfo** in proporzioni variabili (fig.4.3a).



**Figura 4.3a** Spettro EDX della particella indicata dalla freccia



**Figura 4.4** Immagine al SEM di materiale particellare da combustione di gasolio. Sono visibili cenosfere invecchiate.



**Figura 4.3b** Spettro EDX della particella indicata dalla freccia

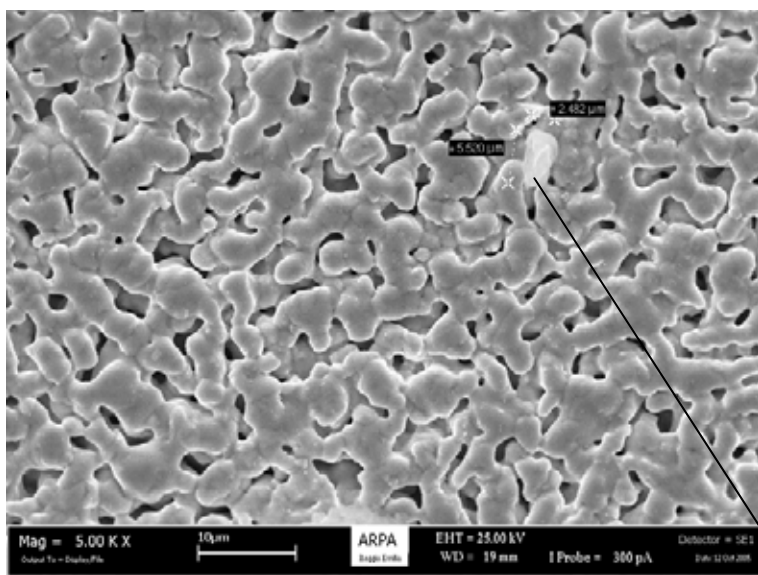
La seconda, anch'essa di forma sferica ma caratterizzata da cavità uniformemente distribuite sulla superficie, ha dimensioni variabili tra 5

e 20 μm ed è costituita da solo **carbonio**. Queste ultime presentano la morfologia tipica delle **cenosfere** con struttura sferoidale spugnosa.

Viene di seguito riportata la **distribuzione dimensionale** delle particelle rilevate (24400 particelle/mm<sup>2</sup> di superficie filtro):

Percentuale particelle per mm di superficie indagata	Inorganica (83.9%)	91.4	8.6	-	-
	Diametro geometrico (μm)	<2	2-4	4-10	>10
	Diametro aerodinamico(μm)	<3.2	3.2-6.4	6.4-15.8	>15.8
	Cenosfera (16.1%)	6.1	18.4	40.8	34.7
	Diametro geometrico (μm)	<2	2-4	4-10	>10
	Diametro aerodinamico(μm)	<0.9	0.9-1.8	1.8-4.5	>4.5

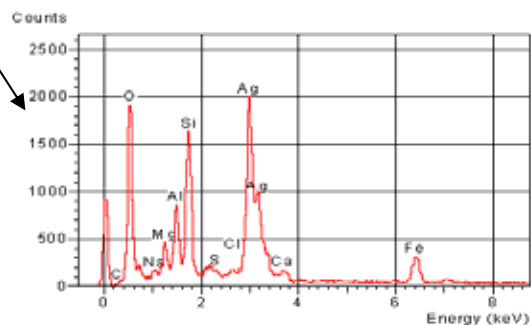
### Caldaia alimentata a Metano



**Figura 4.5** Immagine al SEM di materiale particellare da combustione di metano

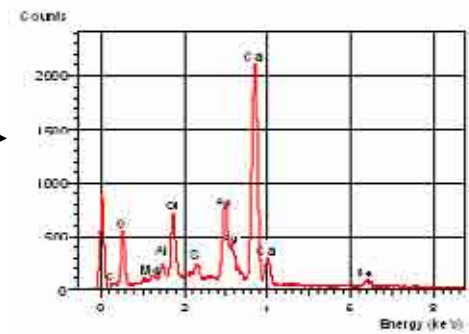
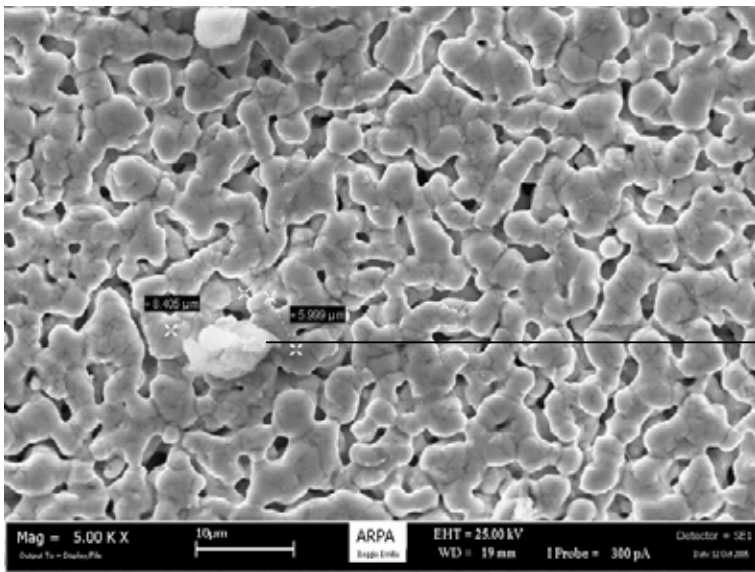
Il campione proveniente da centrale a metano presenta una numerosità di particelle molto bassa e aventi dimensioni inferiori a 2,5 μm.

La microanalisi effettuata sulle particelle individuate indica una composizione prevalentemente inorganica (silicio, alluminio, calcio, ferro) (figg 4.5a e 4.6a).



**Figura 4.5a** Spettro EDX della particella indicata dalla freccia

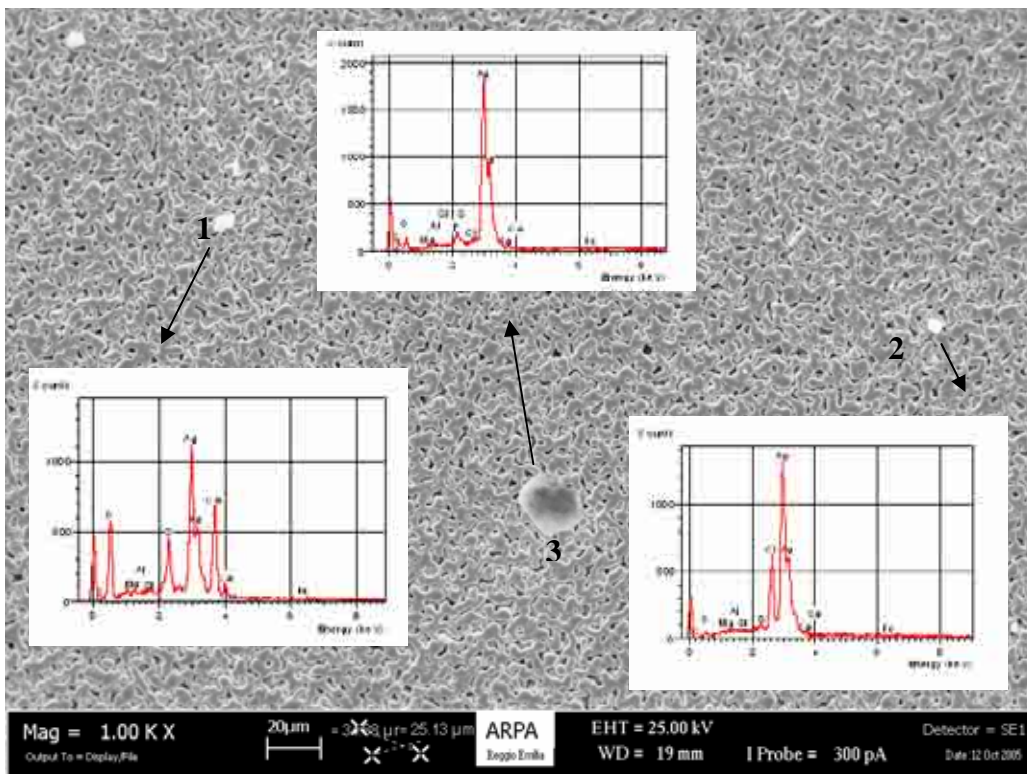




**Figura 4.6a** Spettro EDX della particella indicata dalla freccia

**Figura 4.6** Immagine al SEM di materiale particellare da combustione di metano

Dalla figura 4.7 è possibile vedere la differente e varia natura delle particelle rilevate nell’emissione della centrale a metano.



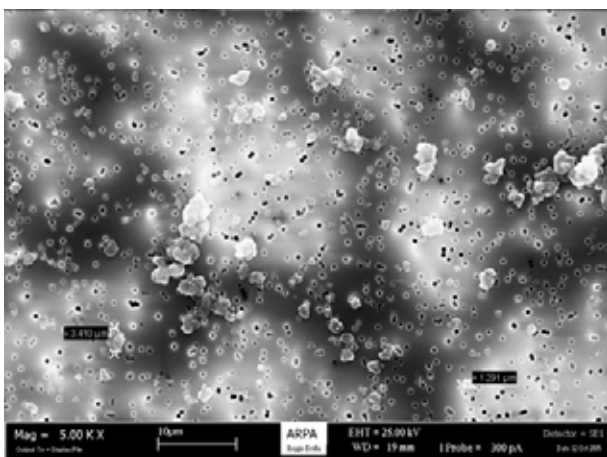
**Figura 4.7** Immagine al SEM di materiale particellare da combustione di metano

La particella 1 è caratterizzata dalla presenza di zolfo e calcio (probabilmente  $\text{CaSO}_4$ ), la particella 2 risulta composta da cloro mentre la particella 3 risulta essere di natura organica. I due picchi dell'argento sempre presenti in questi spettri sono determinati dalla superficie in argento del filtro. Dal punto di vista dimensionale si riassume di seguito la distribuzione delle particelle trovate (80 particelle/mm<sup>2</sup> di superficie filtro):

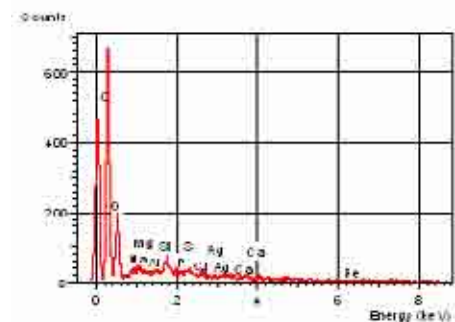
Percentuale particelle per mm <sup>2</sup> di superficie indagata	Inorganica (90%)	33.3	44.5	22.2	-
	Diametro geometrico (μm)	<2	2-4	4-10	>10
	Diametro aerodinamico(μm)	<3.2	3.2-6.4	6.4-15.8	>15.8
	Organica (10%)	-	-	-	100
	Diametro geometrico (μm)	<2	2-4	4-10	>10
	Diametro aerodinamico(μm)	<0.9	0.9-1.8	1.8-4.5	>4.5

### Caldia alimentata a Sughero

Il campione relativo alla centrale a sughero presenta particelle a forma irregolare che richiamano l'idea di agglomerati. I diametri geometrici variano da 0,5 a diversi μm, rimanendo comunque al di sotto dei 10 μm indicando come tale emissione sia ampiamente riconducibile a un PM10.



**Figura 4.8** Immagine al SEM di materiale particellare da combustione di sughero



**Figura 4.8a** Spettro EDX di materiale particellare da combustione di sughero

La composizione di tali particelle viene riassunta di seguito (34200 particelle/mm<sup>2</sup> di superficie filtro):

Percentuale particelle per mm di superficie		84.2	12.6	3.2	-
	Diametro geometrico (μm)	<2	2-4	4-10	>10
	Diametro aerodinamico(μm)	<0.9	0.9-1.8	1.8-4.5	>4.5

Si riporta di seguito la tabella riassuntiva delle osservazioni e conteggi effettuati sulle emissioni da combustione:

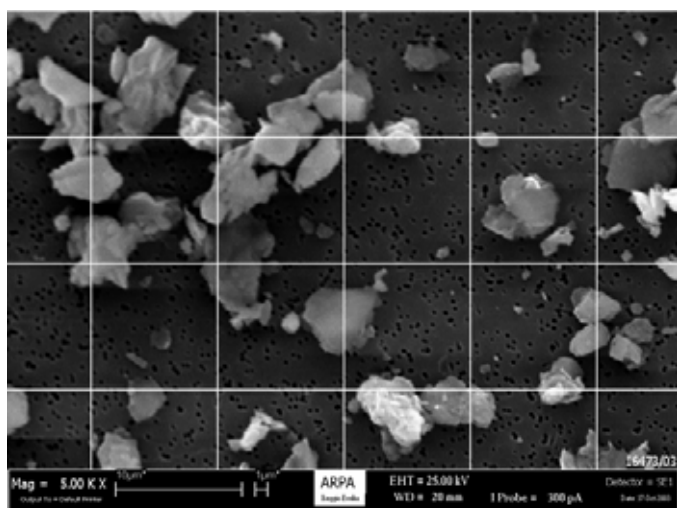
		Percentuale particelle per mm di superficie indagata			
Particelle inorganiche	Diametro geometrico (μm)	<2	2-4	4-10	>10
	Gasolio (83.9%)	91.4	8.6	-	-
	Metano (90%)	33.3	44.5	22.2	-
	Sughero (0%)	-	-	-	-
	Diametro aerodinamico(μm)	<3.2	3.2-6.4	6.4-15.8	>15.8
Particelle organiche	Diametro geometrico (μm)	<2	2-4	4-10	>10
	Gasolio (16.1%)	6.1	18.4	40.8	34.7
	Metano (10%)	-	-	-	100
	Sughero (100%)	84.2	12.6	3.2	-
	Diametro aerodinamico(μm)	<0.9	0.9-1.8	1.8-4.5	>4.5



## INDAGINE SULLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

La scelta delle emissioni su cui è stato effettuato il campionamento è stata determinata da diversi fattori:

- si è scelto di indagare ditte appartenenti al settore ceramico perché questo rappresenta il settore industriale che, anche a livello provinciale, contribuisce in modo prioritario alle emissioni di polveri ;
- Si è scelta la stessa tipologia di emissione per ottenere un campione più significativo.
- L'utilizzo del filtro di polycarbonato, necessario per l'analisi al SEM, limita la scelta delle emissioni da indagare alle sole emissioni fredde. Questi filtri infatti non sopportano temperature superiori a 130 °C, temperature prossime a quelle riscontrabili sulle emissioni dei forni ceramici.

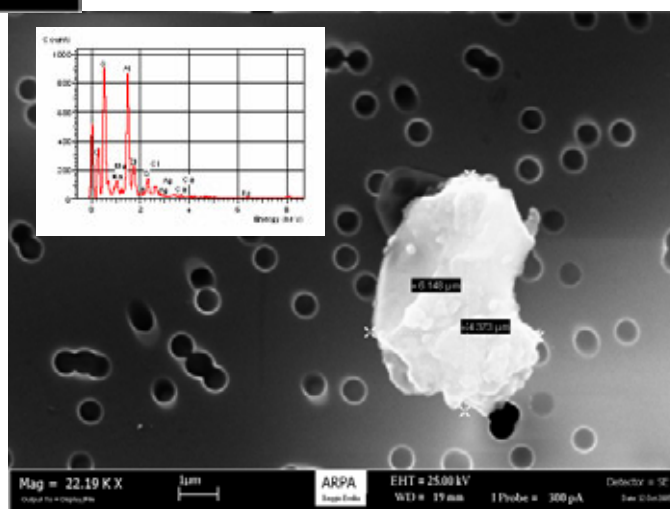


**Figura 4.9** Immagine al SEM di materiale particellare proveniente da emissioni di ceramica.

Successivamente i filtri, previa doratura, sono stati esaminati al microscopio elettronico a scansione (SEM) per la determinazione delle dimensioni granulometriche delle singole particelle. Si è operato a 5000 ingrandimenti (in tali condizioni è possibile osservare anche

le particelle di dimensioni inferiori a 1  $\mu\text{m}$ ) e l'analisi della composizione, attraverso sonda

I prelievi sono stati effettuati presso camini dotati di impianti di abbattimento (filtri a maniche) e appartenenti ai reparti di pressatura. Sono state coinvolte 8 aziende per un totale di 11 campionamenti effettuati con tempi di volta in volta diversi al fine di ottimizzare il quantitativo di polvere raccolta.



**Figura 4.10** Particella proveniente da emissioni di ceramica e relativo spettro EDX

EDX abbinata al microscopio, ha permesso di evidenziare nella composizione del materiale particellare la presenza prevalente di Silicio e Alluminio.

I filtri esposti meno di 5 minuti non si sono rivelati adatti allo scopo. Sono stati conteggiati le polveri dal filtro esposto per 10 minuti vista la maggior numerosità degli oggetti presenti nel campo. Dal diametro geometrico osservato e tenendo conto che la densità del caolino e dei silicati naturali (principali componenti delle polveri campionate, come emerso dalle analisi con sonda EDX) è pari a circa  $2,5 \text{ g/cm}^3$ , si è poi determinato il diametro aerodinamico: la frazione di particelle con diametro geometrico compreso tra 0 e  $4 \mu\text{m}$  può essere considerata  $\text{PM}_{10}$  aerodisperso.

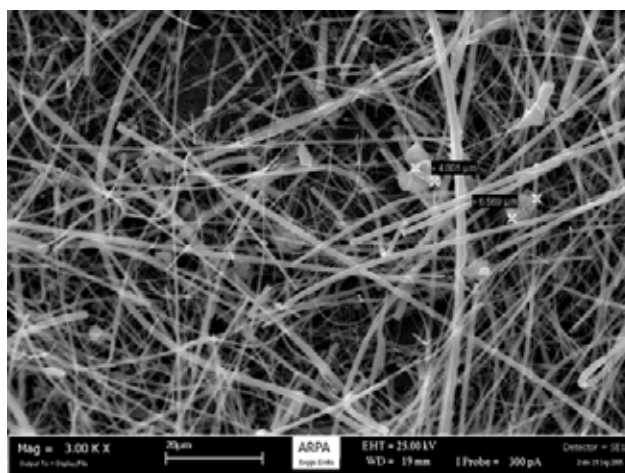
Si riporta di seguito la tabella riassuntiva dei risultati:

	min camp.	Diametro geometrico ( $\mu\text{m}$ )			
		0-2	2-4	4-10	10-20
N°		% particelle			
<b>1</b>	10	65	30	4,5	0,5
<b>2</b>	10	81	13	6	-
<b>3</b>	20	83	12	5	-
<b>4</b>	20	47	42	11	-
<b>5</b>	20	64	24	12	-
<b>6</b>	7	73	18	8	1
<b>7</b>	20	68	23	9	-
<b>8</b>	20	74	12	11	3
<b>9</b>	20	55	26	14,4	4,6
<b>10</b>	30	40	41	14,3	4,7
<b>11</b>	30	22,7	46,3	15,5	15,5
		Diametro aerodinamico ( $\mu\text{m}$ )			
		0-5	5-10	10-25	25-50

Infine si è preso in esame l'emissione di fonderia. Il campionamento effettuato su membrana in fibra di vetro ha reso difficoltoso il recupero del materiale particellare secondo la metodica indicata all'inizio del capitolo. Come si può notare nell'immagine a fianco, oltre alla polvere, in sospensione sono passate anche numerose fibre provenienti dal filtro utilizzato rendendo difficoltoso il conteggio di particelle molto piccole.

L'analisi del materiale particellare ha comunque

condotto a valutazioni non dissimili a quelle già effettuate in precedenza: netta prevalenza di



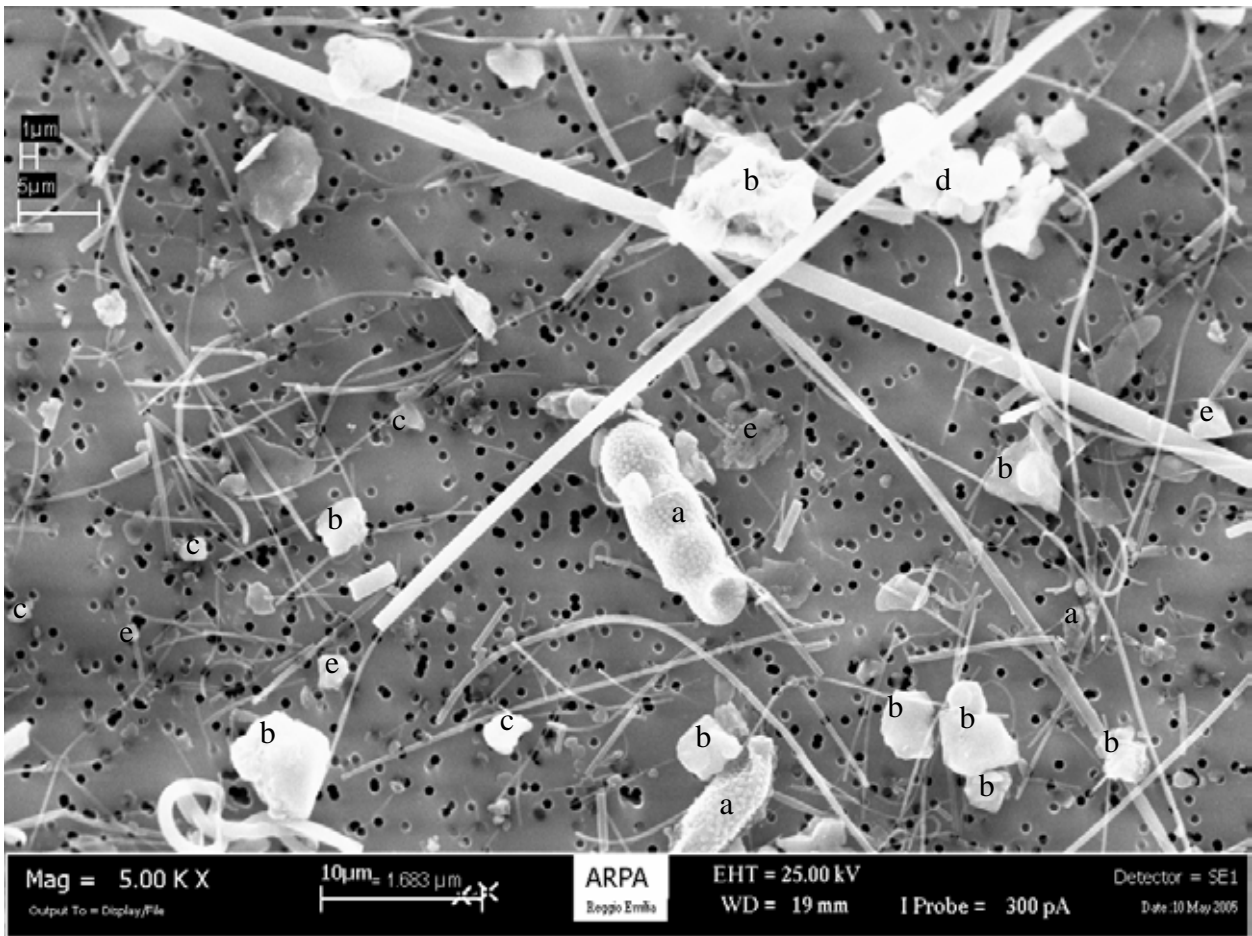
**Figura 4.11** Immagine al SEM di materiale particellare da fonderia

particelle con diametro geometrico inferiore a 10  $\mu\text{m}$  con abbondanza di particelle con diametro geometrico inferiore a 4  $\mu\text{m}$ . La microanalisi condotta ha evidenziato particelle a composizione ferro, zinco e calcio.

Traducendo i valori di diametro geometrico in diametro aerodinamico secondo i criteri già citati si può affermare che in tutti i casi di emissioni osservate, sia provenienti da processi di combustione che di impianti produttivi, ci troviamo di fronte a materiale particolato PM10 e che i processi di combustione sono in grado di produrre materiale particolato fine (PM2.5 – PM1).

Nel corso della ricerca si è deciso di osservare al SEM anche alcuni filtri provenienti dal campionamento effettuato a Bologna al fine di individuare nel materiale particolato aerodisperso particelle aventi analogo natura a quelle osservate nelle emissioni campionate. I filtri, che avevano già subito il processo di estrazione del materiale organico, essendo in fibra di vetro (fibre sono visibili anche nella foto) sono stati processati come già descritto in precedenza (sospensione in isopropanolo). Nella foto, effettuata a 5000 ingrandimenti, si può osservare il materiale particolato raccolto nel mese di luglio relativo agli stadi 1, 2 e 3 dell'impianto (1.5-10  $\mu\text{m}$ ).

Gli oggetti presenti nel filtro mostrano differenti composizioni chimiche e differente natura (interessante notare la presenza di pollini).



**Figura 4.12** Immagine al SEM di materiale particellare derivante dal campionamento del mese di luglio effettuato a Bologna

Legenda:

- a – materiale organico (presenza di pollini)
- b- composizione: Si, Na, Al, K, Ca
- c- composizione: Fe
- d- composizione: Al, Si, S, Ca
- e- composizione: Ca

A conclusione della parte sperimentale si ribadisce che l’osservazione e le considerazioni proposte riguardano esclusivamente sorgenti primarie di materiale particellare.

## VALUTAZIONE IMPATTO DERIVANTE DA TRASPORTO

Per quanto concerne l'impatto ambientale derivante da autoveicoli, esistono differenti e approfonditi studi.

Nello studio **PUMI** "il Materiale particolare Fine dell'Atmosfera Urbana Milanese" (anno 2002, programma di lavoro n.1 "Determinazione dei Fattori di Emissione e Raccolta del Materiale

*Caratteristiche degli autoveicoli di prova*

Autoveicolo	A	B	C	D	E	F
Modello	Fiat Punto TD	A.R. 156 1.9 JTD	A.R. 147 1.9 JTD	Fiat Ducato 14	Fiat Stilo 1.6	Fiat Tipo 1.4
Livello di omologazione	Diesel Euro I	Diesel Euro II	Diesel Euro III	Diesel Euro II	Benzina Euro IV	Benzina Euro I
Targa	AF 412 KW	BE 639 HK	AF 412 KW	BE 376 HL	CC 245 ZK	MI 9R6552
Chilometraggio	131.000 km	72.500 km	3.700 km	104.000 km	1000 km	151.000 km
Motore	4 cilindri in linea IID, TC	4 cilindri in linea ID, TC	4 cilindri in linea ID, TC	4 cilindri in linea IID, ASP	4 cilindri in linea ID	4 cilindri in linea
Cilindrata	1698 cc	1899 cc	1910 cc	2800 cc	1596 cc	1372 cc
Alimentazione	gasolio	gasolio	gasolio	gasolio	benzina	benzina
Dispositivi antinquinamento	nessuno	catalizzatore ossidante	catalizzatore ossidante	catalizzatore ossidante	TWC	nessuno
Potenza max	52 kW @ 4500 giri/min	85 kW @ 4000 giri/min	85 kW @ 4000 giri/min	63 kW @ 3800 giri/min	76 kW @ 5750giri/min	56 kW @ 6000 giri/min
Coppia max	134 Nm @ 2500 giri/min	275 Nm @ 2000 giri/min	275 Nm @ 2000 giri/min	179 Nm @ 2000 giri/min	145 Nm @ 4000 giri/min	106 Nm @ 2900 giri/min

**Tabella 4.1** Caratteristiche degli autoveicoli di prova selezionati nel progetto PUMI

del parco circolante in Lombardia, in funzione delle diverse condizioni di guida nel traffico in ambiente urbano ed extraurbano.

La sperimentazione, che ha previsto per ciascun autoveicolo la simulazione di differenti cicli di guida su banco a rulli e la determinazione di parametri analitici tra i quali la caratterizzazione del materiale particolare PM10 emesso, ha consentito di ottenere una serie di informazioni utili per comprendere il comportamento degli autoveicoli leggeri e medi nel traffico di un centro urbano.

particolare Atmosferico dalle Sorgenti di Combustione") sono state studiate le emissioni di un campione di quattro autoveicoli diesel (denominati A, B, C e D) e due autovetture a benzina (denominate E ed F) rappresentativo

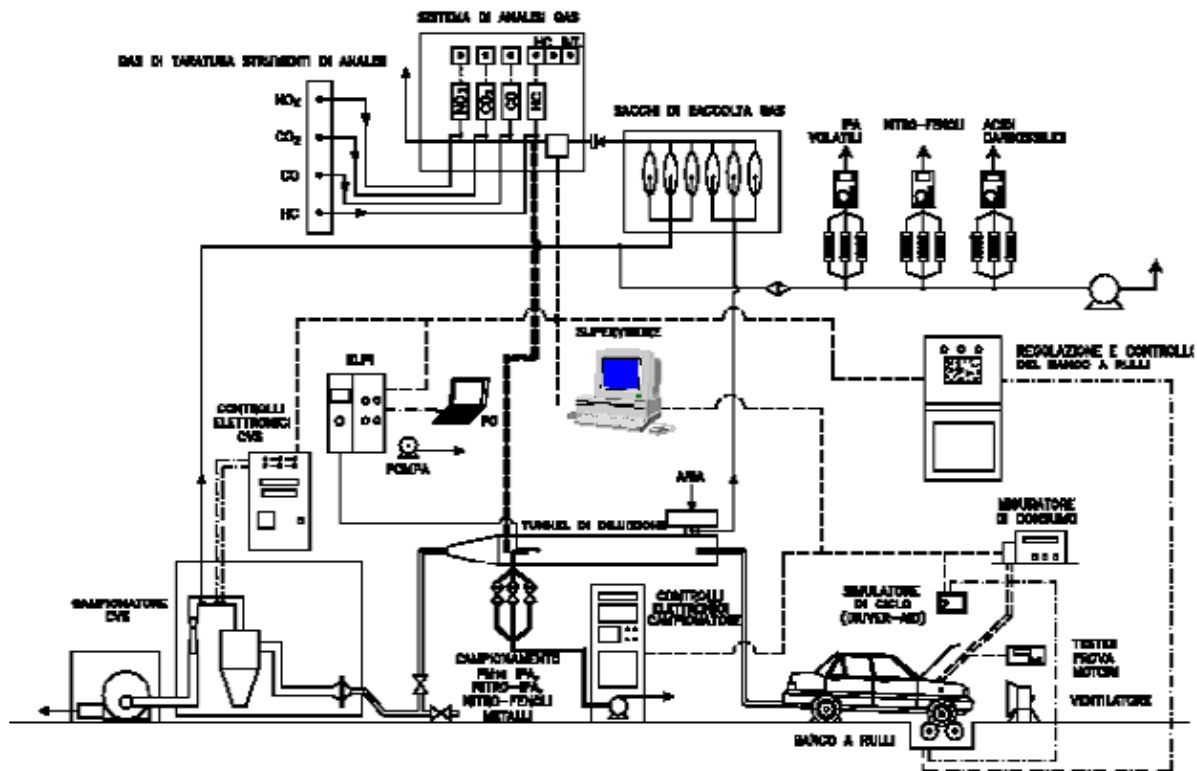


Figura 4.13 Schema del sistema di campionamento delle emissioni generate dai veicoli di prova (progetto PUMI)

Dallo studio risulta che:

1. Il livello di emissione in massa di PM10 delle autovetture a benzina è risultato nettamente inferiore (circa 1/10 per la vettura senza catalizzatore e circa 1/100 per quella di ultima generazione) a quello misurato nei gas di scarico dei veicoli diesel.

2. La caratterizzazione dimensionale(...) delle particelle dell'aerosol generato dalla diluizione dei gas di scarico dei veicoli **diesel**(...) ha messo in evidenza come la frazione PM10 del particolato è costituita in realtà da particelle di diametro aerodinamico inferiore a 800 nm (0,8 µm).

Il numero di particelle con dimensioni maggiori di 0,8 µm è risultato più di 1000 volte inferiore di quello delle particelle più fini, indipendentemente dal tipo di autoveicolo, dalle condizioni di guida e dal tipo di combustibile impiegato.

L'emissione più elevata è risultata quella di particelle con diametri aerodinamici medi intorno a 80 nm per i veicoli A, B e C, e inferiore o uguale a 40 nm per il veicolo D.

3. Differenti sono state le caratteristiche dimensionali del particolato generato dalle autovetture a **benzina**: in tutte le condizioni di guida l'emissione di PM10 è risultata costituita in massima parte da particelle di dimensioni inferiori a 30 nm (limite strumentale dell'ELPI).

L'analisi dei risultati ha consentito di effettuare le osservazioni che seguono:

1. *Il livello tecnologico degli autoveicoli, sia diesel che a benzina, è il **fattore più importante** che ha influenzato l'emissione del PM10, espressa sia in termini di massa che di numero di particelle: gli autoveicoli di più vecchia generazione (Euro I) risultano, infatti, i maggiori emettitori di materiale particellare.*
2. *L'impiego di un dispositivo catalitico ossidante, di un sistema di iniezione ad elevata pressione (common rail) e di un sistema di controllo elettronico avanzato dei parametri di iniezione e dell'EGR (ricircolo dei gas di scarico) in tutte le possibili condizioni di funzionamento del motore, come quelle adottate negli autoveicoli diesel di produzione più recente (Euro II ed Euro III), ha determinato una riduzione drastica dell'emissione del PM10 rispetto agli autoveicoli di modello più vecchio (autoveicolo A). Una riduzione analoga si è osservata per l'autovettura a benzina di modello attuale (Euro IV), grazie all'impiego di un propulsore a iniezione diretta associato all'ottimizzazione del sistema di controllo elettronico della miscela benzina/aria e a un dispositivo catalitico perfezionato di conversione degli inquinati (TWC).*
3. *Il tenore di zolfo nel combustibile diesel non ha determinato sensibili variazioni dell'emissione di PM10, contrariamente all'opinione comune di una riduzione di questa specie nei gas di scarico. La riduzione del PM10 osservata per l'autoveicolo B alimentato col gasolio ULSD 10 (10 mg/kg di zolfo), rispetto all'uso del gasolio convenzionale e del gasolio ULSD 50 (50 mg/kg di zolfo) sembra sia determinata dall'effetto di altre caratteristiche del combustibile, quali la densità minore e le temperature di coda di distillazione più basse, piuttosto che dal tenore di zolfo.*
4. *Le condizioni di guida dell'autoveicolo (velocità/carico) hanno influenzato sensibilmente l'emissione del PM10, tranne che per l'autovettura a benzina di nuovo modello (E). Con tutti gli autoveicoli provati, l'emissione più intensa di PM10 è risultata associata maggiormente alle fasi di accelerazione piuttosto che a quelle di velocità costante e di regime minimo del motore (sosta del veicolo). Inoltre, il livello di emissione del veicolo A, dotato di sistema di iniezione tradizionale e privo di catalizzatore ossidante, si è mantenuto praticamente costante con la velocità, sia in condizioni simulate di circolazione in città che su strade extraurbane (tangenziali). Viceversa, quello degli altri tre tipi di autoveicoli diesel provati, di modello più recente, è risultato molto basso nelle condizioni di circolazione a bassa velocità, tipica della circolazione in un centro urbano, ed elevato soltanto quando la velocità superava i 100 km/h. Un comportamento analogo è stato riscontrato per l'autovettura a benzina priva di convertitore catalitico.*

Un analogo studio commissionato dalla Regione Emilia Romagna nel 1999 “ **Determinazione sperimentale delle emissioni allo scarico provenienti da motori di autoveicoli circolanti in ambiente urbano a differente livello di tecnologia di abbattimento delle emissioni e di combustibili impiegati**”, si conclude con considerazioni analoghe a quelle proposte dal progetto PUMI.

N. RIF	CIL. (cc)	FUEL	TURBO	CAT/NO CAT ECODIESEL	MASSA <sup>1</sup> (kg)	ANNO IMM.	Km PERCORSI	MASSA VO-LANICA (kg)	NOTE
1	900	benzina	no	cat	710	1996	17.426	800	
2	750	benzina	no	no cat	700	1990	141.649	800	
3	1400	benzina	no	cat	1040	1996	5.171	1130	
4	1600	benzina	no	no cat	1035	1990	92.384	1130	
5	1600	metano	no	cat	1090	1997	15.512	1250	eng innovat.
6	1800	metano	no	cat	1225	1995	2.924	1360	eng tradiz.
7	2000	benzina	si	cat	1330	1993	62.047	1470	
8	2000	benzina	si	no cat	1330	1992	87.500	1470	
9	2000	gpl	no	cat	1440	1998	23.811	1590	gpl innovat
10	2000	gpl	si	no cat	1330	1992	87.500	1470	gpl tradiz
11	4000	benzina	no	cat	2180	1987	76.029	2270	off road
12	1910	gasolio	si	ecodiesel	1185	1996	11.510	1250	
13	1700	gasolio	no	no ecodiesel	950	1988	112.747	1020	
14	2000	gasolio	si	no ecodiesel	1760	1993	5.401	1810	furgone
15	2400	gasolio	si	cat	1450	1998	7.847	1590	common rail
16	2500	gasolio	si	ecodiesel	1995	1997	1.596	2040	furgone
17	2500	gasolio	si	no ecodiesel	2780	1990	91.012	2270	off road

<sup>1</sup>: come da libretto “uso e manutenzione”

**Tabella 4.2** Caratteristiche dei veicoli di prova selezionati nel progetto “Determinazione sperimentale delle emissioni allo scarico ...”

Incrociando 17 differenti tipi di vetture con 2 modi di guida (calmo e nervoso), 3 condizioni di traffico (intenso, medio e scarso) su differenti percorsi, si è giunti alle seguenti osservazioni:

1. *si può notare la drastica riduzione degli inquinanti ottenuta con l'introduzione del catalizzatore e restando nel campo delle catalizzate l'ulteriore riduzione ottenuta grazie alla miglior qualità e durata dei catalizzatori attuali.*
2. *effetti molto pesanti sono imputabili a manutenzioni non corrette, dove un veicolo catalizzato genera inquinanti dello stesso ordine di grandezza delle vetture non catalizzate. Per contro, si può notare la drastica riduzione nell'emissioni di veicoli non catalizzati o con catalizzatore danneggiato dopo equipaggiamento con nuovo catalizzatore.*

Entrando nello specifico del materiale particellare emesso lo studio condotto ha mostrato che il Materiale particellare, o particelle sospese prodotte dai motori Diesel, è costituito da :

- nerofumo, ossia le particelle carboniose formatesi durante la combustione.
- idrocarburi pesanti (HC con numero di atomi di Carbonio da 15 a 30 e Polinucleari Aromatici) condensati sulla superficie delle particelle carboniose;



- solfati, adsorbiti sul nero fumo;
- metalli, derivati dall'usura del motore;
- acqua.

Altro analogo studio in materia commissionato dalla Regione Emilia Romagna, “**Determinazione sperimentale di fattori di emissione di autoveicoli e di mezzi per il trasporto merci circolanti in autostrada e nella tangenziale di Bologna**”, e che ha visto la partecipazione di Eni Tecnologie, si è proposto di indagare gli effetti del traffico veicolare incrociando 6 tipi di veicoli con 3 differenti tipologie di percorso.

### Veicoli di prova

	Camion 1	Camion 2	Vettura diesel	Vettura benzina	Fuoristrada	Furgone
Cilindrata [cmc]	6174	14190	1910	1590	2495	2800
Potenza massima [kw]	166	309	77	81	90	64
Carico simulato	15000	15000	1360	1240	2000	1800
Anno di immatric.	1995	1994	1999	1996	2001	1999
Km percorsi	704.542	960.470	20.680	56.950	83.750	33.200
omologazione	Euro 1	Euro 1	Euro 2	Euro 2	Euro 3	Euro 2

**Tabella 4.3** Caratteristiche dei veicoli di prova selezionati nel progetto “Determinazione sperimentale dei fattori di emissione...”

Per quanto concerne l’emissione di materiale particolare si è giunti alle seguenti considerazioni finali:

1. *Le emissioni, sia dei mezzi pesanti che delle vetture, dipendono fortemente dalla tipologia di ciclo simulato*
2. *Per le emissioni regolamentate, i mezzi pesanti si*

*differenziano maggiormente nel ciclo a traffico intenso rispetto a quelli a traffico scorrevole*

3. *I cicli di prova differiscono sensibilmente da quelli*

*utilizzati nell’omologazione dei veicoli e presentano caratteristiche che causano delle criticità nel funzionamento del catalizzatore sia nei veicoli diesel che in quelli a benzina*

4. *In condizioni di traffico scorrevole, le emissioni in termini di PM dei mezzi pesanti sono circa 10 volte quelle dei veicoli Light Duty ed in termini di NOx circa 8 volte*

5. *In condizioni di traffico intenso, le emissioni di mezzi pesanti sono da 10 a 15 volte quelle dei veicoli Light Duty per il PM e circa 8 volte per gli NOx*



**Figura 4.14** Tratti di autostrada e tangenziale utilizzati per lo studio dei cicli di guida all’interno del progetto “determinazione sperimentale dei fattori di emissione...”

Infine un ulteriore studio “**Sperimentazione Carburanti Alternativi**” (metano, gasolio, biodiesel, 2 tipi di emulsioni acqua-gasolio), ha evidenziato che:

1. *Il carburante migliore è risultato essere il metano, in particolare per la decisa riduzione di PM10 e conseguentemente di Idrocarburi Policiclici Aromatici IPA (le quantità di IPA sono state non rilevabili in laboratorio);*
2. *Nel caso del Biodiesel si è riscontrato un calo di prestazioni con conseguente aumento dei consumi di circa 5-8%, nonché un aumento delle concentrazioni di PM10 osservate e un arricchimento in massa delle frazioni di PM10 inferiori a 2 µm. Il fattore di tossicità complessivo del PM10 pari a circa 2 volte quello del gasolio.*
3. *Nel caso delle Emulsioni risulta non quantificabile il calo di prestazioni avvertito dai conducenti; si è riscontrata una diminuzione di PTS e di PM10 con un arricchimento delle frazioni inferiori a 2 µm. Il fattore di tossicità complessivo del PM10 risulta pari a circa 10 volte quello del gasolio per la prima emulsione e pari a circa 1,7 volte quello del gasolio per la seconda.*

#### **4.4. Conclusioni**

Dall’indagine sperimentale e dalla ricerca bibliografica si può concludere che:

1. il contributo antropico fornito alla formazione di materiale particellare atmosferico incide prevalentemente sulle frazioni fini con particelle aventi diametro aerodinamico prevalentemente inferiore a 5 µm nei processi produttivi e a 2 µm nei processi di combustione con ulteriore diminuzione per le emissioni di autoveicoli,
2. la composizione delle particelle generate da fenomeni di combustione risulta essere prevalentemente di matrice carboniosa, mentre nelle emissioni di processi industriali si riscontrano particelle aventi composizione caratteristica del ciclo produttivo (Fe e Zn per la fonderia, Silicati per la ceramica),
3. per quanto riguarda il traffico veicolare si sottolinea come l’emissione di particelle dipenda principalmente
  - dal livello tecnologico del mezzo,
  - dal tipo di combustibile indicando una diminuzione delle PM emesse passando da gasolio a benzina a metano,
  - dal percorso e ciclo di guida (criticità degli “stop and go” e delle fasi di accelerazione tipici del ciclo urbano)
4. si evidenzia inoltre come combustibili alternativi quali biodiesel o emulsioni non apportino miglioramenti significativi.

## Bibliografia

- Bozzoli L., Maugeri U. “Igiene industriale”, ed. La Goliardica Pavese, maggio 1986
- Borgarello, Fontana, Fortunato, Mina, “Determinazione sperimentale delle emissioni allo scarico provenienti da motori di autoveicoli circolanti in ambiente urbano a differente livello di tecnologia di abbattimento delle emissioni e di combustibili impiegati”, programma Regione Emilia Romagna, relazione conclusiva – aprile 1999
- Fondazione Lombardia per l’Ambiente, “Progetto PUMI – il Particolato Fine nell’Atmosfera Urbana Milanese”, programma di lavoro PLG1 “Determinazione delle emissioni e raccolta del particolato atmosferico dalle sorgenti di combustione”, relazione finale dicembre 2002
- Comune di Bologna, ATC, ENEA, ARPA sez. di Bologna, AUSL città di Bologna, CNR – ISAO, Regione Emilia-Romagna, “Sperimentazione Carburanti Alternativi”, risultati
- Florio S., Eni Tecnologie, “Determinazione sperimentale di fattori di emissione di autoveicoli e di mezzi per il trasporto di merci circolanti in autostrada e nella tangenziale di Bologna”, relazione, 2005
- Sara Tamburini, “Caratterizzazione chimica di aerosol atmosferico frazionato in ambiente urbano”, tesi di laurea, anno accademico 2004-2005



## **5. VARIABILI METEOROLOGICHE E CONCENTRAZIONI DI PM10: ANALISI DEI DATI DI RIMINI**

(GRUPPO di LAVORO 4 – U07 )

### **5.1. Sintesi**

#### **Cosa si è voluto indagare con questo studio?**

Lo studio indaga, nella provincia di Rimini, l'effetto di tre variabili meteorologiche sulla concentrazione di PM10: la pioggia, la velocità del vento e la presenza di vento di bora. Particolare attenzione è stata dedicata all'analisi dell'effetto di quest'ultima.

#### **Che dati sono stati utilizzati?**

I dati di PM10 sono relativi alle centraline di Marecchia, Riccione e Flaminia. I dati di pioggia sono relativi alla stazione di San Salvatore; i dati di vento sono stati ricavati tramite il pre-processore meteorologico CALMET in corrispondenza delle coordinate spaziali riferite alla stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Marecchia. Per una più opportuna classificazione dei giorni di bora a Rimini sono stati considerati anche i dati di vento nella stazione meteorologica di Trieste (dati forniti dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Trieste). Il periodo analizzato va dall'1/2/2001 al 31/10/2004.

#### **Le precipitazioni hanno un effetto sulle concentrazioni di PM10?**

La pioggia è risultata produrre un abbattimento dei livelli di PM10. Si è valutata la variazione della concentrazione media di PM10 del giorno in cui è piovuto e del successivo, rispetto alla concentrazione del giorno prima che piovesse. La media di tali variazioni, calcolata per tutti i primi giorni di pioggia, è risultata pari a  $7,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in termini assoluti e a 20,1% in termini percentuali. Tale stima complessiva va tuttavia valutata alla luce del fatto che l'effetto delle precipitazioni è molto più marcato in presenza di livelli elevati di concentrazione di polveri nel giorno antecedente il giorno di pioggia. La riduzione assoluta di concentrazione di polveri indotta dalla pioggia è infatti per esempio di circa  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in condizioni di livelli di PM10 pari a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### **La riduzione di concentrazione di polveri indotta dalle precipitazioni è legata all'entità di tali precipitazioni?**

La quantità di pioggia caduta è risultata in media legata all'entità della riduzione di concentrazione di PM10. In corrispondenza a precipitazioni giornaliere superiori a 10 mm, non si sono mai riscontrate concentrazioni di polveri superiori a  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### **Il vento ha un effetto sulle concentrazioni di PM10?**

L'intensità del vento è risultata legata in modo non lineare alle concentrazioni di polveri fini. Ad elevate velocità del vento corrispondono in generale basse concentrazioni di PM10. Si è tuttavia riscontrato un comportamento peculiare della centralina Riccione per la quale a livelli elevati di intensità del vento corrispondono talvolta livelli elevati di polveri fini.

### **Come sono state definite le condizioni di bora?**

Rigorosamente, le condizioni di bora andrebbero definite caso per caso analizzando il quadro meteorologico sinottico. Non essendo utilizzabile un simile approccio nell'analisi di una serie storica di notevole lunghezza, si è dapprima definito *giorno di bora* un giorno caratterizzato per almeno 4 ore da vento con velocità maggiore o uguale a 5 m/s e direzione compresa tra 1 e 110°. Verificata però l'inadeguatezza di tale definizione che portava a considerare come giorni di bora giorni con brezza estiva sostenuta da venti dominanti da nord-est, si è deciso di adottare un criterio di selezione più restrittivo considerando come giorni di bora solo quelli in cui anche a Trieste fossero presenti condizioni di bora; su questa selezione sono state eseguite le analisi relative al PM10.

### **La bora ha un effetto sulle concentrazioni di PM10?**

L'effetto della presenza di vento di bora è risultato sensibilmente legato alla stazione di monitoraggio analizzata. In particolare, nella stazione di Riccione, nei giorni di bora, si riscontra un aumento della concentrazione di polveri con valori medi addirittura superiori a quelli nei giorni con vento moderato o assente. Nelle altre condizioni meteorologiche i livelli di Riccione paiono invece essere analoghi a quelli della stazione Marecchia. Nelle stazioni di Marecchia e Flaminia il livello medio di PM10 nei giorni di bora risulta invece inferiore a quello dei giorni con vento moderato o assente e non significativamente diverso da quello dei giorni ventosi. La maggiore vicinanza al mare della stazione Riccione suggerisce che l'effetto del trasporto di cristalli di sale e silice dal mare possa essere di non trascurabile entità ma limitato a poche decine o centinaia di metri. L'analisi di alcuni episodi di bora di entità eccezionale hanno fatto supporre che in tali occasioni l'effetto sulle concentrazioni di polveri possa estendersi spazialmente fino ad interessare tutte le stazioni di monitoraggio.

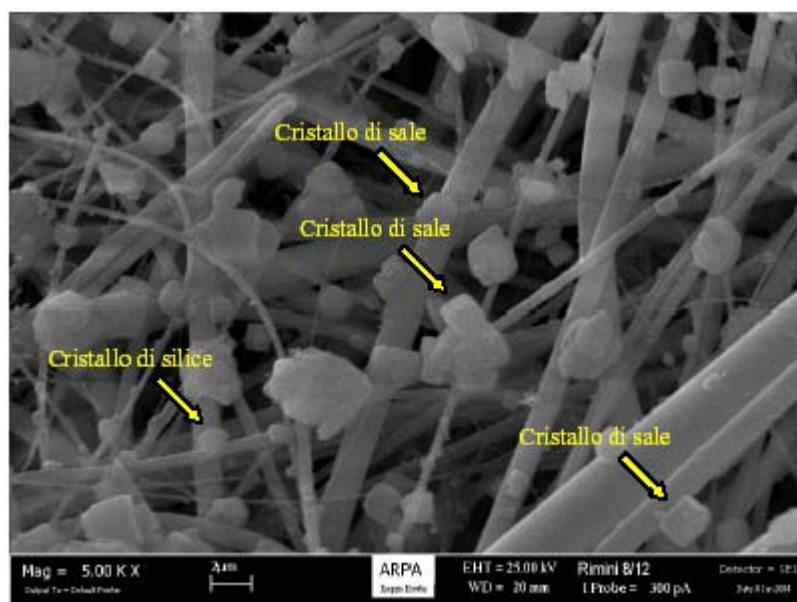
### **Sono emerse differenze negli effetti tra bora chiara e bora scura?**

La presenza o l'assenza di precipitazioni caratterizza i giorni detti di bora scura e bora chiara. Le concentrazioni di polveri fini nei giorni di bora chiara sono risultate leggermente più elevate di quelle dei giorni di bora scura, a conferma dell'importanza delle precipitazioni nell'abbattimento delle polveri fini.

## 5.2. Premessa

Nel corso di questi ultimi anni ARPA Emilia-Romagna ha condotto indagini sulla composizione del particolato in zone poste in prossimità della costa. In particolare, in provincia di Rimini, sono state analizzate le postazioni di Riccione e Marecchia. I filtri, osservati al microscopio elettronico a scansione, hanno evidenziato la presenza di numerosi cristalli di cloruro di sodio di forma cubica o cristallizzazioni su particelle di silice di cloruro di sodio. Le dimensioni dei cristalli sono risultate di 2  $\mu\text{m}$  circa. Le immagini ottenute non sono ottimali in quanto il fondo del filtro è costituito da fibre a trama larga per cui le particelle finissime ( $< 0.2 \mu\text{m}$ ) del particolato non vengono ben visualizzate. Ciò premesso, sono state visualizzate anche particelle di silice, le cui dimensioni si aggirano sui 0,2  $\mu\text{m}$ . La figura 5.1 riporta l'immagine di uno dei filtri analizzati che evidenzia la presenza di tali particelle.

Da queste osservazioni sperimentali è emerso l'interesse ad indagare il contributo dell'aerosol marino alla determinazione delle concentrazioni del PM10. Questo studio mira in particolare ad indagare l'andamento delle concentrazioni di PM10 in condizioni di bora, un vento dal mare particolarmente intenso che crea condizioni ideali per studiare l'effetto di tale contributo. L'analisi ha fornito l'occasione per indagare anche il contributo di altri parametri meteorologici, quali la pioggia e il vento, nel determinare le concentrazioni di polveri fini.



**Figura 5.1** Immagine al microscopio di filtri per la rilevazione del particolato nell'area di Rimini

### 5.3. Dati meteorologici e andamenti tipici

Sono stati analizzati i dati di pioggia e di vento (velocità e direzione) dal 1/2/2001 al 31/10/2004. In particolare, i dati di pioggia sono quelli relativi alla stazione di San Salvatore (RN), mentre i dati di vento sono stati ricavati tramite il pre-processore meteorologico CALMET in corrispondenza delle coordinate spaziali riferite alla stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Marecchia. Il periodo analizzato nello studio parte dal 1/2/2001 per uniformare la disponibilità dei dati di vento e di pioggia.

#### Pioggia

Seguendo la definizione del World Meteorological Organization (WMO), sono stati considerati giorni di pioggia quelli caratterizzati da precipitazioni superiori ad 1 mm. Il grafico seguente mostra l'andamento tipico mensile delle precipitazioni in termini di media e di probabilità giornaliera di pioggia.

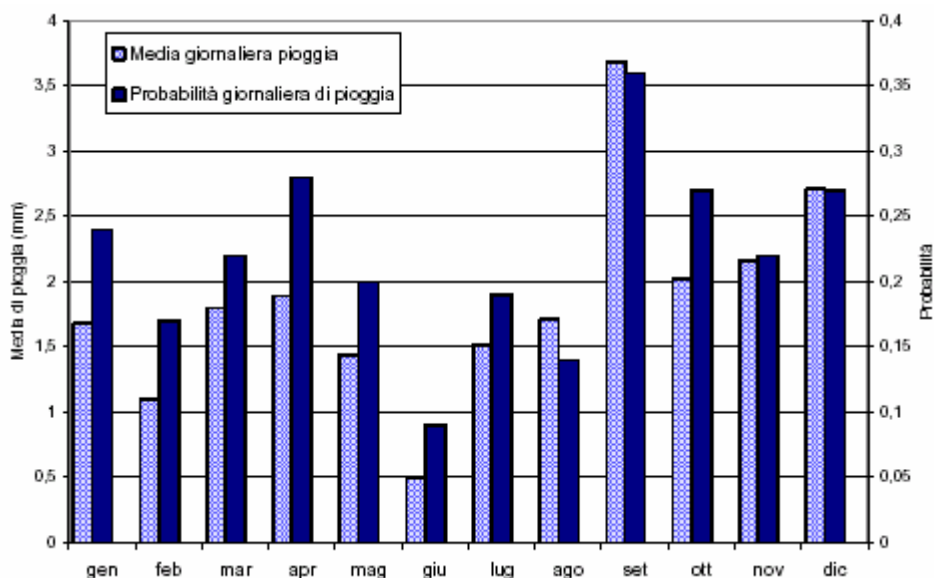


Figura 5.2 Andamenti tipici mensili di pioggia (media e probabilità giornaliera (max 1) di pioggia)

L'andamento tipico delle precipitazioni non pare ben definito, pur emergendo una generale maggior piovosità dei mesi autunnali e una limitata piovosità dei mesi estivi.

#### Vento

In figura 5.3 e 5.4 è riportata la distribuzione direzionale del vento, per l'intero periodo e con una suddivisione stagionale. Emerge una leggera dominanza dei venti da O-NO, anche se importanti sono i venti provenienti da E e da S-SO.



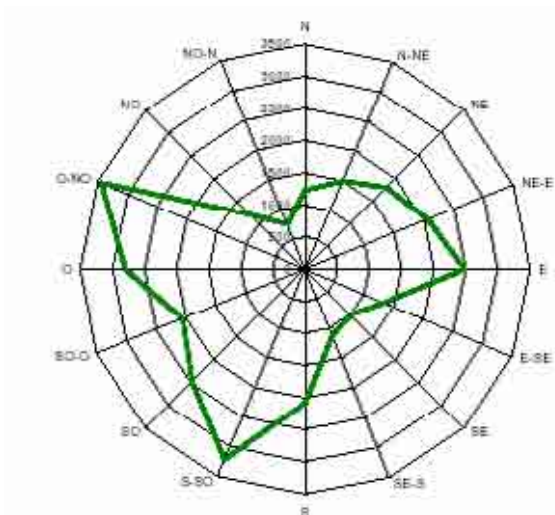


Figura 5.3 Rosa dei venti calcolata sui dati orari

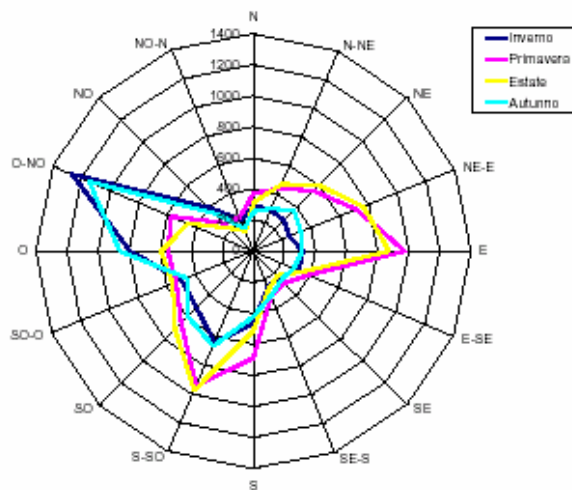


Figura 5.4 Rosa dei venti per stagione

Abbastanza costante appare l'andamento mensile dell'intensità media del vento, riportato in figura 5.5.

La figura 5.6 illustra l'andamento mensile della probabilità di giorni ventosi, definiti come giorni che presentino almeno quattro ore in cui la velocità del vento sia maggiore o uguale a 5 m/s, indipendentemente dalla direzione. Non sembra essere presente una stagionalità definita.

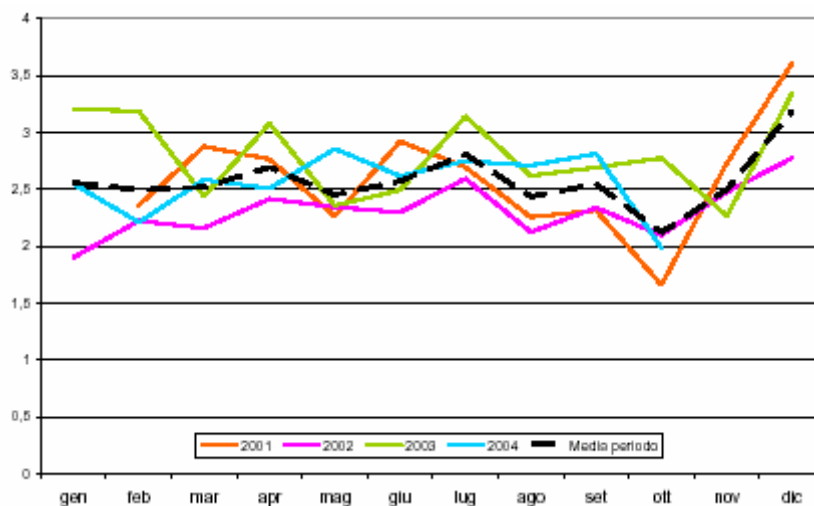
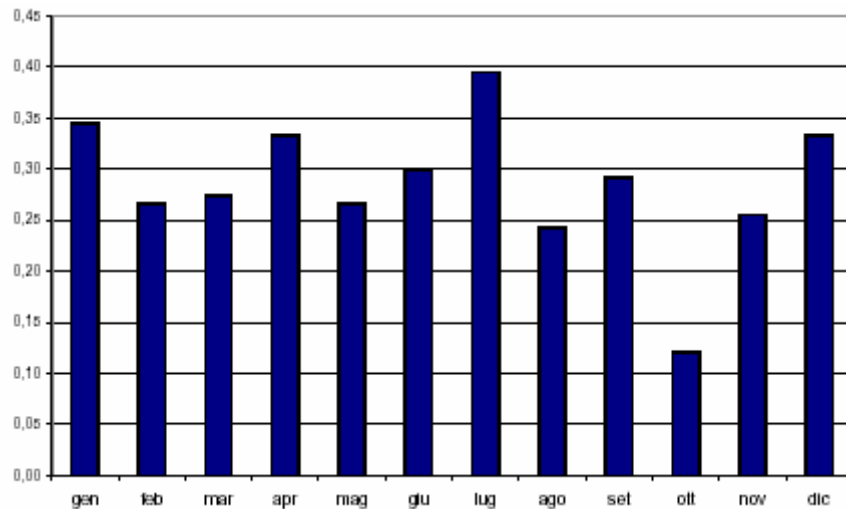


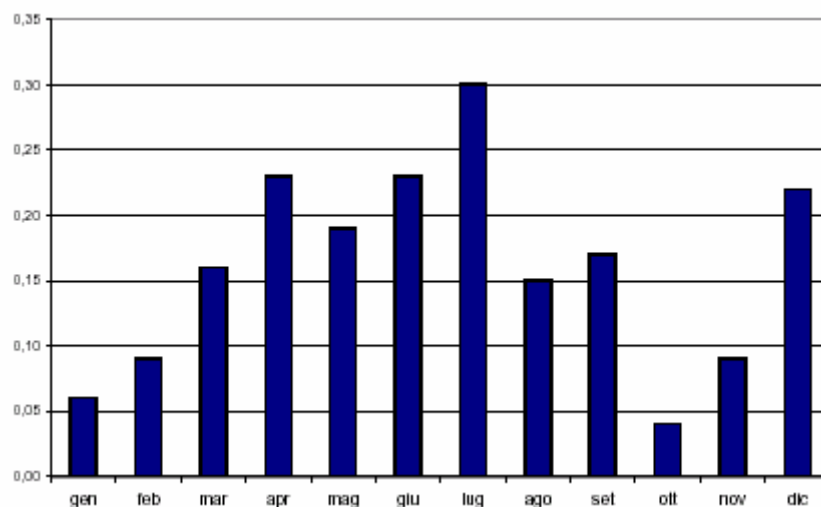
Figura 5.5 Intensità del vento



**Figura 5.6** Probabilità che un giorno si presenti come ventoso, per mese

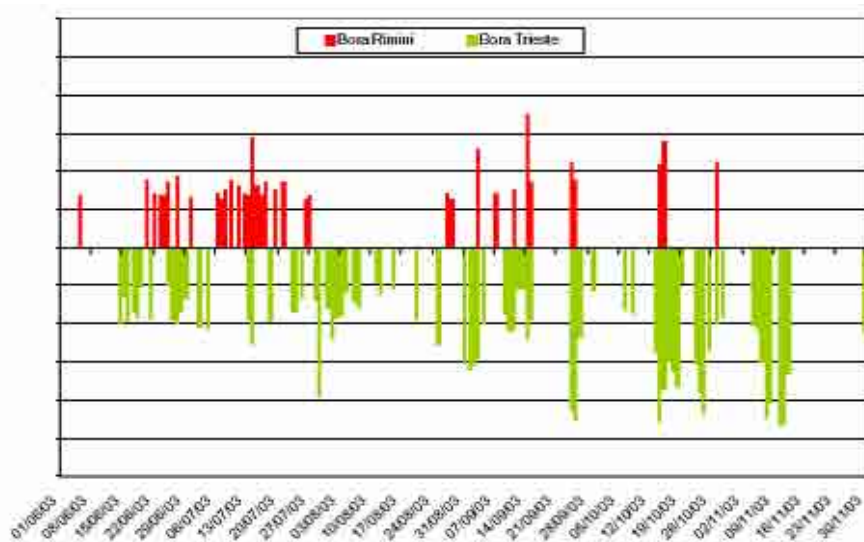
### ***Bora***

Le condizioni di bora andrebbero definite rigorosamente caso per caso analizzando il quadro meteorologico sinottico. Non essendo utilizzabile un simile approccio nell'analisi di una serie storica di notevole lunghezza, è stato inizialmente definito giorno di bora un giorno che presenti almeno quattro ore in cui la velocità del vento sia maggiore o uguale a 5 m/s e la direzione sia compresa tra 1 e 110°. La figura 5.7 mostra l'andamento mensile della probabilità dei giorni di bora ottenuto utilizzando questo criterio nella definizione di bora. Emerge l'evidente tendenza ad un aumento nei mesi primaverili ed estivi della probabilità del fenomeno. Tale andamento contrasta con la usuale considerazione della bora come vento essenzialmente autunnale-invernale. E' quindi probabile che i giorni di brezza estiva siano stati almeno in parte compresi nella definizione di giorno di bora.

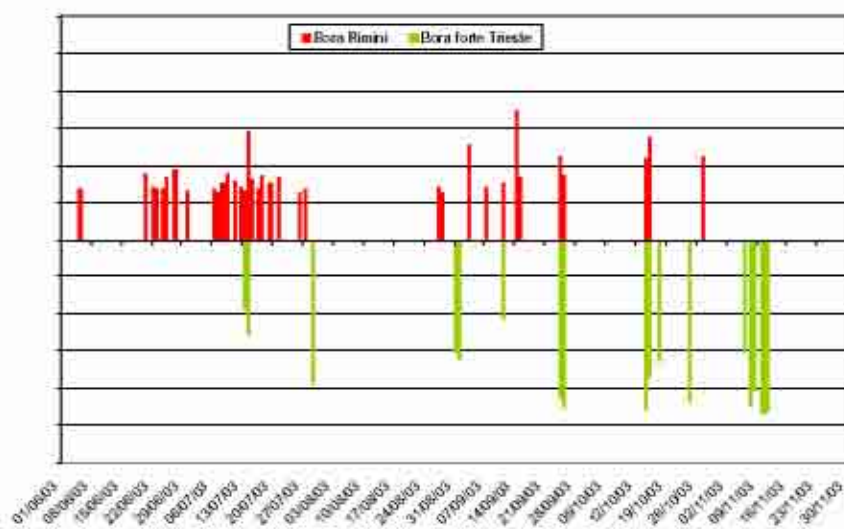


**Figura 5.7** Probabilità che un giorno presenti le condizioni di bora, per mese

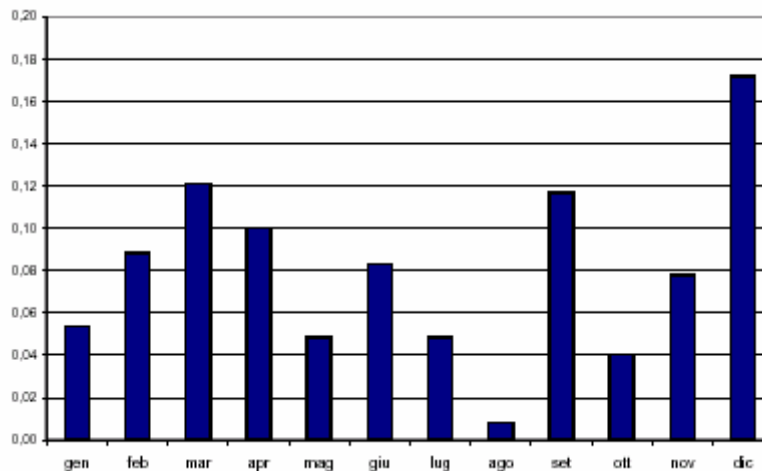
Si è quindi deciso di affinare la definizione di giorno di bora, affiancando i dati di Rimini a quelli della stazione meteorologica di Trieste. In particolare, si è utilizzata la classificazione dei giorni in giorni di bora moderata e di bora forte fornita dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Trieste. Si sono quindi considerati giorni di bora a Rimini solo quelli associati alla presenza di bora a Trieste. La figura 5.8 (a e b) mostra un esempio del legame esistente tra la presenza di bora a Trieste e a Rimini. Il criterio di controllo della definizione di bora adottato porta ad una notevole selezione dei giorni di bora, in particolare nei mesi estivi. Le figure 5.9 e 5.10 mostrano gli andamenti mensili della frequenza di episodi di bora a Rimini, ottenuti per selezione dei casi sui dati di Trieste di bora moderata (media giornaliera > 5m/s) e bora forte (media giornaliera > 10m/s).



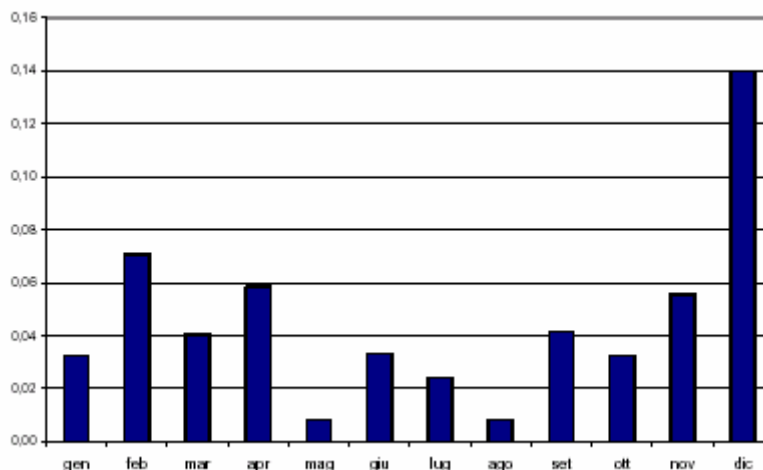
**Figura 5.8a** Confronto episodi di bora a Rimini e a Trieste (sono riportati i giorni di bora a Rimini e, specularmente, i giorni di bora a Trieste). L'altezza degli istogrammi è proporzionale all'intensità giornaliera del vento di bora. Periodo 01/06/2003 – 30/11/2003



**Figura 5.8b** Confronto episodi di bora a Rimini e a Trieste (sono riportati i giorni di bora a Rimini e, specularmente, i giorni di bora forte a Trieste). L'altezza degli istogrammi è proporzionale all'intensità giornaliera del vento di bora. Periodo 01/06/2003 – 30/11/2003



**Figura 5.9** Probabilità che si verifichi un giorno di bora definito sulla base dei giorni di bora moderata a Trieste, per mese



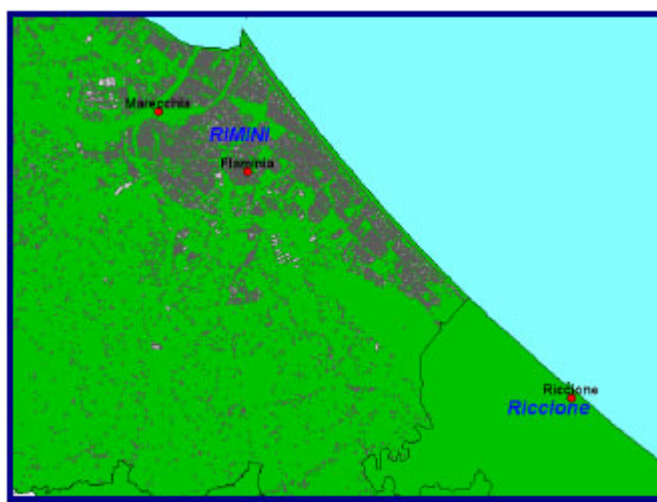
**Figura 5.10** Probabilità che si verifichi un giorno di bora definito sulla base dei giorni di bora forte a Trieste, per mese

Questa seconda definizione dei giorni di bora, basata anche sulla considerazione della presenza del vento di bora a Trieste, sembra più esatta, presentando un andamento stagionale coerente con quello atteso ed escludendo probabilmente, rispetto alla precedente definizione, i giorni di brezza estiva. Pertanto viene adottata questa definizione di giorno di bora e a tale definizione si farà riferimento nelle analisi presentate in seguito sull'effetto della bora sulle concentrazioni di PM10.

#### 5.4. Dati ed andamenti tipici PM10

Sono stati analizzati i dati giornalieri di PM10 delle 3 stazioni di monitoraggio ubicate nell'area di Rimini e denominate Riccione, Flaminia e Marecchia. I dati sono disponibili a partire dal 1/1/2000 per la stazione di Marecchia, e dal 1/8/2002 per le stazioni Flaminia e Riccione. Per garantire un

appaiamento tra i dati delle polveri e quelli meteo si è deciso di utilizzare i soli dati del periodo 1/2/2001 – 31/10/2004, corrispondente al periodo di disponibilità dei dati delle precipitazioni. Le tipologie delle centraline (nella classificazione contenuta nel DM 25/11/94) sono: A Urbana (con analizzatore ADAM SM 200) per la centralina Marecchia, C urbana sia per Flaminia (equipaggiata con analizzatore MP101M) che per Riccione (equipaggiata con analizzatore ADAM SM 200). La figura 5.11 illustra la distribuzione spaziale delle centraline. Si evidenzia l'ubicazione della centralina Riccione nelle immediate vicinanze della costa.



**Figura.5.11** Ubicazione centraline

Le tabelle 5.1 – 5.4 riportano le statistiche descrittive annuali delle concentrazioni di PM10.

<b>MARECCHIA</b>	
N	260
Minimo	4,99
Massimo	159,44
Media	41,36
Deviazione std	26,16
10° perc	14,76
25° perc	23,57
50° perc(Mediana)	35,65
75° perc	51,50
90° perc	70,48
95° perc	87,80

**Tabella 5.1** Statistiche descrittive. Anno 2001

	<b>MARECCHIA</b>	<b>RICCIONE</b>	<b>FLAMINIA</b>
N	322	120	132
Minimo	3,17	2,30	9,38
Massimo	247,00	159,30	94,57
Media	39,99	45,36	37,55
Deviazione std	28,41	30,39	16,95
10° perc	15,67	12,83	18,96
25° perc	21,62	24,30	25,02
50° perc(Mediana)	32,77	39,87	33,76
75° perc	49,02	56,32	46,92
90° perc	72,58	85,96	62,48
95° perc	93,83	114,09	70,65

**Tabella 5.2** Statistiche descrittive. Anno 2002

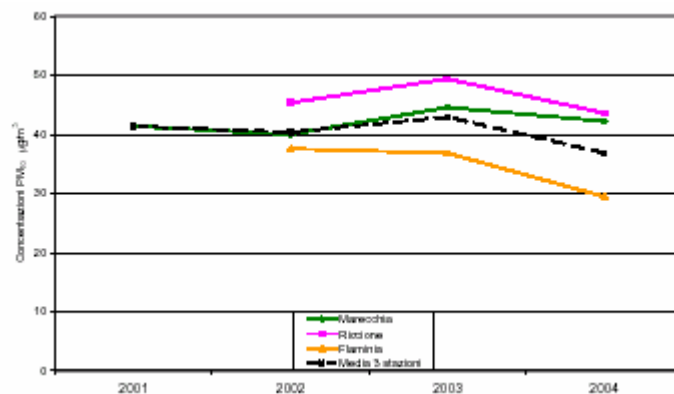
	<b>MARECCHIA</b>	<b>RICCIONE</b>	<b>FLAMINIA</b>
N	336	317	332
Minimo	5,16	12,50	8,79
Massimo	140,04	163,87	98,25
Media	44,58	49,39	36,82
Deviazione std	21,99	23,58	15,91
10° perc	20,66	24,01	18,45
25° perc	28,35	32,33	26,31
50° perc(Mediana)	41,98	45,39	34,16
75° perc	55,35	60,19	44,52
90° perc	69,39	77,10	56,46
95° perc	87,07	97,09	71,10

**Tabella 5.3** Statistiche descrittive. Anno 2003

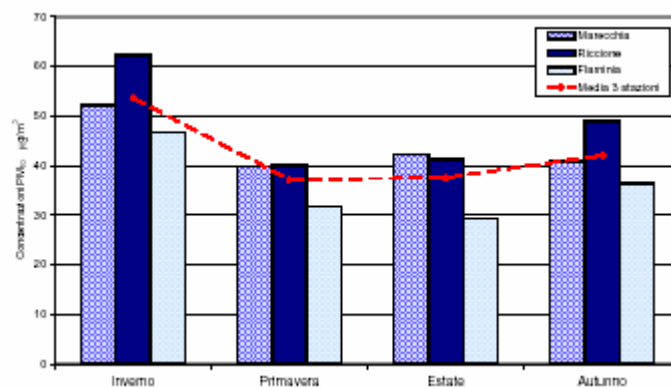
	<b>MARECCHIA</b>	<b>RICCIONE</b>	<b>FLAMINIA</b>
N	253	232	297
Minimo	1,44	0,19	3,60
Massimo	201,72	161,36	134,51
Media	42,23	43,60	29,46
Deviazione std	25,30	27,60	17,99
10° perc	17,20	17,05	12,36
25° perc	26,00	25,56	18,32
50° perc(Mediana)	35,65	37,42	24,60
75° perc	52,66	57,61	35,31
90° perc	72,94	79,86	52,07
95° perc	89,37	108,19	63,67

**Tabella 5.4** Statistiche descrittive. Anno 2004

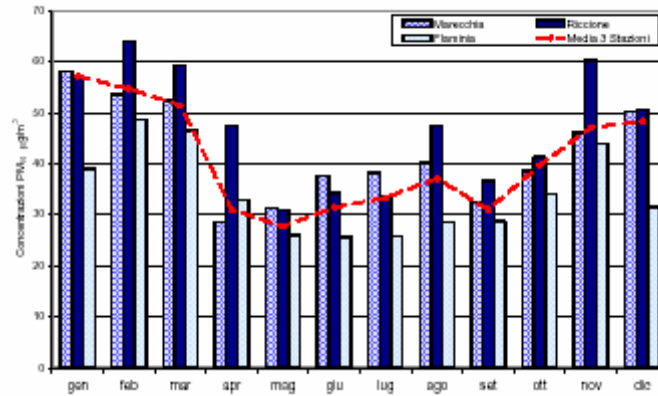
Dall'analisi dei valori di concentrazione annui, è evidente un dato mediamente più basso per la stazione Flaminia. Probabilmente l'analizzatore installato in via Flaminia, basato sullo stesso principio di misura degli altri, ma con particolari costruttivi di tipo diverso, ha fornito valori affetti da un errore sistematico con una sottostima finale dei dati. Tale problema di misura, essendo di natura sistematica, non dovrebbe compromettere la possibilità di analizzare la variazione nelle concentrazioni di PM10 in funzione degli eventi meteorologici. Vista l'origine della sottostima, però, questa dovrebbe manifestarsi in modo particolarmente evidente durante i periodi invernali e questo porterebbe ad una distorsione nei risultati. Dal momento che non siamo in grado di valutare l'entità di una eventuale distorsione, abbiamo comunque effettuato l'analisi anche per questa centralina, sebbene i risultati debbano essere valutati tenendo presente tale problematica. Le figure 5.12, 5.13 e 5.14 mostrano l'andamento nel periodo in studio delle concentrazioni medie annue e l'andamento tipico stagionale. Emerge per la stazione di Riccione, nel periodo invernale generalmente caratterizzata dalle concentrazioni più elevate, una diminuzione estiva più marcata delle concentrazioni tipiche.



**Figura 5.12** Andamento concentrazioni medie annuali PM10 per stazione e totale



**Figura 5.13** Andamento concentrazioni medie PM10 per stagioni



**Figura 5.14** Andamento concentrazioni medie PM10 per mese

La figura 5.15a illustra le distribuzioni delle concentrazioni giornaliere di PM10 per le tre singole stazioni. La forma distributiva richiama quella della distribuzione log-normale, che è la forma distributiva riportata in letteratura per le concentrazioni degli inquinanti. L'adattamento alla distribuzione suddetta è stato valutato tramite test, riportati in tabella 5.5, e grafici P-P e Q-Q, riportati in figura 5.15b. Tali grafici mostrano l'adattamento rispettivamente dei dati e delle probabilità cumulate osservati rispetto agli attesi. Da tali analisi risulta che la distribuzione delle centraline Marecchia e Flaminia non è significativamente differente da una log-normale, mentre Riccione risulta avere una distribuzione che è statisticamente differente da una log-normale, pur presentandone caratteristiche simili.



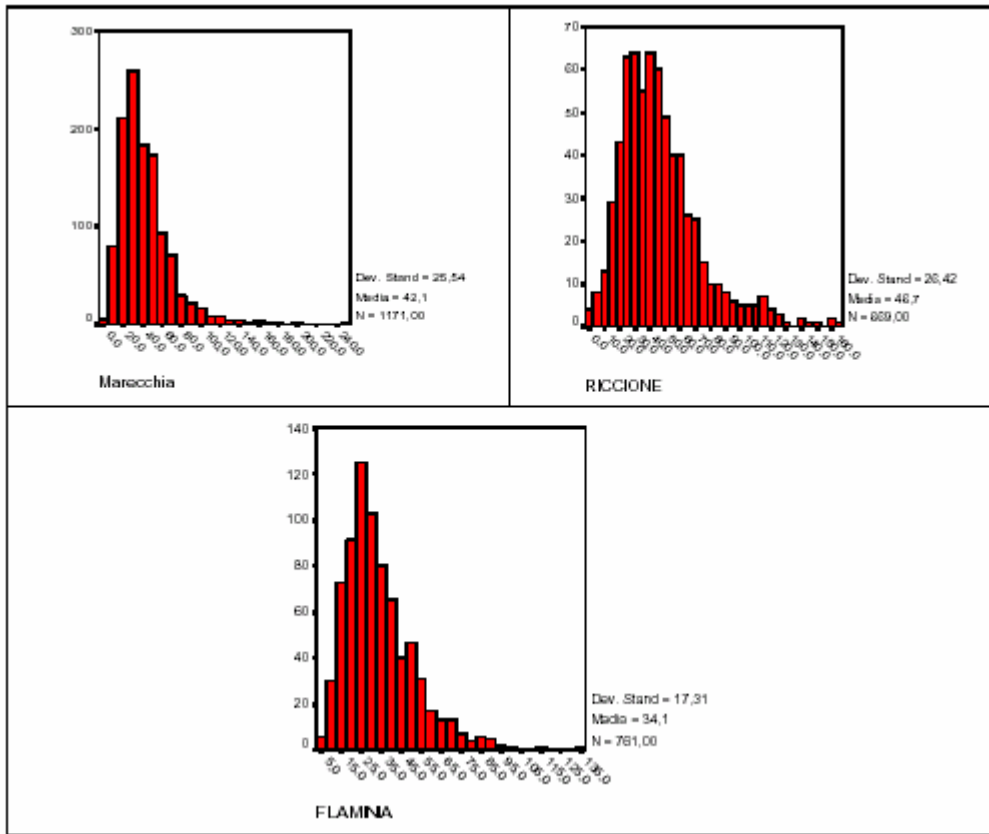
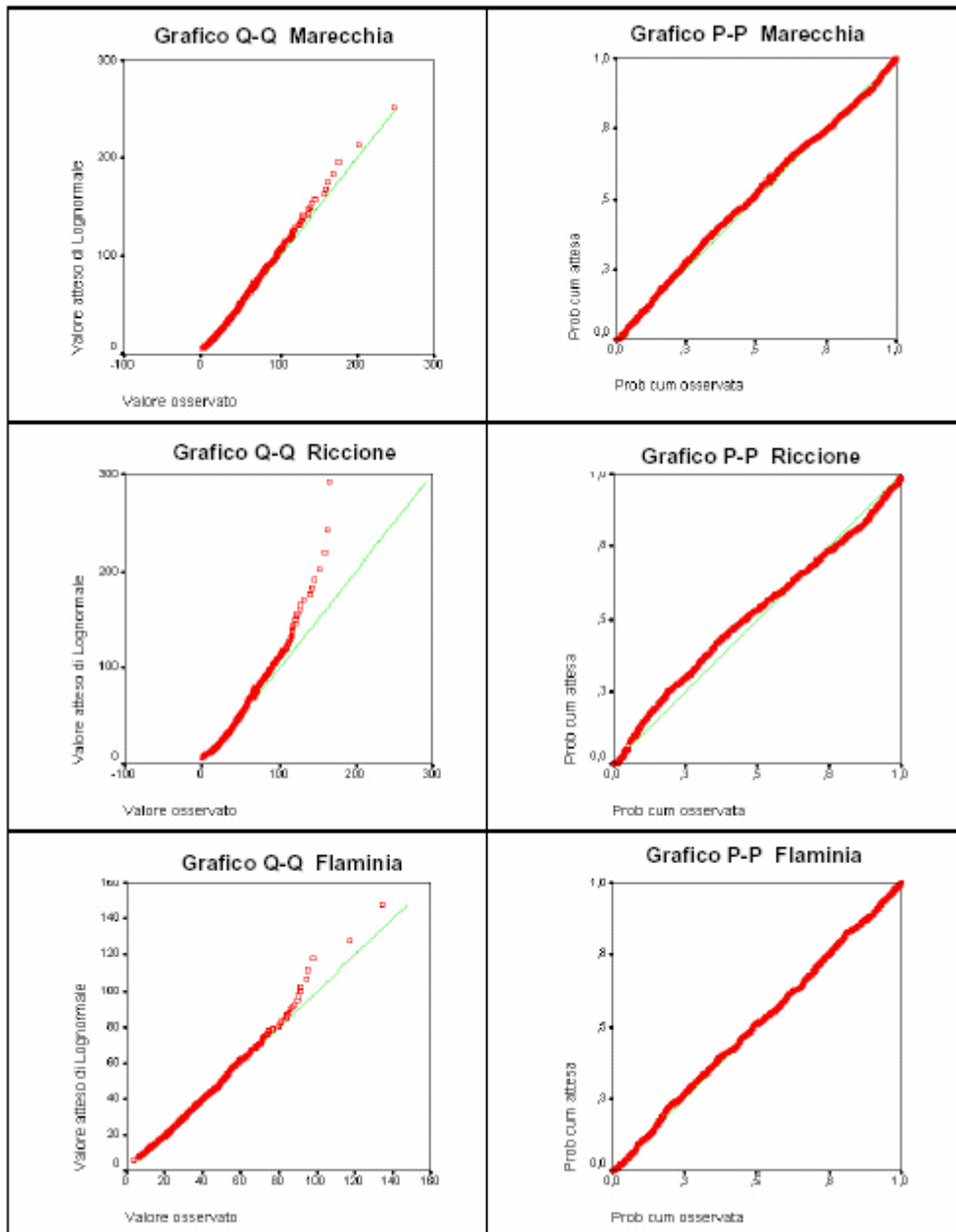


Figura 5.15a Distribuzione concentrazioni



**Figura 5.15b** Q-Q plot e P-P plot delle distribuzioni di concentrazione

Trasformata log Marecchia		
Numerosità	1171	
Parametri normali(a,b)	Media	3,5727
	Dev. Std.	0,59765
	Assoluto	0,036
Differenze più estreme	Positivo	0,026
	Negativo	-0,036
Z di Kolmogorov-Smimov	1,225	
Sig. Asint. a 2 code	0,099	
Trasformata log Riccione		
Numerosità	669	
Parametri normali(a,b)	Media	3,6736
	Dev. Std.	0,64372
	Assoluto	0,064
Differenze più estreme	Positivo	0,046
	Negativo	-0,064
Z di Kolmogorov-Smirnov	1,645	
Sig. Asint. a 2 code	0,009	
Trasformata log Flaminia		
Numerosità	761	
Parametri normali(a,b)	Media	3,4061
	Dev. Std.	0,50468
	Assoluto	0,029
Differenze più estreme	Positivo	0,015
	Negativo	-0,029
Z di Kolmogorov-Smirnov	0,804	
Sig. Asint. a 2 code	0,537	

**Tabella 5.5** Test non parametrici per le 3 stazioni: Test di normalità di Kolmogorov-Smirnov per un campione

La tabella 5.16 riporta i coefficienti di correlazione di Pearson calcolati tra i rilevamenti delle diverse centraline.

	Marecchia	Riccione	Flaminia
Marecchia	1	0,78	0,75
Riccione	0,78	1	0,77
Flaminia	0,75	0,77	1

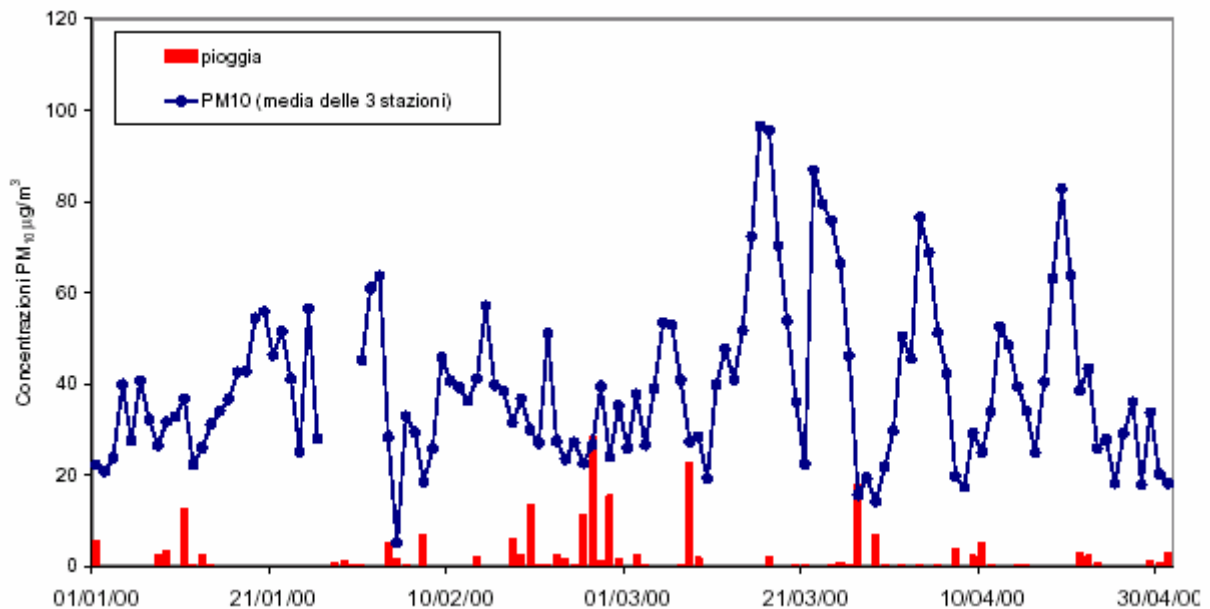
**Tabella 5.6** Coefficienti di correlazione tra stazioni

Tutte le correlazioni riportate sono altamente significative. Il livello di correlazione è abbastanza elevato, tenuto anche conto della diversa tipologia di collocazione delle centraline in studio. Le elaborazioni sull'effetto del parametro pioggia sulle concentrazioni di polveri, presentate di seguito, hanno infatti dato luogo a risultati generalmente simili per le 3 centraline. In tal caso sono stati presentati i risultati delle elaborazioni in termini di media tra le 3 centraline. Per vento e bora si è

invece riscontrato un comportamento diverso della centralina Riccione (che presenta infatti anche una distribuzione leggermente diversa dalle altre, pur riportando un buon livello di correlazione). In tal caso, i risultati delle elaborazioni sono stati riportati separatamente per le tre centraline.

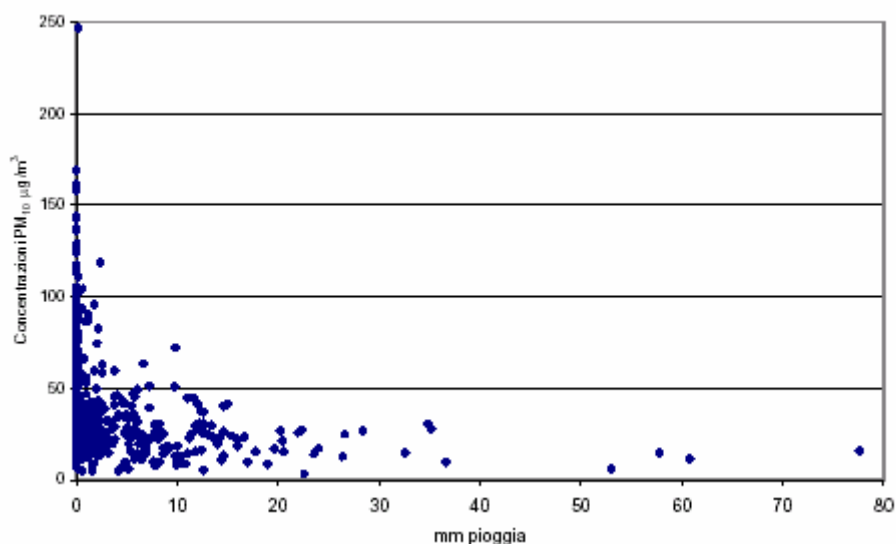
### 5.5. L'effetto della pioggia sulle concentrazioni di PM10

Le analisi effettuate hanno evidenziato l'abbattimento dei livelli di polveri fini indotto dalle precipitazioni. La figura 5.16 mostra un esempio dell'evidenza anche visiva di tale effetto (analisi condotta rispetto alla media delle tre stazioni).

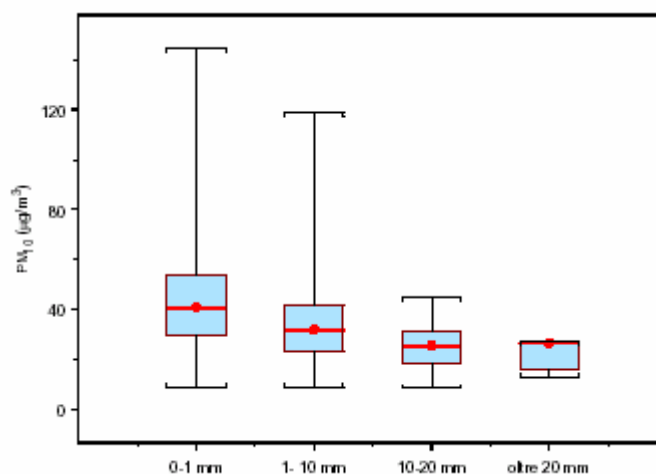


**Figura 5.16** Concentrazioni di PM10 (media delle tre stazioni) e giorni di pioggia

Le figure 5.17 e 5.18 mostrano il legame tra i livelli di PM10 e i mm di pioggia. Le relazioni sono risultate coerenti in tutte le stazioni e quindi rappresentate solo come media delle tre stazioni. I grafici confermano il decremento di concentrazione di PM10 indotto dalle precipitazioni. Le riduzioni di concentrazione sono risultate proporzionali all'entità delle precipitazioni stesse, tanto che nei giorni caratterizzati da precipitazioni superiori a 10 mm, le concentrazioni di PM10 non superano i 50 µg/m<sup>3</sup>.



**Figura 5.17** Concentrazioni giornaliere di PM10 (media delle tre stazioni) e mm di pioggia.



**Figura 5.18** Concentrazioni giornaliere di PM10 e mm di pioggia. La classe 0-1 mm aggrega i giorni senza precipitazioni e quelli con precipitazioni inferiori a 1 mm (definizione WMO). I box plot rappresentano: minimo, 25° perc, mediana, 75° perc, massimo.

La correlazione tra concentrazioni di polveri fini e mm di pioggia appare non lineare; si è quindi quantificato tale legame utilizzando il coefficiente di correlazione Rho di Spearman (tabella 5.7).

	Marecchia	Riccione	Flaminia
<b>Correlazione</b>	-0,38	-0,21	-0,20
<b>Significatività</b>	0,000	0,000	0,000
<b>Numerosità</b>	951	524	564

**Tabella 5.7** Coefficiente di correlazione Rho di Spearman tra concentrazioni giornaliere di PM10 e livelli di pioggia.

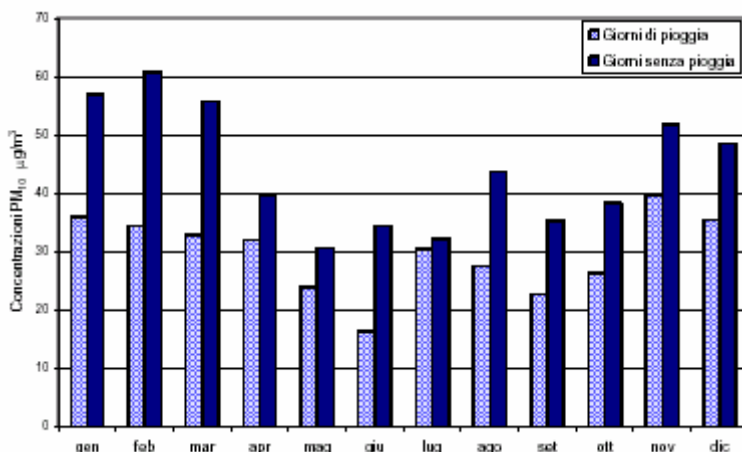
La correlazione risulta negativa. Il grado di correlazione è basso ma altamente significativo. Anche l'analisi in termini di medie giornaliere di PM10 conferma l'abbattimento dei livelli di polveri fini

indotto dalla pioggia: le concentrazioni di PM10 risultano, per tutte tre le centraline considerate, mediamente più elevate nei giorni senza pioggia (tabella 5.8).

	GIORNI SENZA PIOGGIA		GIORNI DI PIOGGIA	
	Numerosità	Media	Numerosità	Media
Marecchia	752	45,7	200	26,8
Riccione	394	48,7	130	37,2
Flaminia	426	35,4	139	28,7

**Tabella 5.8** Medie giornaliere di PM10 nei giorni con e senza pioggia.

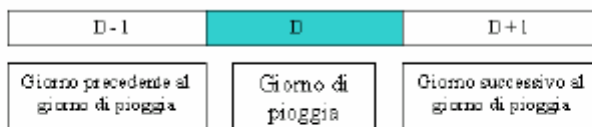
La stagionalità delle variabili in studio ed in particolare del PM10 richiede però una valutazione mensile dell'effetto della pioggia sul PM10. Si è quindi proceduto al calcolo delle medie mensili dei giorni di pioggia e senza pioggia. La figura 5.19 mostra i risultati di tale analisi. Per tutti i mesi le concentrazioni di PM10 risultano inferiori nei giorni di pioggia, con una diminuzione relativa media pari al 31 % e con una marcata variabilità stagionale.



**Figura 5.19** Concentrazioni di PM10 (media delle tre stazioni) nei giorni con e senza pioggia

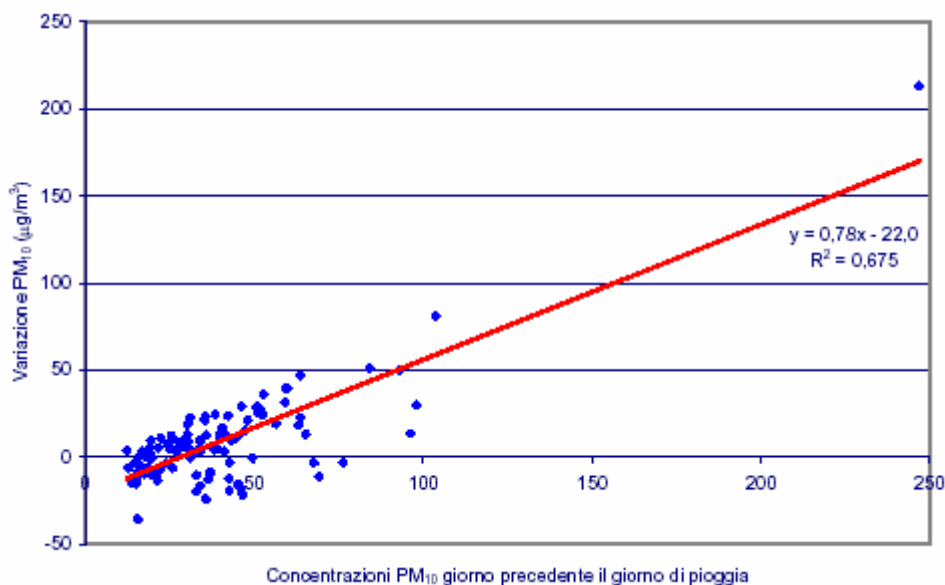
Si è poi analizzato nel dettaglio l'effetto delle precipitazioni sulla concentrazione di polveri fini, confrontando le concentrazioni del giorno precedente alle precipitazioni con quelle nei giorni successivi. In questa analisi sono stati considerati solo i primi giorni di pioggia. Si è valutata la variazione della concentrazione media di PM10 del giorno in cui è piovuto e del successivo, rispetto alla concentrazione del giorno prima che piovesse. La media di tali variazioni, calcolata per tutti i primi giorni di pioggia, è risultata pari a  $7,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in termini assoluti e a 20,1 in termini percentuali. Con tale approccio si è voluto tener conto di possibili diminuzioni del livello di PM10 nel giorno successivo a quello di pioggia, dovuti ad esempio al fatto che le precipitazioni si siano verificate nelle ultime ore della giornata. Si è infatti verificato che le variazioni di PM10 calcolate

in questo modo risultano superiori rispetto a quelle calcolate considerando solo il giorno di pioggia e il giorno precedente. Questo farebbe pensare che la diminuzione del livello di PM10 sia maggiore nel giorno successivo a quello di pioggia che nel giorno di pioggia stesso. Ciò può essere dovuto ai giorni in cui piove verso la fine della giornata, per cui l'effetto si vede nelle ore che appartengono già al giorno successivo, oppure al fatto che è abbastanza probabile che un giorno seguente a uno di pioggia sia piovoso anch'esso.



$$\text{Variazione} = \text{Concentrazione (D-1)} - \text{Concentrazione media (D, D+1)}$$

E' stato analizzato anche l'effetto di tali riduzioni di concentrazione in funzione dei livelli di concentrazione del giorno precedente a quello delle precipitazioni. Si può infatti ipotizzare che l'effetto delle precipitazioni sia maggiore nei giorni caratterizzati dalla presenza di livelli elevati di polveri. La figura 5.20 mostra i risultati di tale analisi, evidenziando un legame di tipo lineare tra concentrazioni di polveri del giorno precedente alle precipitazioni e le variazioni indotte dalle precipitazioni. La variazione in termini assoluti e percentuali sopra riportata deve essere quindi interpretata come una semplice valutazione media dell'entità delle riduzioni di concentrazione di polveri fini indotte dalla precipitazioni. Essa infatti rappresenta in realtà una notevole sottostima rispetto all'efficacia in termini di riduzioni in situazioni di presenza di picchi di inquinamento.



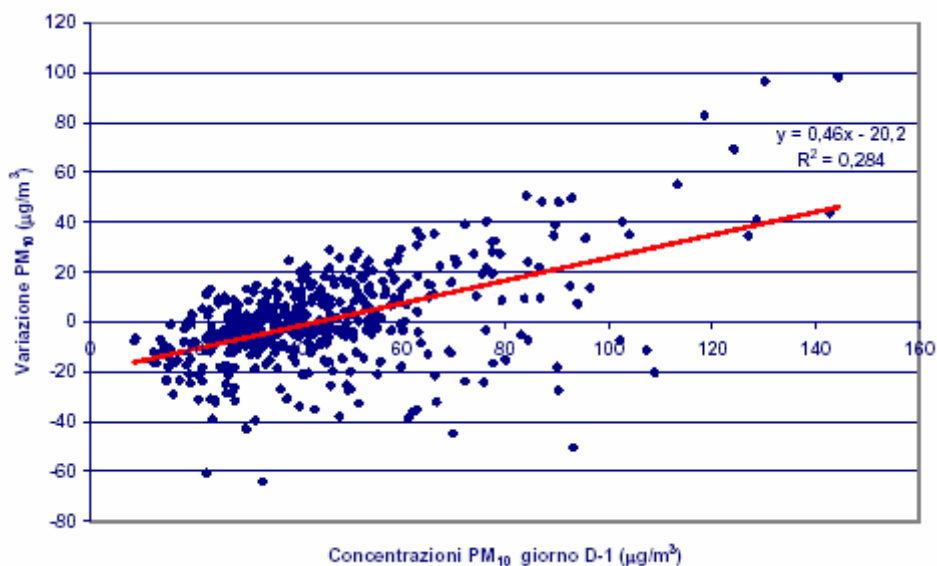
**Figura 5.20** Variazioni di concentrazione rispetto alle concentrazioni del giorno precedente alle precipitazioni

Nel commentare questi dati, è opportuno tenere presente che a giorni con elevate concentrazioni di PM10 tendono a seguire giorni con concentrazioni inferiori e viceversa, anche in assenza di pioggia, come riportato dal grafico seguente (figura 5.21). Questo rappresenta la differenza tra le concentrazioni medie tra due giorni consecutivi ed il giorno immediatamente precedente nel caso di assenza di pioggia in tutti e tre questi giorni, controllando anche che il primo giorno considerato sia non seguente un giorno di pioggia, dal momento che abbiamo osservato che i giorni seguenti un giorno di pioggia presentano ancora delle diminuzioni nelle concentrazioni di PM10.

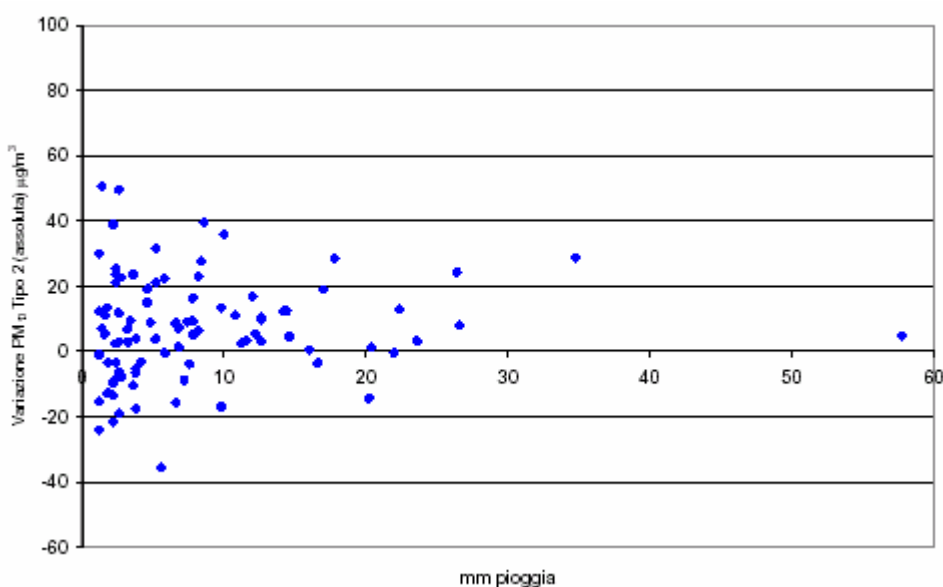
Il decremento dovuto alla pioggia si dovrebbe più correttamente interpretare, quindi, confrontando il coefficiente angolare delle due rette con e senza pioggia (rispettivamente 0,78 e 0,46). Tale confronto porta a ritenere la riduzione indotta dalla pioggia superiore in media di circa il 70% rispetto a quella osservata in assenza di precipitazioni. Si può quindi concludere che la diminuzione delle polveri è accentuata dal verificarsi di precipitazioni.

La figura 5.22 mostra invece l'assenza di legame tra la quantità di pioggia caduta e l'entità delle riduzioni di concentrazione di polveri fini.





**Figura 5.21** Variazioni di concentrazione di PM10 della media delle concentrazioni dei giorni D e D+1 rispetto al giorno D-1 in assenza di precipitazioni



**Figura 5.22** Variazioni di concentrazione rispetto alla quantità di pioggia caduta

Approfondimenti sarebbero sicuramente necessari su questo argomento, analizzando, per esempio, l'effetto di giorni di pioggia consecutivi, il tempo necessario a raggiungere il livello di polveri precedente alla precipitazione, la tipologia di precipitazione etc. Di grande importanza ed utilità, nell'ottica di uno studio dell'effetto delle precipitazioni, sarebbe anche una analisi a scala oraria dei dati (dati spesso non disponibili per il PM10). Tali analisi meriterebbero però uno studio specifico e possibilmente un set di dati più ampio di quello qui utilizzato, che permetta di ottenere numerosità sufficienti anche con selezioni dei casi molto restrittive.

### 5.6. L'effetto del vento sulle concentrazioni di PM10

Il vento è uno dei determinanti fondamentali dell'altezza dello strato limite planetario, quella parte di troposfera nella quale avvengono i processi di rimescolamento delle sostanze emesse al suolo. Ci si attende quindi una riduzione macroscopica delle concentrazioni in relazione ad un aumento dell'intensità del vento. L'analisi dei dati ha confermato in linea di massima questo effetto. La velocità del vento è risultata infatti correlata negativamente e significativamente con il livello di PM10, come mostrano i coefficienti di correlazione di Spearman riportati in tabella 5.9 (si è adottato questo approccio nella stima della correlazione perché, come nel caso dell'associazione concentrazioni PM10-pioggia, il legame tra le variabili non è lineare). In figura 5.23 sono rappresentate le percentuali di dati presenti nelle classi di vento e polveri individuate. Si osserva che più del 60% di dati, in tutte e tre le centraline, presentano valori di PM10 inferiori a  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Gli scatterplot e i box plot di seguito riportati (figura 5.24 e 5.25) forniscono una evidenza visiva della proporzionalità inversa e non lineare tra intensità giornaliera del vento e concentrazioni di polveri. I risultati sono riportati disaggregati per stazione in quanto la stazione di Riccione è risultata avere un comportamento peculiare con un incremento o una persistenza a livelli alti dei valori mediani, dei 75° percentili e massimi in corrispondenza a valori elevati di intensità del vento. Da evidenziare è anche un aumento dei valori massimi di concentrazione nelle stazioni di Marecchia e Flaminia per valori di intensità media del vento superiori a 6 m/s.

	Marecchia	Riccione	Flaminia
<b>Correlazione</b>	-0,358	-0,243	-0,390
<b>Significatività</b>	0,000	0,000	0,000
<b>Numerosità</b>	1089	637	720

**Tabella 5.9** Coefficiente di correlazione Rho di Spearman tra concentrazioni giornaliere

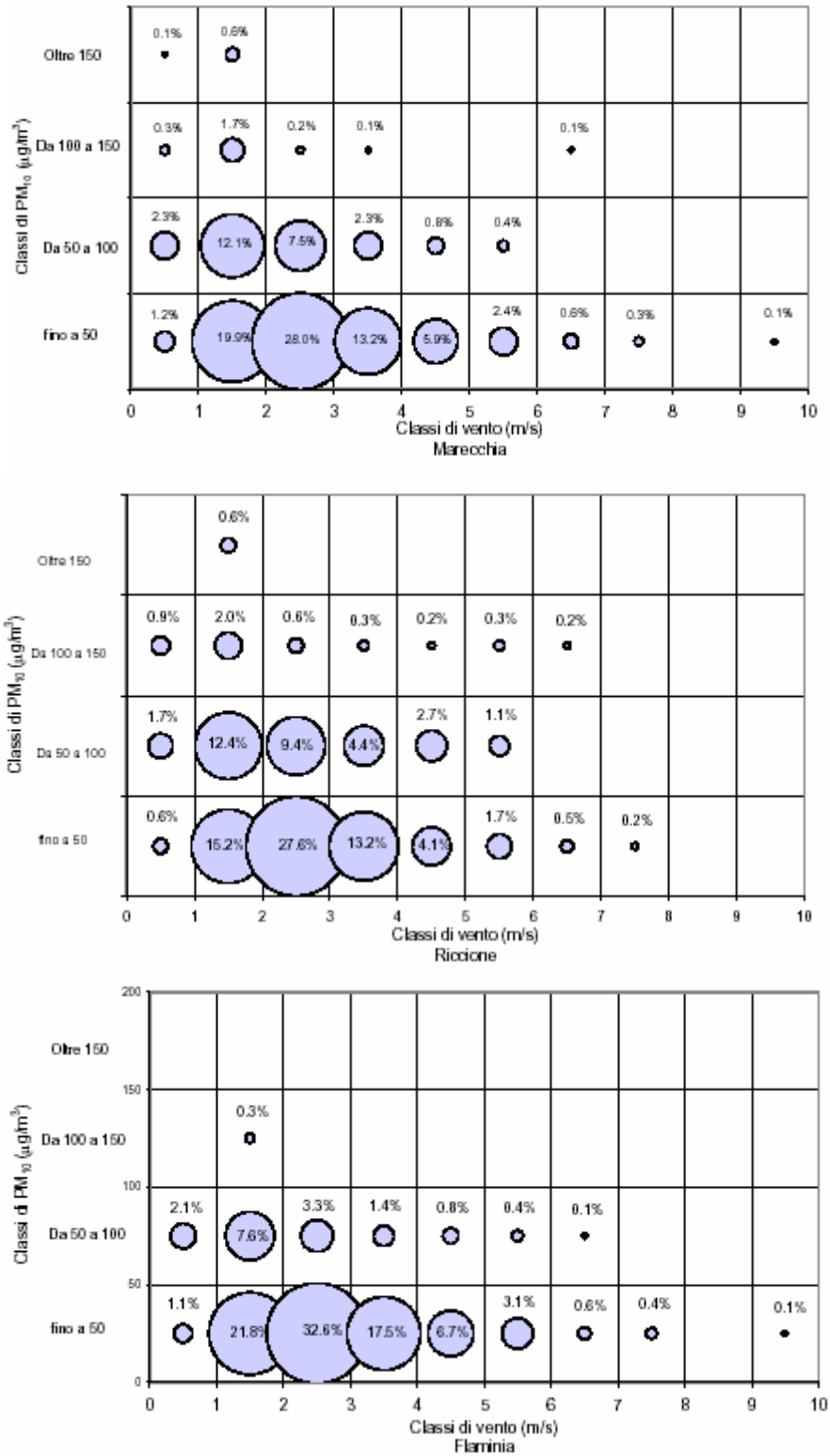
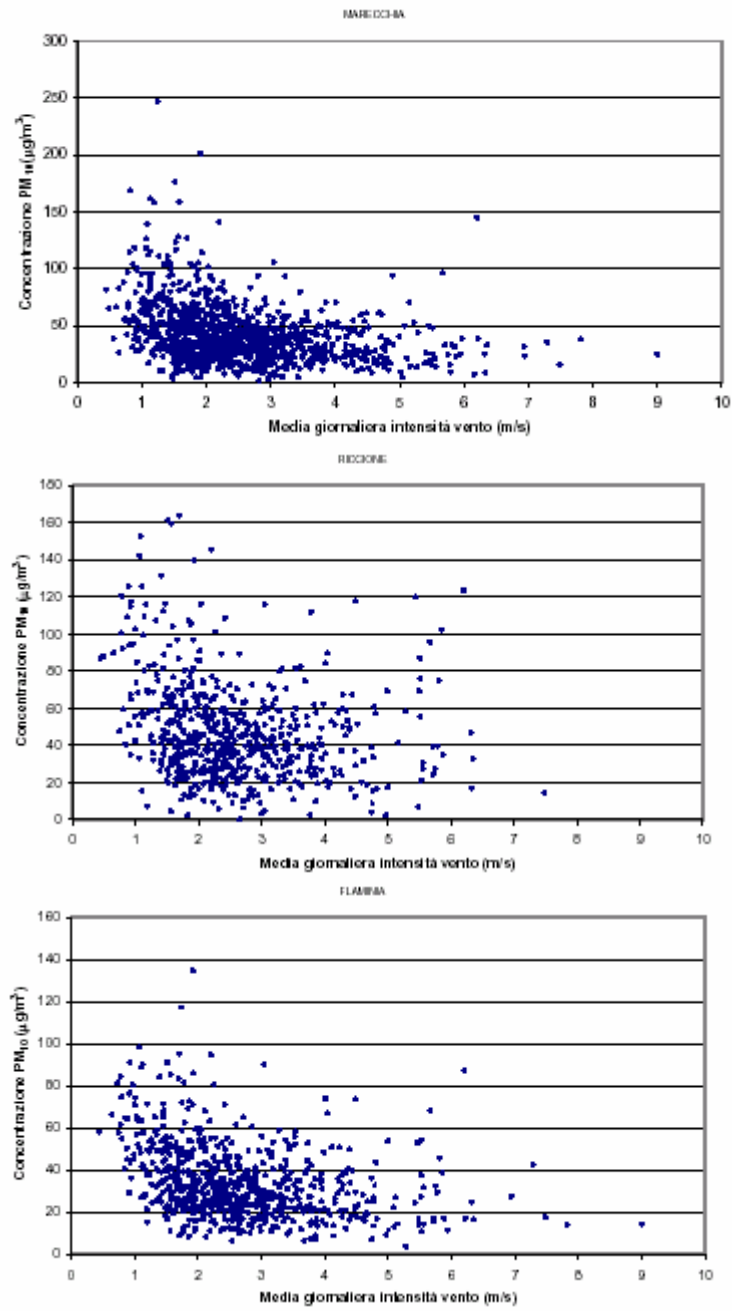
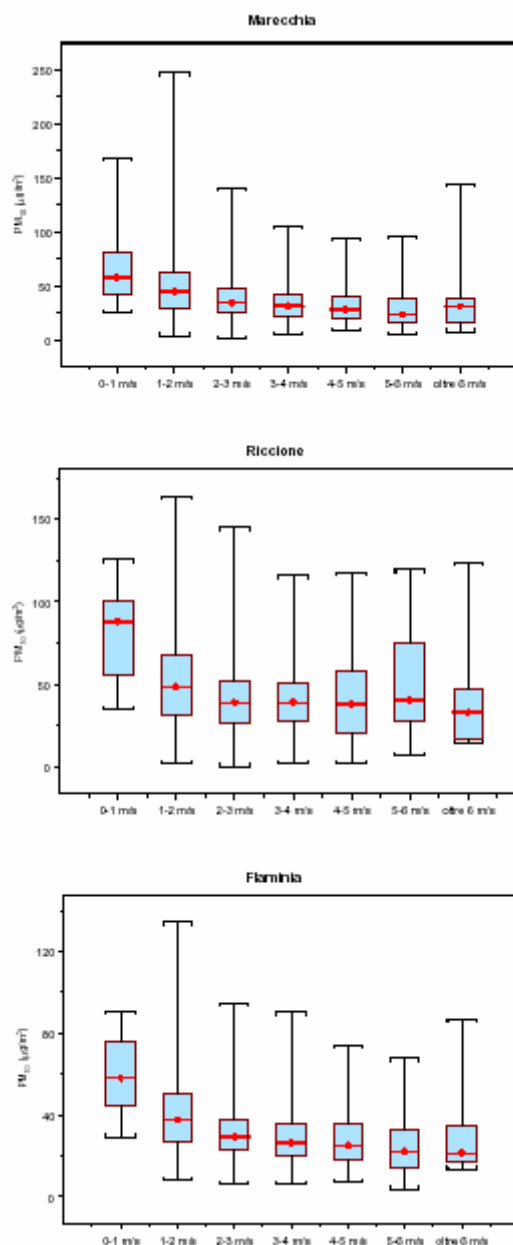


Figura 5.23 Percentuale di dati per classi di PM10 e vento.



**Figura 5.24** Concentrazioni giornaliere di PM<sub>10</sub> (media delle tre stazioni) velocità del vento.



**Figura 5.25** Concentrazioni giornaliere di PM10 e intensità del vento (media giornaliera). I box plot rappresentano: minimo, 25° perc, mediana, 75° perc, massimo.

### 5.7. L'effetto della bora sulle concentrazioni di PM10

La presenza di vento di bora è risultata avere effetti diversi sulla concentrazione di particolato a seconda della stazione di monitoraggio analizzata. I risultati verranno quindi presentati in maniera distinta per ogni singola stazione. La figura 5.26 esemplifica per il periodo 1/1/2003 – 30/4/2003 il comportamento delle diverse stazioni in condizioni di presenza o assenza di bora. Emerge con evidenza come, in un numero considerevole di casi, alla presenza di bora corrisponda, seppur in modo non strettamente causale, un picco di concentrazione di PM10 nella stazione di Riccione, mentre tale effetto risulta minimo o assente nelle altre due stazioni. Le tabelle 5.10 e 5.11 mostrano

le medie sull'intera serie storica per le 3 centraline ed evidenziano come la centralina di Riccione abbia una media di concentrazione di polveri nei giorni di bora superiore alla media di tutti i restanti giorni (in entrambe le accezioni di giorno di bora). Viceversa per le stazioni Marecchia e Flaminia le concentrazioni medie risultano più elevate nei giorni non caratterizzati da presenza di bora.

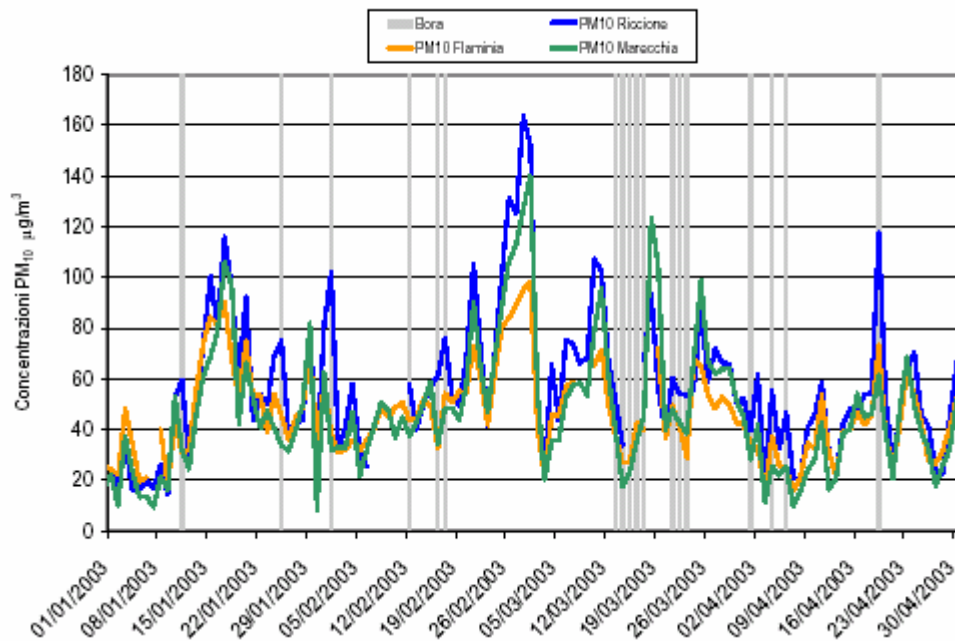


Figura 5.26 Andamento PM10 nelle 3 stazioni ed episodi di bora dal 01/01/2003 al 30/04/2003

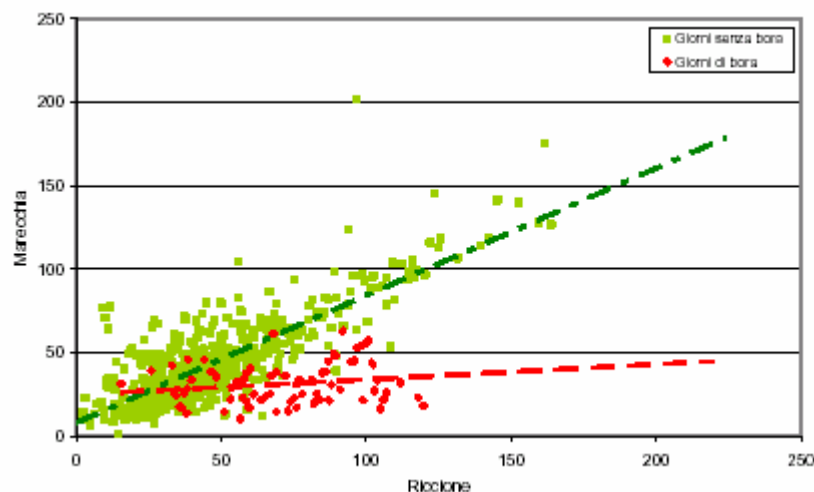
	Giorni senza bora		Giorni di bora	
	Numerosità	Media	Numerosità	Media
Marecchia	1077	43,1	94	30,3
Riccione	624	45,8	45	58,4
Flaminia	699	34,5	62	29,0

Tabella 5.10 Medie giornaliere di PM10 nei giorni con e senza bora, controllata su bora moderata a Trieste (>5 m/s)

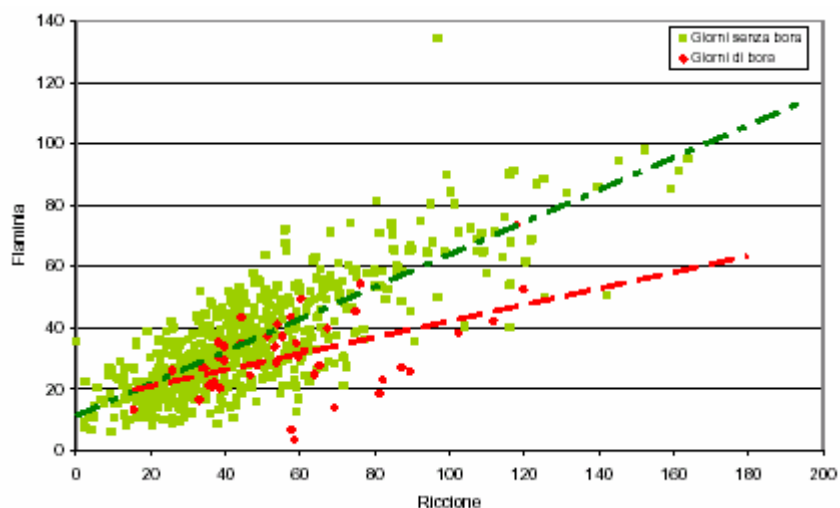
	Giorni senza bora		Giorni di bora	
	Numerosità	Media	Numerosità	Media
Marecchia	1119	42,6	52	31,3
Riccione	642	46,1	27	59,8
Flaminia	725	34,3	36	30,1

Tabella 6.2 - Medie giornaliere di PM10 nei giorni con e senza bora, controllata su bora forte a Trieste (>10 m/s)

Le relazioni che legano Riccione alle altre due stazioni considerate sono risultate sensibilmente differenti nei giorni con e senza bora (vedi figura 5.27).



**Figura 5.27(a)** Scatter plot delle concentrazioni di PM10 della centralina Riccione e Marecchia



**Figura 5.27(b)** Scatter plot delle concentrazioni di PM10 della centralina Riccione e Flaminia

In virtù della già evidenziata importanza del vento nella riduzione dei livelli di concentrazione del particolato, si è ritenuto opportuno affinare l'indagine confrontando i giorni di bora con i soli giorni caratterizzati da vento forte (definiti tali nel caso in cui presentino almeno 4 ore con velocità del vento superiore o uguale a 5 m/s e direzione del vento compresa tra i  $111^\circ$  e i  $360^\circ$ ). Le analisi effettuate (Tabelle 5.12-5.13) mostrano in modo ancor più evidente l'effetto della bora nella stazione Riccione. Si conferma irrilevante l'effetto della bora nelle stazioni di Marecchia e Flaminia rispetto ai giorni ventosi non di bora: i giorni senza vento risultano infatti caratterizzati da concentrazioni di PM10 significativamente più alte rispetto ai giorni ventosi, con o senza bora, mentre la presenza di bora non induce una variazione statisticamente significativa nelle concentrazioni di polveri. Questo conferma il fatto che la bora, per queste due centraline, non risulta avere un effetto differente da quello di altri venti. Per la centralina Riccione, invece, i giorni senza vento presentano valori di PM10 significativamente superiori a quelli dei giorni ventosi senza bora, ma significativamente inferiori a quelli di bora. Per la stazione di Riccione, quindi, la bora non solo

non provoca una diminuzione del PM10, ma produce addirittura un aumento significativo anche rispetto ai giorni di assenza di vento. Questo conferma i risultati di una analisi stratificata per direzione ed intensità del vento effettuata dalla Sezione di Rimini (Dr Mauro Rossi) su dati di PM10 del 2003. L'osservazione di alcuni recenti episodi di bora di entità eccezionale ha fatto supporre che in tali occasioni l'effetto sulle concentrazioni di polveri possa estendersi spazialmente fino ad interessare tutte le stazioni di monitoraggio.

	Giorni non ventosi		Giorni ventosi senza bora		Giorni ventosi di bora	
	Numerosità	Media (IC 95%)	Numerosità	Media (IC 95%)	Numerosità	Media (IC 95%)
Marecchia	853	45,1 (43,2 - 46,9)	224	35,7 (33,3 - 38,2)	94	30,3 (27,6 - 32,9)
Riccione	452	48,4 (45,9 - 50,9)	152	37,7 (34,7 - 40,7)	45	58,4 (51,3 - 65,5)
Flaminia	521	36,6 (35,1 - 38,2)	178	28,3 (26,3 - 30,3)	62	29,0 (25,9 - 32,1)

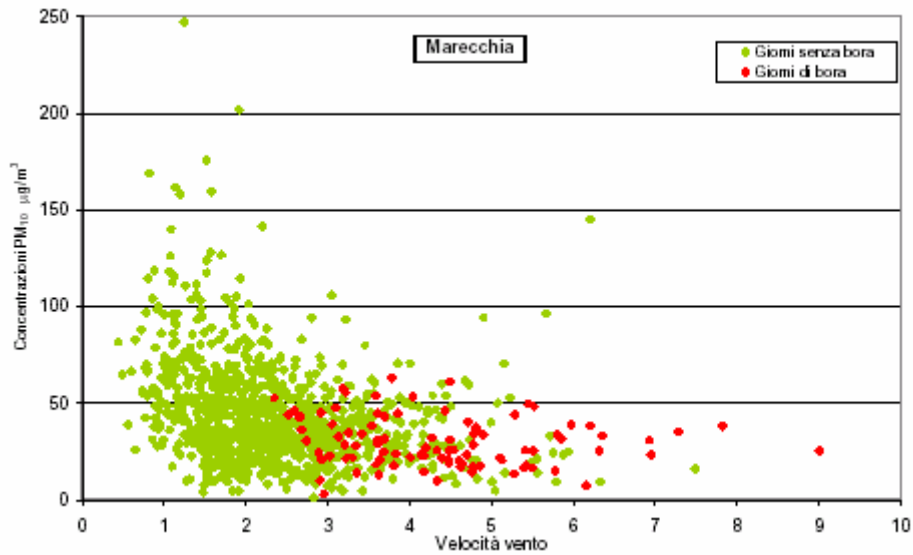
**Tabella 5.12** Medie giornaliere di PM10 nei giorni ventosi con e senza bora, controllata su bora moderata a Trieste (>5 m/s)

	Giorni non ventosi		Giorni ventosi senza bora		Giorni ventosi di bora	
	Numerosità	Media (IC 95%)	Numerosità	Media (IC 95%)	Numerosità	Media (IC 95%)
Marecchia	853	45,1 (43,2 - 46,9)	266	34,7 (32,5 - 36,8)	52	31,3 (27,8 - 34,8)
Riccione	452	48,4 (45,9 - 50,9)	170	39,7 (36,7 - 42,7)	27	59,8 (50,1 - 69,5)
Flaminia	521	36,6 (35,1 - 38,2)	204	28,2 (26,3 - 30,1)	36	30,1 (26,0 - 39,4)

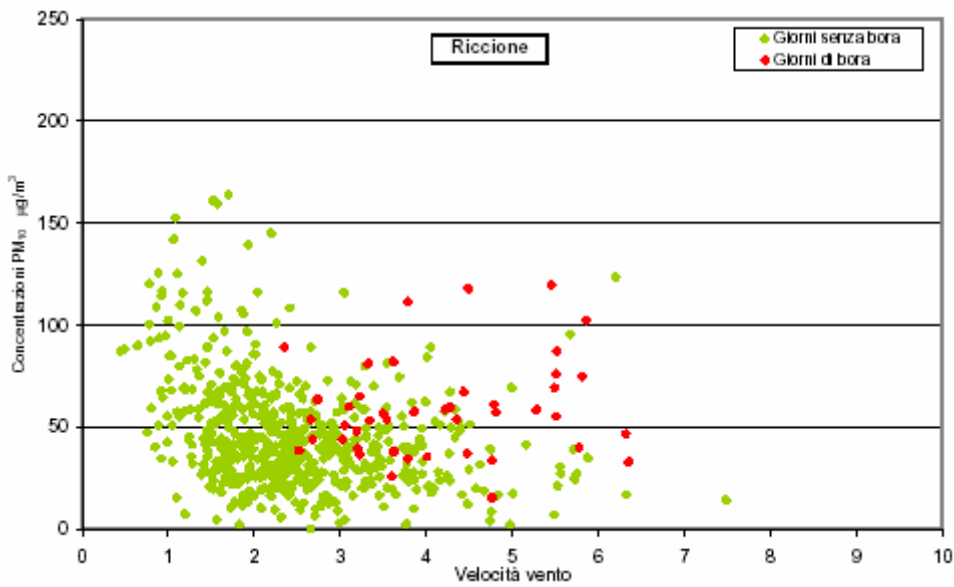
**Tabella 5.13** Medie giornaliere di PM10 nei giorni ventosi con e senza bora, controllata su bora forte a Trieste (>10 m/s)

Le figure 5.28 – 5.30 evidenziano in modo grafico come si distribuiscono le concentrazioni dei giorni bora nell'insieme totale dei dati. Risulta anche in questa rappresentazione come i livelli di concentrazione dei giorni di bora siano generalmente bassi per le centraline Marecchia e Flaminia e come siano invece dispersi su valori medio alti per la centralina Riccione. Tuttavia è importante rimarcare come anche per quest'ultima i picchi più elevati si trovino in condizioni di calma di vento. E' anche emerso che le concentrazioni di polveri fini nei giorni selezionati sulla base della presenza di bora forte a Trieste sono, in tutte le stazioni, più elevate, seppur debolmente, rispetto ai giorni selezionati sulla base della semplice presenza di bora a Trieste. La presenza di bora forte su tutto l'Alto Adriatico potrebbe quindi essere una situazione che favorisce il sollevamento di particolato di origine naturale dal mare.

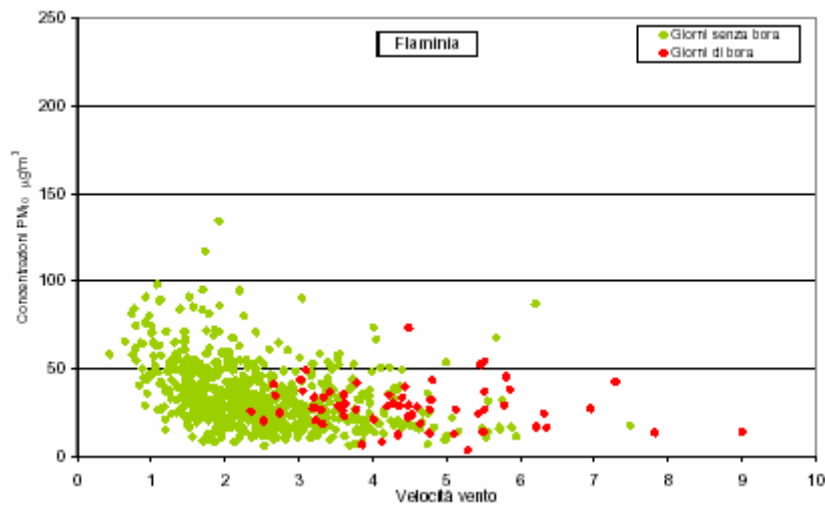




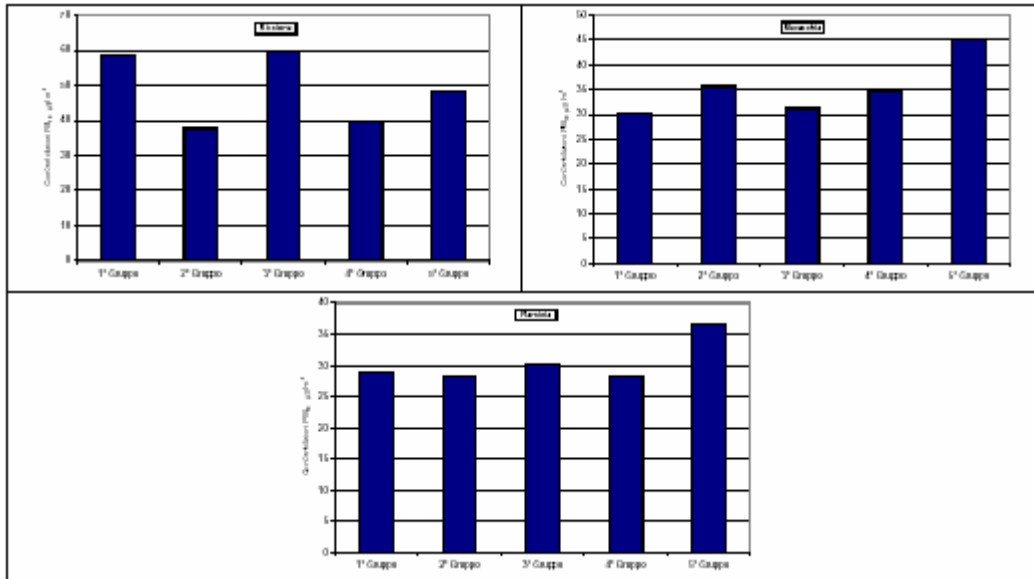
**Figura 5.28** Concentrazioni di PM10 nei giorni con e senza bora riportate in base alla velocità del vento (Marecchia)



**Figura 5.29** Concentrazioni di PM10 nei giorni con e senza bora riportate in base alla velocità del vento (Riccione)



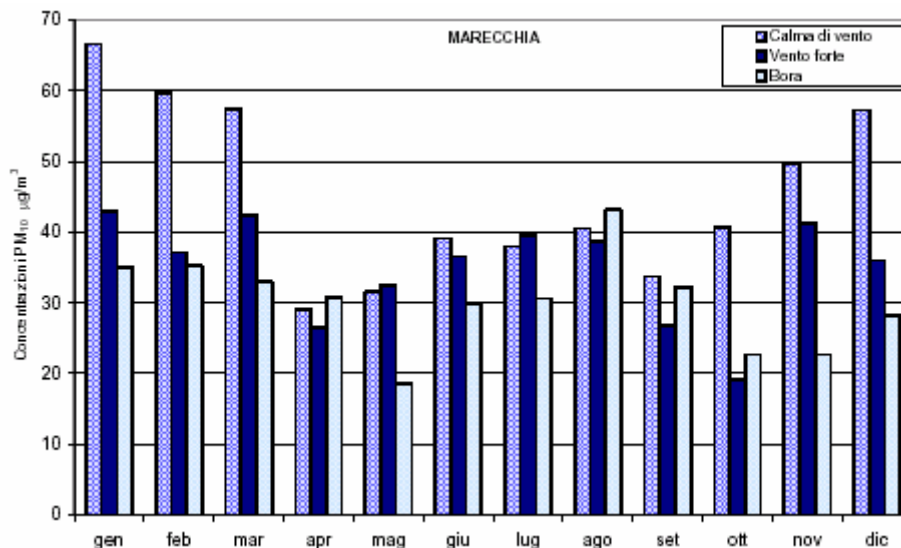
**Figura 5.30** Concentrazioni di PM10 nei giorni con e senza bora riportate in base alla velocità del vento (Flaminia)



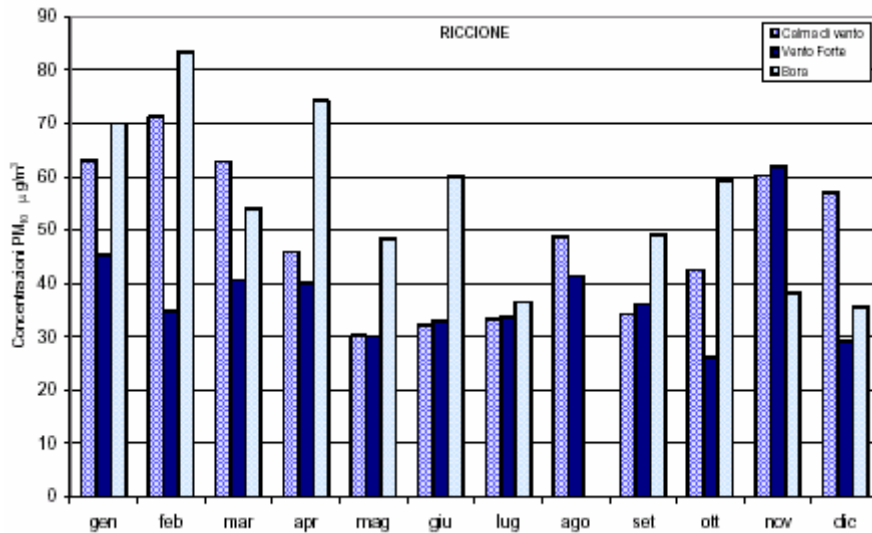
**Figura 5.31** Andamento concentrazioni medie di PM10 con classificazione di vento e bora per mese - Marecchia

La figura 5.31 sintetizza gli effetti della bora e del vento sulle concentrazioni di articolato nelle diverse stazioni.

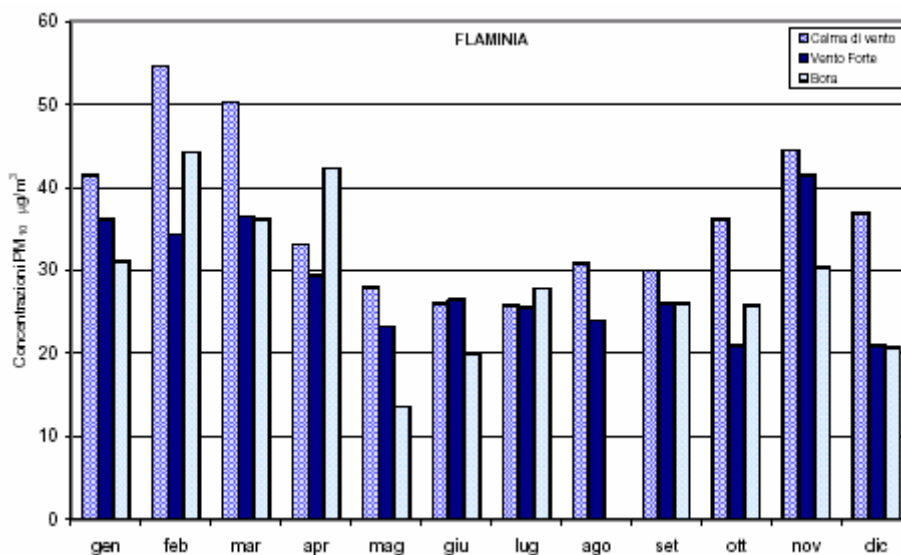
E' stata anche condotta una analisi a livello mensile dell'effetto della bora sulle concentrazioni di polveri fini (Figure 5.32-5.34). I risultati paiono, ancor più che nelle analisi aggregate, poco coerenti e vanno valutati alla luce della bassissima numerosità che contraddistingue le aggregazioni mensili (tipicamente 5-10 casi).



**Figura 5.32** Andamento concentrazioni medie di PM10 con classificazione di vento e bora per mese - Marecchia

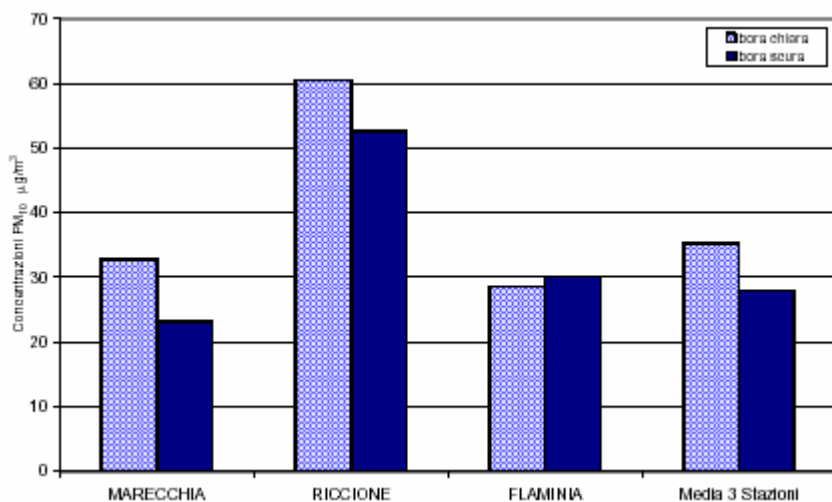


**Figura 5.33** Andamento concentrazioni medie di PM10 con classificazione di vento e bora per mese - Riccione



**Figura 5.34** Andamento concentrazioni medie di PM10 con classificazione di vento e bora per mese - Flaminia

Considerata la relazione riscontrata tra concentrazioni di particolato e pioggia (vedi paragrafo 5.5) si è ritenuto utile verificare l'effetto della bora nell'insieme dei giorni caratterizzati anche da precipitazioni (condizione detta di bora scura) contrapposti all'insieme di quelli senza precipitazioni (condizione detta di bora chiara). I risultati mostrano una concentrazione media generalmente più elevata nei giorni di bora chiara. Fa eccezione a questo comportamento la centralina Flaminia che ha mostrato una sostanziale coincidenza di livelli di concentrazione nelle due situazioni, con anzi una leggera preminenza della media di concentrazione dei giorni di bora scura (vedi figura 5.35). Analoghe risultano le conclusioni selezionando i giorni di bora sulla base della presenza di bora forte a Trieste.



**Figura 5.35** Concentrazioni medie di PM10 con classificazione di bora chiara e scura per stazione su bora moderata a Trieste

La bora pare quindi essere in grado di influire in modo macroscopico sulle concentrazioni di PM10 nella stazione di Riccione, dove nei giorni di bora si riscontra una concentrazione di polveri mediamente superiore a quella dei giorni senza bora. Il legame tra variabili meteorologiche e PM10, tuttavia, può essere studiato correttamente solo con un approccio multivariato, perché le variabili meteo sono spesso correlate fra loro con effetti sulla concentrazione di polveri che si sommano o si compensano. Una prima analisi multivariata di tipo esplorativo ha però evidenziato l'estrema complessità di uno studio di questo tipo, per il quale occorre definire un modello in grado di cogliere la relazione non lineare tra il PM10 e le variabili esplicative; le interazioni tra le variabili esplicative che possono avere un effetto sinergico sul PM10 e la componente di autocorrelazione del PM10. Sarebbe inoltre probabilmente necessario includere anche altre variabili meteorologiche di notevole importanza (altezza strato di mescolamento, temperatura al suolo, gradiente verticale di temperatura, radiazione, etc.).

Concludendo, se nella stazione di Riccione, nei giorni di bora, si riscontra un aumento della concentrazione di polveri addirittura con valori medi superiori a quelli nei giorni con vento moderato o assente, nelle stazioni di Marecchia e Flaminia il livello medio di PM10 nei giorni di bora risulta invece inferiore a quello nei giorni di vento moderato o assente e non significativamente diverso da quello dei giorni ventosi. La maggiore vicinanza al mare della stazione Riccione suggerisce che l'effetto del trasporto di cristalli di sale e silice dal mare possa essere di non trascurabile entità ma limitato a poche decine o centinaia di metri dal mare. In tal caso la rappresentatività del dato rilevato dalla centralina risulterebbe quindi ridotta nei giorni di bora (che, nel periodo in studio, costituiscono il 7% circa dei giorni monitorati per cui è presente il dato di PM10).

## **6. VARIABILITÀ SPAZIO-TEMPORALE DELLE CONCENTRAZIONI DI PM10 IN EMILIA-ROMAGNA**

*(GRUPPO di LAVORO 5 – U07 )*

### **6.1. Sintesi**

#### **Cosa si è voluto indagare con questo studio?**

Con questo studio si intende fornire, oltre ad una descrizione dei livelli di inquinamento da polveri fini nella regione, una analisi della loro variabilità spaziale. Si è voluto verificare quindi l'esistenza di gruppi di centraline considerabili "simili" negli andamenti e nei livelli e, al contrario, individuare gruppi di centraline che presentassero un comportamento peculiare.

#### **Che dati sono stati utilizzati?**

I dati di PM10 analizzati sono quelli rilevati dalla rete di monitoraggio negli anni 2000-2003. Particolare attenzione è stata dedicata ai dati del 2003, anno in cui erano attive 32 centraline (contro le 17 attive, per esempio, nel 2000). Delle centraline analizzate, 27 sono collocate in ambiti urbani di varie dimensioni, 2 sono centraline di fondo rurale e 1 è di tipo industriale.

#### **La tipologia di strumento è un criterio importante nel confronto tra le diverse centraline per la misura del PM10?**

Il metodo di riferimento per la misura del PM10 individuato dalla legislazione è quello gravimetrico. A causa della natura in gran parte manuale di tale tipo di misura, un numero elevato di enti preposti al monitoraggio, sia in ambito nazionale che internazionale, ha privilegiato tipi di misure in automatico, che permettono, a parità di risorse, una più capillare copertura del territorio sia in termini di risoluzione spaziale che temporale. Questo è stato l'approccio adottato anche da ARPA Emilia-Romagna. Delle 32 centraline analizzate nello studio, 18 sono equipaggiate con campionatori di tipo ADAM (ad assorbimento radiazione beta), 9 con MP101M (ad assorbimento radiazione beta), 4 con TEOM (a bilancia oscillante), 1 con LSPM10 (a nefelometria ortogonale). Non essendo disponibili dati di intercomparazione sistematica e rigorosa dei diversi sistemi di misura con il metodo di riferimento e pur non essendo questo l'oggetto dello studio, si è ritenuto opportuno effettuare alcune analisi esplorative per verificare l'influenza della tipologia di strumento. Coerentemente con quanto riportato in letteratura, è emersa una non trascurabile influenza della tipologia di campionario, sia in termini di livelli che di correlazioni tra gli andamenti. In particolare, i più coerenti nelle rilevazioni sono risultati i campionatori di tipo ADAM ed MP101M. Ipotizzando una presumibile piccola entità delle differenze potenzialmente oggetto di aggregazioni tra centraline, si è ritenuto opportuno eliminare il più possibile il confondente legato

alla tipologia di strumento, non considerando in alcune analisi quelle equipaggiate con analizzatori TEOM o LSPM10.

### **Come variano i livelli di PM<sub>10</sub> nel territorio regionale?**

La concentrazione media annua (2003) minima si riscontra nella centralina di Monte Cuccolino (25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), un po' atipica in quanto collocata su una altura in prossimità dell'area urbana di Bologna. Su livelli immediatamente prossimi a questi si colloca la stazione Gherardi in provincia di Ferrara (26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), l'unica propriamente di fondo rurale sul territorio regionale. Tali livelli evidenziano l'esistenza di un inquinamento di fondo abbastanza elevati anche se su valori inferiori a quelli presenti all'interno delle aree urbanizzate. Occorre tuttavia tenere presente che in tali stazioni sono presenti campionatori di tipo TEOM che, come già detto, tendono a sottostimare le concentrazioni reali, tanto che il valore riportato dovrebbe probabilmente essere incrementato di almeno un 10-20%.

I livelli medi di PM10 più elevati a livello regionale si riscontrano nella centralina SAPIR in provincia di Ravenna (66  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), l'unica propriamente industriale facente parte della rete ARPA.

Limitandosi al confronto tra centraline collocate all'interno di aree urbanizzate e equipaggiate con i soli campionatori ADAM ed MP101M, la concentrazione media minima si riscontra nella stazione di Caorle a Ravenna (34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e la massima nella stazione Fiera a Bologna (55  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). L'80% delle centraline hanno tuttavia concentrazioni molto prossime, comprese tra 40 e 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### **La tipologia di centralina è un criterio importante di aggregazione delle centraline?**

La classificazione per tipologia utilizzata nello studio è quella tradizionale in tre categorie (A,B,C), che, seppure non più in vigore e con tutte le ambiguità da cui è affetta, rappresenta l'unica disponibile. Le centraline di tipo A e B rivelano una certa concordanza sia negli andamenti che nei livelli. Talvolta le centraline di tipo A si differenziano in modo più marcato nel periodo estivo. Leggermente più consistenti appaiono le differenze tra gli andamenti delle centraline di tipo C e quelle di altra tipologia. Ricordiamo che sebbene le maggiori ambiguità nella classificazione utilizzata riguardino le tipologie B e C, è tuttavia plausibile che l'influsso maggiore rispetto agli andamenti delle concentrazioni di PM10 sia legato proprio alla eventuale collocazione della centraline in zone ad elevato traffico. Le differenze che emergono paiono tuttavia di entità molto limitata (< 10% nelle concentrazioni medie tra le diverse tipologie) e non sempre coerenti nei diversi ambiti urbani (tale limitata influenza della prossimità agli archi stradali suggerisce la preponderanza nella componente secondaria nella formazione del PM10). Analisi più rigorose rispetto all'influenza della collocazione della centralina necessiterebbero di una più dettagliata ed univoca caratterizzazione/classificazione delle centraline (sia rispetto alla specifica collocazione che alla tipologia ed entità delle sorgenti di emissione ad esse più prossime).

### **Sono possibili aggregazioni spaziali tra centraline nel territorio regionale?**

Non emergono con evidenza aggregazioni per città o province o trend spaziali ben definiti, fatta eccezione per la peculiarità delle centraline collocate in aree rurali o in prossimità di impianti industriali. Sebbene la variabilità spaziale in termini di medie annue in contesto urbano non possa essere ritenuta trascurabile, non emergono tuttavia con chiarezza aggregazioni tra centraline che possano fornire una chiave di lettura ed un convincente criterio interpretativo. Di non facile lettura sono anche i risultati dell'analisi dei legami spazio-temporali tra le diverse centraline. L'unico elemento che emerge con chiarezza è un ben definito decremento spaziale della forza di tale legame. Il decremento è tuttavia, soprattutto in termini di coefficiente di correlazione di Pearson, di lieve entità (la correlazione media passa da circa 0,9 per centraline della stessa città a circa 0,7 per centraline distanti circa 270 Km). Il decadimento spaziale appare in buona approssimazione lineare. Il decadimento spaziale delle correlazioni pare quindi essere il principale (o l'unico) possibile criterio di aggregazione delle centraline. Aggregando per esempio le centraline della parte Est ed Ovest della regione, i legami all'interno di ogni gruppo si rafforzano. Si ritiene che qualsiasi altra aggregazione che conservi o riduca la distanza media intra-gruppo fornisca risultati analoghi o migliori. Si ritiene possibile che alcune delle differenze più marcate in termini di livelli medi e/o di correlazioni spazio-temporali tra centraline analoghe possano essere giustificate da malfunzionamenti delle centraline non facilmente evidenziabili in termini di controllo di qualità dei dati.

### **Conclusioni generali**

La generalmente buona correlazione e le forti analogie nei livelli medi tra le varie centraline che costituiscono la rete di monitoraggio del PM10 dell'Emilia Romagna suggeriscono un buon funzionamento dei campionatori automatici e un qualitativamente soddisfacente controllo di qualità dei dati. Allo stato attuale essa permette di accedere ad un quadro affidabile dei livelli di inquinamento da polveri fini nel territorio regionale; non permette però, probabilmente, di cogliere eventuali piccole differenze esistenti tra i livelli di PM10 all'interno delle singole aree urbane o a scale spaziali maggiori. L'applicazione di procedure rigorose di qualità al monitoraggio della qualità dell'aria, attualmente in corso, potrebbe permettere in futuro un affinamento della conoscenza della distribuzione dell'inquinamento da polveri fini. In tale contesto andrebbe anche valutata una più stringente applicazione delle proprietà di correlazione tra le diverse centraline nel controllo stesso di qualità dei dati.

## **6.2. Premessa**

Il PM10 rappresenta uno dei principali indicatori dell'inquinamento atmosferico. Esso è definito come il materiale particolato caratterizzato da un diametro inferiore ai 10  $\mu\text{m}$ . Contrariamente agli altri inquinanti monitorati, esso non viene quindi definito in base alla composizione chimica ma in base al suo essere allo stato solido (o liquido) ed al suo "volume". Già quindi la sua definizione evidenzia le difficoltà di tipo epidemiologico nella comprensione dei meccanismi di azione, di tipo strumentale nella sua misura e di tipo fisico-chimico nello studio delle dinamiche di formazione e trasformazione.

ARPA Emilia Romagna già da alcuni anni si è attrezzata al monitoraggio in continuo delle polveri fini. Dalle prime due centraline installate a Ravenna e Piacenza nel 1997, si è passati alle circa 40 attualmente attive. La disponibilità di dati sperimentali è quindi notevole, anche se non uniformemente distribuita sul territorio regionale. I dati rilevati hanno evidenziato ed evidenziano tuttora alti livelli di concentrazione proprio in Emilia Romagna e nel bacino padano in generale, dove le condizioni meteo-climatiche favoriscono non solo la persistenza e l'accumulo delle componenti primarie del PM10 ma anche la formazione della sua componente secondaria.

Parallelamente alla definizione di nuovi limiti di legge ed all'evoluzione in numero e qualità delle stazioni di monitoraggio, si è assistito negli ultimi anni ad un progressivo innalzamento dei livelli di attenzione su questa tematica.

Scopo di questo studio è quello di fornire, oltre ad una descrizione della situazione dell'inquinamento da polveri fini nella regione, una analisi della sua variabilità spaziale. L'analisi dei diversi fattori che concorrono a determinare la variabilità spaziale del PM10 (collocazione, tipologia di strumento, prossimità alle sorgenti di emissione, etc.) ed i legami tra gli andamenti spazio-temporali delle rilevazioni delle diverse centraline sono infatti di notevole importanza da diversi punti di vista: analisi dello stato dell'inquinamento, definizione di aree omogenee per le simulazioni modellistiche e previsionali, impostazione di campagne di misura e di speciazione chimica. Riguardo a quest'ultimo aspetto si è voluto verificare l'esistenza di eventuali cluster di centraline considerabili "simili" e, al contrario, individuare centraline che presentassero un comportamento peculiare; tali analisi andrebbero poi affiancate ad altre valutazioni basate sulla distribuzione spaziale delle diverse tipologie di sorgenti di emissione e della densità abitativa. Eventuali diversità o analogie tra centraline per quanto riguarda i livelli di concentrazione di PM<sub>10</sub> non potrebbero infatti essere direttamente associabili a differenze o analogie nella composizione chimica, ma potrebbero comunque fornire utili indicazioni.



### **6.3. Dati analizzati**

I dati di PM10 analizzati nello studio sono quelli rilevati dalle centraline elencate nella tabella 6.1 nel periodo che va dal 1/1/2000 al 31/12/2003. Su tali dati è stato svolto un accurato controllo di qualità basato, oltre che su criteri di numerosità, sull'individuazione di dati anomali e sul confronto incrociato dei dati delle diverse centraline.

Ogni centralina è stata caratterizzata tramite l'indicazione del comune e della provincia in cui essa è collocata, la classe di appartenenza e la tipologia di rilevatore.

La definizione della classe di appartenenza rappresenta un problema di non trascurabile entità. La classificazione adottata nello studio è quella introdotta dal D.M. 20/05/91 che prevede una suddivisione in tre categorie (A, B e C<sup>3</sup>). Tale classificazione, seppure sia riferita ad una normativa non più in vigore, pur presentando numerose ambiguità legate soprattutto al fatto di non essere le varie classificazioni mutuamente esclusive, rappresenta ad oggi l'unica disponibile. La legislazione ora in vigore (DM 60/2002) infatti, seppure dia indicazioni sulle modalità di collocazione delle centraline, non ne prevede una specifica classificazione.

Non è stato possibile considerare, per mancanza di informazioni, né altri, pur importanti, aspetti sperimentali quali la tipologia di filtro utilizzato, né più dettagliate caratterizzazioni dei siti di misura (prossimità e entità dei flussi di traffico, vicinanza a fonti industriali, destinazione d'uso dell'area, etc.).

---

<sup>3</sup> **Tipo A:**

Sono le stazioni di base o di riferimento sulle quali misurare tutti gli inquinanti primari e secondari e i parametri meteorologici di base. Inoltre devono essere localizzate in aree non direttamente interessate dalle sorgenti di immissione urbana. Tipicamente parchi urbani o aree pedonali.

**Tipo B:**

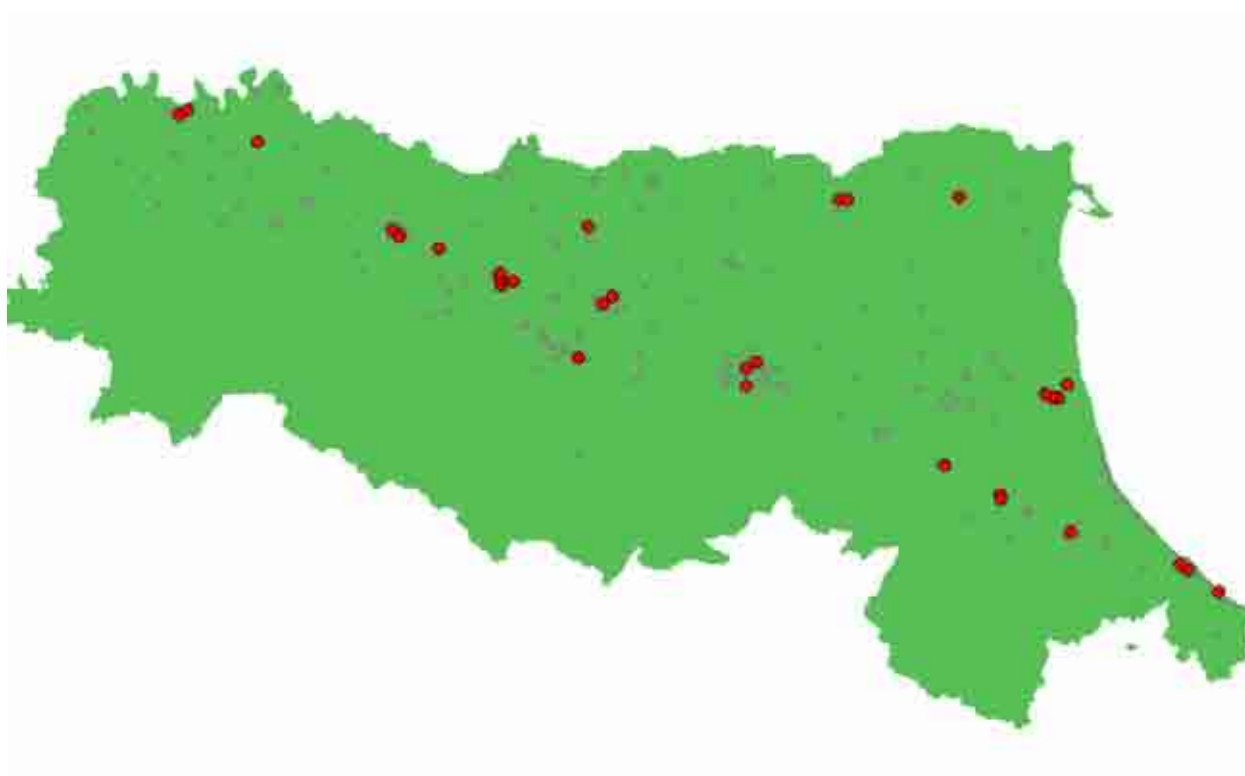
Sono le stazioni dedicate alla misura dell'inquinamento in zone ad elevata densità abitativa, lontane dai flussi veicolari. Sono particolarmente rivolte al controllo degli ossidi di azoto (NO<sub>2</sub>).

**Tipo C:**

Sono le stazioni dedicate alla misura dell'inquinamento da traffico. In genere sono poste in zone con traffico autoveicolare molto intenso. Viene controllato principalmente il monossido di carbonio (CO).

Cod. Stazione	Nome Stazione	Classe	Comune	Provincia	Tipo	Modello Rilevatore
221	CORTEMAGGIORE	C Urb	PIACENZA	Piacenza	automatico	TEOM
213	PUBBLICO PASSEGGIO	A Urb	PIACENZA	Piacenza	automatico	ADAM
220	VIA CENO	C Urb	PIACENZA	Piacenza	automatico	ADAM
303	CITTADELLA	A Urb	PARMA	Parma	automatico	ADAM
304	MONTEBELLO	B Urb	PARMA	Parma	automatico	ADAM
301	SPALATO *	B Urb	PARMA	Parma	automatico	ADAM
404	RISORGIMENTO	B Urb	REGGIO EMILIA	Reggio Emilia	automatico	MP101M
407	S. LAZZARO	A Urb	REGGIO EMILIA	Reggio Emilia	automatico	MP101M
406	TIMAVO	C Urb	REGGIO EMILIA	Reggio Emilia	automatico	ADAM
408	XX SETTEMBRE	C Urb	REGGIO EMILIA	Reggio Emilia	automatico	MP101M
414	SANT'ILARIO	C Urb	SANT'ILARIO	Reggio Emilia	automatico	MP101M
512	CARPI 2	B Urb	CARPI	Modena	automatico	TEOM
510	SPEZZANO2	B Urb	FIORANO MODENESE	Modena	automatico	LSPM10
505	NONANTOLANA	B Urb	MODENA	Modena	automatico	ADAM
515	PIAZZA 20 SETTEMBRE	A Urb	MODENA	Modena	automatico	TEOM
117	FIERA	C Urb	BOLOGNA	Bologna	automatico	ADAM
123	MONTE CUCCOLINO	FONDO	BOLOGNA	Bologna	automatico	TEOM
115	S.FELICE	B Urb	BOLOGNA	Bologna	automatico	ADAM
702	ISONZO	B Urb	FERRARA	Ferrara	automatico	ADAM
701	S.GIOVANNI	C Urb	FERRARA	Ferrara	automatico	ADAM
707	GHERARDI	FONDO	IOLANDA DI SAVOIA	Ferrara	automatico	TEOM
816	CERAMICHE	C Urb	FAENZA	Ravenna	automatico	MP101M
821	CAORLE	B Urb	RAVENNA	Ravenna	automatico	MP101M
815	N. ROCCA BRANCALEONE	C Urb	RAVENNA	Ravenna	automatico	MP101M
811	S.A.P.I.R.	B Ind	RAVENNA	Ravenna	automatico	MP101M
814	ZALAMELLA	C Urb	RAVENNA	Ravenna	automatico	ADAM
905	BUFALINI	A Urb	CESENA	Cesena	automatico	ADAM
907	BECCARIA	B Urb	FORLI'	Forlì	automatico	ADAM
901	PARCO RESISTENZA (GIARDINI)	A Urb	FORLI'	Forlì	automatico	ADAM
604	RICCIONE	C Urb	RICCIONE	Rimini	automatico	ADAM
601	FLAMINIA	C Urb	RIMINI	Rimini	automatico	MP101M
602	MARECCHIA	A Urb	RIMINI	Rimini	automatico	ADAM

**Tabella 6.1** Elenco stazioni di monitoraggio del PM10 in regione



**Figura 6.1** Mappa stazioni di monitoraggio del PM10 in regione - 2003

## 6.4. Analisi descrittive

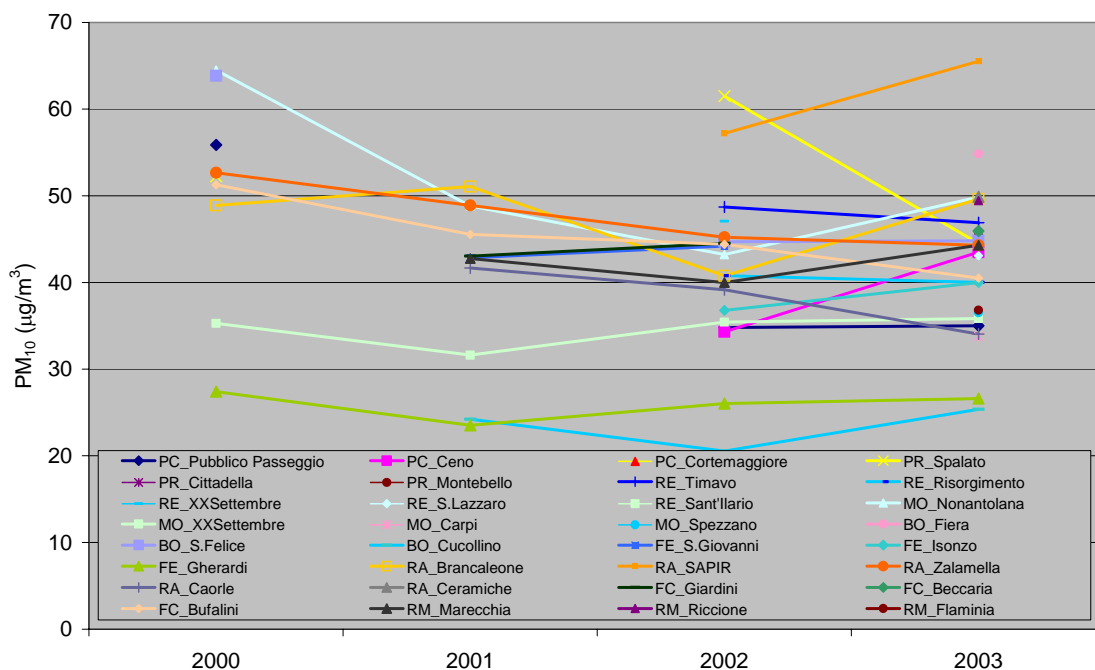
### 6.4.1. Andamenti annuali, stagionali

La tabella 6.2. illustra, per ogni singola centralina, la numerosità dei dati validi nel periodo 2000-2003.

		2000	2001	2002	2003
Piacenza	Pubblico Pass.	298	267	316	329
	Ceno	0	0	283	355
	Cortemaggiore	0	0	0	335
Parma	Spalato	288	271	280	337
	Cittadella	0	0	267	304
	Montebello	0	0	244	345
Reggio	Timavo	239	259	330	336
	Risorgimento	0	194	362	353
	RE_XXSettembre	0	195	360	43
	SanLazzaro	0	0	0	351
	Sant'Ilario	0	0	0	356
Modena	Nonantolana	295	296	319	338
	MO_XXSettembre	301	356	359	358
	Carpi	0	0	0	341
	Spezzano	0	0	0	289
Bologna	Fiera	0	0	223	360
	S.Felice	303	246	341	335
	Cuccolino	226	342	326	334
Ferrara	S.Giovanni	233	277	336	131
	Isonzo	0	0	329	338
	Gherardi	334	336	343	340
Ravenna	Brancaleone	338	342	322	357
	SAPIR	0	177	355	330
	Zalamella	322	281	327	329
	Caorle	50	346	365	356
	Ceramiche	0	0	0	362
Forlì Cesena	Giardini	260	299	315	208
	Beccaria	0	0	69	356
	Bufalini	350	304	324	352
Rimini	Marecchia	58	290	322	330
	Flaminia	0	0	132	332
	Riccione	0	0	120	315

Tabella 6.2. Numerosità annuali

Per gli anni caratterizzati da una numerosità di dati validi accettabile (>75%) si sono calcolate le medie annue, riportate in figura 6.2. Lo scarso numero di centraline presenti per tutto il periodo rende difficile identificare un trend o una più o meno buona correlazione degli andamenti interannuali. Qualitativamente è possibile però dire che le centraline mostrano andamenti interannuali abbastanza simili. Fa eccezione la centralina Spalato (Parma) che mostra un comportamento molto peculiare, con una notevole diminuzione delle medie annue dal 2002 al 2003.



**Figura 6.2.** Concentrazioni medie per anni 2000-2003 (tutte le centraline)

Sebbene siano state presentate nel grafico interannuale solo le centraline che soddisfacevano il criterio di numerosità, distorsioni potrebbero essere causate da dati mancanti concentrati in una o due stagioni, anziché essere distribuiti su tutto l'arco dell'anno. A questo scopo nella figura 6.3. vengono presentate le medie stagionali per le varie centraline suddivise cromaticamente, per facilità di lettura, nei gruppi "emiliano" (PC, PR, RE, MO, BO) e "romagnolo" (RA, RM, FC), lasciando Ferrara evidenziata in modo specifico. Dalla figura si nota come Ferrara risulti più simile al gruppo romagnolo che si distingue da quello emiliano per i picchi invernali che sembrano essere più bassi a fronte di valori estivi che restano leggermente superiori a quelli emiliani.

L'analisi stagionale della centralina Spalato evidenzia come la media anomala dell'anno 2002 sembri da addebitare a valori elevati di concentrazione rilevati nel corso della sola stagione invernale. E' quindi probabile che o un malfunzionamento o un evento locale (probabilmente, dalle informazioni raccolte, la presenza di un cantiere) abbia provocato un temporaneo aumento delle concentrazioni tipiche.

L'andamento stagionale della centralina SAPIR, seppur si attesti su livelli medi molto elevati, è qualitativamente coerente con la maggior parte degli andamenti temporali delle altre centraline della regione.

Una commento specifico meritano le centraline Gherardi e Cuccolino che, oltre a presentare, come si è già osservato, valori medi più bassi, presentano un andamento stagionale abbastanza insolito, con valori medi stagionali più uniformi rispetto alle altre stazioni di monitoraggio e valori estivi addirittura superiori a quelli primaverili. Ciò può essere dovuto sia al fatto di essere centraline di fondo, sia al fatto di essere equipaggiate con uno strumento di tipo TEOM (su quest'ultimo aspetto ci soffermeremo in seguito). Andamenti stagionali insoliti, si notano anche per la centraline XX Settembre a Modena (stazione di fondo urbano con campionatore TEOM) che mostra in particolare poca variabilità stagionale in tutti gli anni e Cortemaggiore a Piacenza (di tipo C con campionatore TEOM) che presenta un valor medio più basso in inverno che in estate.

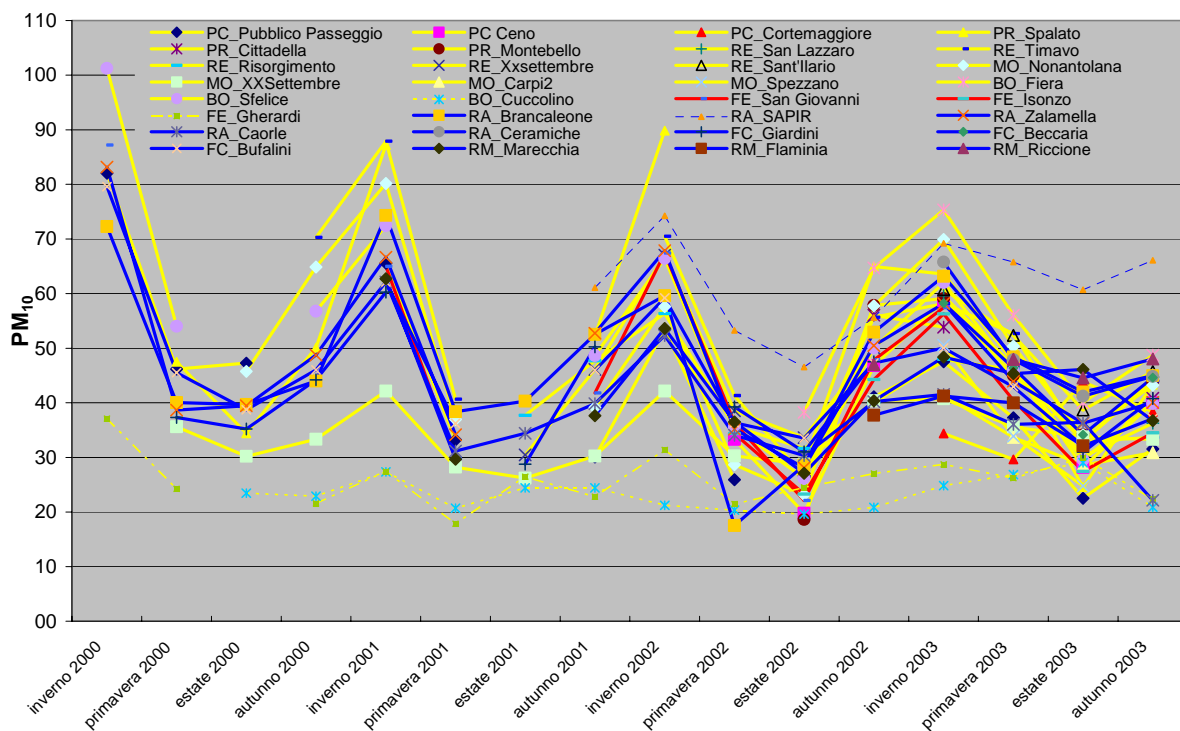


Figura 6.3. concentrazioni medie stagionali 2000-2003

Altre particolarità emergono per le seguenti centraline:

- Caorle, che, solo nel 2003, presenta un valore estivo più alto di quello autunnale;
- Brancaleone che nella primavera 2002 presenta un valore particolarmente basso;
- Marecchia che nell'estate 2003 non presenta l'usuale diminuzione delle altre centraline;
- Flaminia che presenta d'inverno picchi più bassi. A seguito di approfondimenti da parte della sezione di Rimini, è stata riscontrata l'esistenza di un problema tecnico strumentale

che pur mantenendo qualitativamente validi gli andamenti, provocava un abbassamento dei livelli medi.

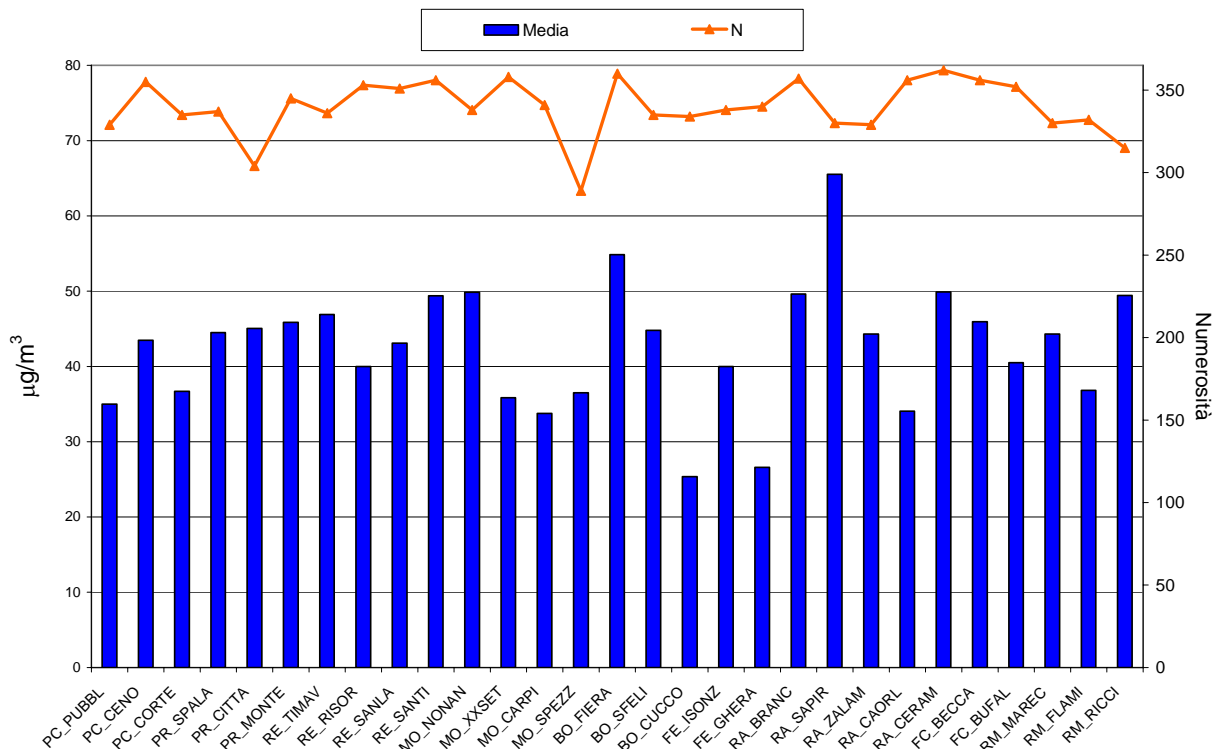


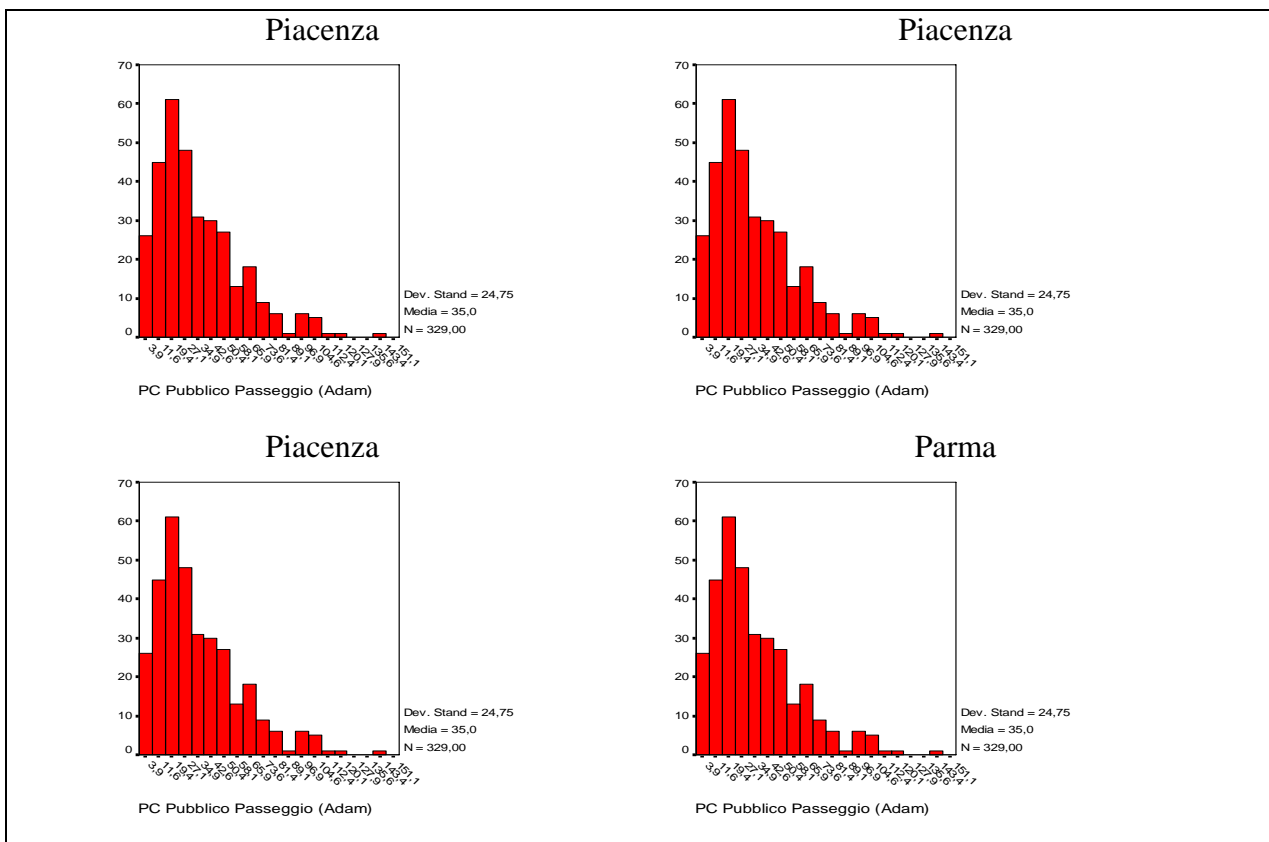
Figura 6.4. Concentrazioni medie annue e numerosità calcolate sul 2003

La figura 6.4. mostra infine, per le centraline caratterizzate da numerosità campionaria maggiore del 75%, le medie annue relative al 2003. Sull'intero territorio regionale esse risultano comprese in un range che va da 25 a circa 65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con la maggior parte dei valori compresi tra 35 e 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . I valori minimi si riscontrano nella centraline di fondo di Gherardi in provincia di Ferrara (26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e Monte Cuccolino (26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in provincia di Bologna. Il valore massimo, pari a 65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , si riscontra, come già detto, nella centralina SAPIR, collocata in provincia di Ravenna e di tipo industriale.

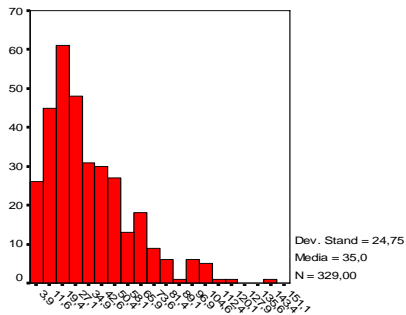
#### 6.4.2. Distribuzioni di frequenza

Le distribuzioni di frequenza del PM10 sono state calcolate sui dati del solo 2003. Essendo l'andamento del PM10 non stazionario in media nei diversi anni, come mostrato nel paragrafo precedente, si è ritenuto opportuno limitarsi all'analisi dei dati del 2003, anno in cui, peraltro, erano attive tutte le centraline. Sono state escluse dall'analisi le centraline che presentavano meno del 75% dei dati nel 2003 (XX settembre a Reggio Emilia, San Giovanni a Ferrara, Parco della Resistenza a Forlì-Cesena).

I risultati evidenziano per le diverse centraline distribuzioni generalmente simili, unimodali e asimmetriche (figura 6.5.). Qualitativamente esse presentano le caratteristiche della distribuzione log-normale, che è la distribuzione di frequenza attribuita dalla letteratura alle concentrazioni degli inquinanti. I test di log-normalità effettuati (test di Kolmogorov-Smirnov sulla trasformata logaritmica delle concentrazioni) hanno confermato il buon adattamento delle distribuzioni alla distribuzione teorica. Il test ha evidenziato un allontanamento significativo dalla log-normalità (p-value < 0,05) per 4 centraline (Cortemaggiore, Cuccolino, Fiera e Zalamella); solo per Cortemaggiore tale allontanamento risulta altamente significativo (p-value < 0,01) (tabella 6.3.).

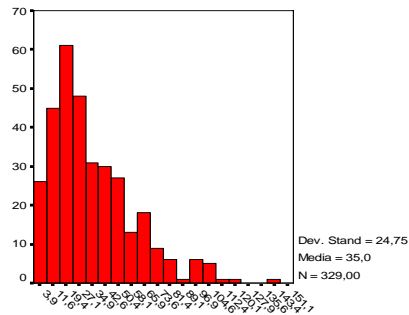


Parma



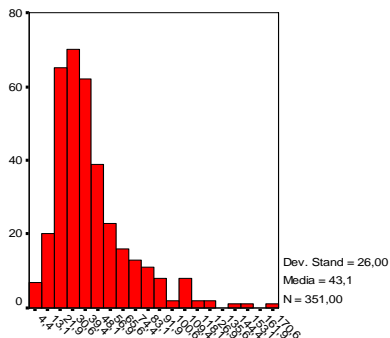
PC Pubblico Passeggio (Adam)

Parma



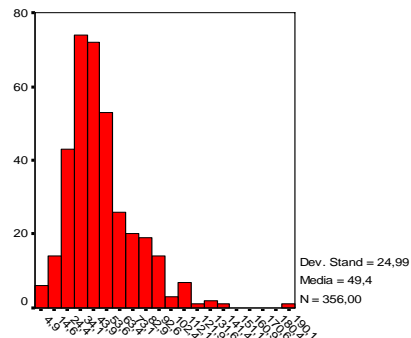
PC Pubblico Passeggio (Adam)

Reggio Emilia



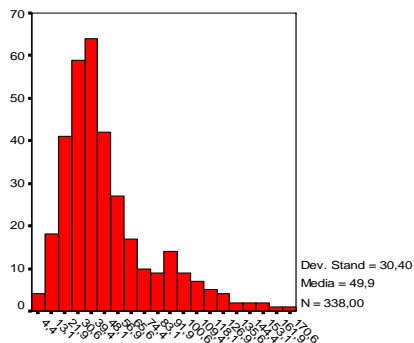
RE San Lazzaro (MP101M)

Reggio Emilia



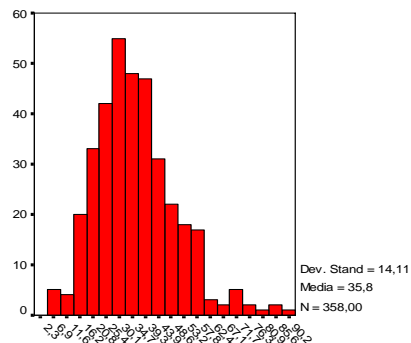
RE Sant'Ilario (MP101M)

Modena



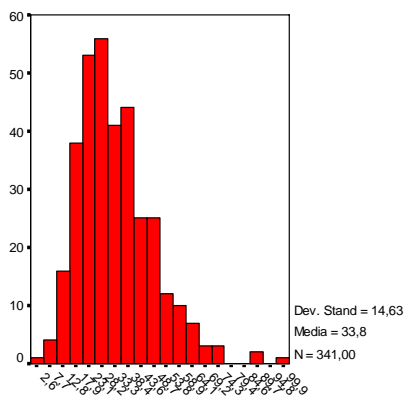
MO Nonantolana (Adam)

Modena



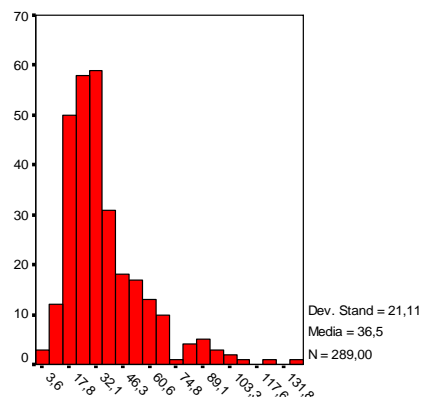
MO XXSettembre (Teom)

Modena



MO Carpi2 (Teom)

Modena

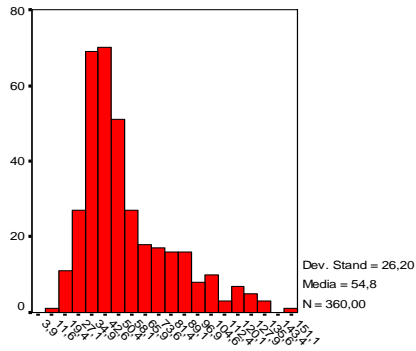


MO Spezzano2 (LSPM10)

Bologna

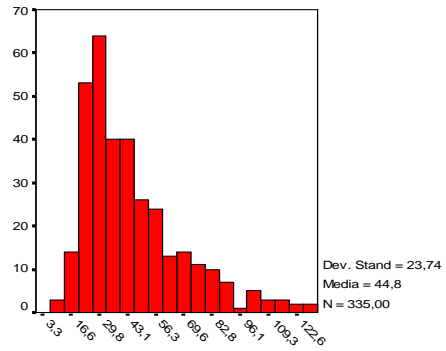
Bologna





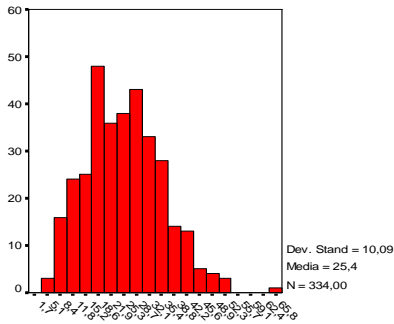
BO Fiera (Adam)

Bologna



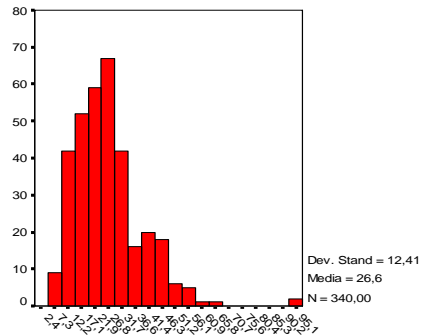
BO San Felice (Adam)

Ferrara



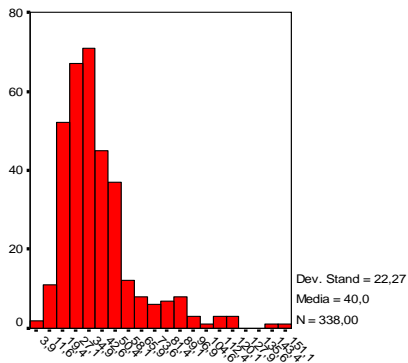
BO Monte Cuccolino (Teom)

Ferrara



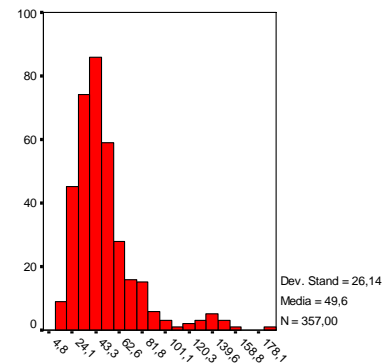
FE Gherardi (Teom)

Ravenna



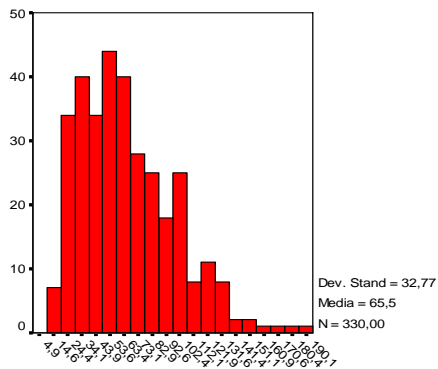
FE Isonzo (Adam)

Ravenna

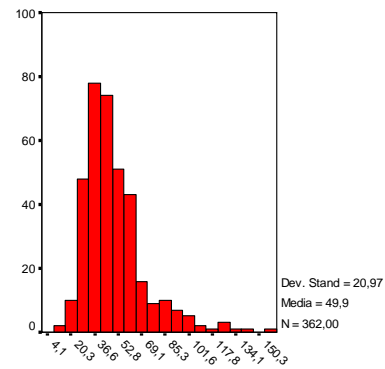


RA Nuova Rocca Brancaleone (MP101M)

Ravenna



RA S.A.P.I.R (MP101M)



RA Ceramiche (MP101M)

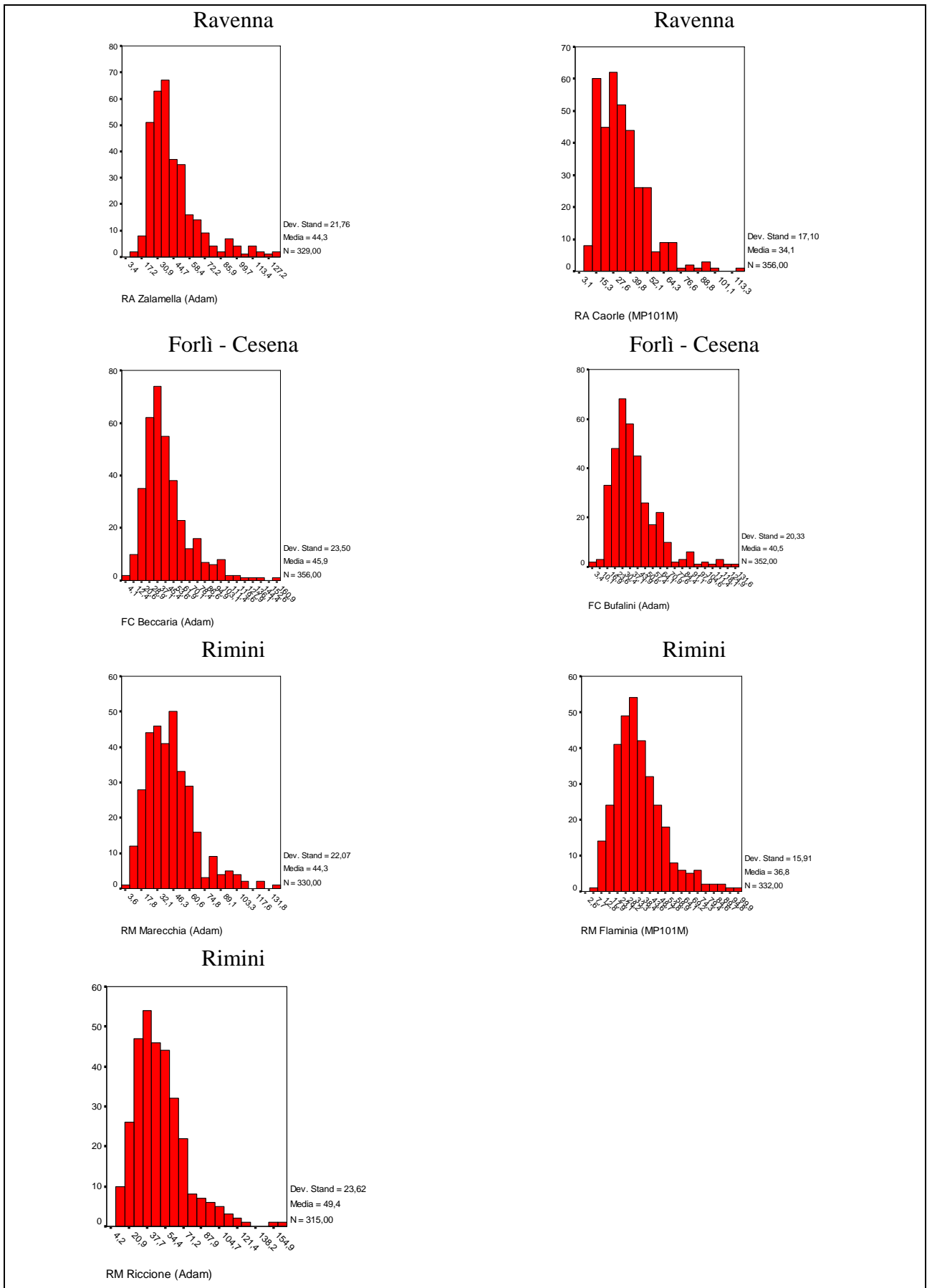


Figura 6.5 Distribuzioni di frequenza delle centraline

STAZIONE	N DATI	P-value	STRUMENTO
CORTEMAGGIORE	335	<b>0,005</b>	TEOM
CUCCOLINO	334	<b>0,012</b>	TEOM
FIERA	360	<b>0,022</b>	ADAM
ZALAMELLA	329	<b>0,037</b>	ADAM
SANT'ILARIO	356	0,077	MP101M
SPALATO	337	0,111	ADAM
XXSETTEMBRE	358	0,135	TEOM
BRANCALEONE	357	0,136	MP101M
MARECCHIA	330	0,184	ADAM
RISORGIMENTO	353	0,184	MP101M
GHERARDI	340	0,189	TEOM
SPEZZANO	289	0,225	LSPM10
ISONZO	338	0,263	ADAM
S.FELICE	335	0,283	ADAM
NONANTOLANA	338	0,317	ADAM
CENO	355	0,341	ADAM
PUBBLICOPASSEGGIO	329	0,383	ADAM
BECCARIA	356	0,388	ADAM
TIMAVO	336	0,389	ADAM
MONTEBELLO	345	0,391	ADAM
CAORLE	356	0,392	MP101M
BUFALINI	352	0,499	ADAM
SAN LAZZARO	351	0,517	MP101M
CITTADELLA	304	0,521	ADAM
CERAMICHE	362	0,554	MP101M
SAPIR	330	0,591	MP101M
RICCIONE	315	0,721	ADAM
FLAMINIA	332	0,724	MP101M
CARPI	341	0,915	TEOM

**Tabella 6.3** Analisi del test di log-normalità sulle distribuzioni di frequenza delle concentrazioni di PM10 nelle varie centraline.

### 6.4.3. Correlazioni di Pearson

Di seguito vengono presentati i grafici di dispersione tra le coppie di centraline della regione, ottenuti sui dati di tutto il periodo senza controllo della numerosità (figure 6.6/a,b). I coefficienti di correlazione di Pearson tra le coppie di centraline, calcolati sui dati del 2003, sono riportati nella tabella “Pearson” in allegato. Le correlazioni tra le centraline risultano piuttosto elevate. La maggior parte delle centraline presenta infatti una media delle correlazioni superiore a 0,7 e sempre maggiore di 0,6, ad eccezione delle centraline Timavo (RE), Monte Cuccolino (BO), Gherardi (FE) e S.A.P.I.R. (RA) che presentano una media delle correlazioni con le altre centraline compresa tra 0,5 e 0,6 e di Cortemaggiore (PC) che presenta una media delle correlazioni inferiore a 0,5. Il fatto che tali centraline presentino coefficienti di correlazione inferiori rispetto alle altre risulta in linea di massima coerente con altre peculiarità emerse nell’analisi degli andamenti stagionali e delle distribuzioni di frequenza.

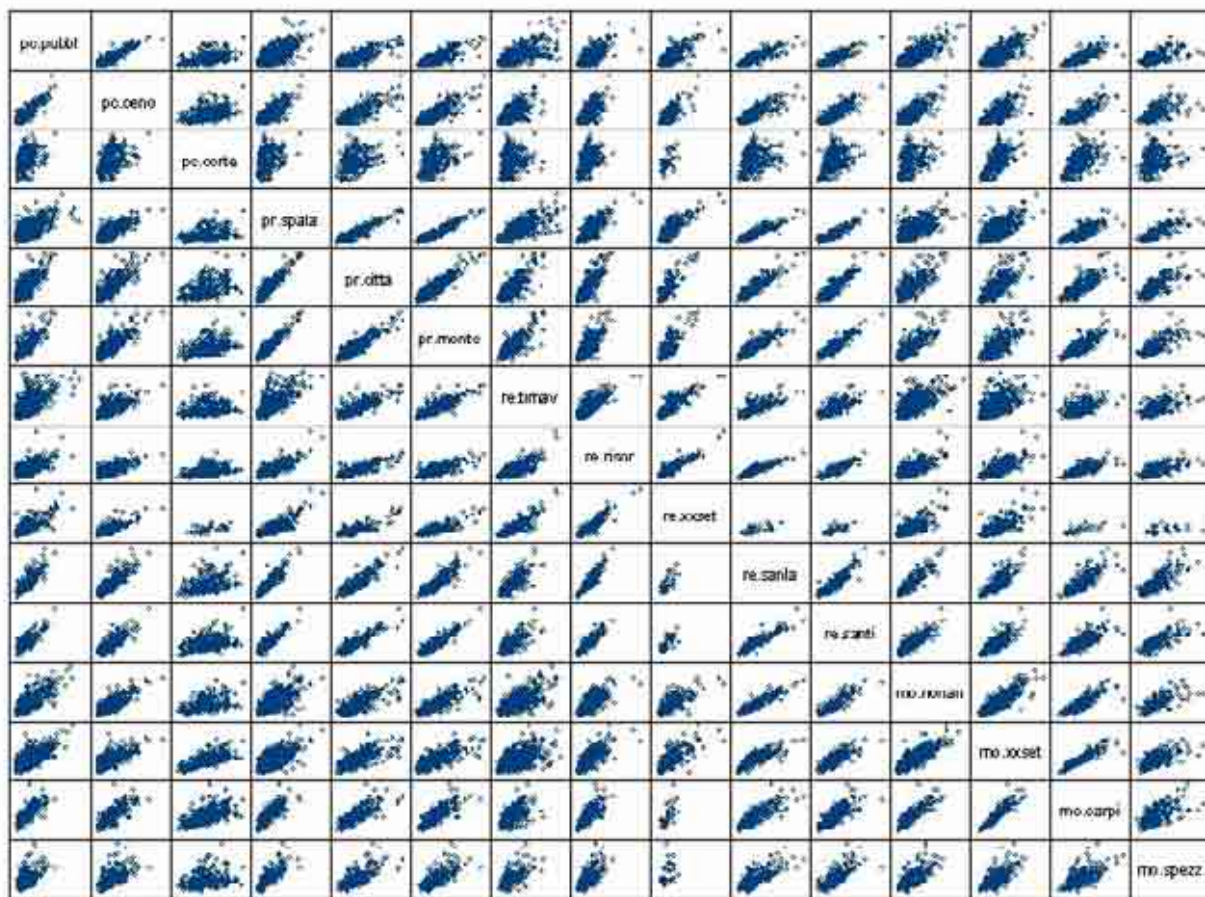


Figura 6.6/a Scatterplot centraline zona ovest (Piacenza, Parma, Reggio Emilia, Modena)



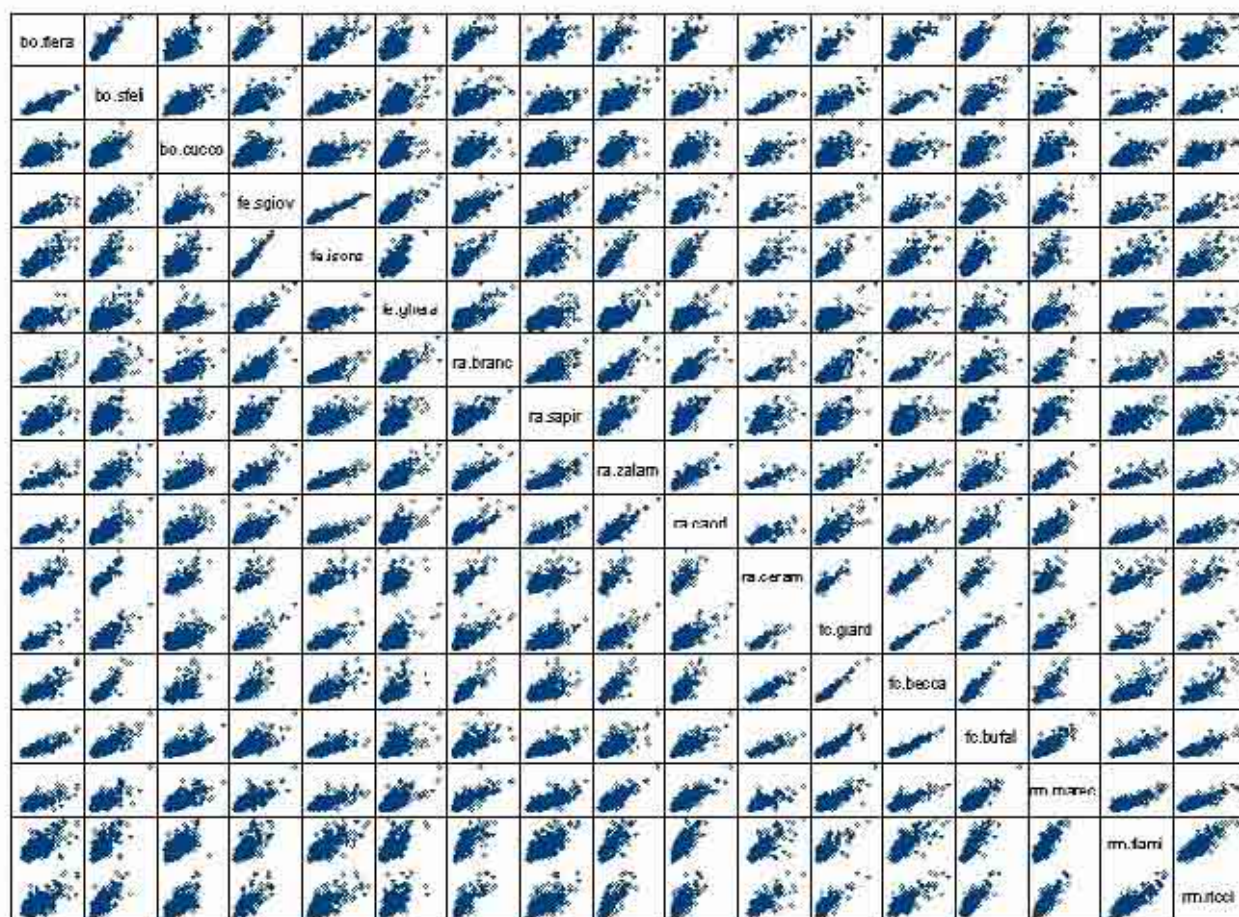


Figura 6.6/b Scatterplot centraline zona est (Bologna, Ferrara, Foli-Cesena, Rimini)

### 6.3. Criticità sperimentali: errori di misura e metodologia di campionamento

Il DM 60/2002 ha stabilito limiti, incertezza massima e metodo di riferimento per la misura del PM<sub>10</sub>. L'incertezza massima accettabile è del 25% che rappresenta il valore massimo tra quelli indicati per i diversi inquinanti. La numerosità campionaria minima richiesta è del 90%. Il metodo di riferimento scelto come riferimento dal legislatore è quello gravimetrico. Tuttavia, a causa della natura in gran parte manuale di tale tipo di misura, un numero elevato di enti preposti al monitoraggio, sia in ambito nazionale che internazionale, hanno privilegiato tipi di misure in automatico che permettono, a parità di risorse, una più capillare copertura del territorio sia in termini di risoluzione spaziale che temporale. Questo è stato l'approccio adottato anche dall'Emilia-Romagna che ha scelto come strumentazione per le proprie centraline fisse l'ADAM (beta), l'MP101M (beta), il TEOM e LSPM10. La letteratura scientifica internazionale e diversi documenti ufficiali della comunità europea<sup>4</sup>, hanno tuttavia da tempo evidenziato non solo la delicatezza delle diverse fasi e modalità di misura gravimetrica, ma anche e ancor più, l'influenza della metodologia

<sup>4</sup> Guidance to member states on PM<sub>10</sub> monitoring and intercomparisons with the reference method – EC Working Group on Particulate Matter - 2002

di misura sui risultati delle rilevazioni delle polveri fini. Il panorama nazionale è, a questo proposito, purtroppo abbastanza povero di esperienze di comparazione ed intercalibrazione di strumenti. Non fa eccezione in questo ARPA Emilia Romagna, che pur avendo condotto diverse campagne di misura specifiche volte all'analisi della comparabilità tra i vari strumenti di misura in automatico ed il metodo di riferimento, non ha mai condotto tali analisi in un contesto di sistematicità e rigore scientifico. Le comparazioni effettuate hanno comunque confermato l'importanza dello strumento di rilevazione, mostrando un buon adattamento alla misura gravimetrica da parte dei campionatori ADAM e MP101M. Una sensibile sottostima qualitativamente proporzionale alle concentrazioni rilevate è risultata associata alla misura tramite TEOM. Meno regolare e definita è risultata la differenza tra LSPM10 e gravimetrica. Tali sperimentazioni in ambito locale (regionale) sarebbero purtroppo di notevole importanza data la forte dipendenza delle relazioni tra i rilevamenti dei diversi strumenti di misura dalle condizioni di temperatura ed umidità e dalla specifica composizione chimica. Le differenze tra le rilevazioni dei diversi campionatori sono difficilmente correggibili a priori essendo funzione sia della composizione chimica (componente volatile) che delle condizioni di misura. In questo studio non si è quindi apportata alcuna correzione ai dati, cercando invece di individuare l'effetto dell'utilizzo di diverse tipologie di campionatori. Si tenga tuttavia presente che solo una analisi comparata delle rilevazioni effettuate nello stesso periodo e nello stesso sito con più tipologie di campionatori potrebbe fornire risultati certi.

Una prima valutazione è stata fatta analizzando gli andamenti medi mensili e stagionali per verificare se gli andamenti temporali di medio periodo fossero riprodotti in modo analogo dalle diverse tipologie di strumenti di misura. Le figure 6.7 e 6.8 mostrano, come già evidenziato anche nelle analisi descrittive, una suddivisione di tutte le centraline della regione per i diversi tipi di strumenti di rilevazione (sono suddivise in due grafici distinti per comodità di lettura). Si può notare come le centraline equipaggiate con campionatori TEOM si differenzino sensibilmente dalle altre. In particolare la variabilità stagionale risulta molto ridotta o assente. Occorre a questo proposito tenere presente che le centraline TEOM sono molto diverse tra loro per classificazione (2 di fondo, 1 classe A, 1 classe B, e 1 classe C). Anche considerando solo le tre centraline TEOM collocate in ambito urbano, l'impressione risulta confermata. Gli MP101M, molto utilizzati nell'area di Ravenna e di Reggio Emilia, mostrano andamenti simili a quelli degli ADAM. Si osserva inoltre negli ADAM e negli MP101M un trend decrescente sull'intero periodo, che nei TEOM non si rileva.

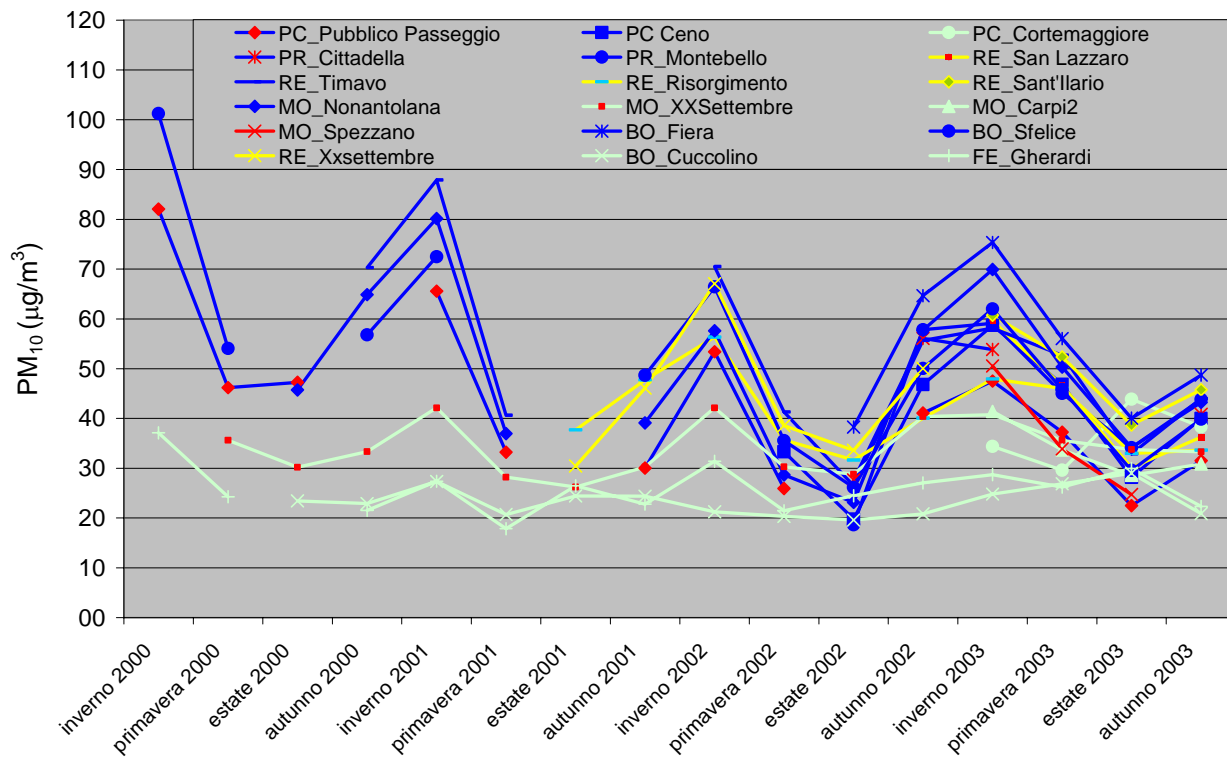


Figura 6.7 Concentrazioni medie stagionali 2000-2003 per tipologia di strumento (centraline emiliane e Ferrara)

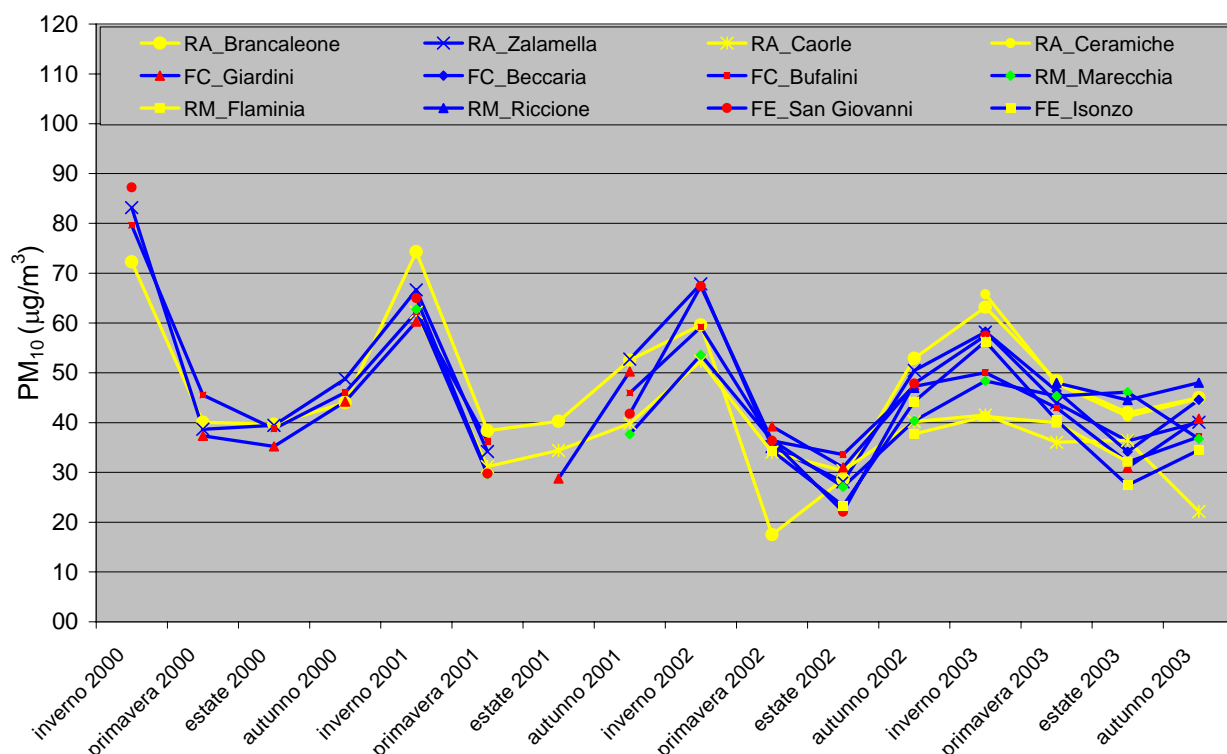
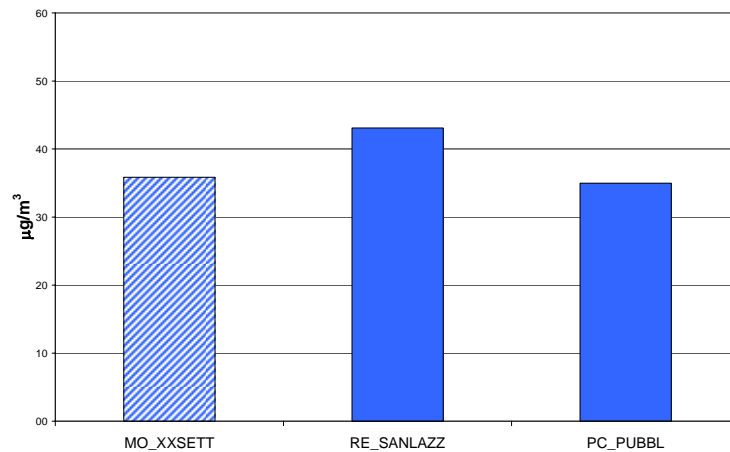
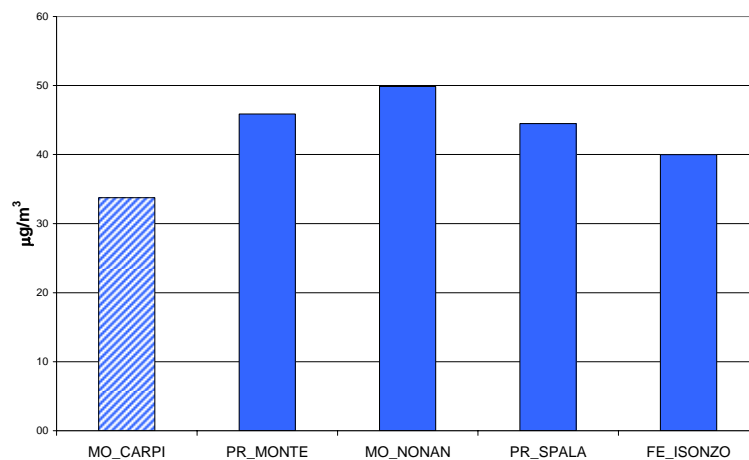


Figura 6.8 Concentrazioni medie stagionali 2000-2003 per tipologia di strumento (centraline romagnole)

Le figure 6.9-6.11 mostrano infine le differenze tra i diversi campionatori in termini di medie annue (2003), confermando l'impressione, già emersa dalle analisi precedenti, di una generale tendenza dei TEOM a sottostimare le concentrazioni di polveri nei livelli elevati, rendendo le differenze più marcate per le centraline di tipo B e C.

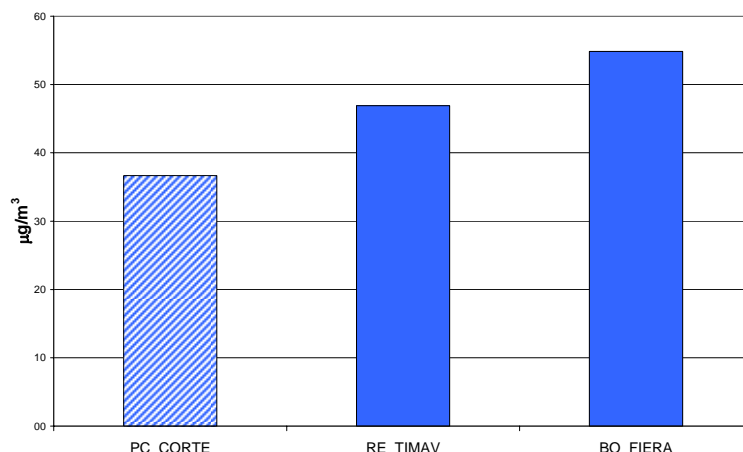


**Figura 6.9** Concentrazioni medie annue 2003 per alcune stazioni di tipo A con diverse tipologie di strumento. La centralina XX Settembre a Modena ha un campionario TEOM, la centralina San Lazzaro a Reggio Emilia ha un campionario MP101M, Pubbico Passeggio a Piacenza ha una campionario ADAM.



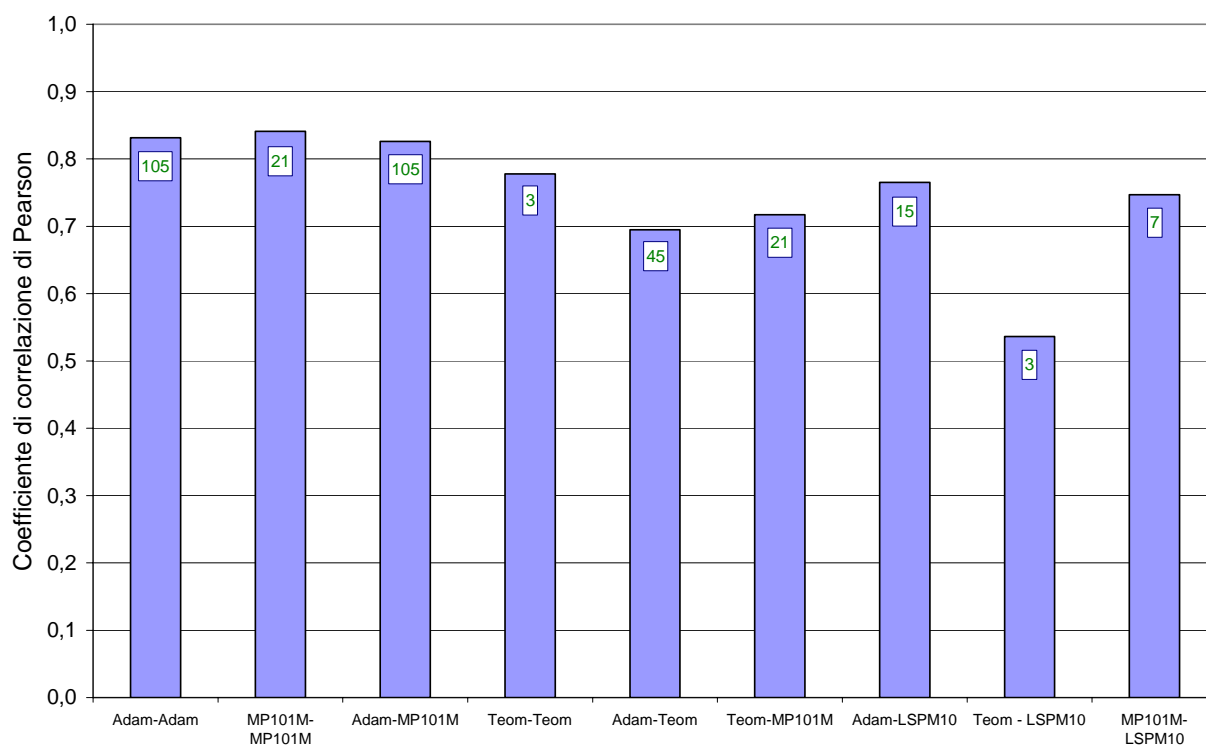
**Figura 6.10** Concentrazioni medie annue 2003 per alcune stazioni di tipo B con diverse tipologie di strumento. La centralina Carpi ha un campionario TEOM mentre le altre hanno campionatori ADAM.





**Figura 6.11** Concentrazioni medie annue 2003 per alcune stazioni di tipo C con diverse tipologie di strumento. La centralina Cortemaggiore ha un campionatore TEOM mentre le altre hanno campionatori ADAM.

Un'ultima analisi relativa all'importanza della metodologia di campionamento è stata condotta in termini di calcolo delle correlazioni tra gli andamenti giornalieri di tutte le coppie di centraline. La correlazione media all'interno di ogni gruppo è stata corretta per tener conto del decremento di correlazione all'aumentare delle distanza tra le centraline; in particolare si è utilizzata a tal fine una regressione lineare della correlazione in funzione della distanza ricavata sull'insieme delle centraline. La figura 6.12 riporta i risultati aggregati di questa analisi. Gli strumenti di misura meglio correlati sono risultati l'ADAM e l'MP101M. Più deboli risultano le correlazioni di questi strumenti con i TEOM e con l'LSPM10 (quest'ultimo dato andrebbe verificato dato che il confronto è stato fatto per l'unico strumento disponibile).



**Figura 6.12** Media delle correlazioni tra coppie di centraline per tipologia di strumento scalate sulla distanza media intra-gruppo. Le etichette rappresentano il numero di coppie di centraline tra cui sono state calcolate le medie

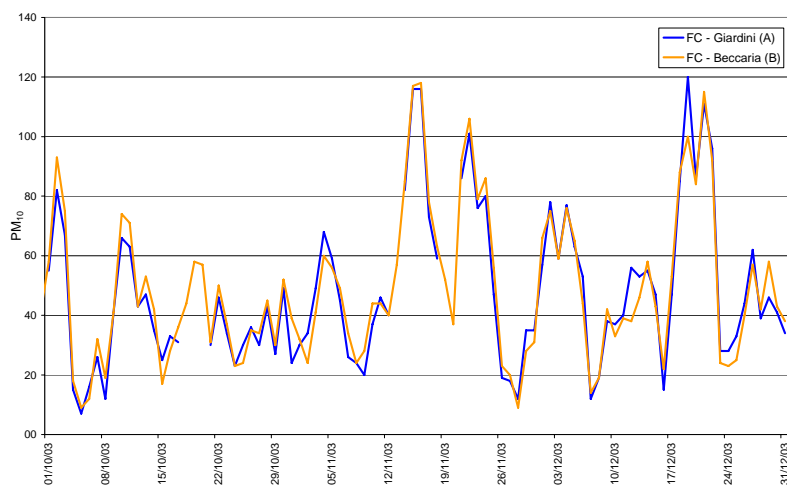
#### **6.4. La variabilità spaziale del PM10 a scala urbana**

Selezionate le centraline equipaggiate con rilevatori ADAM ed MP101M per limitare il più possibile il confondente legato alla tipologia di strumento, si è indagata l'importanza della tipologia di centralina nel determinare il livelli medi e le relazioni tra i siti di campionamento. Una ulteriore selezione preliminare delle centraline è stata fatta eliminando dall'analisi le centraline Flaminia a Rimini e Riccione: la prima per i già evidenziati problemi strumentali riscontrati, la seconda per la sua tipicità analizzata in una relazione a parte nell'ambito dell'influsso dello spray marino sulle concentrazione di PM10.

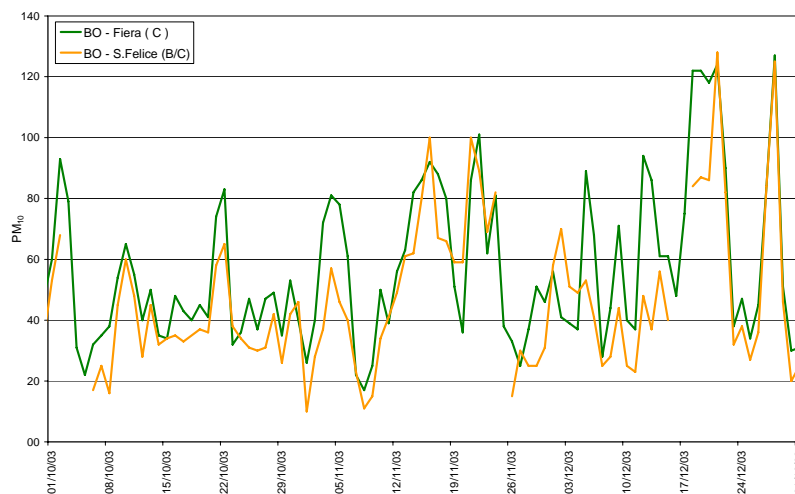
Come già detto, la classificazione per tipologia utilizzata è quella in tre categorie (A,B,C), che, seppure non più in vigore e con tutte le ambiguità da cui è affetta, rappresenta l'unica disponibile.

Le figure 6.13-6.15 esemplificano alcuni confronti tra andamenti di centraline di tipo diverso. Le centraline di tipo A e B rivelano una certa concordanza sia negli andamenti che nei livelli. Generalmente, leggermente più consistenti appaiono le differenze tra gli andamenti tra le centraline di tipo C e quelle di altra tipologia. Ricordiamo che sebbene le maggiori ambiguità nella classificazione utilizzata riguardino le tipologie B e C, è tuttavia forse plausibile che l'influsso maggiore rispetto agli andamenti delle concentrazioni di PM<sub>10</sub> sia legato alla eventuale collocazione della centraline in zone ad elevato traffico (vedi paragrafo relativo al legame tra PM<sub>10</sub>, CO ed NO<sub>2</sub>). La corretta classificazione in B e C è tuttavia dubbia e comunque le differenze che emergono tra i livelli medi delle centraline di diversa tipologia sono molto limitate. Nelle centraline B e C di Ferrara riportate nella figura 6.15, per esempio, non si osserva differenza tra i due andamenti.

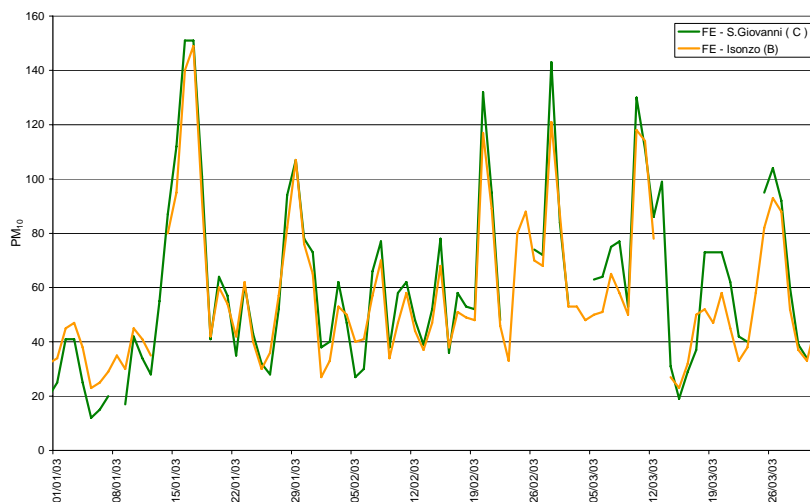
La figura 6.16 sintetizza in termini di medie annue i risultati dell'analisi delle differenze tra centraline di tipo diverso evidenziando la limitata entità dell'influenza della tipologia di centralina. I risultati vanno anche valutati alla luce della marcata variabilità all'interno di ogni aggregazione. Risultati analoghi fornisce l'analisi in termini di correlazioni esistenti tra coppie di centraline dello stessa tipologia e di tipologia diversa (figura 6.17).



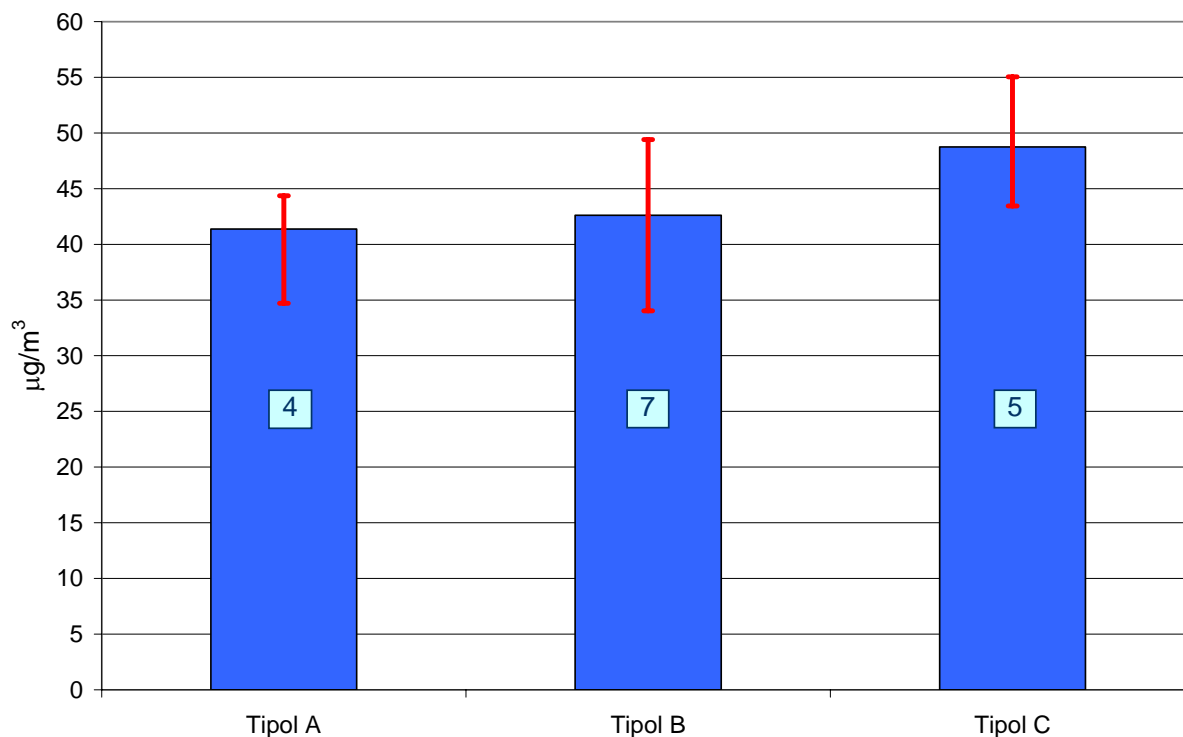
**Figura 6.13** Andamenti concentrazioni di PM10 in due stazioni di tipo A e B a Forlì.



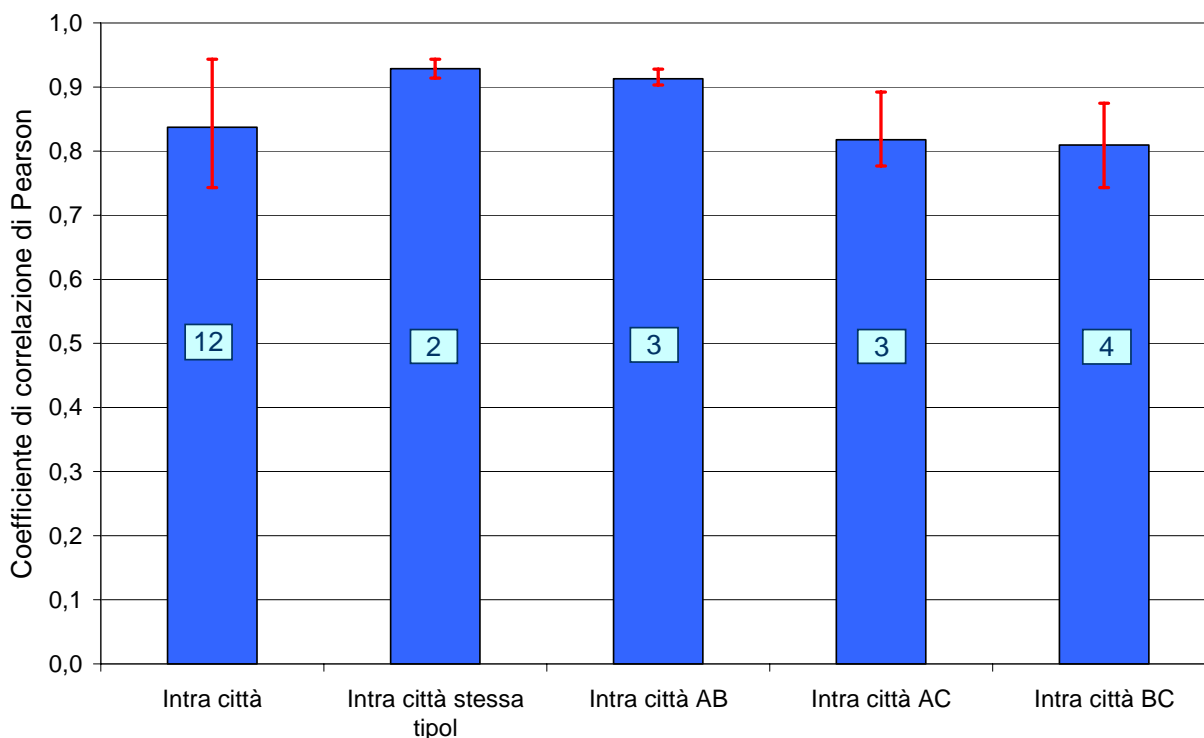
**Figura 6.14** – Andamenti di concentrazioni di PM10 in due stazioni di tipo C e B/C a Bologna.



**Figura 6.15** Andamenti delle concentrazioni di PM10 in due stazioni di tipo B e C a Ferrara.



**Figura 6.16** Concentrazioni medie annue 2003 aggregate per tipologia di centralina. Gli intervalli riportati in rosso e le etichette rappresentano rispettivamente il valore minimo e massimo e la numerosità all'interno di ogni aggregazione.

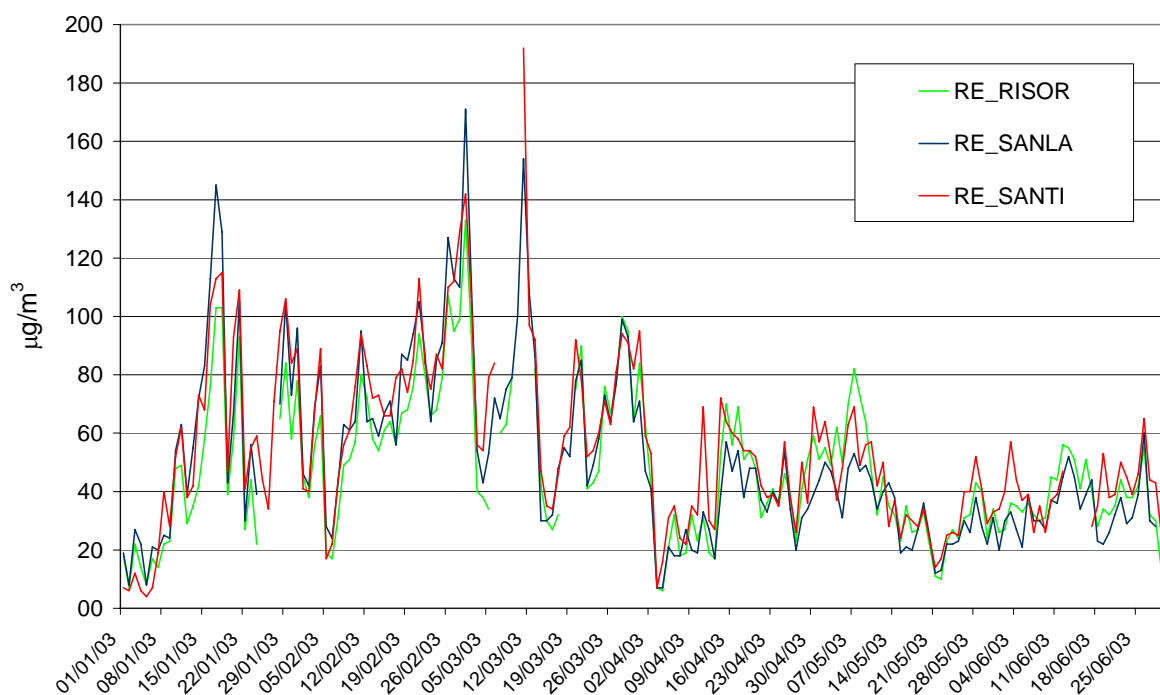


**Figura 6.17** Coefficienti di correlazione di Pearson tra centraline dello stesso tipo e di tipo diverso collocate all'interno degli stessi ambiti urbani. Gli intervalli riportati in rosso e le etichette rappresentano rispettivamente il valore minimo e massimo e la numerosità all'interno di ogni aggregazione.

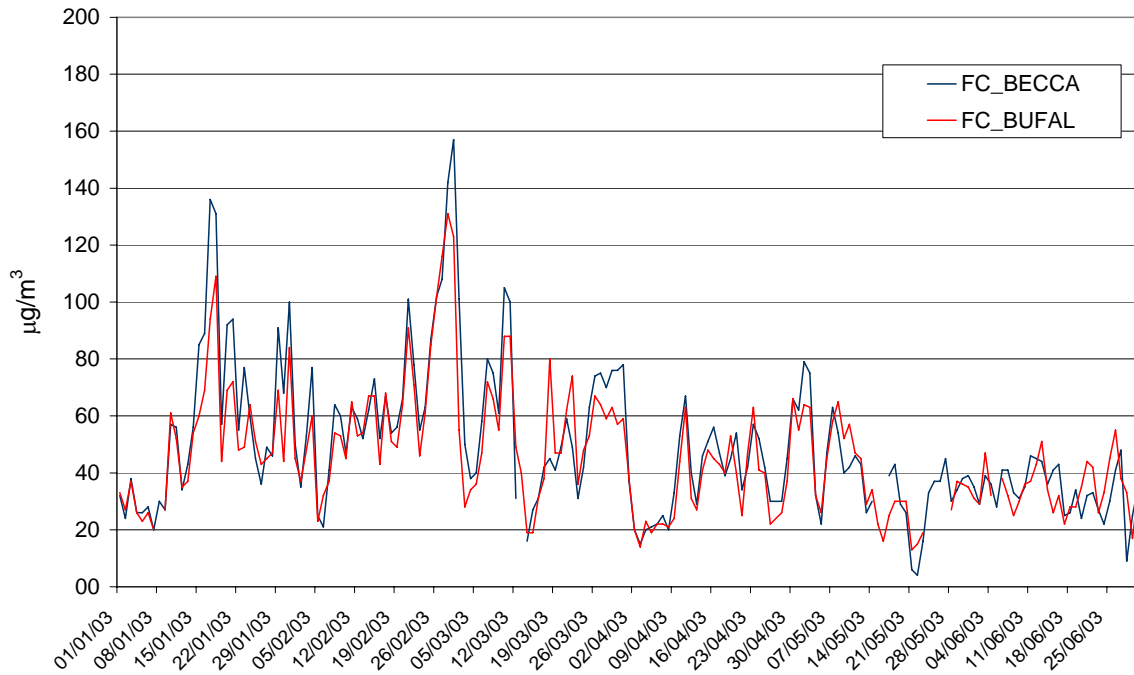
### 6.5. La variabilità spaziale del PM10 a scala provinciale

In questo paragrafo vengono presentati alcuni andamenti di PM10 (figure 6.18-6.19) per esemplificare la limitata variabilità delle concentrazioni nelle parti pianeggianti di alcune province. In particolare, i grafici presentati sono quelli relativi alle due sole province sul cui territorio sono collocate centraline (equipaggiate con campionatori tipo ADAM o MP101M) sia nel comune capoluogo che in altri comuni (nel caso di Forlì-Cesena si tratta di centraline collocate nei due comuni capoluogo). Le centraline, come già detto, sono comunque collocate in aree urbanizzate. I dati sono quindi pochi per trarre conclusioni generali. Tuttavia, la limitata variabilità del PM<sub>10</sub> a scala provinciale, è stata evidenziata anche in alcune campagne condotte da ARPA tramite mezzi mobili. Nella figura 6.20 vengono presentati, sempre a titolo di esempio, i risultati di un programma sistematico di rilevazioni effettuato in provincia di Parma. Esperienze analoghe sono state condotte anche in altre province.

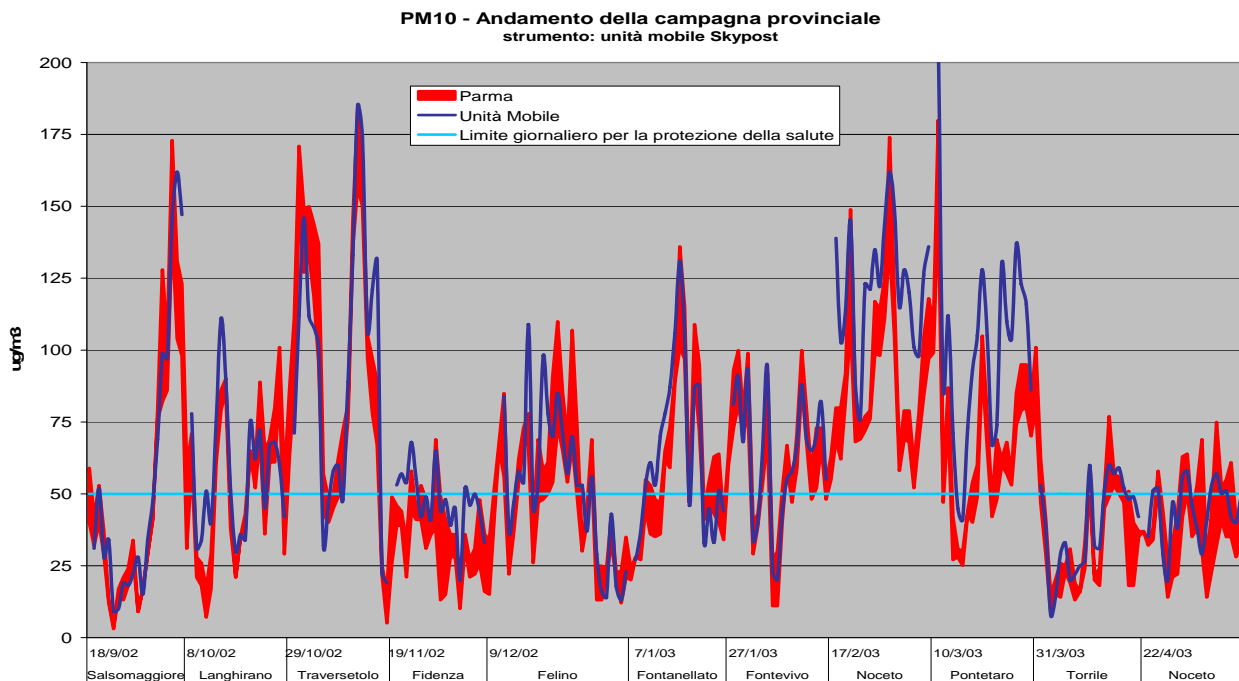
Aspetti quantitativi legati al decremento spaziale del legame tra le centraline, verranno affrontati nel capitolo seguente.



**Figura 6.18** Andamento temporale di alcune centraline della provincia di Reggio Emilia. San Lazzaro (MP101M) e Risorgimento (MP101M) sono collocate all'interno del comune capoluogo, mentre Sant'Ilario (MP101M) è collocata nel paese da cui prende il nome.



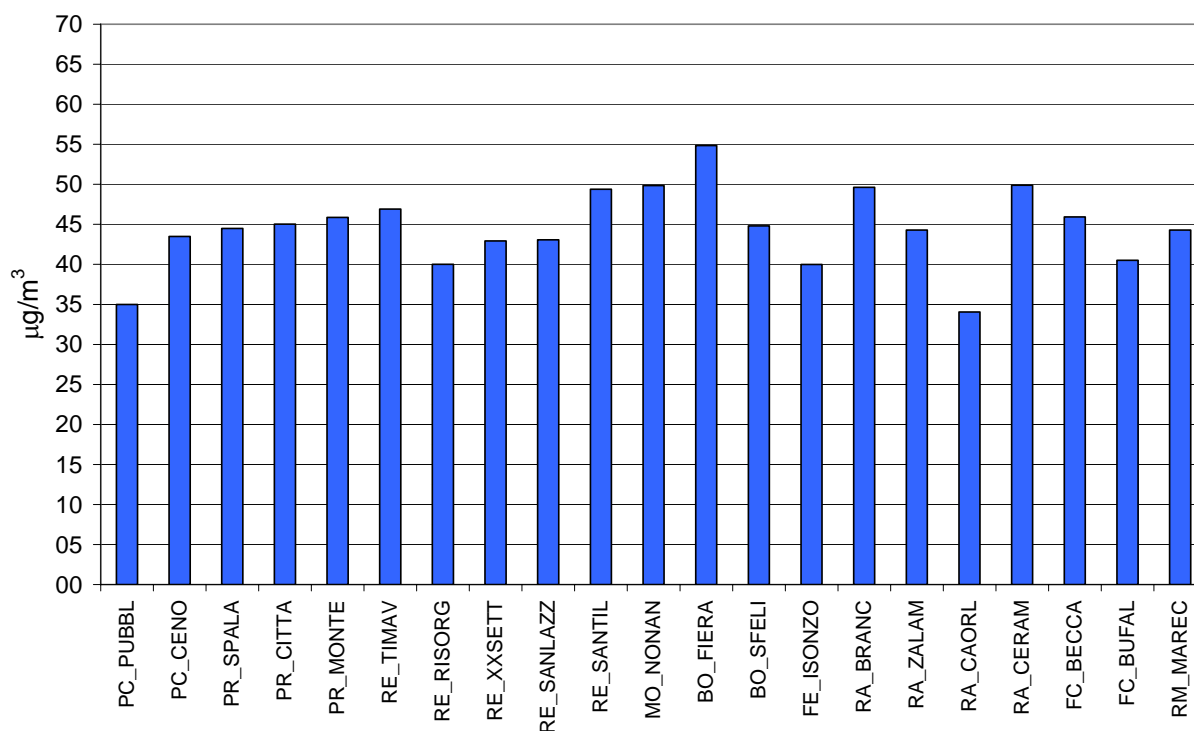
**Figura 6.19** Andamento temporale di alcune centraline della provincia di Forlì-Cesena. Beccaria (ADAM) è collocata nel comune di Forlì mentre Bufalini (ADAM) è collocata nel comune di Cesena.



**Figura 6.20** Risultati di una campagna di misura condotta in provincia di Parma per la misura del  $PM_{10}$ . In rosso è indicato l'andamento della centralina fissa nel centro di Parma, in blu sono indicati gli andamenti nei diversi siti di misura.

## 6.6. La variabilità spaziale del PM<sub>10</sub> a scala regionale

In questo paragrafo viene analizzata la variabilità spazio-temporale del PM<sub>10</sub> a scala regionale. Anche in questo contesto l'analisi è stata condotta utilizzando solo centraline equipaggiate con campionatori ADAM ed MP101M, escludendo le centraline di Riccione e Flaminia in provincia di Rimini e SAPIR in provincia di Ravenna (di tipo industriale). La figura 6.21 mostra le medie annue 2003 delle centraline analizzate.



**Figura 6.21** Medie annue 2003 delle centraline di tipo urbano della regione equipaggiate con campionatori ADAM o MP101M.

La concentrazione media minima si riscontra nella stazione di Caorle a Ravenna ( $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e la massima nella stazione Fiera di Bologna ( $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Non emergono con evidenza aggregazioni per città o province o trend spaziali ben definiti. Sebbene quindi la variabilità spaziale in termini di medie annue non possa essere ritenuta trascurabile, non emergono con chiarezza aggregazioni spaziali che possano fornire una chiave di lettura ed un criterio interpretativo.

Nel seguito verranno approfondite le analisi delle relazioni spazio-temporali tra le diverse centraline, utilizzando in particolare tre strumenti statistici: il classico coefficiente di correlazione lineare di Pearson, il coefficiente di correlazione di Lin e quello di Bland Altman. Il coefficiente di correlazione di Pearson misura il grado di associazione lineare tra due variabili. Considerando due serie di concentrazioni rilevate da centraline diverse, un'alta correlazione indica che le due



centraline sono in fase e i valori sono ragionevolmente concentrati intorno alla retta di regressione. Una eteroschedasticità, cioè la differenza tra le varianze delle due serie, porta ad una diminuzione del coefficiente di correlazione, ma una differenza sistematica tra le due misurazioni non altera il valore del coefficiente.

Per analizzare situazioni in cui i livelli medi di concentrazione differiscono sistematicamente di una certa quantità, il coefficiente di Pearson non è indicato, per questo si ritiene utile il calcolo del coefficiente di concordanza di Lin.

Il coefficiente di concordanza di Lin misura quanto le coppie di valori giornalieri, rappresentati in un ipotetico grafico di dispersione, si discostino dalla bisettrice, che rappresenta la retta ideale su cui si disporrebbero i punti se le stazioni di monitoraggio misurassero con massima accuratezza e riproducibilità la stessa grandezza. Un alto coefficiente di Lin indica che le due centraline stanno misurando lo stesso livello di inquinamento (quindi sono altamente correlate secondo Pearson), un basso coefficiente indica che i livelli di inquinamento nella vicinanza delle centraline sono mediamente diversi. Al denominatore del coefficiente di Lin si trova una quantità proporzionale alla differenza tra le medie che misura il grado di distorsione di una serie rispetto all'altra, assumendo che la distorsione sia indipendente dal livello medio di concentrazione giornaliero. In alcune circostanze questa assunzione è violata, ad esempio se due serie sono in fase, con media e varianza d'errore simili, ma tali che una sia caratterizzata da oscillazioni molto maggiori dell'altra. Se calcolassimo la differenza tra le due serie, data la periodicità, la media delle serie delle differenze sarebbe vicina a zero e il coefficiente di Lin non sarebbe in grado di cogliere la presenza di un'importante differenza tra le serie.

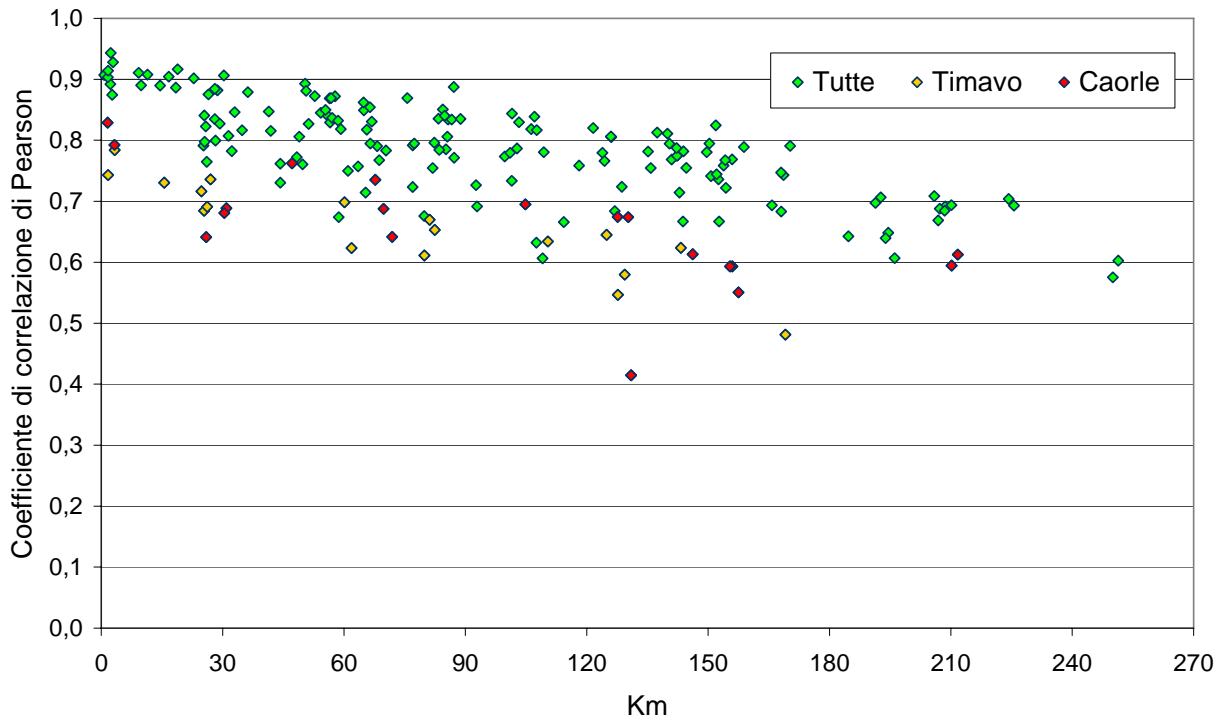
In questo caso sarebbe utile calcolare una correlazione di Pearson tra due variabili nuove ottenute una come differenza tra le due serie di valori e una come media tra le due serie di valori. Questa quantità viene indicata come coefficiente di Bland Altman. Ad un basso valore di questo coefficiente corrisponde una situazione di indipendenza tra distorsione e livello medio di concentrazione giornaliero.

Le figure seguenti mostrano come i coefficienti di correlazione di Pearson e Lin abbiano un ben definito decremento spaziale. Tale decremento è tuttavia, soprattutto per il coefficiente di Pearson, di limitata entità (la correlazione media passa da circa 0,9 per centraline della stessa città a circa 0,6 per centraline distanti circa 270 Km. Il decadimento spaziale appare in ottima approssimazione lineare.

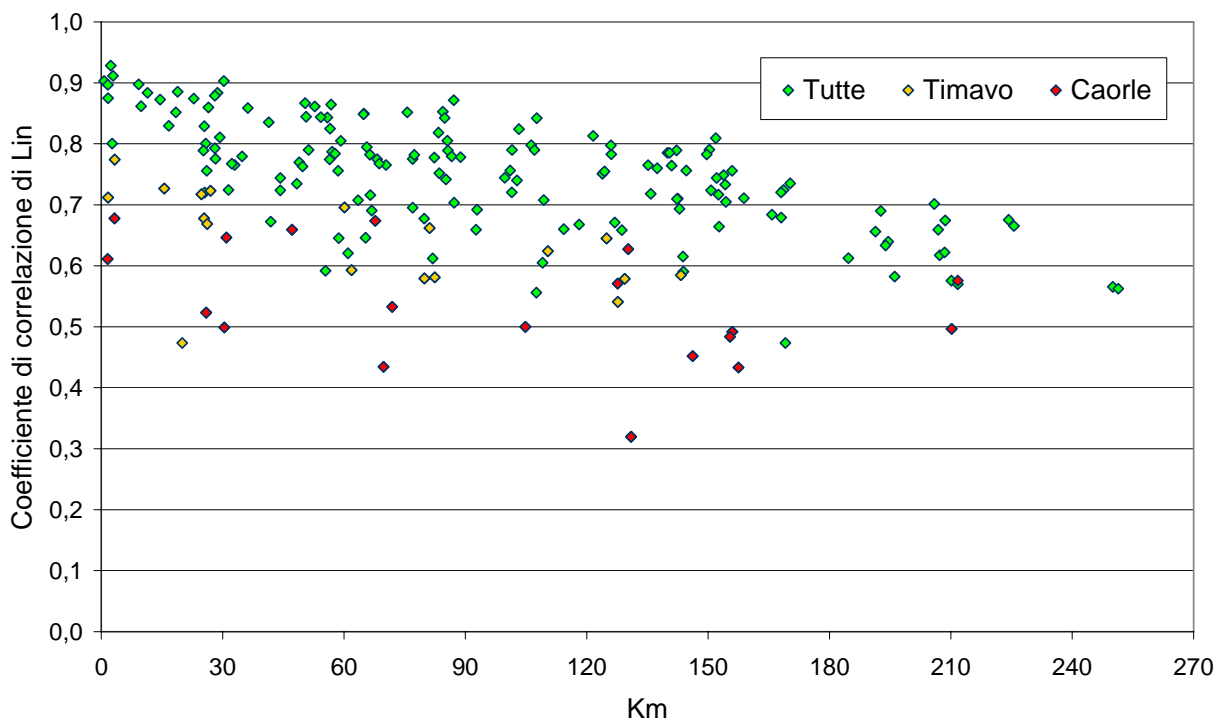
Il decadimento spaziale delle correlazioni pare essere il principale criterio di aggregazione delle centraline. Si può infatti constatare come aggregando le centraline in una parte Est ed Ovest della

regione, i legami tra di esse diventino più forti. Le figure 6.22-6.31 evidenziano la buona concordanza tra le diverse centraline all'interno di ogni gruppo. Emergono con evidenza delle particolarità di alcune centraline (Timavo a Reggio Emilia e Caorle a Ravenna). Tali particolarità potrebbero essere associate a problemi sperimentali ed andrebbero approfondite.

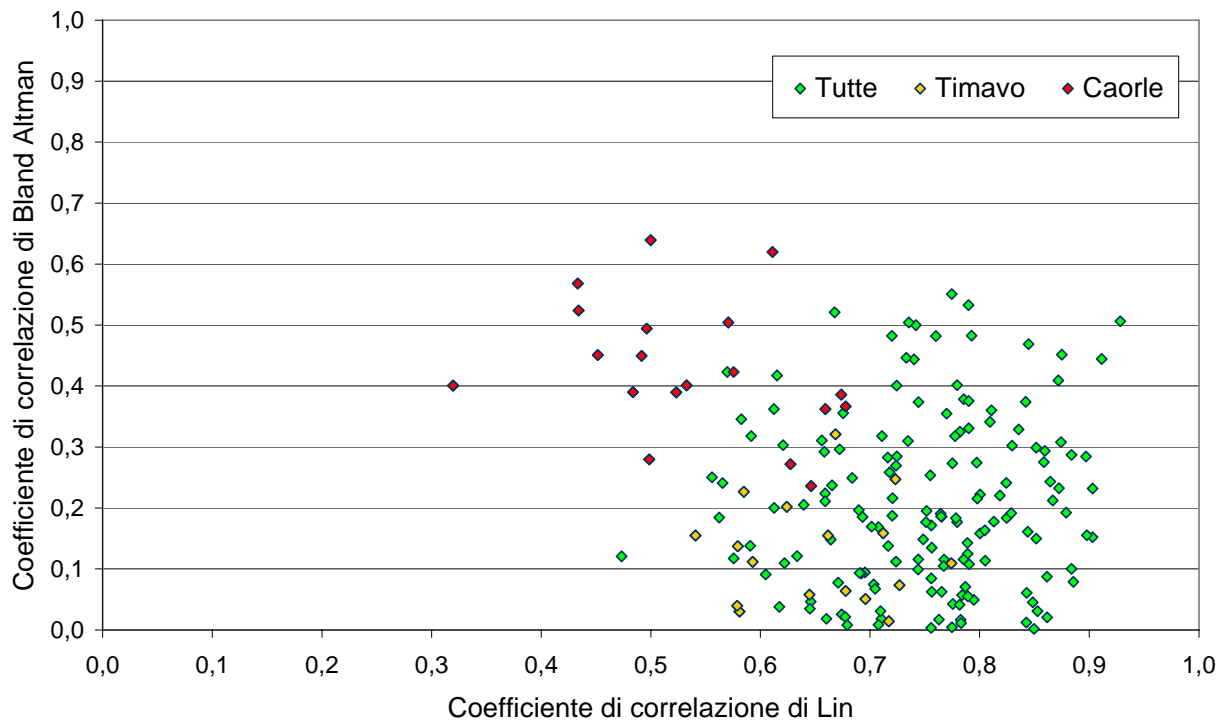
Si osserva che le centraline dell'area est presentano in media una correlazione più bassa (Pearson=0,776, Lin=0,725) rispetto a quelle dell'area ovest (Pearson=0,824, Lin=0,789). Anche considerando che i gruppi di centraline delle due aree hanno distanze medie diverse e "normalizzando" la correlazione tenendo conto di questo aspetto, la graduatoria risulta conservata, con Pearson=0,813 per la parte est ed Pearson=0,871 per la parte ovest (come già detto, la normalizzazione corregge il decremento di correlazione all'aumentare della distanza tra le centraline utilizzando una funzione lineare). Occorre tuttavia tenere presente che la numerosità delle coppie di centraline della parte est è notevolmente inferiore a quella della parte ovest (37 rispetto a 78) e che eventuali dati anomali (es stazione Caorle) hanno un effetto distorcente ovviamente maggiore in un campione poco numeroso come quello della parte est.



**Figura 6.22** Coefficienti di correlazione di Pearson in funzione della distanza calcolati su tutte le coppie di centraline della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alle centraline di Timavo a Reggio Emilia e Caorle a Ravenna in quanto sensibilmente più bassi.

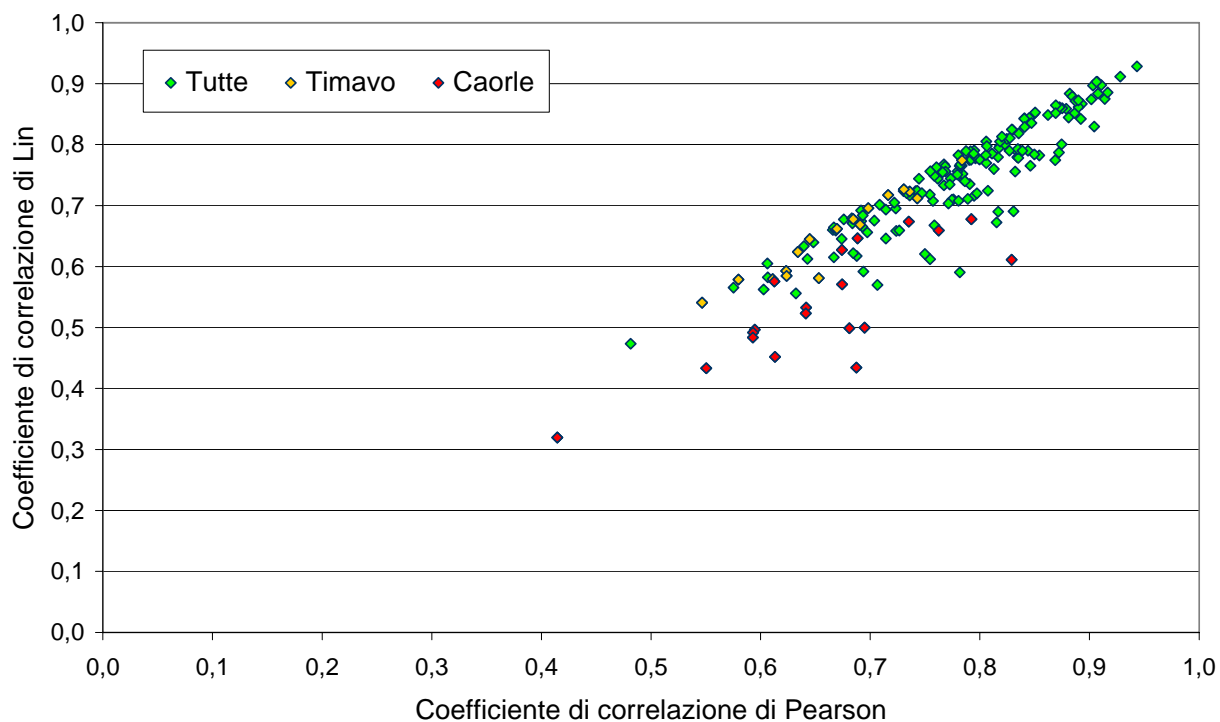


**Figura 6.23** Coefficienti di correlazione di Lin in funzione della distanza calcolati su tutte le coppie di centraline della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alle centraline di Timavo a Reggio Emilia e Caorle a Ravenna in quanto sensibilmente più bassi.

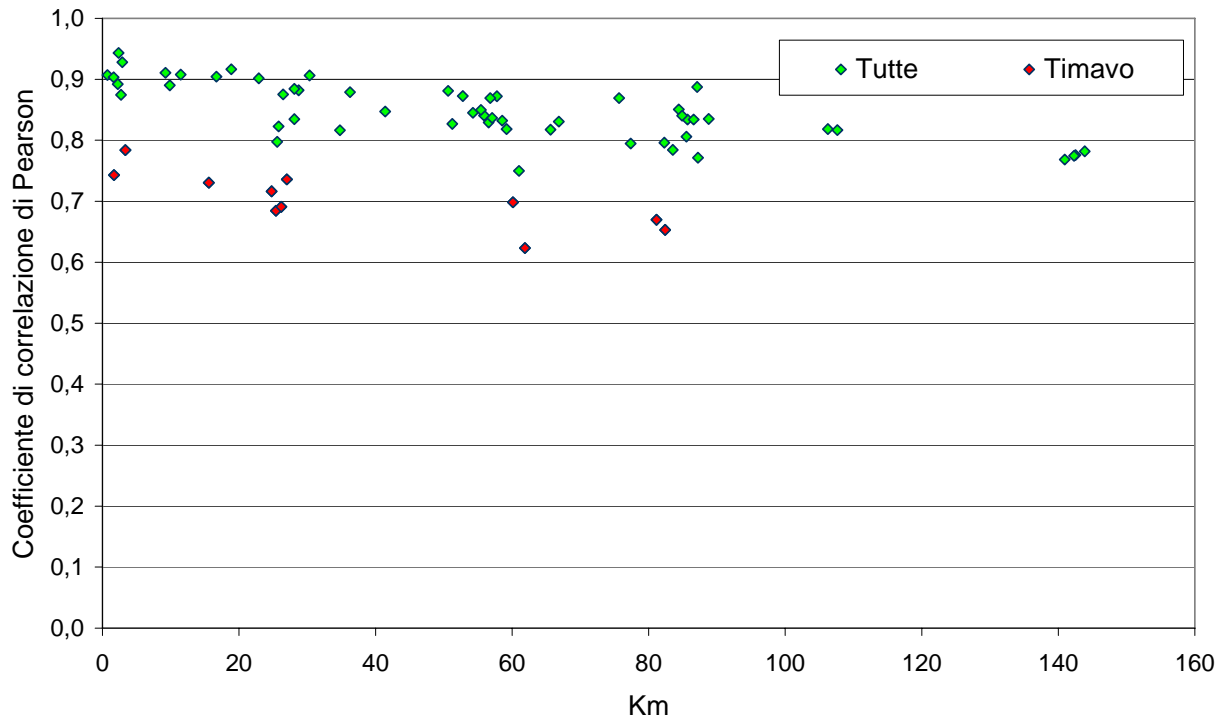


**Fig**

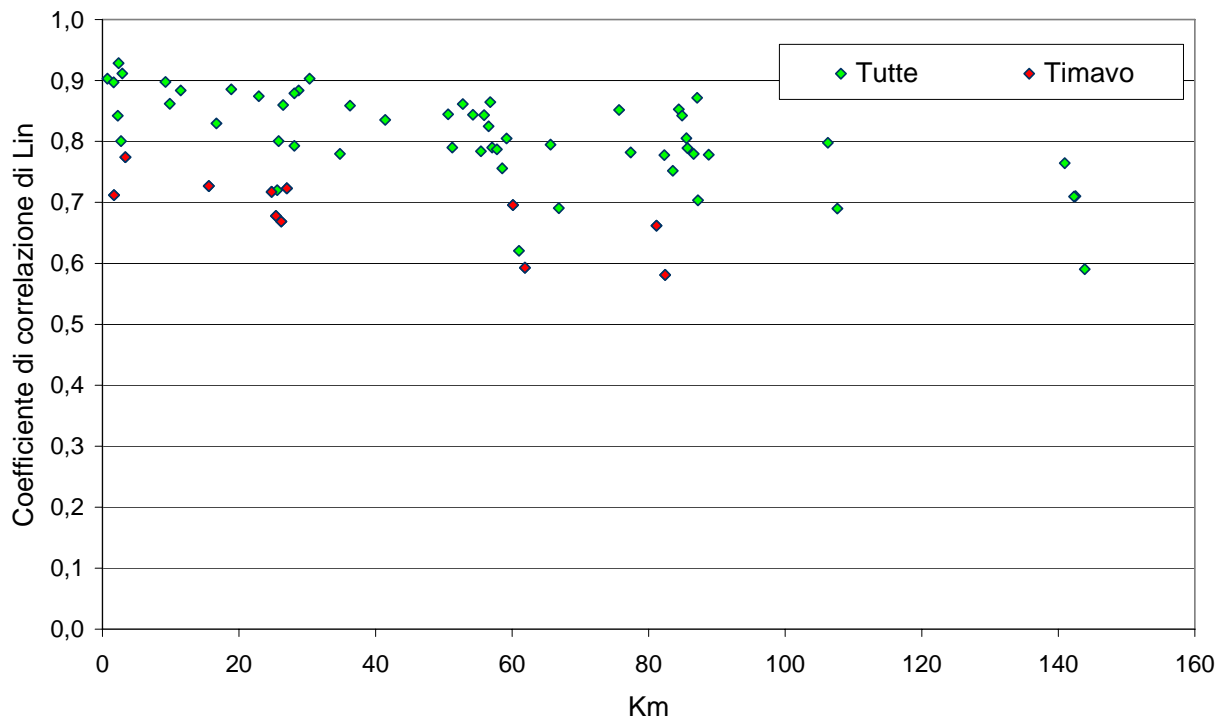
**ura 6.24** Coefficienti di correlazione di Bland Altman in funzione dei coefficienti di correlazione di Lin calcolati su tutte le coppie di centraline della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alle centraline di Timavo a Reggio Emilia e Caorle a Ravenna in quanto sensibilmente più bassi.



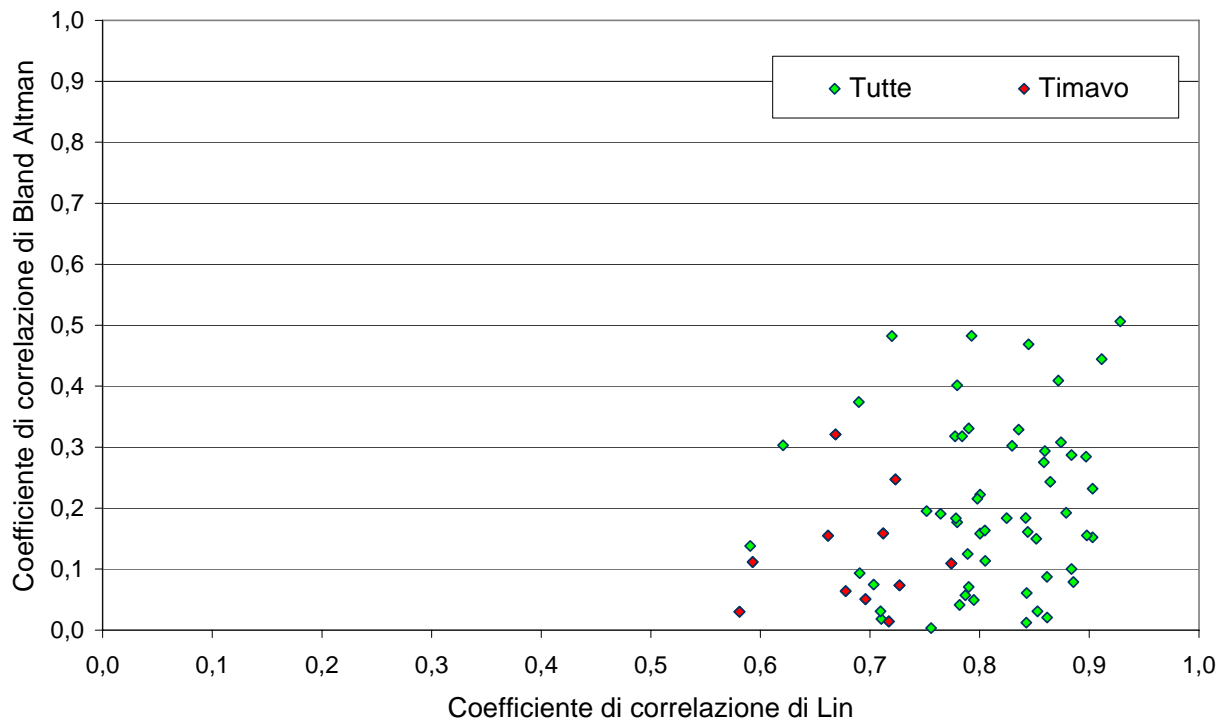
**Figura 6.25** Coefficienti di correlazione di Lin in funzione dei coefficienti di correlazione di Pearson calcolati su tutte le coppie di centraline della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alle centraline di Timavo a Reggio Emilia e Caorle a Ravenna in quanto sensibilmente più bassi.



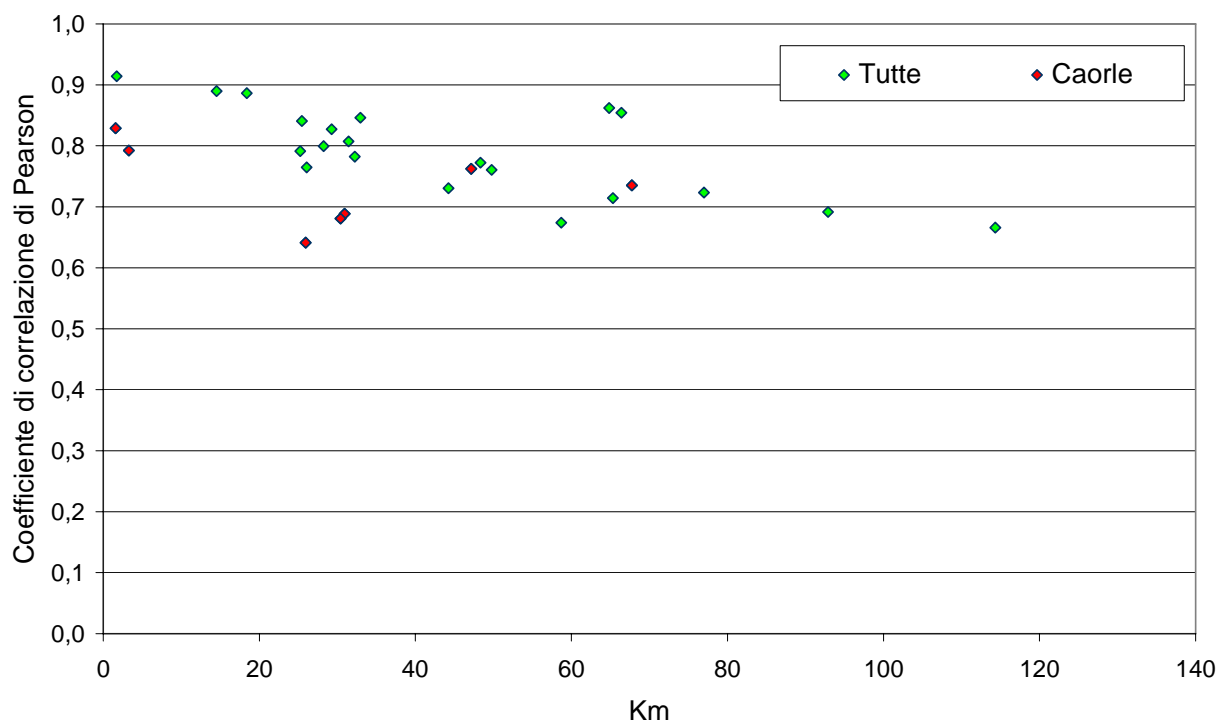
**Figura 6.26** Coefficienti di correlazione di Pearson in funzione della distanza per le coppie di centraline della parte ovest della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alla centralina di Timavo a Reggio Emilia.



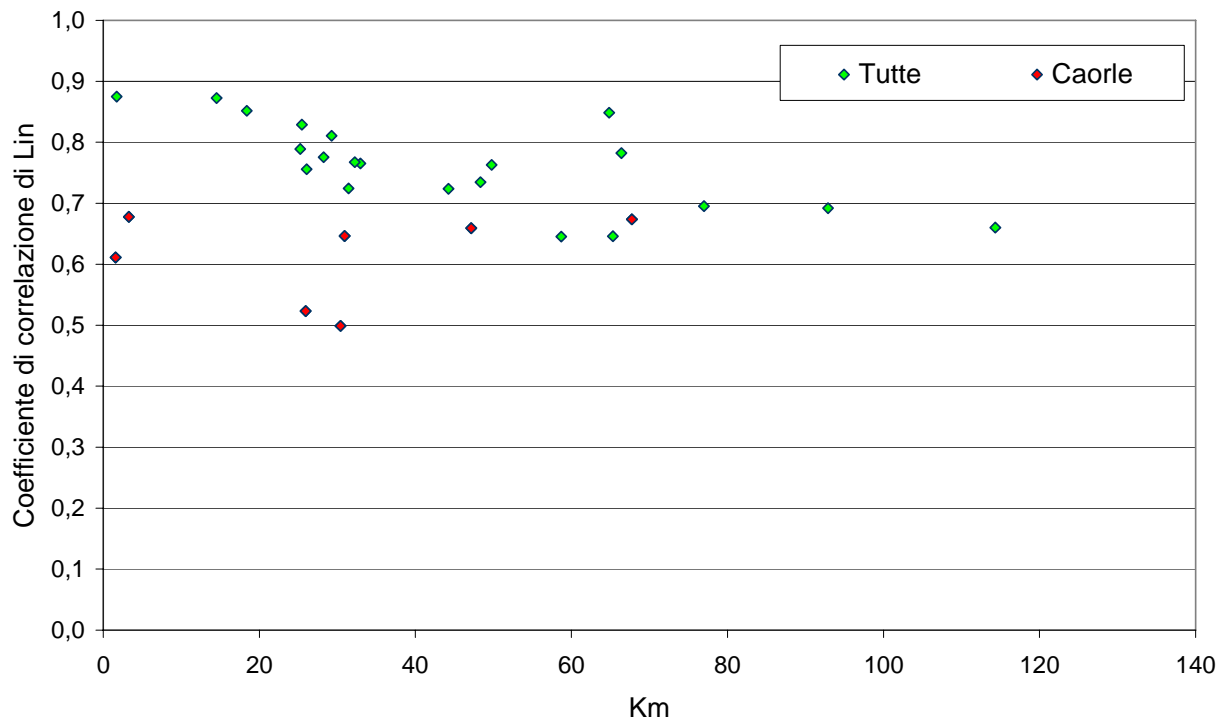
**Figura 6.27** Coefficienti di correlazione di Lin in funzione della distanza per le coppie di centraline della parte ovest della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alla centralina di Timavo a Reggio Emilia.



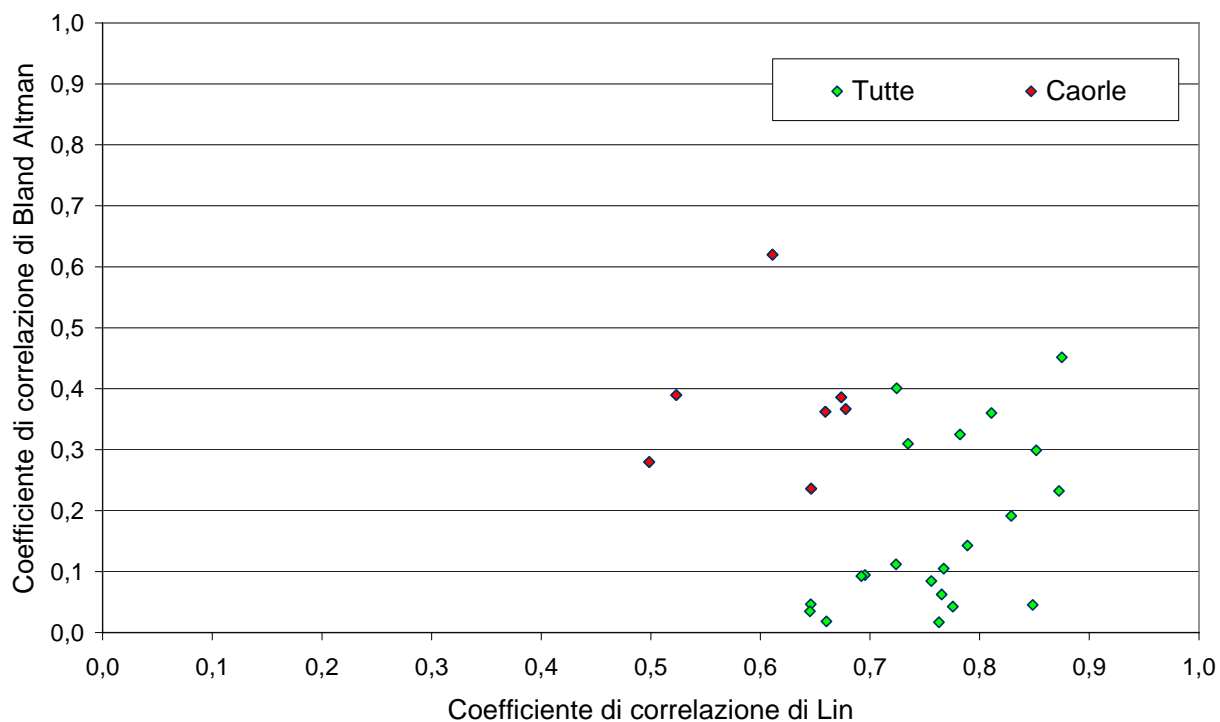
**Figura 6.28** Coefficienti di correlazione di Bland Altman in funzione dei coefficienti di correlazione di Lin calcolati sulle coppie di centraline della parte ovest della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alla centralina di Timavo a Reggio Emilia



**Figura 6.29** Coefficienti di correlazione di Pearson in funzione della distanza per le coppie di centraline della parte est della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alla centralina di Caorle a Ravenna.



**Figura 6.30** Coefficienti di correlazione di Lin in funzione della distanza per le coppie di centraline della parte est della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alla centralina di Caorle a Ravenna.



**Figura 6.31** Coefficienti di correlazione di Bland Altman in funzione dei coefficienti di correlazione di Lin calcolati sulle coppie di centraline della parte est della regione. Sono evidenziati i dati delle correlazioni relativi alla centralina di Caorle a Ravenna

### 6.7. Confronto rilevamenti PM10, NO<sub>2</sub>, CO

Il contributo del traffico alla formazione di particolato sia primario che secondario è sicuramente di notevole importanza. In questo paragrafo, nella prospettiva di una ricerca di un criterio interpretativo della variabilità spaziale dei livelli di PM<sub>10</sub>, viene presentata una analisi di correlazione tra le medie di lungo periodo (medie annue 2003) delle polveri fini rispetto a quelle del monossido di carbonio (CO) e del biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), ritenuti buoni indicatori dell'inquinamento da traffico. La correlazione è stata calcolata sulle sole centraline che misurano contestualmente le polveri fini e gli inquinanti da traffico. La correlazione è risultata positiva e praticamente uguale ( $R=0,28$  per NO<sub>2</sub>/PM<sub>10</sub> ed  $R=0,30$  per CO/PM<sub>10</sub>), ma di entità piuttosto limitata. La variabilità dei due inquinanti da traffico considerati pare quindi poco esplicativa delle differenze nei livelli medi di polveri fini.

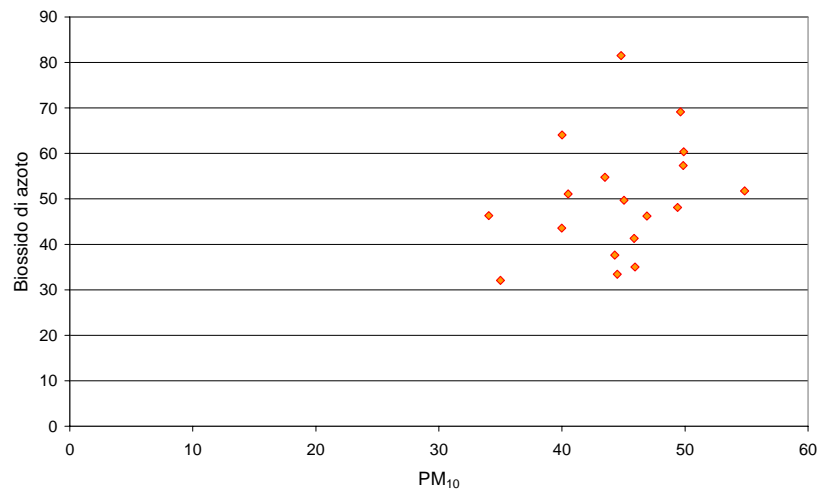


Figura 6.32 Scatter plot tra le medie annue 2003 di NO<sub>2</sub> e PM<sub>10</sub>

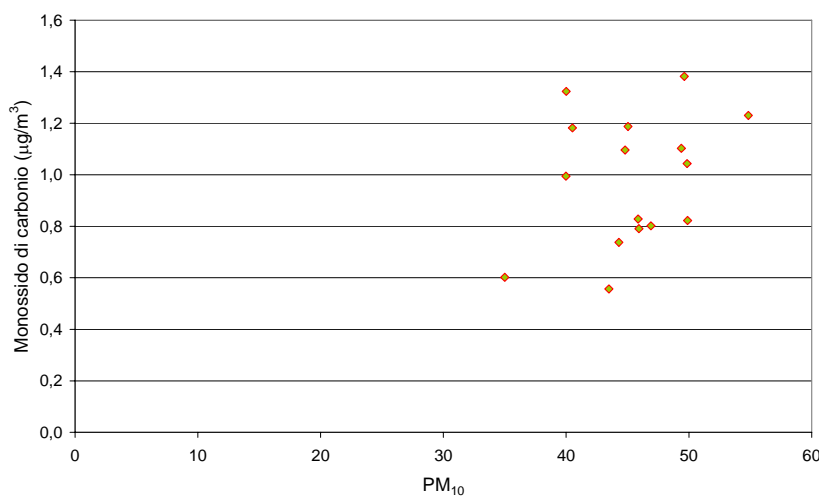


Figura 6.33 Scatter plot tra le medie annue 2003 di CO e PM<sub>10</sub>



## 6.8. Conclusioni

Si sono analizzati i livelli medi e le relazioni spazio-temporali tra i rilevamenti delle centraline fisse per la misura del PM<sub>10</sub>. Lo studio ha confermato la presenza su tutto il territorio regionale di alte concentrazioni di polveri fini. La variabilità spaziale delle concentrazioni appare limitata, con valori minimi (pari a circa 25 µg/m<sup>3</sup>) nelle 2 centraline di fondo di Gherardi e Monte Cuccolino, valori massimi nella centralina di tipo industriale SAPIR (pari a circa 55 µg/m<sup>3</sup>) e la quasi totalità dei valori medi delle centraline collocate in ambito urbano comprese tra 35 e 50 µg/m<sup>3</sup>.

La generalmente buona correlazione e le forti analogie nei livelli medi tra le varie centraline suggeriscono un buon funzionamento dei campionatori automatici e un qualitativamente soddisfacente controllo di qualità dei dati. Allo stato attuale tuttavia essa permette sì di accedere ad un quadro affidabile dei livelli di inquinamento da polveri fini nel territorio regionale ma probabilmente non di cogliere eventuali piccole differenze esistenti tra i livelli di PM<sub>10</sub> all'interno delle singole aree urbane o a scale spaziali maggiori. L'applicazione di procedure rigorose di qualità al monitoraggio della

qualità dell'aria, attualmente in corso, potrebbe permettere in futuro un affinamento della conoscenza della distribuzione dell'inquinamento da polveri fini. In tale contesto particolare attenzione dovrebbe essere dedicata ad una più puntuale caratterizzazione delle centraline di misura, ad una rigorosa e condivisa applicazione delle proprietà di correlazione tra le diverse centraline nel controllo stesso di qualità dei dati ed un sistematico programma di intercomparazione tra i diversi tipi di strumenti utilizzati.



## **ALLEGATO**

**Tabelle dei coefficienti di correlazione di:**

**Pearson**

**Lin**

**Bland Altman**



## CORRELAZIONI DI PEARSON

	Pianura			Tirata			Rogge				Medio			Boschi		Fiumi			Pirena					Foli Coese			Altri								
	Prati	Can.	Colombini	Spide	Canale	Mandale	Stagno	Rio grande	St. Alessandro	Sanzaio	Sanzaio	Fontana	St. Alessandro	Capo	Spina	San	St. Alessandro	Colonna	St. Alessandro	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	Sanzaio	
Pianura	Prati	1.00	0.89	0.80	0.85	0.94	0.67	0.65	0.78	0.58	0.53	0.63	0.62	0.76	0.80	0.61	0.78	0.77	0.52	0.71	0.74	0.40	0.69	0.64	0.66	0.61	0.71	0.54	0.69	0.69	0.60	0.60	0.67	0.63	
	Can.	0.89	1.00	0.84	0.83	0.94	0.67	0.61	0.78	0.58	0.53	0.62	0.62	0.76	0.79	0.64	0.78	0.77	0.48	0.71	0.74	0.30	0.68	0.61	0.67	0.59	0.70	0.50	0.71	0.70	0.58	0.68	0.64	0.64	
	Colombini	0.80	0.84	1.00	0.74	0.81	0.47	0.19	0.44	0.55	0.40	0.48	0.44	0.68	0.61	0.24	0.36	0.38	0.35	0.62	0.38	0.38	0.41	0.43	0.36	0.41	0.38	0.39	0.38	0.27	0.43	0.34	0.38	0.38	
Tirata	Spide	0.67	0.67	0.74	1.00	0.94	0.74	0.63	0.60	0.91	0.91	0.67	0.76	0.77	0.81	0.63	0.80	0.49	0.69	0.79	0.50	0.77	0.55	0.72	0.50	0.61	0.78	0.62	0.70	0.61	0.64	0.64	0.66	0.66	
	Canale	0.65	0.64	0.81	0.94	1.00	0.91	0.66	0.68	0.78	0.80	0.62	0.60	0.60	0.73	0.77	0.81	0.62	0.71	0.72	0.51	0.72	0.58	0.67	0.58	0.75	0.72	0.79	0.74	0.65	0.68	0.68	0.68		
	Mandale	0.47	0.47	0.81	0.94	0.91	1.00	0.72	0.62	0.72	0.88	0.91	0.68	0.60	0.81	0.70	0.83	0.84	0.57	0.74	0.78	0.47	0.79	0.60	0.74	0.68	0.79	0.72	0.78	0.75	0.64	0.66	0.68		
Rogge	Stagno	0.67	0.67	0.74	0.63	0.60	0.74	1.00	0.79	0.40	0.78	0.74	0.68	0.53	0.57	0.64	0.50	0.38	0.50	0.61	0.24	0.68	0.41	0.55	0.41	0.50	0.39	0.64	0.62	0.46	0.46	0.30	0.31	0.30	0.31
	Rio grande	0.78	0.78	0.44	0.65	0.68	0.74	1.00	0.59	0.93	0.90	0.60	0.78	0.76	0.69	0.75	0.62	0.71	0.60	0.60	0.54	0.72	0.55	0.68	0.67	0.68	0.68	0.68	0.76	0.79	0.68	0.72	0.64	0.64	
	St. Alessandro	0.53	0.53	0.55	0.60	0.59	0.72	0.40	1.00	0.66	0.64	0.62	0.62	0.68	0.31	0.68	0.50	0.38	0.51	0.48	0.42	0.38	0.42	0.38	0.43	0.46	0.43	0.36	0.43	0.36	0.41	0.30	0.30		
	Fontana	0.61	0.61	0.61	0.61	0.66	0.76	0.78	0.65	0.66	1.00	0.80	0.85	0.81	0.74	0.81	0.67	0.67	0.75	0.51	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	
	Sanzaio	0.63	0.63	0.63	0.63	0.69	0.81	0.73	0.60	0.64	0.92	1.00	0.93	0.90	0.76	0.77	0.76	0.67	0.64	0.71	0.73	0.45	0.73	0.60	0.71	0.61	0.72	0.79	0.79	0.64	0.68	0.68	0.68	0.68	
Medio	Mandale	0.62	0.62	0.41	0.67	0.62	0.69	0.69	0.60	0.62	0.90	0.80	1.00	0.81	0.80	0.72	0.88	0.62	0.56	0.64	0.67	0.66	0.65	0.64	0.66	0.79	0.71	0.77	0.60	0.67	0.68	0.68	0.68		
	St. Alessandro	0.76	0.76	0.66	0.70	0.60	0.62	0.51	0.79	0.67	0.81	0.80	0.82	1.00	0.82	0.85	0.90	0.75	0.77	0.66	0.77	0.70	0.79	0.67	0.73	0.73	0.74	0.61	0.70	0.70	0.70	0.67	0.66		
	Capo	0.60	0.78	0.61	0.77	0.80	0.81	0.67	0.78	0.68	0.81	0.76	0.66	0.80	1.00	0.82	0.80	0.74	0.65	0.79	0.79	0.65	0.70	0.67	0.76	0.72	0.72	0.60	0.70	0.70	0.68	0.68	0.68		
Boschi	Sanzaio	0.63	0.63	0.24	0.61	0.73	0.76	0.64	0.69	0.51	0.79	0.77	0.72	0.68	0.62	1.00	0.68	0.81	0.47	0.62	0.69	0.38	0.76	0.57	0.72	0.49	0.61	0.79	0.83	0.72	0.64	0.49	0.63		
	Rio	0.78	0.78	0.70	0.81	0.77	0.63	0.62	0.75	0.69	0.83	0.79	0.88	0.80	0.80	0.88	1.00	0.87	0.90	0.77	0.82	0.53	0.79	0.67	0.78	0.68	0.81	0.73	0.76	0.75	0.63	0.69	0.84		
	St. Alessandro	0.77	0.77	0.30	0.80	0.81	0.84	0.79	0.62	0.60	0.82	0.87	0.82	0.76	0.74	0.81	0.87	1.00	0.99	0.71	0.76	0.48	0.79	0.55	0.77	0.64	0.80	0.79	0.80	0.84	0.81	0.87	0.87		
Fiumi	Colonna	0.52	0.49	0.60	0.49	0.62	0.57	0.38	0.71	0.30	0.62	0.64	0.56	0.77	0.69	0.97	0.69	1.00	0.68	0.80	0.66	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	
	Sanzaio	0.71	0.71	0.62	0.68	0.71	0.74	0.66	0.60	0.51	0.72	0.71	0.64	0.60	0.79	0.62	0.77	0.71	0.68	1.00	0.94	0.64	0.63	0.71	0.85	0.66	0.62	0.67	0.70	0.65	0.79	0.64	0.67		
	Sanzaio	0.74	0.74	0.30	0.70	0.73	0.76	0.61	0.68	0.45	0.79	0.73	0.67	0.72	0.79	0.69	0.69	0.70	0.40	0.94	1.00	0.67	0.69	0.69	0.80	0.74	0.71	0.79	0.72	0.69	0.67	0.69	0.64		
	Sanzaio	0.64	0.50	0.66	0.70	0.61	0.67	0.74	0.64	0.42	0.53	0.60	0.58	0.70	0.69	0.78	0.68	0.68	0.64	0.67	1.00	0.68	0.67	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60		
	Sanzaio	0.69	0.69	0.43	0.77	0.72	0.76	0.58	0.72	0.30	0.81	0.75	0.63	0.79	0.76	0.70	0.79	0.78	0.60	0.82	0.85	1.00	0.71	0.91	0.82	0.82	0.81	0.84	0.81	0.81	0.77	0.74	0.74		
Foli Coese	St. Alessandro	0.63	0.63	0.43	0.60	0.60	0.61	0.60	0.41	0.60	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62		
	Sanzaio	0.69	0.69	0.70	0.77	0.67	0.73	0.55	0.69	0.38	0.72	0.71	0.64	0.77	0.76	0.72	0.79	0.72	0.58	0.85	0.88	1.00	0.69	0.89	0.79	0.89	0.75	0.79	0.78	0.78	0.75	0.75	0.74		
	Sanzaio	0.61	0.61	0.41	0.55	0.58	0.68	0.41	0.62	0.43	0.67	0.61	0.69	0.73	0.73	0.49	0.68	0.64	0.73	0.60	0.74	0.76	0.63	0.76	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69		
	Sanzaio	0.71	0.70	0.30	0.81	0.79	0.78	0.69	0.78	0.40	0.84	0.81	0.79	0.74	0.72	0.81	0.81	0.80	0.69	0.67	0.71	0.46	0.83	0.65	0.80	0.68	1.00	0.84	0.89	0.85	0.87	0.73	0.72		
	Sanzaio	0.54	0.58	0.70	0.70	0.72	0.72	0.58	0.60	0.40	0.72	0.72	0.71	0.61	0.68	0.79	0.73	0.79	0.48	0.67	0.70	0.50	0.81	0.48	0.71	0.61	0.64	1.00	0.91	0.80	0.87	0.69	0.80		
Altri	Sanzaio	0.69	0.74	0.30	0.82	0.79	0.79	0.64	0.79	0.33	0.82	0.79	0.77	0.76	0.75	0.82	0.79	0.85	0.60	0.72	0.49	0.84	0.58	0.79	0.64	0.89	0.91	1.00	0.89	0.72	0.75	0.79			
	Sanzaio	0.69	0.70	0.27	0.79	0.74	0.75	0.62	0.79	0.25	0.81	0.78	0.76	0.76	0.79	0.72	0.79	0.84	0.62	0.69	0.69	0.81	0.61	0.78	0.69	0.85	0.86	0.89	1.00	0.79	0.81	0.79			
	Sanzaio	0.60	0.58	0.43	0.61	0.60	0.61	0.46	0.69	0.11	0.69	0.64	0.67	0.70	0.68	0.54	0.63	0.63	0.67	0.64	0.72	0.67	0.64	0.77	0.69	0.70	0.61	0.72	0.60	1.00	0.70	0.80			
Fiumi	Sanzaio	0.67	0.68	0.34	0.64	0.68	0.66	0.50	0.72	0.30	0.72	0.69	0.69	0.67	0.49	0.68	0.67	0.59	0.64	0.60	0.58	0.74	0.69	0.75	0.76	0.75	0.69	0.75	0.81	1.00	0.80				
	Sanzaio	0.63	0.64	0.39	0.66	0.62	0.69	0.51	0.69	0.30	0.70	0.68	0.69	0.68	0.62	0.69	0.68	0.53	0.61	0.64	0.67	0.74	0.68	0.74	0.61	0.72	0.80	0.76	0.79	0.86	1.00				









## **7. IL CAMPIONAMENTO DEL PM10 NEL SITO DI SPECIAZIONE CHIMICA E LA RETE DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA DI ARPA EMILIA-ROMAGNA: DATI A CONFRONTO**

*(GRUPPO di LAVORO 6 – U07 )*

### **7.1. Premessa**

Dopo aver eseguito l'analisi spazio temporale delle concentrazioni di PM10 a livello regionale si vogliono comparare i dati rilevati dal dipartimento di Chimica "G. Ciamician" dell'Università di Bologna con le rilevazioni delle centraline della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di ARPA Emilia-Romagna.

Per il confronto si farà riferimento alle osservazioni emerse nella parte precedente di lavoro, quindi si analizzeranno i dati tenendo presente la diversa tipologia di campionatore impiantato nelle centraline e la distanza da quella che si può considerare la centralina di confronto, cioè Università. L'obiettivo di questa fase dello studio consiste nell'individuazione di indicatori utili per definire, sul territorio della regione Emilia-Romagna, aree simili a quella dove è stata eseguita la speciazione chimica del particolato.

### **7.2. Dati analizzati**

I dati forniti dall'Università riguardano 39 campionamenti eseguiti per periodi di durata variabile dai 4 ai 7 giorni a partire da giugno 2004 fino a giugno 2005.

In tali campionamenti sono state misurate diverse frazioni granulometriche di particolato: in questa analisi ci soffermeremo sul particolato inferiore ai 10 µm di diametro (PM10).

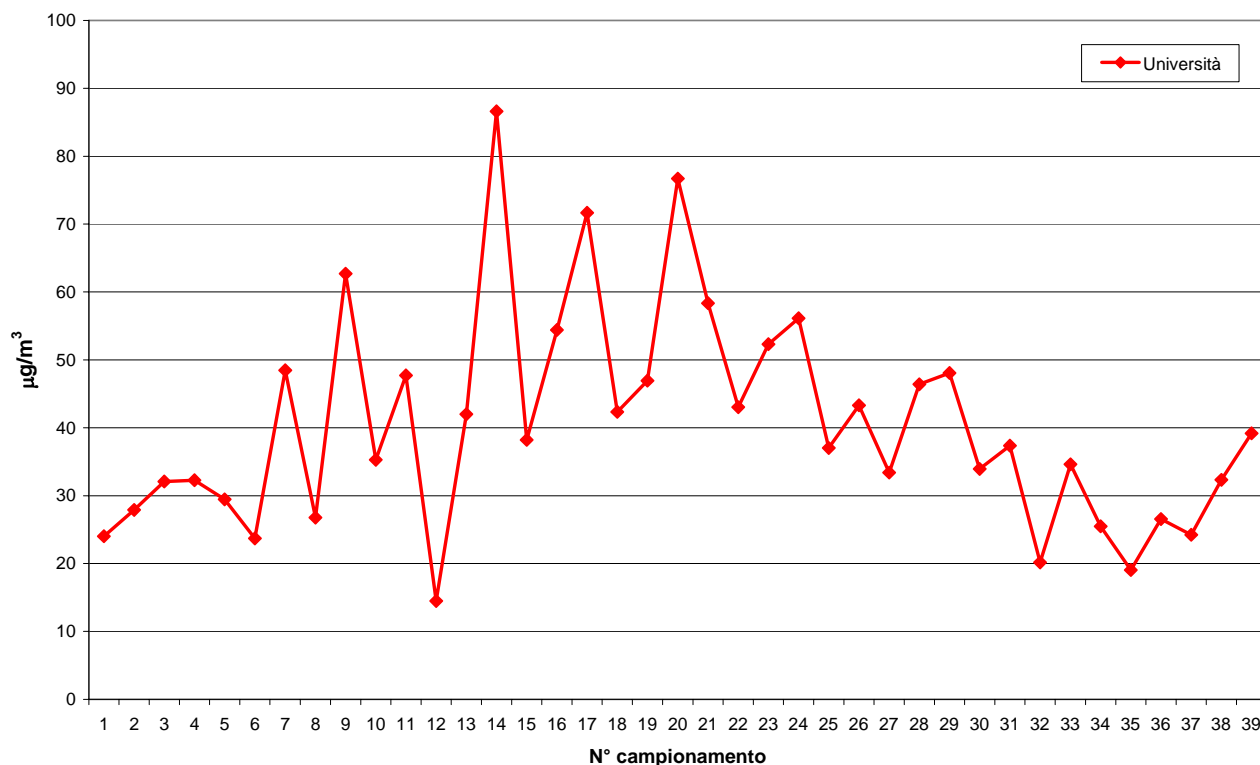
Lo strumento utilizzato per i campionamenti (di tipo Andersen) è stato posizionato in prossimità del dipartimento di chimica, nel centro di Bologna (per un maggior dettaglio si veda la parte relativa al campionamento).

Nella tabella 7.1 sono riportati i periodi di campionamento ed il valore misurato dall'università, standardizzato ad una temperatura di 0°C (273 K). Il valore ottenuto è il risultato della conversione della misura rilevata da 25°C (standard utilizzato dall'Università) a 0°C (standard ARPA): i valori dell'università sono stati moltiplicati per il fattore di conversione appropriato 1,98.

L'andamento da giugno 2004 a giugno 2005 è mostrato in figura 7.1.

Campionamento					PM10
N°	Data inizio	Data fine	Ora inizio	Ora fine	Università (std ARPA)
1	21/06/2004	28/06/2004	11.00	11.20	24
2	28/07/2004	04/08/2004	9.10	9.10	28
3	30/08/2004	06/09/2004	10.25	10.25	32
4	09/09/2004	16/09/2004	10.15	10.15	32
5	16/09/2004	23/09/2004	12.00	15.46	29
6	23/09/2004	30/09/2004	16.45	16.25	24
7	05/10/2004	11/10/2004	11.30	10.35	48
8	11/10/2004	18/10/2004	15.30	10.00	27
9	18/10/2004	25/10/2004	10.40	10.20	63
10	25/10/2004	02/11/2004	11.10	9.50	35
11	03/11/2004	08/11/2004	10.05	10.05	48
12	08/11/2004	15/11/2004	11.35	9.50	14
13	16/11/2004	22/11/2004	9.25	10.50	42
14	22/11/2004	29/11/2004	12.00	9.30	87
15	29/11/2004	06/12/2004	10.55	10.35	38
16	06/12/2004	13/12/2004	11.05	9.30	54
17	13/12/2004	20/12/2004	11.00	8.40	72
18	20/12/2004	24/12/2004	9.50	10.10	42
19	03/01/2005	10/01/2005	10.20	10.35	47
20	10/01/2005	17/01/2005	11.45	11.05	77
21	17/01/2005	24/01/2005	12.45	9.40	58
22	24/01/2005	31/01/2005	11.15	10.55	43
23	31/01/2005	07/02/2005	12.05	11.30	52
24	07/02/2005	14/02/2005	12.35	11.20	56
25	14/02/2005	21/02/2005	12.20	11.45	37
26	28/02/2005	07/03/2005	11.00	11.10	43
27	07/03/2005	14/03/2005	12.30	9.50	33
28	14/03/2005	21/03/2005	12.35	10.35	46
29	21/03/2005	29/03/2005	11.30	16.10	48
30	29/03/2005	04/04/2005	17.05	10.50	34
31	04/04/2005	11/04/2005	11.55	10.45	37
32	11/04/2005	18/04/2005	11.50	11.10	20
33	18/04/2005	26/04/2005	12.20	13.55	35
34	26/04/2005	02/05/2005	14.55	11.45	25
35	02/05/2005	09/05/2005	12.45	9.15	19
36	10/05/2005	16/05/2005	16.05	10.40	27
37	16/05/2005	23/05/2005	11.45	10.00	24
38	23/05/2005	30/05/2005	11.05	8.35	32
39	30/05/2005	06/06/2005	10.15	10.15	39

**Tabella 7.1** Dati campionamento Università riportati allo standard ARPA



**Figura 7.1** Andamento dati Università

Per lo stesso periodo di studio sono stati raccolti i dati giornalieri della rete di monitoraggio ARPA; per i 39 periodi di campionamento sono state calcolate le medie di concentrazione per ogni stazione a disposizione sul territorio regionale. Nel calcolare le medie si è tenuto conto della numerosità dei dati presenti che doveva essere superiore al 75% della numerosità in ogni periodo considerato.

Per definire i giorni su cui calcolare le medie si è utilizzato un criterio oggettivo, seppur arbitrario, basato sull'orario di inizio e fine dei campionamenti: se il campionamento iniziava dopo le 14 non si considerava il giorno stesso, se finiva dopo le 14 il giorno stesso era incluso.

Le centraline ARPA considerate nello studio sono riportate in tabella 7.2.

Nome Stazione	Comune	Provincia	Modello Rilevatore
PUBBLICO PASSEGGIO	PIACENZA	Piacenza	ADAM
VIA CENO	PIACENZA	Piacenza	ADAM
CORTEMAGGIORE	PIACENZA	Piacenza	TEOM
CITTADELLA	PARMA	Parma	ADAM
MONTEBELLO	PARMA	Parma	ADAM
VITTORIA	PARMA	Parma	ADAM
CASTELLARANO	CASTELLARANO	Reggio Emilia	MP101M
TIMAVO	REGGIO EMILIA	Reggio Emilia	ADAM
RISORGIMENTO	REGGIO EMILIA	Reggio Emilia	MP101M
S. LAZZARO	REGGIO EMILIA	Reggio Emilia	MP101M
SANT'ILARIO	SANT'ILARIO	Reggio Emilia	MP101M
VIA GIARDINI	MODENA	Modena	LSPM10
NONANTOLANA	MODENA	Modena	ADAM
PIAZZA 20 SETTEMBRE	MODENA	Modena	TEOM
CARPI 2	CARPI	Modena	TEOM
SPEZZANO2	FIORANO MODENESE	Modena	LSPM10
AMUNDSSEN	MODENA	Modena	LSPM10
DE AMICIS	IMOLA	Bologna	ADAM
FIERA	BOLOGNA	Bologna	ADAM
S.FELICE	BOLOGNA	Bologna	ADAM
MONTE CUCCOLINO	BOLOGNA	Bologna	TEOM
CASTENASO	BOLOGNA	Bologna	ADAM
S.GIOVANNI	FERRARA	Ferrara	ADAM
ISONZO	FERRARA	Ferrara	ADAM
GHERARDI	IOLANDA DI SAVOIA	Ferrara	TEOM
GERMANI	RAVENNA	Ravenna	MP101M
AZIENDA MARANI	RAVENNA	Ravenna	MP101M
AGIP	RAVENNA	Ravenna	MP101M
N. ROCCA BRANCALEONE	RAVENNA	Ravenna	MP101M
S.A.P.I.R.	RAVENNA	Ravenna	MP101M
ZALAMELLA	RAVENNA	Ravenna	ADAM
CAORLE	RAVENNA	Ravenna	MP101M
CERAMICHE	FAENZA	Ravenna	MP101M
COTIGNOLA	COTIGNOLA	Ravenna	MP101M
PARCO RESISTENZA (GIARDINI)	FORLI'	Forlì	ADAM
BECCARIA	FORLI'	Forlì	ADAM
MARECCHIA	RIMINI	Rimini	ADAM
FLAMINIA	RIMINI	Rimini	MP101M
RICCIONE	RICCIONE	Rimini	ADAM

Tabella 7.2 Elenco stazioni ARPA incluse (provincia, tipologia di strumento)

### 7.3. Confronto rilevamenti

Confrontando i valori rilevati all'Università e la media totale di tutte le centraline nel periodo considerato si osserva un buon appaiamento dei dati. In corrispondenza al periodo 12 si verifica un forte decremento in entrambe le serie, determinato probabilmente da episodi di pioggia. Nei periodi 33 e 39 si osserva invece un aumento delle concentrazioni dell'Università, a cui non corrisponde però un aumento nella media regionale.

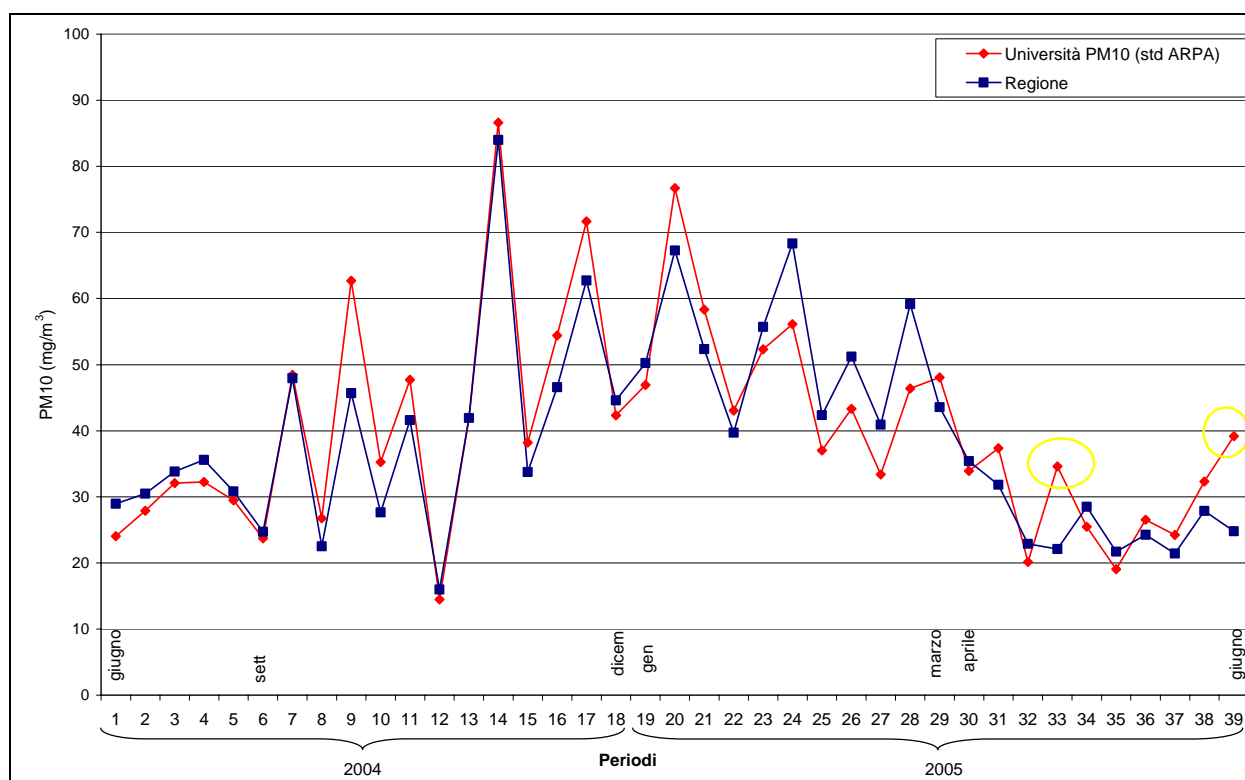
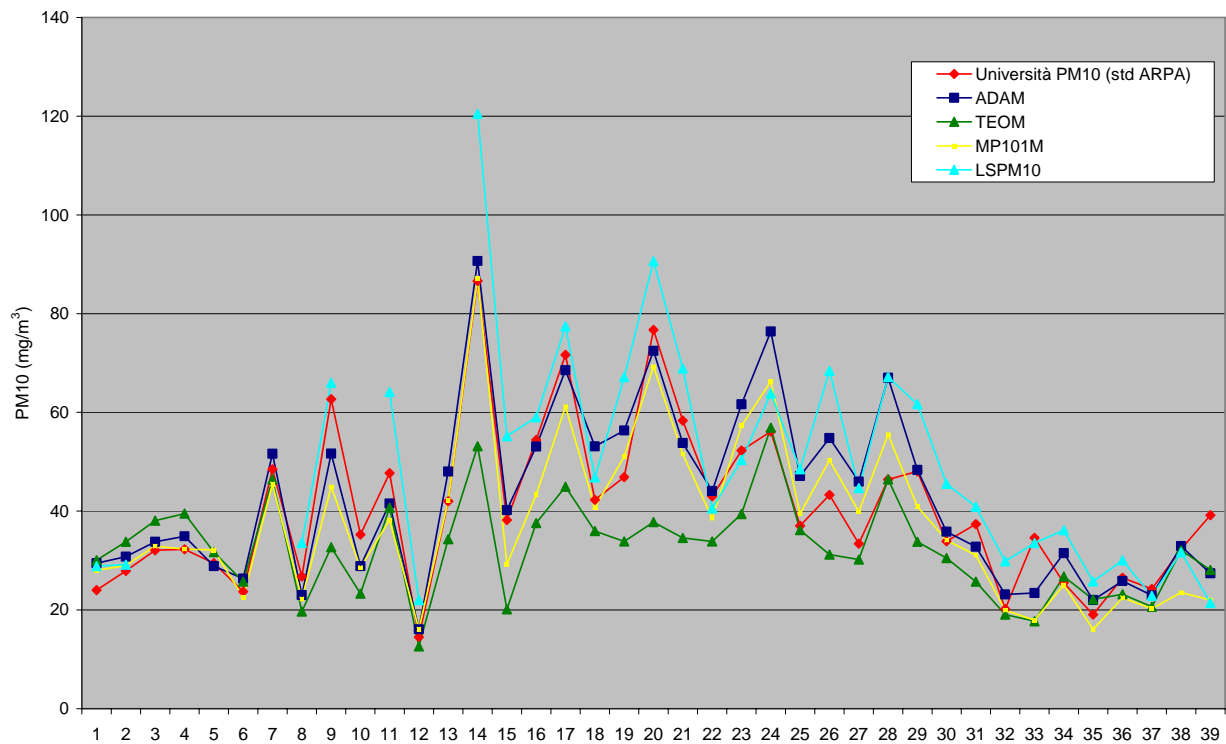


Figura 7.2 Andamento concentrazioni medie Università e media regionale

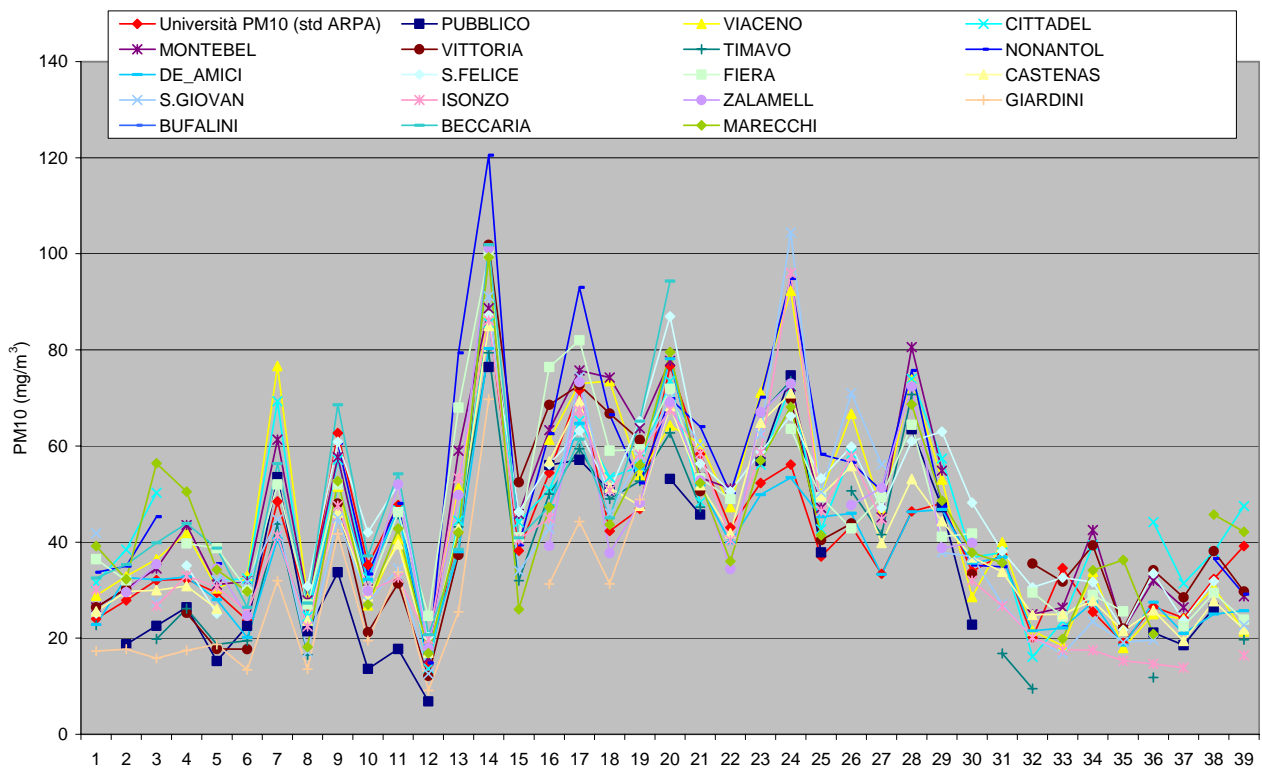
Sulla base delle considerazioni emerse nella parte relativa alla variabilità spatio-temporale tra le centraline della regione, si è deciso di analizzare descrittivamente gli andamenti medi delle centraline suddividendole per tipologia di strumento. Il miglior appaiamento con l'Università si osserva per tipologie ADAM ed MP101M (figura 7.3).

Si è poi deciso di osservare gli andamenti di Università rispetto ad ogni centralina, presentando i grafici suddivisi per tipologia di strumento. Una valutazione di similarità tra due serie deve necessariamente tenere conto di due aspetti, uno legato alla uguaglianza nei livelli delle concentrazioni ed uno legato alla correlazione tra gli andamenti. Viene presentata dapprima la comparazione dei livelli medi, inizialmente in maniera descrittiva, poi analiticamente tramite un test statistico. Nel seguito del lavoro si illustreranno le correlazioni tra ogni centralina e i

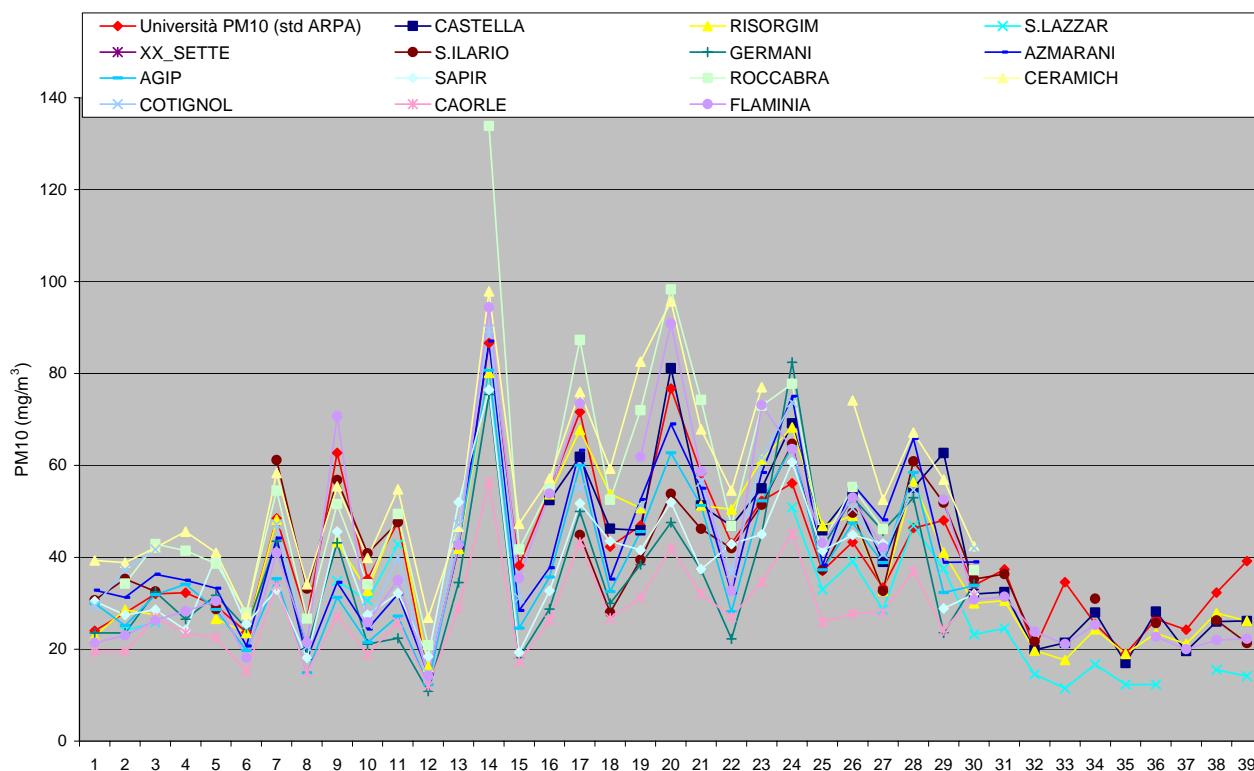
rilevamenti dell'Università, utilizzando non solo il coefficiente di correlazione di Pearson, ma anche quello di Bland Altman e Lin, oltre ad un indicatore sintetico di questi ultimi due.



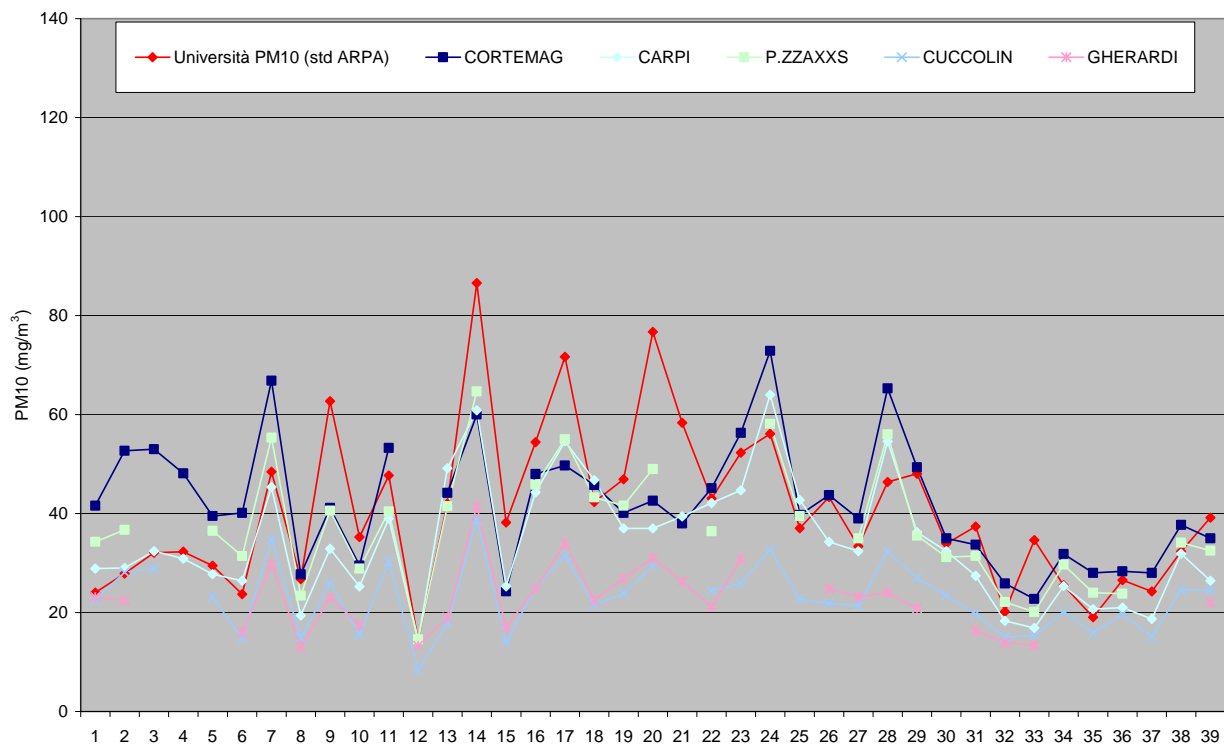
**Figura 7.3** Andamento concentrazioni Università media per tipologia di strumento



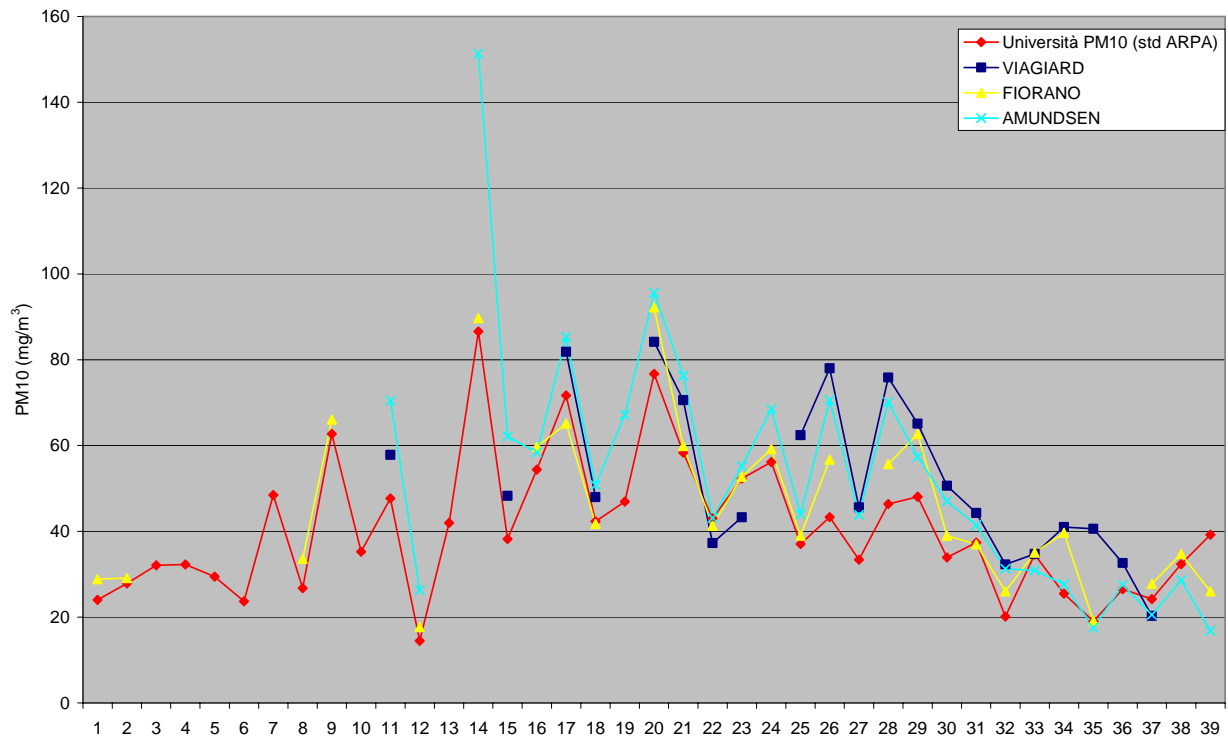
**Figura 7.4** Andamento concentrazione Università e centraline con rilevatori ADAM



**Figura 7.5** Andamento concentrazione Università e centraline con rilevatori MP101M



**Figura 7.6** Andamento concentrazione Università e centraline con rilevatori TEOM



**Figura 7.7** Andamento concentrazione Università e centraline con rilevatori LSPM10

In termini di livelli medi di concentrazione sul periodo considerato, si osserva che l'Università si pone in una posizione intermedia, molto vicino al valore mediano della distribuzione delle singole medie:  $40,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$  di Università rispetto a  $40,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Il range di variazione delle medie è di  $33,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$  con un minimo nella centralina Gherardi ( $22,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ed un massimo nella centralina Ceramiche ( $55,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).



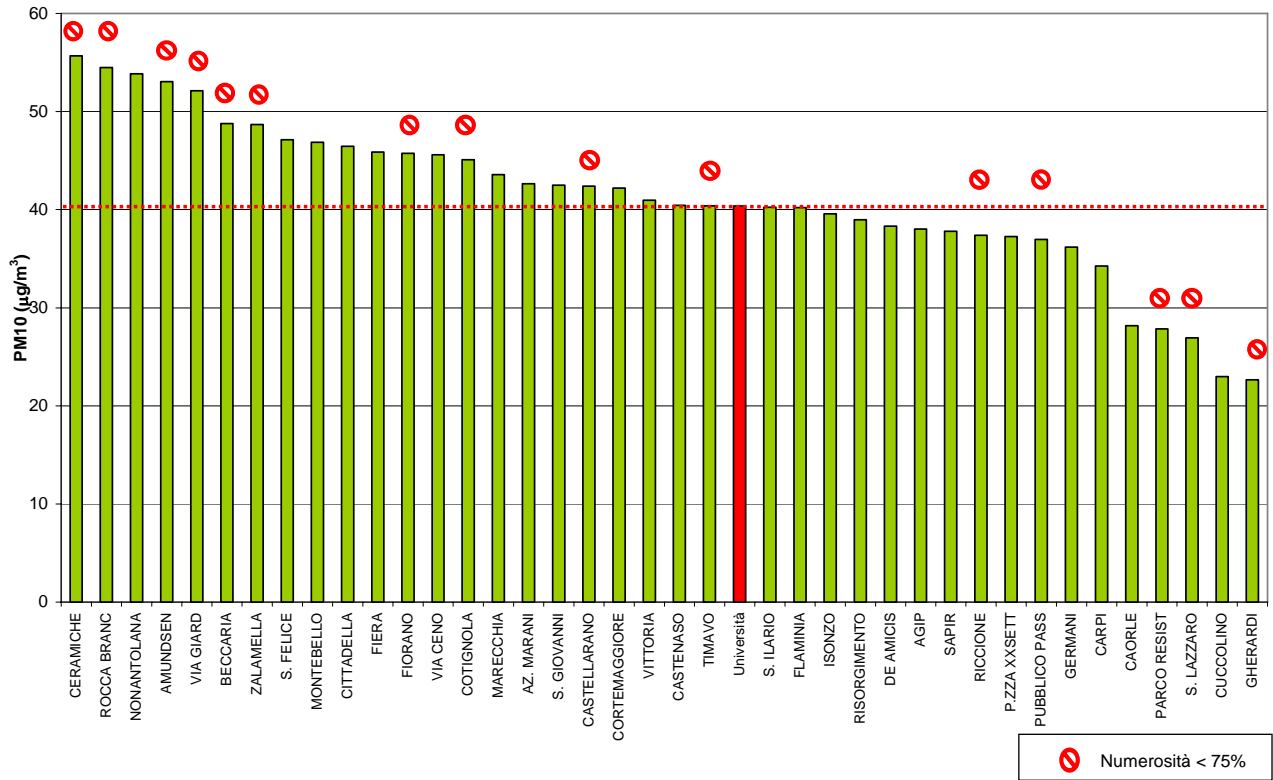


Figura 7.8 Concentrazioni medie di PM10 sull'intero periodo: segnalata in rosso la concentrazione dell'Università

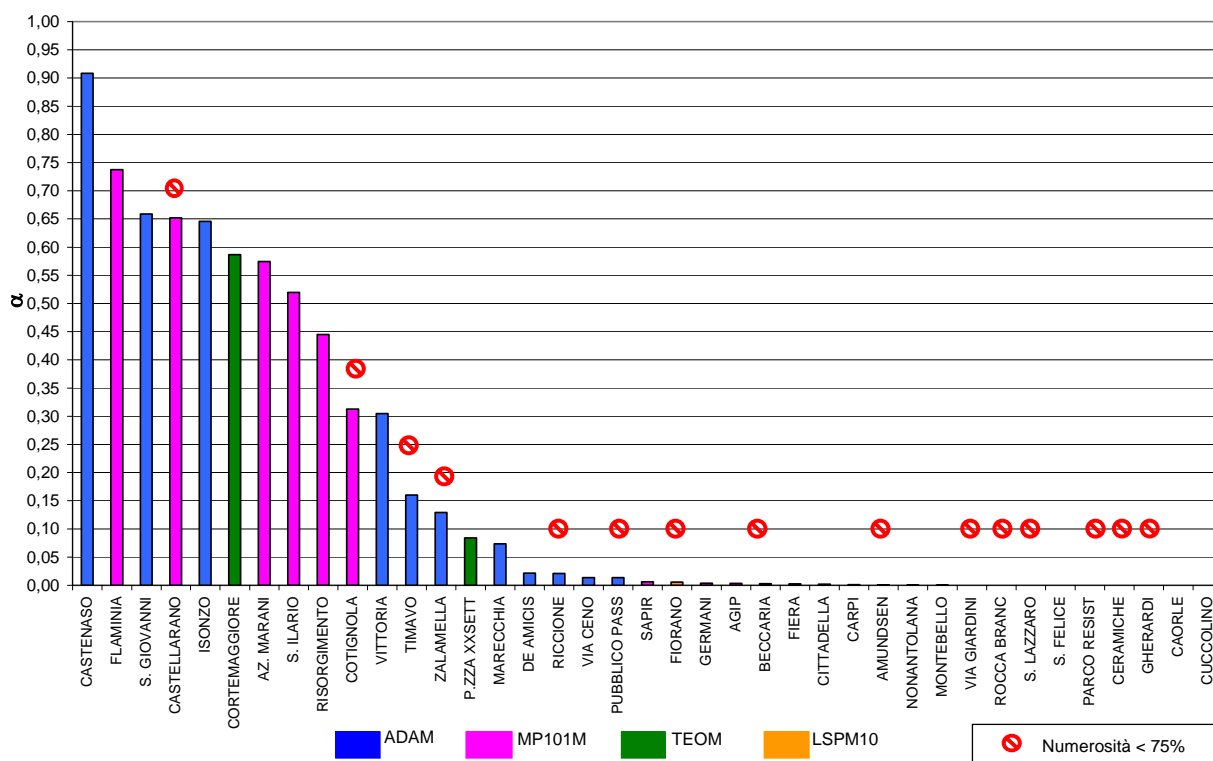
	<b>PROVINCIA</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>
CERAMICHE	Ravenna	28	55,68
ROCCA BRANCALEONE	Ravenna	26	54,47
NONANTOLANA	Modena	30	53,86
AMUNDTSEN	Modena	28	53,06
VIA GIARDINI	Modena	21	52,12
BECCARIA	Forlì Cesena	20	48,77
ZALAMELLA	Ravenna	23	48,69
S. FELICE	Bologna	33	47,13
MONTEBELLO	Parma	33	46,86
CITTADELLA	Parma	35	46,46
FIERA	Bologna	35	45,87
FIORANO	Modena	27	45,74
VIA CENO	Piacenza	38	45,59
COTIGNOLA	Ravenna	21	45,10
MARECCHIA	Rimini	33	43,59
AZIENDA MARANI	Ravenna	30	42,65
S. GIOVANNI	Ferrara	32	42,49
CASTELLARANO	Reggio Emilia	24	42,38
CORTEMAGGIORE	Piacenza	38	42,20
VITTORIA	Parma	29	40,97
CASTENASO	Bologna	36	40,44
TIMAVO	Reggio Emilia	26	40,39
<b>UNIVERSITA'</b>	<b>Bologna</b>	<b>39</b>	<b>40,37</b>
S. ILARIO	Reggio Emilia	29	40,25
FLAMINIA	Rimini	36	40,19
ISONZO	Ferrara	35	39,58
RISORGIMENTO	Reggio Emilia	35	38,96
DE AMICIS	Bologna	37	38,33
AGIP	Ravenna	30	38,02
SAPIR	Ravenna	29	37,81
RICCIONE	Rimini	6	37,38
PIAZZA XX SETTEMBRE	Modena	32	37,27
PUBBLICO PASSEGGIO	Piacenza	26	36,95
GERMANI	Ravenna	30	36,17
CARPI	Modena	39	34,25
CAORLE	Ravenna	30	28,17
GIARDINI	Forlì Cesena	18	27,85
S. LAZZARO	Reggio Emilia	20	26,94
MONTE CUCCOLINO	Bologna	37	22,99
GHERARDI	Ferrara	27	22,65

**Tabella 7.3** Valori medi di concentrazione del periodo, per tutte le centraline della regione ed Università, ordinati in senso decrescente.

Una volta analizzati descrittivamente i livelli medi, è stato utilizzato un test t di Student per valutare le differenze sui dati appaiati: questa tipologia di test è utile per comparare i livelli di concentrazione confrontando, non solo il livello medio generale, ma valutando anche le differenze tra dati rilevati in ogni periodo di campionamento.

Nel grafico sottostante sono riportati i valori di significatività ottenuti confrontando ogni centralina con l'Università: al di sotto del valore pari a 0,05 le differenze tra la serie dell'università e quella della rispettiva centralina sono statisticamente significative. I valori nel grafico sono ordinati in maniera decrescente.

Le centraline: Castenaso, Flaminia, S. Giovanni, Castellarano, Isonzo, Cortemaggiore, Azienda Marani, S. Ilario, Risorgimento, Cotignola, Vittoria, Timavo, Zalamella, Piazza XXSettembre-mo, Marecchia non risultano statisticamente differenti dall'Università per quanto concerne i livelli medi registrati negli stessi periodi.



**Figura 7.9** Valori di significatività del test t per dati appaiati, per tutte le centraline, ordinati in senso decrescente.

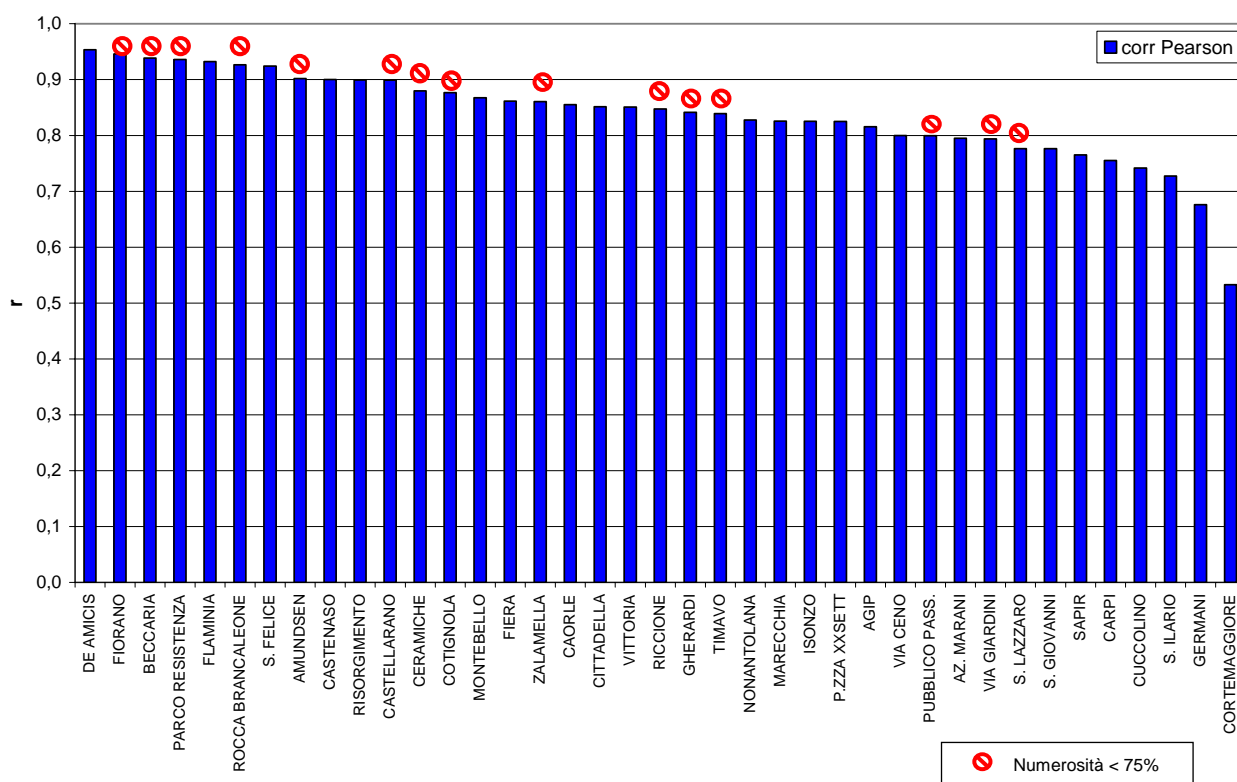
Questa tipologia di test è utile per comparare i livelli di concentrazione tra due centraline, ma non fornisce indicazioni sulla correlazione tra andamenti temporali. Il legame spazio temporale indagato tramite le correlazioni, si ritiene possa essere più indicativo di possibili legami esistenti nella composizione chimica del particolato nei diversi siti, in quanto ragionevolmente legato

all'andamento delle sorgenti di emissione (ritenuto analogo l'effetto della meteorologia sul territorio regionale).

Si è quindi proceduto con un'analisi di correlazione tra le centraline utilizzando diversi coefficienti.

I coefficienti di correlazione di Pearson sono stati calcolati tra tutte le centraline e le rilevazioni dell'Università: escludendo Cortemaggiore che si distacca notevolmente da tutte le altre centraline (0,537), si osservano valori compresi tra un massimo di 0,954 per la stazione "De Amicis" ed un minimo di 0,678 per la stazione "Germani". Il 75% delle centraline mostra un valore di correlazione superiore a 0,8. In figura 7.10 si osserva la graduatoria decrescente di tutti i coefficienti di correlazione di Pearson.

In figura 7.11 si trova il grafico di tutti i coefficienti di correlazione rapportati alle rispettive distanze tra la centralina considerata e l'Università (con l'indicazione della tipologia di strumento caratterizzante). Si osserva una relazione lievemente decrescente in funzione della distanza; per gli strumenti di tipo ADAM questa relazione si individua con più facilità, anche perché sono maggiormente diffusi sul territorio regionale: sono infatti distribuiti in tutte le province anziché concentrati solo in alcune, come accade per gli MP101M (a Reggio Emilia e Ravenna) o gli LSPM10 (a Modena).



**Figura 7.10** Coefficienti di correlazione di Pearson tra tutte le centraline della regione ed Università ordinati in senso decrescente.

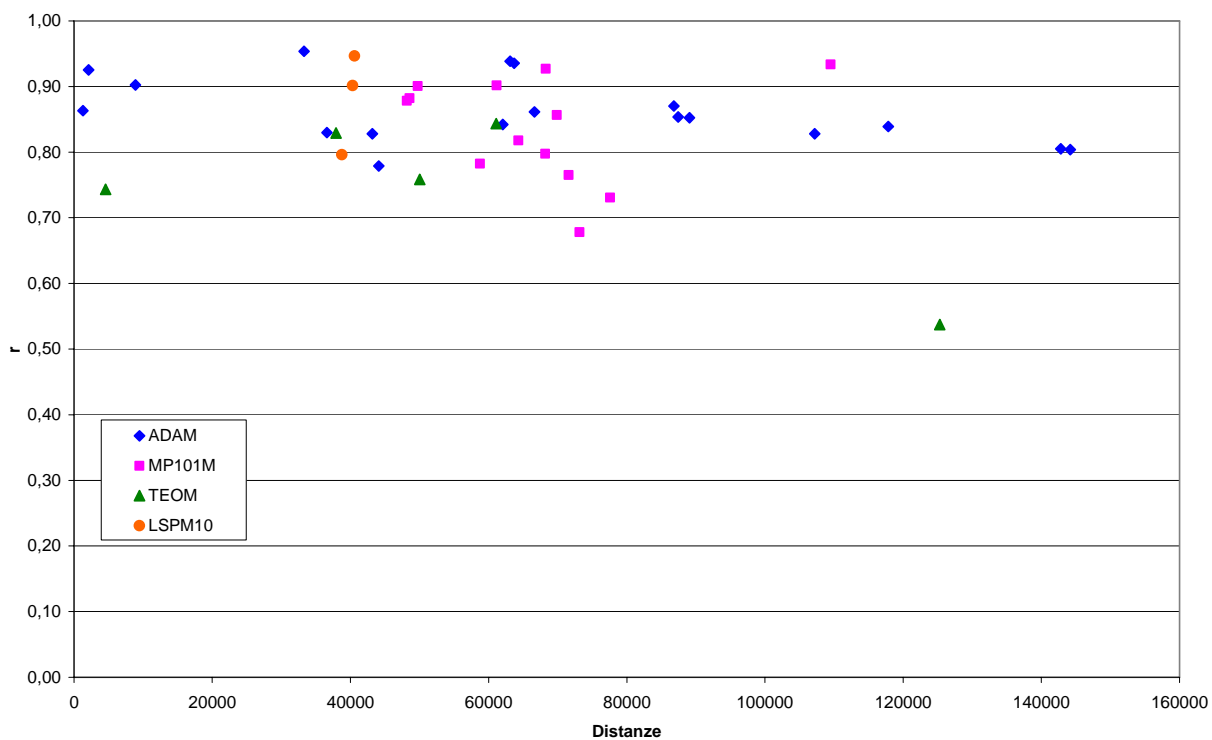
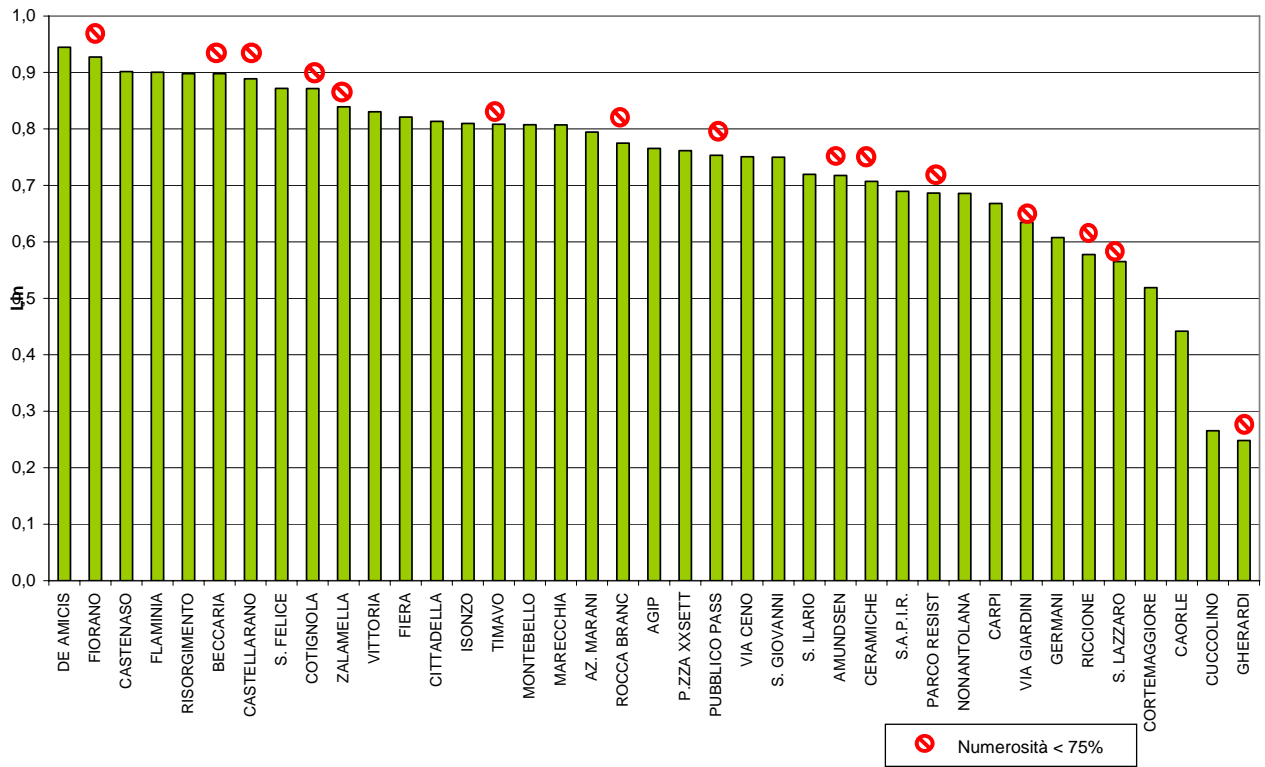


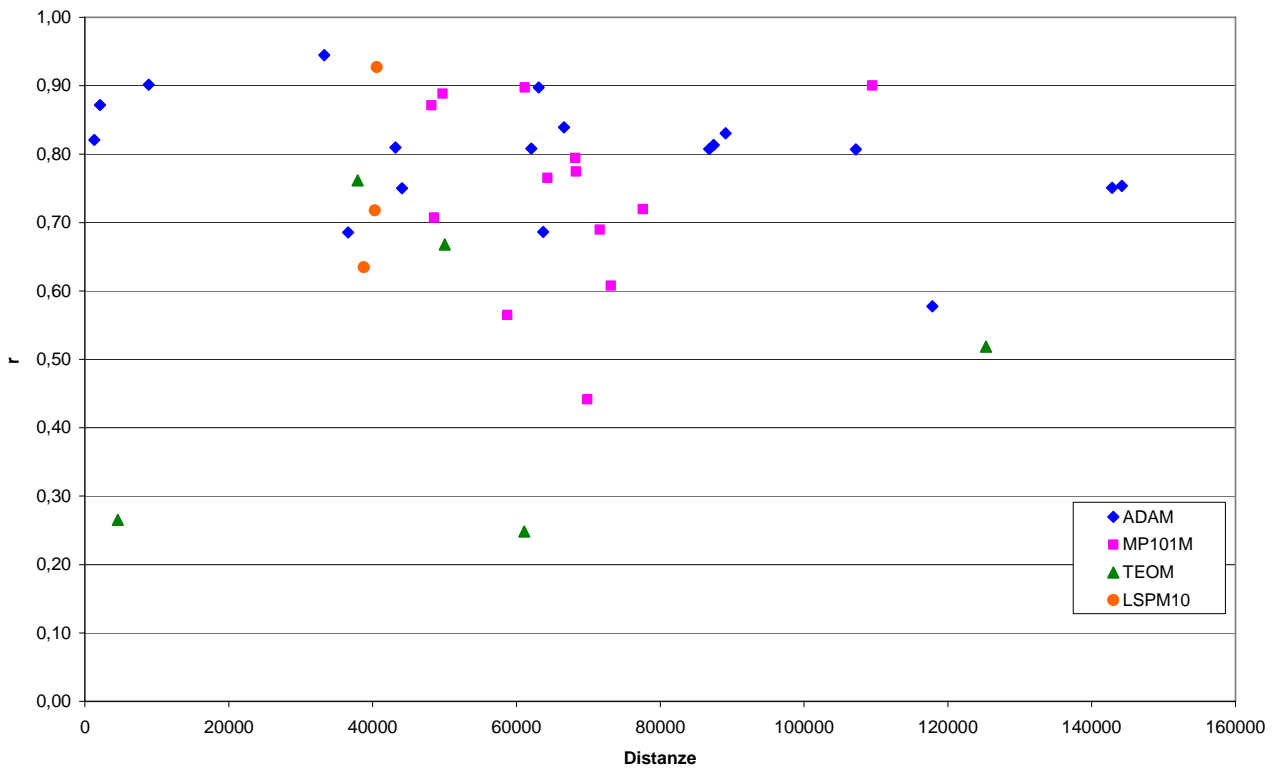
Figura 7.11 Coefficienti di correlazione di Pearson per tutte le centraline con l'Università in funzione della distanza della centralina.

Si è proceduto con il calcolo dei coefficienti di concordanza di Lin: in figura 7.12 è rappresentata la graduatoria in senso decrescente.

In figura 7.13, dove sono riportati i coefficienti in funzione della distanza, si osserva una relazione ancora meno evidente che per il coefficiente di Pearson, ma anche in questo caso, maggiormente visibile per gli strumenti di tipo ADAM.

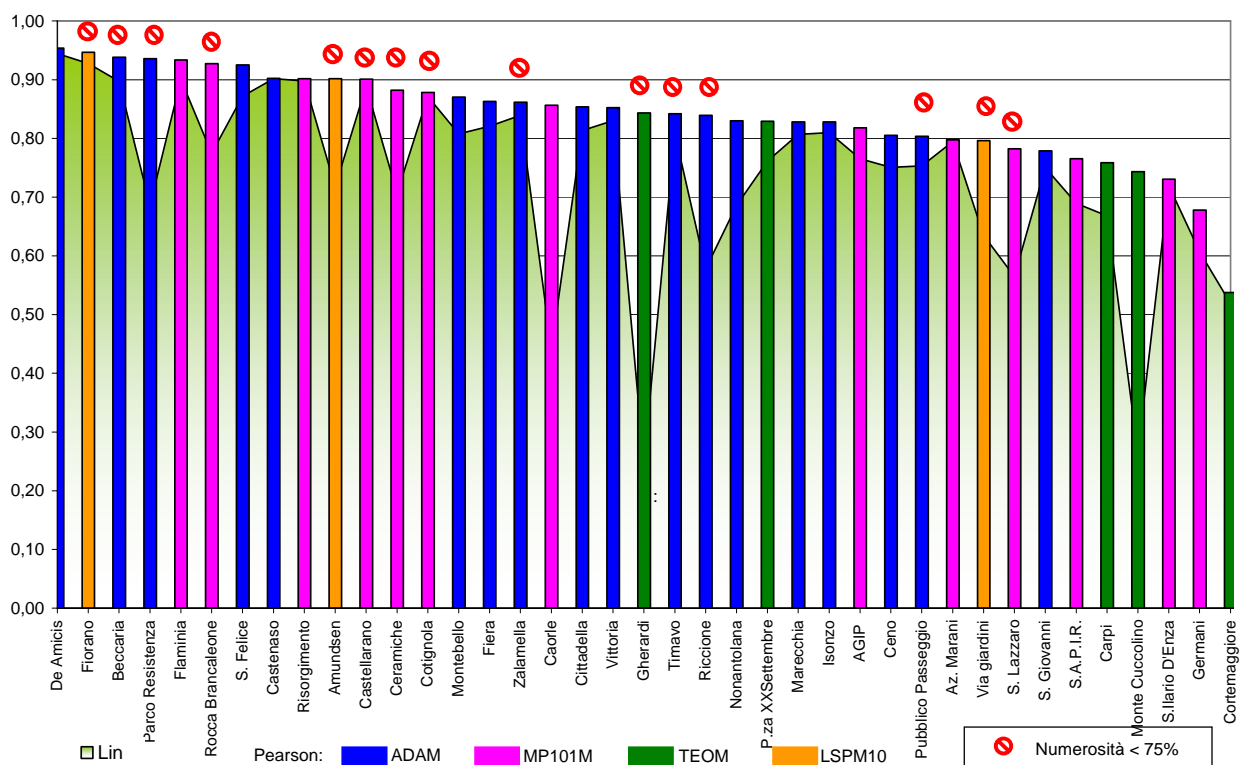


**Figura 7.12** Coefficienti di concordanza di Lin tra tutte le centraline della regione ed Università ordinati in senso decrescente.

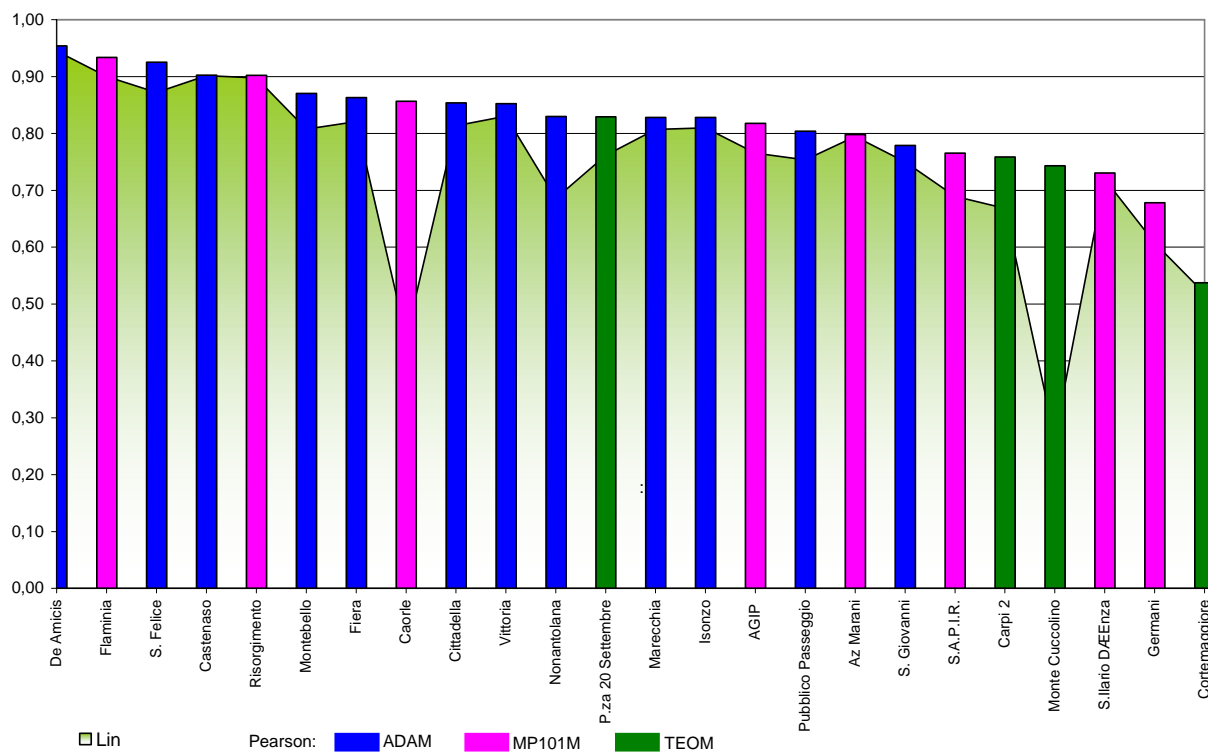


**Figura 7.13** Coefficienti di concordanza di Lin per tutte le centraline con l'Università in funzione della distanza della centralina.

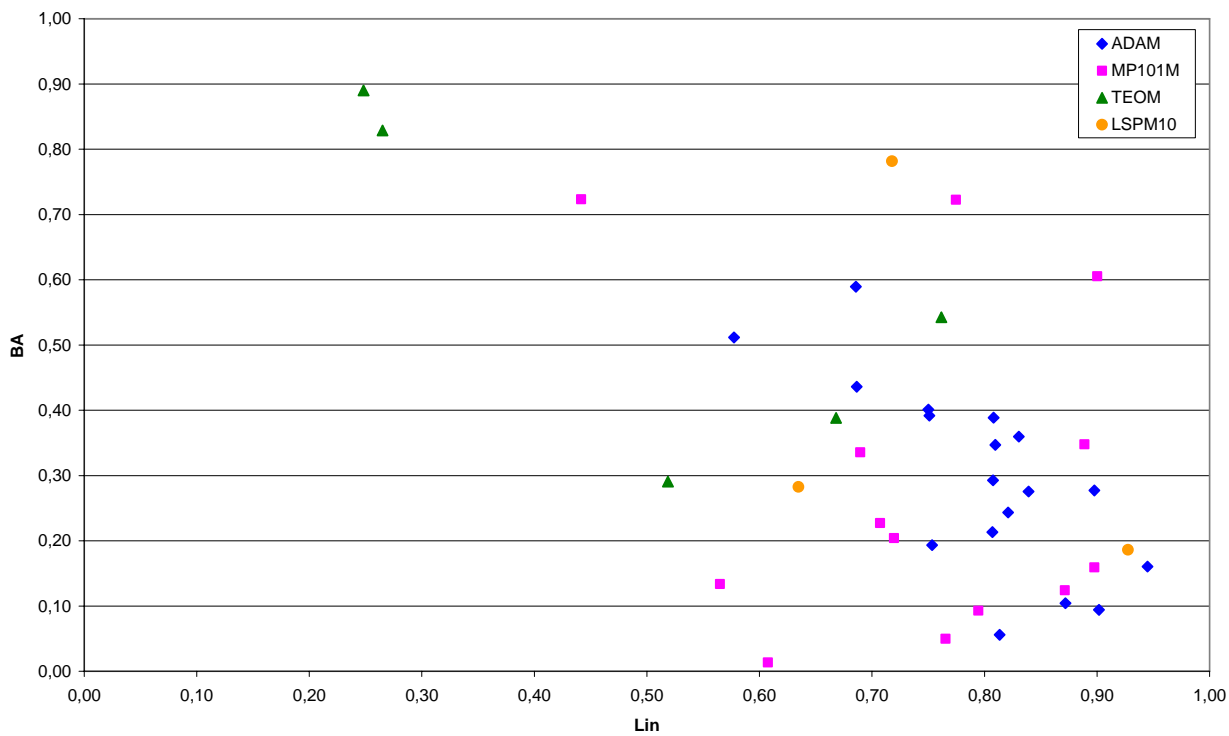
Sintetizzando le informazioni fornite dai coefficienti di correlazione e concordanza, si ottengono i grafici riportati in figura 7.14 e 7.15. Se si considerano solo le centraline che soddisfano il criterio di numerosità (75% di dati presenti), si nota che al decrescere del coefficiente di correlazione di Pearson, alla quasi totalità dei casi, corrisponde un decremento del coefficiente di Lin. Questa considerazione però non vale per le centraline Monte Cuccolino, che ha un TEOM ed è considerata stazione di Fondo, e Caorle, che nei livelli medi, come si è osservato nei precedenti grafici, è sovrapponibile alle stazioni di fondo regionale e di fondo urbano pur non essendo un fondo urbano, ma essendo classificata come una centralina in zona ad alta densità abitativa (B urbana).



**Figura 7.14** Coefficienti di Pearson e Lin per tutte le centraline vs Università ordinate in senso decrescente per i coefficienti di correlazione di Pearson.



**Figura 7.15** Coefficienti di Pearson e Lin per tutte le centraline vs Università ordinate in senso decrescente per i coefficienti di correlazione di Pearson, senza le centraline con meno del 75% di dati validi.



**Figura 7.16** Coefficienti di concordanza di Lin per tutte le centraline con l'Università in funzione del coefficiente di Bland-Altman.

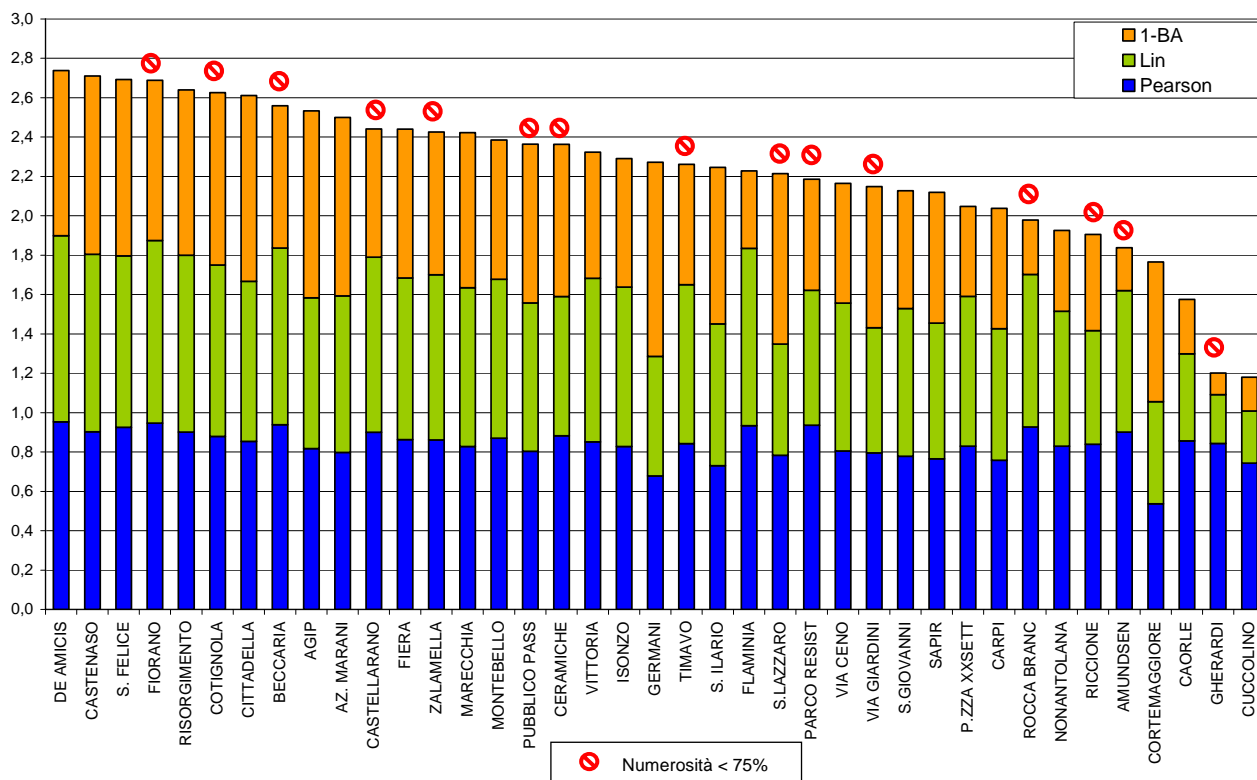


Come osservato si ritrovano quindi gruppi di centraline con livelli medi “assimilabili” e centraline che rispetto all’università mostrano coefficienti di correlazione più elevati di altre. Per tenere in considerazione entrambi gli aspetti è stato calcolato, oltre che il coefficiente di concordanza di Lin, anche il coefficiente di Bland Altman per tutte le centraline rispetto all’università.

Successivamente sono stati rappresentati i coefficienti di Lin e Bland Altman in modo da costruire il grafico in figura 7.16: i punti che si concentrano nell’angolo in basso a destra sono le centraline che rispetto all’università hanno un alto coefficiente di Lin ed un basso coefficiente di Bland Altman, cioè che mostrano una alta concordanza in termini di livello medio e correlazione e le cui differenze non sono funzione del livello di concentrazione.

Tali centraline, che presentano un coefficiente di Lin superiore a 0,8 e un coefficiente di Bland Altman inferiore a 0,5, sono: Cittadella, Montebello, Vittoria, Timavo, De Amicis, Fiera, S. Felice, Castenaso, Zalamella, Beccarla, Marecchia di tipo ADAM, Castellarano, Risorgimento, Cotignola di tipo MP101M e Fiorano di tipo LSPM10.

Ipotizzando che i tre coefficienti citati nel lavoro abbiano lo stesso peso allora possono essere rappresentati insieme con un indicatore sintetico costruito come la somma di Pearson e Lin ed il complemento ad 1 di Bland Altman. Dalla rappresentazione grafica mostrata in figura 7.17 si può osservare che le centraline con differenze inferiori riguardo a livelli medi e variabilità rispetto all’Università sono quelle che si trovano in prossimità di Bologna, esclusa Fiera e Monte Cuccolino, la quale risulta la più “diversa” tra tutte le centraline dell’Emilia-Romagna. Probabilmente la spiegazione sta nel fatto che si tratta di una centralina di fondo regionale, con uno strumento di tipo Teom, come già ampiamente illustrato nella parte descrittiva di variabilità spazio-temporale.



**Figura 7.17** Lin, (1-Bland Altman), coefficiente di correlazione di Pearson per tutte le centraline, ordinato in maniera decrescente per la somma dei tre coefficienti.

#### 7.4. Conclusioni

Eventuali similarità esistenti tra la centralina dell'Università e alcune centraline della rete di monitoraggio di ARPA Emilia-Romagna sono state indagate sia in termini di uguaglianza nei livelli delle concentrazioni sia in termini di correlazione tra gli andamenti. Entrambi gli aspetti hanno richiesto l'utilizzo di più indicatori.

I risultati ottenuti rispetto agli indicatori scelti si sono rivelati spesso non coerenti tra loro e nemmeno facilmente interpretabili secondo criteri diffusamente utilizzati in letteratura o in altri studi (distanza tra i siti, tipologia di centralina, ecc...).

Gli indicatori utilizzati nello studio sono stati proposti dapprima separatamente, anche perché nessuno dei criteri usati può probabilmente essere, a priori e in assoluto, ritenuto il migliore per definire le similarità tra centraline in termini di composizione chimica. Ciò nonostante, il legame spazio temporale, indagato tramite correlazioni, è stato presentato come forse il più indicativo tra quelli proposti, in quanto ragionevolmente legato all'andamento delle sorgenti di emissione (ritenuto analogo l'effetto della meteorologia sul territorio regionale).

E' comunque opportuna una discussione per valutare i risultati alla luce delle osservazioni emerse, in termini di scelta degli indicatori migliori oppure per assegnare un peso a ciascuno degli indicatori proposti nell'ottica della definizione di un criterio oggettivo di similarità.

In tale contesto, sarà opportuno il coinvolgimento di competenze e professionalità di tipo diverso (chimico, fisico, statistico), vista la complessità e la molteplicità delle variabili che concorrono a determinare gli andamenti nei diversi siti.

**ALLEGATO:**

**Correlazioni rispetto alla centralina Università**



		Distanze (m)	Correlazioni		
			Pearson	Lin	I B A I
Piacenza	Pubblico Passeggio	144183	0,80	0,75	0,19
	Ceno	142818	0,81	0,75	0,39
	Cortemaggiore	125309	0,54	0,52	0,29
Parma	Cittadella	87446	0,85	0,81	0,06
	Montebello	86814	0,87	0,81	0,29
	Vittoria	89087	0,85	0,83	0,36
Reggio Emilia	Castellarano	49738	0,90	0,89	0,35
	Timavo	62075	0,84	0,81	0,39
	Risorgimento	61153	0,90	0,90	0,16
	S. Lazzaro	58739	0,78	0,56	0,13
	S. Ilario D'Enza	77585	0,73	0,72	0,20
Modena	Giardini	38768	0,80	0,63	0,28
	Nonantolana	36597	0,83	0,69	0,59
	P.za 20 Settembre	37914	0,83	0,76	0,51
	Carpi 2	50042	0,76	0,67	0,39
	Spezzano 2	40590	0,95	0,93	0,19
	Amundsen	40326	0,90	0,72	0,78
Bologna	De Amicis	33293	0,95	0,94	0,16
	Fiera	1302	0,86	0,82	0,24
	S. Felice	2103	0,93	0,87	0,10
	Monte Cuccolino	4575	0,74	0,27	0,83
	Castenaso	8873	0,90	0,90	0,09
Ferrara	S. Giovanni	44105	0,78	0,75	0,40
	Isonzo	43172	0,83	0,81	0,35
	Gherardi	61086	0,84	0,25	0,89
Ravenna	Germani	73141	0,68	0,61	0,01
	Az Marani	68192	0,80	0,79	0,09
	AGIP	64315	0,82	0,77	0,05
	N.Rocca Brancaleone	68289	0,93	0,77	0,72
	S.A.P.I.R.	71599	0,77	0,69	0,34
	Zalamella	66627	0,86	0,84	0,28
	Caorle	69853	0,86	0,44	0,72
	Ceramiche	48573	0,88	0,71	0,23
	Cotignola	48175	0,88	0,87	0,12
Forlì Cesena	Parco Resistenza	63715	0,94	0,69	0,44
	Beccaria	63114	0,94	0,90	0,28
Rimini	Marecchia	107207	0,83	0,81	0,21
	Flaminia	109482	0,93	0,90	0,61
	Riccione	117843	0,84	0,58	0,51