

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

DIPARTIMENTO DI PIANIFICAZIONE TERRITORIALE

*Dottorato di ricerca in*

TECNOLOGIE E PIANIFICAZIONE AMBIENTALE

–XX CICLO–

SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE ING/IND-22

---

TITOLO DELLA TESI

INQUINAMENTO ATMOSFERICO.  
MONITORAGGIO AMBIENTALE E  
CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DI  
POLVERI SOTTILI

Supervisore

*Dott. Pierantonio De Luca*

Dottorando

*Ing. Monica Filice*

Coordinatore

*Prof. ing. Sergio d'Elia*

---

ANNO ACCADEMICO 2006-2007

# RINGRAZIAMENTI

*Il mio ringraziamento è esteso a tutte le persone che in questi ultimi tre anni sono state parte del mio mondo facendo entrare l'Air Quality nel loro mondo.*

*A chi ha sostenuto questa ricerca direttamente o indirettamente, con un consiglio o un'osservazione. Ringrazio tutto lo staff del Laboratorio di Chimica Applicata alla Tutela dell'Ambiente e il Collegio Docenti del dottorato in Tecnologie e Pianificazione Ambientale attraverso i suoi due rappresentanti Prof. Alfonso Nastro e Sergio D'Elia.*

*A chi ha sempre incoraggiato il continuo dell'attività, consentendomi di scegliere i punti di monitoraggio e sperimentare nell'interpretazione. A tal fine ringrazio il mio advisor e mentore Prof. Dott. Pierantonio De Luca.*

*A chi ha diviso con me le lunghe giornate di campionamento, i dubbi legati ai risultati del metodo gravimetrico, gli ostacoli incontrati nell'uso della strumentazione di laboratorio e gli interminabili periodi passati davanti alla bilancia analitica. E' doveroso ringraziare l'Ing. Danilo Vuono, autore delle innumerevoli immagini al SEM, e tutti i tesisti che ho guidato e che hanno guidato me in questo universo micrometrico.*

*A chi mi ha guidata nella comprensione dei processi di interazione fra le nanoparticelle, indispensabile chiave di lettura per l'interpretazione dei processi di accrescimento in atmosfera. A chi mi ha consentito di lavorare a una ricerca innovativa legata alla valutazione degli ash in tempo reale Ai Prof. Peter H. McMurry e David B. Kittelson del Dipartimento di Ingegneria Meccanica presso l'Università del Minnesota in cui sono stata ospita nell'ultimo semestre.*

*Ai ragazzi del Particle Technology Laboratory e a quelli del Center of Diesel Research, per aver condiviso con me strumentazioni, laboratori, idee e soprattutto per aver accolto il mio Italian-English.*

*A chi è sempre presente, che c'era, che c'è e che ci sarà.*

*Thanks so much*

*Monica*

#### Note

---

Nel presente testo vi è analogia tra i seguenti termini: Polveri sottili, Particulate Matter, Particolato Atmosferico.

Con i termini PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>1</sub> si intendono rispettivamente le particelle con un diametro aerodinamico inferiore a 10 µm, 2.5 µm e 1µm.

---

# Introduzione

Per molti anni il problema della qualità dell'aria urbana è stato affrontato separatamente dalle comunità scientifiche appartenenti ai diversi settori, dalla gestione delle infrastrutture a quella del territorio. Recentemente la crescente consapevolezza degli effetti legati all'inquinamento atmosferico è diventata il punto di partenza per lo sviluppo di azioni rivolte alla riduzione dell'inquinamento.

La complessità dell'inquinamento atmosferico è funzione della quantità di sostanze interagenti che, attraverso un meccanismo di azione-reazione, danno vita alla sua dinamicità. La chiave di lettura dell'*air pollution question* risiede negli effetti che l'inalazione delle sostanze inquinanti possono avere sulla salute delle persone, escludendo il carattere di casualità e familiarità che l'insorgere di una patologia può portare con sé. Diversi studi epidemiologici hanno mostrato che esiste una correlazione tra fenomeni di inquinamento e aumento dei ricoveri ospedalieri, altri studi hanno sottolineato gli effetti avversi all'apparato cardio-respiratorio sia transitori e reversibili sia irreversibili.

Ricco di particelle che hanno le caratteristiche chimiche della sorgente e un'ampia distribuzione dimensionale, l'aerosol urbano si presenta come un miscuglio di elementi dannosi per la salute umana la cui pericolosità è legata ad aspetti sia fisici sia chimici. La potenziale alta tossicità delle particelle è dovuta all'azione congiunta di una serie di fattori caratterizzanti: dimensione, composizione chimica, concentrazione numerica e area superficiale.

L'analisi delle sorgenti territoriali e la valutazione dei singoli contributi evidenziano che l'inquinamento delle aree urbane è il risultato di più azioni congiunte: la distribuzione territoriale delle sorgenti inquinanti, le caratteristiche climatiche e orografiche del territorio, l'aumento della domanda di trasporto, la dislocazione spaziale degli edifici e l'uso del territorio. Nonostante l'esistenza di indicazioni comunitarie rivolte al monitoraggio e alla valutazione della qualità dell'aria urbana (dir 99/30/CE, d.lgs. 351/99), a oggi meno della metà delle città italiane è correttamente monitorata. La normativa vigente prevede il campionamento delle polveri sottili con un diametro

aerodinamico inferiore a 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) per 24 ore consecutive. Tale normativa, tuttavia, rischia di sottostimare il problema e di non considerare le caratteristiche evolutive dell'inquinante che appena emesso ha caratteristiche proprie della sorgente ma che può subire processi di accrescimento ed evoluzione in atmosfera.

Sono individuabili quattro punti di osservazione del problema: trasporti, infrastrutture, energie rinnovabili e pianificazione urbana. La condizione di inquinamento presente nelle aree urbane è il risultato della domanda di trasporto che contribuisce con l'emissione in atmosfera di ossidi di azoto, ossidi di carbonio, idrocarburi e polveri sottili. Allo stesso tempo, particolare attenzione è rivolta alla gestione del territorio attraverso investimenti in nuove tecnologie per i veicoli, gestione del traffico e restrizioni sull'uso dei veicoli (trasporto pubblico, riduzione del volume di traffico e della velocità dei veicoli). L'uso dei processi di pianificazione urbana può essere visto come base per la costituzione di una politica di gestione rivolta alla tutela dell'ambiente e per il miglioramento della qualità dell'aria. La struttura urbana può influenzare la qualità dell'aria, così come la forma della città e l'uso del suolo possono influenzare l'emissione delle sorgenti territoriali agendo sulla qualità dell'aria urbana. L'analisi della qualità dell'aria avviene attraverso l'istituzione di reti di monitoraggio dislocate sul territorio, rivolte al controllo delle concentrazioni inquinanti e all'individuazione delle proprietà chimico-fisiche attraverso protocolli sviluppati in laboratorio. Le azioni rivolte alla riduzione dell'inquinamento si sviluppano su diversi fronti: dall'innovazione tecnologica alla gestione delle infrastrutture e del territorio.

## **Obiettivi**

Il presente lavoro di tesi descrive un'attività di ricerca focalizzata sullo studio dell'inquinamento da particulate matter o polveri sottili (PM) attraverso la speciazione delle proprietà chimico-fisiche, l'analisi del ruolo delle sorgenti territoriali e del tessuto urbano. Il principale obiettivo perseguito è stato quello di individuare le relazioni tra le caratteristiche del tessuto urbano, inteso come dislocazione spazio-climatica e distribuzione delle sorgenti, e le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle responsabili dell'impatto sulla popolazione. Lo studio è stato articolato attraverso l'identificazione in scala locale di quattro problemi principali:

1. Esiste una relazione tra la **variazione spazio-temporale** delle particelle e le caratteristiche chimico-fisiche in scala locale?
2. I **processi meteorologici** influenzano le caratteristiche dell'aerosol locale?
3. Il contributo dei **mezzi di trasporto** può essere utilizzato come chiave di lettura dell'inquinamento locale?
4. Esiste una relazione tra le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle e il tessuto urbano?

Il confronto fra diverse aree urbane ha messo in luce che l'inquinamento da polveri sottili è influenzato dall'orografia e dalle caratteristiche meteorologiche del territorio. Il contributo dato in questo contesto di riferimento parte dalla riduzione dello spazio di osservazione da nazionale a locale. Il confronto fra unità territoriali appartenenti allo stesso hinterland urbano ha permesso di valutare se esiste una variazione locale delle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle.

Molti studi hanno analizzato il ruolo del clima nei processi di accumulo e dispersione delle polveri sottili, individuando che esiste una relazione direttamente proporzionale tra intensità del vento e concentrazione di PM urbano. Il presente studio parte da questa assunzione e osserva l'influenza del clima locale sulla concentrazione e la proprietà del PM giornaliero.

Le emissioni veicolari emettono un quantitativo di particelle non trascurabile, con caratteristiche chimico-fisiche specifiche per ogni tipologia di combustibile. Il contributo proposto parte dalla discretizzazione delle particelle emesse in funzione di diversi tipi di combustibile per individuare la *footprint* veicolare sulle caratteristiche delle particelle aerodisperse al fine di utilizzare le emissioni veicolari come chiave di lettura dell'inquinamento urbano.

L'esposizione della popolazione in area urbana è spesso relazionata alla densità abitativa e all'uso del suolo. Il contributo proposto si basa sull'idea che le caratteristiche del tessuto urbano e la dislocazione spaziale degli edifici possono influenzare la qualità dell'aria, agendo sulla concentrazione e sulle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle influenzano l'esposizione del cittadino.

E' stata individuata una metodologia di campionamento sperimentale definita a *fascia oraria* che consente di osservare attraverso una progressiva riduzione del tempo

di prelievo, le fluttuazioni di concentrazione da giornaliere a orarie. Il monitoraggio è stato eseguito nell'hinterland di Cosenza, città del Sud d'Italia, nel triennio 2004-2006. Il confronto fra tre aree limitrofe, ha permesso di valutare la dispersione spaziale delle particelle e il contributo naturale e antropico alla massa totale rilevata, la riduzione del tempo di prelievo ha permesso di osservare le fluttuazioni giorno-notte e valutare il grado di esposizione della popolazione.

Il fattore *shape*, forma della strada, è stato individuato come uno dei responsabili del processo di accumulo e dispersione delle particelle in ambiente urbano, la cui azione può influenzare le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle causando un processo di ostacolo-riduzione dell'inquinamento. Il fattore *shape*, quindi, racchiude il potenziale contributo della pianificazione territoriale alla riduzione dell'inquinamento urbano.

## **Struttura della Tesi**

Il lavoro di tesi è stato articolato in due parti principali. La prima parte "*Concetti Introduttivi*" è stata rivolta all'analisi del contesto scientifico di riferimento (Capitoli 1-2). La seconda parte "*Analisi Sperimentale*" è stata focalizzata sull'analisi della qualità dell'aria in Cosenza attraverso il monitoraggio e la caratterizzazione chimico-fisica del materiale particellare raccolto (Capitoli 3-6), e presenta la proposta di monitoraggio a fascia oraria per valutare la dispersione territoriale e l'esposizione dei cittadini. Le due parti sono articolate in diversi capitoli, attraverso uno schema concettuale e funzionale descritto di seguito (Figura A).

**Capitolo 1:** Descrive gli aspetti teorici dell'inquinamento da polveri sottili o *particulate matter*. Analizza i principali aspetti di chimica e fisica dell'atmosfera che regolano i tempi di residenza, il moto e i meccanismi di trasporto e rimozione delle particelle. L'analisi degli effetti sulla salute, la descrizione delle tecniche di monitoraggio e caratterizzazione ha consentito di chiarificare il ruolo assunto dalle polveri sottili nel contesto generale di inquinamento urbano.

**Capitolo 2:** Riassume lo stato attuale di inquinamento atmosferico da polveri sottili attraverso un'analisi che parte dalla situazione in Italia per descrivere, di seguito,

lo stato di inquinamento in Europa e negli USA. Il capitolo è focalizzato sulla descrizione della condizione globale al fine di collocare l'analisi dell'inquinamento nell'area urbana di Cosenza in un ampio contesto di riferimento. La discretizzazione delle sorgenti territoriali e le osservazioni sulle influenze meteorologiche sono identificate come il punto di partenza per la valutazione del grado di inquinamento di un'area urbana.

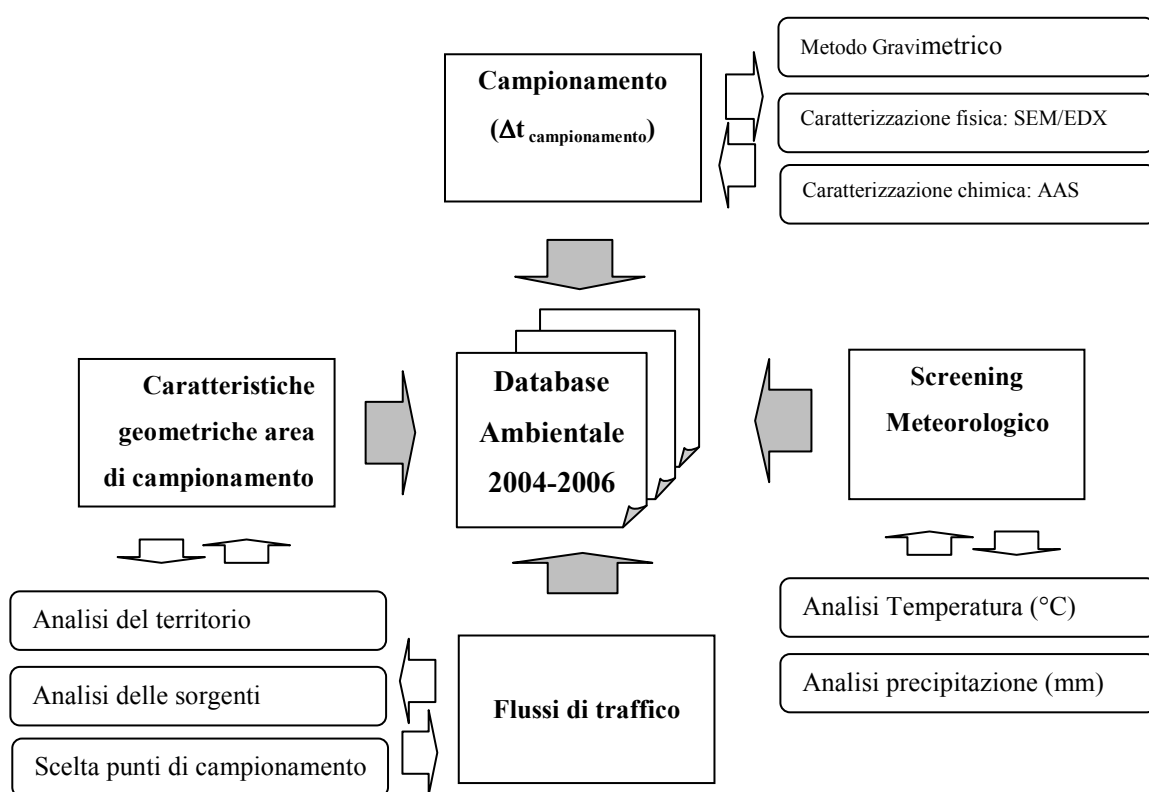


Figura A- Schema logico della tesi

**Capitolo 3:** Analizza l'inquinamento in Cosenza attraverso il confronto fra la concentrazione di polveri sottili in area urbana e quella rilevata in un'adiacente area periferica. Attraverso l'introduzione di una metodologia sperimentale di campionamento *a fascia oraria* è valutata la dispersione spaziale e la fluttuazione giorno-notte delle particelle. La contemporanea caratterizzazione chimico-fisica permette di valutare il grado di inquinamento delle singole aree.

**Capitolo 4:** Descrive il ruolo assunto dalle variabili meteorologiche nei processi di



accumulo e dispersione delle particelle in area urbana. Per ridurre l'effetto-traffico il monitoraggio è stato rivolto a un'area periferica interessata da variazioni di flussi di traffico legate alle abitudini dei residenti.

**Capitolo 5:** Sviluppa l'analisi delle emissioni veicolari al fine di caratterizzare il contributo inquinante dei mezzi di trasporto circolanti nell'area urbana di Cosenza. Il confronto fra le emissioni veicolari e le caratteristiche delle particelle aerodisperse nell'area urbana di Cosenza ha messo in luce l'impatto veicolare sull'inquinamento complessivo.

**Capitolo 6:** Valuta l'esposizione dei cittadini attraverso il campionamento orario e l'analisi della relazione traffico-concentrazione di polveri sottili in area urbana. E' stato individuato il contributo della geometria della strada che può favorire i processi di accumulo e dispersione delle particelle, influenzandone anche le caratteristiche chimico-fisiche.



	<b>Parte II: Metodologia</b>	51
<b>3</b>	<b>Approccio Metodologico</b>	52
	<hr/>	
	3.1 Introduzione	52
	3.2 Metodologia di campionamento	54
	3.2.1 Metodologia di campionamento a fascia oraria	56
	3.2.2 Punti di campionamento	57
	3.2.3 Campionamento	57
	3.3 Analisi dei dati	58
	3.4 Analisi di laboratorio	58
	3.4.1 Metodologia di analisi: il Microscopio Elettronico e la Microanalisi	59
	3.4.2 Metodologia di analisi: l'Assorbimento Atomico	60
	<b>Parte III : Analisi Sperimentale</b>	62
<b>4</b>	<b>Dispersione spaziale di polveri sottili: confronto areale</b>	63
	<hr/>	
	4.1 Introduzione	63
	4.2 Metodologia di campionamento	64
	4.2.1 Analisi dei dati	66
	4.3 Risultati e discussioni: Campionamento a 24 ore	67
	4.3.1 PM10 trend annuale	67
	4.3.2 Analisi dei dati: variazione annuale	72
	4.3.3 Analisi dei dati: variazione stagionale	74
	4.3.4 Proprietà chimico-fisiche delle particelle	76
	4.3.4.1 Analisi dimensionale	81
	4.3.4.2 Analisi chimica qualitativa	84
	4.3.4.3 Individuazione di cluster particellari	85
	4.4 Risultati e discussioni: Campionamento a 12 ore	89
	4.4.1 Analisi dei dati	90
	4.4.2 Caratteristiche chimico-fisiche	93
<b>5</b>	<b>Influenza dei processi meteorologici</b>	
	<hr/>	
	5.1 Inquadramento area di studio	96
	5.2 Inquadramento meteorologico	97
	5.2.1 Analisi meteorologica	100
	5.2.1.1 Andamento della temperatura massima	100
	5.2.1.2 Andamento della temperatura minima	101
	5.2.1.3 Analisi della precipitazione	102
	5.2.1.4 Andamento dello scarto di temperatura	104



# Indice delle Figure

1.1-- Esempio di una particella di forma irregolare e il corrispondente diametro aerodinamico.	6
1.2- Analisi teorica e relazioni tra shape, density, diameter and fractal dimension ( $\chi$ )	7
1.3 – Processi di formazione delle particelle. Gas-to-particle (a) and Particle-to-gas (b)	9
1.4-Esempio della dinamica delle particelle in un aerosol- Moto browniano	11
1.5- Processo di crescita delle particelle in atmosfera	12
1.6- Tipica distribuzione trimodale di un aerosol urbano: (a) distribuzione numerica, (b) distribuzione in volume	15
1.7 – Rappresentazione schematica della ramificazione all'interno dei polmoni e della deposizione di particelle in seguito ad inalazione	21
1.8 - Testa di prelievo PM10 conforme alla normativa EN 12431	25
1.9 – Filtro in fibra di quarzo e filtro in Teflon	26
1.10 – Filtri nucleopore e fibra di vetro	26
1.11 – Filtro in misto estere di cellulosa	28
<hr/>	
2.1 – Tolleranza prevista negli anni 2001-2005 per il raggiungimento del valore obiettivo giornaliero	36
2.2 - Tolleranza prevista negli anni 2001-2005 per il raggiungimento del valore obiettivo annuale	36
2.3 - Tolleranza prevista negli anni 2005-2010 per il raggiungimento del valore obiettivo annuale	37
2.4 - Collocazione dei punti di campionamento sul territorio Europeo	40
2.5- Media di misure simultanee di PM10 e PM2.5	41
2.6- Esempio della distribuzione delle temperature medie, Novembre 2005	43
2.7 – Incremento della temperatura media	43

2.8- Distribuzione percentuale delle emissioni diesel (a). Composizione tipica di una struttura di particelle emessa da un motore diesel(b)	47
2.9 - Tipica distribuzione dimensionale di particelle emesse da un motore diesel	48
2.10- Esempio di immagine al microscopio elettronico. Agglomerato di particelle emesse da motore diesel	49
<hr/>	
3.1—Cosenza: rappresentazione della estensione della provincia	53
3.2- Schema analisi inquinamento urbano	55
3.3- Rappresentazione quota di campionamento	57
3.4- Schema analisi di laboratorio	58
3.5- Schema della sezione di un filtro-campione. In evidenza la sezione utilizzata per l'analisi al SEM	59
<hr/>	
4.1- Rappresentazione della distanza relativa tra i due punti di misura	64
4.2- PM10 trend annuale. Area Urbana e Suburbana, 2005	66
4.3- Trend settimanale, valori mediati e relazione con la deviazione standard	68
4.4- Andamento degli scarti di concentrazione giornaliera rispetto al valore medio in area urbana	68
4.5-- Andamento degli scarti di concentrazione giornaliera rispetto al valore medio in area suburbana	70
4.6-Istogramma di frequenza annuale- Area urbana	71
4.7- Istogramma di frequenza annuale- Area suburbana	71
4.8- Rappresentazione log-normale del trend di concentrazione annuale in area urbana	72
4.9-Rappresentazione log-normale del trend di concentrazione annuale in area suburbana	73
4.10- Relazione lineare tra le concentrazioni annuali. Area urbana-suburbana	73
4.11 – Trend stagionale in area urbana. (a) Inverno, (b) Estate	74
4.14 - immagine di una struttura aggregata a catena che ha subito un processo di crescita confrontata con la struttura teorica	77

4.15 Immagine di una struttura aggregata in seguito ad un processo di crescita confrontata con la struttura teorica	78
4.16 Immagine di una struttura compatta	78
4.17- Densità superficiale di particelle su supporto filtrante Area urbana	79
4.18- Densità superficiale di particelle su supporto filtrante. Area suburbana	79
4.19- Densità superficiale di particelle su supporto filtrante. Area rurale	80
4.12- Esempio di classi granulometriche, PM10, PM2.5 e PM1. Area urbana	81
4.21 – Distribuzione della densità di particelle di PM1 e PM2,5 in area urbana	82
4.22 – Relazione PM10/PM2.5 – Densità superficiale di particelle in area rurale, suburbana e urbana	83
4.23 – Distribuzione chimica in funzione dell'area di campionamento- Rurale, Suburbana e Urbana	84
4.24 Esempio di particella-Primo cluster	85
4.25 Esempio di particella - Secondo cluster	86
4.26 Esempio di particella - Terzo cluster	87
4.27-Esempio di particelle- Quarto cluster	87
4.28- Distribuzione dei cluster particellari in funzione dell'area di campionamento. Area urbana e suburbana	87
4.30- Settimana media. Andamento a 12 ore, variazione giorno-notte in area urbana	89
4.31- Settimana media. Andamento a 12 ore, variazione giorno-notte in area suburbana	90
4.32- Settimana media. Andamento a 12 ore, variazione giorno-notte in area rurale	90
4.33- Esempio di PM10 in seguito ad un campionamento diurno in area urbana ...	93
4.34- Esempio di PM10 in seguito ad un campionamento notturno in area urbana..	93
<hr/>	
5.1 - Ventilazione invernale in Europa (m/s)	97
5.2- Posizione dell'alta pressione in Europa in inverno (hPa)	98
5.3-Piovosità invernale in Europa (mm/giorno)	98

5.4- Trend temperatura massima, Cosenza- 2006	100
5.5- Istogramma degli scarti delle temperature massime giornaliera rispetto alla media della temperatura massima annuale	100
5.6- Trend temperatura minima, Cosenza 2006	101
5.7- Istogramma degli scarti delle temperature minima giornaliera rispetto alla media della temperatura minime annuale	101
5.8- Istogramma delle altezze di precipitazione giornaliere, Cosenza (anno 2006)	102
5.9- Curva integrale delle precipitazioni, Cosenza (anno 2006)	103
5.10- Curva delle durate, Cosenza (anno 2006)	
5.11- Trend scarto di temperatura, Cosenza- 2006	104
5.12- Istogramma degli scarti dello scarto di temperatura	104
5.13-Relazione annuale tra PM10 e Temperatura massima giornaliera	107
5.14- Relazione stagionale tra PM10 e Temperatura massima- Inverno, 2006	107
5.15- Relazione stagionale tra PM10 e Temperatura massima- Estate, 2006	108
5.16- Relazione annuale tra PM10 e Temperatura minima	109
5.17-Relazione stagionale tra PM10 e Temperatura minima- Inverno, 2006	109
5.18-Relazione stagionale tra PM10 e Temperatura minima- Estate, 2006	109
5.19-- Relazione annuale tra PM10 e precipitazione. Tendenza annuale (a), tendenza annuale nei soli giorni piovosi (b)	110
5.20-- Relazione stagionale tra PM10 e precipitazione. Tendenza invernale (a), tendenza invernale nei soli giorni piovosi (b)	111
5.21- Relazione stagionale tra PM10 e precipitazione. Estate, 2006	111
5.22- Relazione annuale tra PM10 e Scarto di Temperatura	112
5.23- Relazione stagionale tra PM10 e Scarto di Temperatura- Inverno, 2006	112
5.24- Relazione stagionale tra PM10 e Scarto di Temperatura- Estate, 2006	113
5.25- Relazione temperatura massima e temperatura minima, anno 2006	115
5.26- Andamento di PM10 in funzione dello scarto di temperatura in giorni secchi	116
5.27- Andamento della concentrazione di PM10 in funzione dello scarto di temperatura in giorni secchi consecutivi-Inverno 2006	119



5.28-Andamento della concentrazione di PM10 in funzione dello scarto di temperatura in giorni secchi consecutivi-Estate 2006	120
<hr/>	
6.1Andamento delle nuove immatricolazioni, Dati Istat 2006	126
6.2- Discretizzazione del parco veicolare in funzione del combustibile, Dati ACI – Cosenza, 2004	128
6.3- Andamento delle autovetture a benzina	128
6.4-Andameno delle autovetture diesel	128
6.5- Trend teorico- Relazione tra diametro e volume delle particelle. Center of Diesel Research, University of Minnesota	129
6.6- Schema analisi di laboratorio	130
6.7- Schema di prelievo da veicolo non in movimento	131
6.8- Colori dei filtri in seguito al campionamento di un veicolo diesel e di un veicolo a benzina	131
6.9- Distribuzione per classi di emissione ( $\mu\text{g/s}$ )- Veicolo a benzina	132
6.10- Distribuzione per classi di emissione ( $\mu\text{g/s}$ )- Veicolo diesel	132
6.11- Esempio immagine SEM di particolato prodotto da auto benzina	133
6.12- Esempio immagine SEM di particolato prodotto da auto diesel	134
6.13-Esempio di distribuzione numerica di particelle metalliche dovute alla ossidazione di $\text{MgSO}_4$ - Centro di Ricerche Diesel, University of Minnesota	135
6.14-Distribuzione percentuale delle particelle nelle emissioni diesel (a) e a benzina (b)	136
6.15- Esempio di microanalisi di particolato emesso da veicoli a motore	136
6.16- Esempio di particella emessa da veicolo diesel	137
6.17- Esempio di particella emessa da veicolo diesel	137
6.18- Esempio di particella emessa da veicolo a benzina	138
6.19 Esempio di aggregazione di particelle ultrafini, la cui dimensione primaria rientra nelle particelle manometriche	139
6.20- Distribuzione diesel e benzina per Kg di combustibile bruciato	141
6.21- Distribuzione in classi Euro. Gruppo diesel (a) e Gruppo ecologico (b)	142
6.22- Distribuzione percentuale delle particelle. Gruppo diesel (a), Gruppo ecologico (b)	144
6.23- Esempio di particelle sferiche rientranti nella prima classe. Combustibile ecologico, E-Class I	145

6.24- Esempio di particelle sferiche rientranti nella seconda classe. Combustibile ecologico, E-Class2	145
6.25- Esempio di particelle sferiche rientranti nella terza classe. Combustibile ecologico, E-Class3	146
6.25- Esempio di particelle sferiche rientranti nella prima classe. Combustibile diesel, D-Class1	146
6.27- Esempio di struttura aggregata irregolare	147
6.28- Relazione tra $PM_{2.5}$ e $PM_1$ su una superficie di $254 \mu m^2$ in un campione di particolato emesso dal combustibile ecologico	147
6.29- Esempio di immagine SEM di particelle presenti in area urbana. Campionamento a 24 ore	148
6.30- Esempio di immagine SEM di particelle presenti in area urbana. Campionamento a 24 ore	149
6.31- Esempio di immagine SEM di particelle presenti in area urbana. Campionamento a 11 ore	149
6.32- Distribuzione percentuale delle particelle in area urbana. Campionamento 24 ore consecutive	151
6.33 - Analisi termica area urbana	152
6.34- Analisi termica di polveri sottili emesse da mezzi diesel	152
<hr/>	
7.1 - Andamento percentuale della concentrazione di $PM_{10}$ in canyon street (a) e in open street (b)	158
7.2- Immagine SEM di particelle prelevate tra le 07:30-10:30 in area canyon, Cosenza	159
7.3- Immagine SEM di particelle prelevate tra le 10:30-13:30 in area canyon, Cosenza	160
7.4- Immagine SEM di particelle prelevate tra le 13:30-16:30 in area canyon, Cosenza	160
7.5- Immagine SEM di particelle prelevate tra le 16:30-19:30 in area canyon, Cosenza	161
7.6- Andamento della concentrazione in funzione dell'ora di prelievo, area canyon	165
7.7- Andamento della concentrazione in funzione dell'ora di prelievo, area open	165
7.8- Confronto concentrazione ora j e concentrazione ora j-1, area canyon	166
7.9- Confronto concentrazione ora j e concentrazione ora j-1, area open	166
7.10- Andamento della concentrazione in funzione dei flussi di traffico orari, area canyon	167
7.11- Andamento della concentrazione in funzione dei flussi di traffico orari, area open	168

7.12- Andamento della concentrazione in funzione dei flussi di traffico cumulati area canyon	168
7.13- Andamento della concentrazione in funzione dei flussi di traffico cumulati area open	169
7.14- Andamento della morfologia di particelle nelle aree canyon e open	172
7.15 – Distribuzione percentuale di particelle sulla superficie del filtro. Fascia oraria 08:30-09:30 ( a), fascia oraria 09:30-10:30 (b), fascia oraria 10:30-11:30 (c), fascia oraria 11:30-12:30 (d), fascia oraria 12:30-13:30 (e)	173
7.16- Distribuzione percentuale di particelle sulla superficie del filtro. Fascia oraria 08:30-09:30 ( a), fascia oraria 09:30-10:30 (b), fascia oraria 10:30-11:30 (c), fascia oraria 11:30-12:30 (d), fascia oraria 12:30-13:30 (e)	174

# Indice delle Tabelle

1.1 - Confronto fra le caratteristiche del particolato PM10 e PM2,5	17
<hr/>	
2.1- Valori limite previsti dalla Dir 99/30/CE per la salute del cittadino	35
2.2-Emissioni comunali espresse in tonnellate nelle 24 aree urbane monitorate e pesi percentuali rispetto alle provincie di appartenenza	38
<hr/>	
3.1 – Proprietà geometriche dei punti di misura	57
<hr/>	
4.1- Dati relativi alle tre aree di riferimento, Dati Istat 2001	63
4.2- Caratteristiche dei punti di misura	63
4.3-- Dati statistici periodo di riferimento	67
4.4- Dati medi settimanali	69
4. 5-Valori percentili, area urbana	74
4.6-Valori percentili, area suburbana	75
4.3- Coefficienti di determinazione $R^2$	82
4.4- Distribuzione percentuale della composizione chimica	88
4.5- Confronto fra le aree urbana-suburbana	88
4.6- Confronto fra i valori percentili a 24 ore, 11 ore giorno-notte	92
4.7-Composizione chimica media del PM urbano	94
<hr/>	
5.1-Parametri meteorologici, andamento medio annuale-Dati Servizio di Protezione Civile della Calabria	97
5.2 – Andamento mensile, temperatura e precipitazione-Dati Servizio di Protezione Civile della Calabria	99
5.3 – Coefficienti di determinazione, temperatura massima giornaliera -PM <sub>10</sub>	107
5.4 – Coefficienti di determinazione, temperatura minima giornaliera -PM <sub>10</sub>	108
5.5 – Coefficienti di determinazione,precipitazione giornaliera-PM <sub>10</sub>	111
5.6- Coefficienti di determinazione scarto di temperatura giornaliero-PM <sub>10</sub>	113

5.7- Regressione lineare multipla. Coefficiente di Determinazione, temperatura minima-precipitazione-PM <sub>10</sub>	116
5.8- Regressione lineare multipla. Coefficiente di Determinazione, scarto di temperatura-precipitazione-PM <sub>10</sub>	117
5.9 – Valori acquisiti mediante regressione multipla	118
<hr/>	
6.1- EU Emission Standard per Motori Diesel, g/KWh	123
6.2- Caratteristiche dei mezzi analizzati	140
6.3- Emissione di particulate matter, micrograms/s. Valori medi	142
6.4- Elementi chimici. Confronto area urbana emissioni veicolo diesel	149
<hr/>	
7.1- Discretizzazione del periodo di prelievo giornaliero in fasce di 3 ore	157
7.2- Densità media particelle prelevate a 3 m dal selciato stradale, Area Canyon	159
7.3– Densità media particelle prelevate, Area Open	161
7.4-- Media percentuale molare degli elementi chimici. Area Canyon	162
7.5-- Media percentuale molare degli elementi chimici. Area Open	162
7.6- Discretizzazione dei flussi di traffico, area canyon. Valori mediati	163
7.7- Discretizzazione dei flussi di traffico, area open. Valori mediati	164
7.8- Concentrazione di PM <sub>10</sub> orario nelle due aree oggetto di studio	164
7.9- Composizione chimica percentuale. Open e Canyon Area	175

## Concetti Introduttivi

# Inquinamento atmosferico da particulate matter: aspetti teorici

*Il problema dell'inquinamento atmosferico è complesso, in quanto coinvolge molteplici aspetti della convivenza civile: dalla gestione economica agli effetti sanitari. All'interno delle aree urbane l'inquinamento è costituito prevalentemente dalle concentrazioni di sostanze contaminanti quali ossidi di zolfo e azoto, monossido di carbonio, idrocarburi e particolato (Allowey B., 1997) emesse sia da fonti fisse, centrali energetiche e impianti di riscaldamento, che da quelle mobili (Fischer et al., 2000). Oggi la crescente attenzione sugli aerosol trova la sua giustificazione negli effetti sulla salute (Englert, 2004; Linares et al. 2006) e nel ruolo assunto nei cambiamenti climatici (Bhatti et al. 2006). Il confronto con i gas mostra per gli aerosol un maggiore grado di complessità, dovuto alla multicomponente chimica e alla grande estensione del range dimensionale da pochi nanometri a diversi micrometri (Hinds, 2005). Una grande frazione si trova nella componente semivolatile e può subire processi di trasferimento tra la fase-gas e la fase-aerosol in funzione della temperatura, dell'umidità relativa, dell'acidità, ma anche della metodologia di campionamento e delle procedure manuali. Il grado di pericolosità delle particelle sospese in un aerosol è individuato da due parametri chimico-fisici: la composizione elementare e la dimensione. Tanto minore è la dimensione delle particelle tanto maggiore è il grado di penetrazione nell'apparato respiratorio (De Berardis, 2001), dove possono insorgere processi di adsorbimento delle sostanze veicolate (Don Porto et al., 2001). La conoscenza dei processi che regolano il comportamento delle particelle è il punto di partenza per la corretta interpretazione dei fenomeni nell'ambiente urbano: la conversione gas to particle, il growthing, la condensation (Hinds, 2005).*

*Il seguente capitolo si presenta come punto di partenza per la comprensione della problematica concernente l'inquinamento da polveri sottili attraverso le osservazioni sulle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle, gli effetti sulla salute e le tecniche di monitoraggio e caratterizzazione chimico-fisica.*

---

## 1.1 Introduzione

Le particelle microscopiche che flottano nell'aria sono di diversi tipi: provenienti da solidi risospesi, formatesi in seguito a fenomeni fotochimici, tramite

L'azione degli spray marini, dovute alla nucleazione del vapore acqueo o emesse in seguito a processi di combustione incompleta.

Molte particelle si formano in atmosfera tramite la conversione *gas to particle* o a causa di processi fotochimici coinvolgenti sali di ammonio, sali di zolfo e diverse specie fotochimiche dovute a reazioni con i composti organici volatili. Tutte queste *airborne particles* sono un esempio di aerosol (Restelli et al., 2001). La definizione più semplice che si trova in letteratura per descrivere un aerosol è: “*collezione di particelle solide o liquide sospese in un gas*” (Hinds, 1999). Con questa definizione si include un grande range di fenomeni come *dust, smoke, fume mist, fog, haze and clouds*. Generalmente gli aerosol possono essere discretizzati come un sistema a due fasi: solida/liquida e gassosa costituiti dalle particelle e dal gas in cui sono immerse.

Le proprietà dei due sistemi componenti l'aerosol (solido/gas), così come il suo grado di stabilità, influenzano i processi di trasporto e trasformazione in atmosfera e dipendono dalla dimensione delle particelle e dalla loro concentrazione nel mezzo di sospensione. Il confronto fra le due fasi mostra che la fase solida rappresenta una frazione minore dello 0.0001% della massa totale e del volume, per questo motivo proprietà come la viscosità e la densità dell'aerosol urbano non si discostano molto da quelle dell'aria (Hinds, 1999). Come conseguenza di questa condizione si può semplificare il problema trasferendo l'attenzione dallo studio delle proprietà dell'aerosol allo studio delle proprietà delle singole particelle in esso presenti attraverso una conversione tra gli approcci *macroscopico-microscopico*.

In letteratura sono individuati diversi tipi di aerosol in accordo con le caratteristiche delle sorgenti di emissione (Ziemacki et al., 1985; Semb et al., 1995; Toro et al., 1997; Jaeger-Voirol et al., 2000; Lenschow et al., 2001; Morawska et al., 2002; Johnson et al., 2005; Park et al., 2005), generalmente la più usata è quella che vede la distinzione tra un aerosol primario e un aerosol secondario. Il primo fa riferimento alle particelle che sono emesse direttamente in atmosfera, il secondo alle particelle che si formano in atmosfera in seguito a processi di reazione chimica fra le diverse componenti gassose (*gas-to-particle conversion*).

Fra tutti i parametri individuabili al fine di rappresentare il comportamento di un aerosol, quello che descrive fortemente le proprietà è la dimensione delle particelle o *particle size* (Morawska et al., 1999; Harris, 2001; Abdul-Khalek et al., 2001). La dimensione influenza, anche in modo irreversibile, tutte le proprietà dell'aerosol andando ad agire sulle leggi che governano le singole particelle (Hinds, 2005). Proprio



perché gli aerosol sono costituiti da due fasi gas e particelle, molte delle loro proprietà derivano dai processi d'interazione con il gas di sospensione. Inoltre, il moto delle particelle nella fase gas è ostacolato dalla presenza del gas stesso e questa forza di resistenza dipende dalla dimensione delle particelle. Le particelle e il gas condividono i processi energetici in atmosfera, esistono diversi studi che si focalizzano sulle proprietà della componente-gassosa degli aerosol, altri che studiano il moto delle particelle nel gas (Stanley, 2000).

Al fine di individuare le proprietà del particolato è necessario distinguere tra aspetti fisici e aspetti chimici. Generalmente le proprietà fisiche delle particelle si distinguono in dimensione, densità, forma e massa. Le proprietà chimiche sono legate alle sostanze costituenti. Nonostante la letteratura mostri tali proprietà come tipiche delle particelle entrambe sono influenzate dalle sorgenti di emissione e dalle caratteristiche del territorio. La comprensione delle proprietà chimico-fisiche è il punto di partenza per valutare il grado di esposizione della popolazione.

## **1.2 Proprietà fisiche delle particelle**

Le proprietà fisiche riguardano tutti gli aspetti di fisica dell'atmosfera legati alle particelle sospese nell'aerosol atmosferico o *particulate matter*, la loro importanza è legata alla capacità di modificare il comportamento della massa complessiva. In funzione delle caratteristiche fisiche possono variare i processi di trasporto, i processi di rimozione delle particelle, i moti di dispersione e i tempi di residenza in atmosfera. Molti studi affrontano l'analisi dell'inquinamento atmosferico da polveri sottili con approccio globale utilizzando tutte le informazioni legate alla fisica delle particelle quali diametro, massa e densità (McMurry et al., 2007; Olfert et al., 2007). Altri si basano sulla concentrazione numerica (Kittelson, 1998, Park et al., 2004); il diametro equivalente (Knutson et al., 1975; Rizzio et al., 1999) o la mobilità elettrica (Park et al., 2004; McMurry et al., 2003.)

### **1.2.1 Diametro della particella**

Il diametro della particella è uno specifico descrittore dimensionale, comunemente possono essere usati differenti tipologie di diametro. Se le particelle sono sferiche ed è conosciuta la densità del materiale costituente, è possibile passare tra le

diverse definizioni di diametro usando semplici funzioni di densità. Quando le particelle non sono sferiche, quando contengono spazi vuoti, o quando la loro densità materiale non è nota, i rapporti fra i diametri differenti diventano più complessi e spesso di difficile determinazione (Hinds, 1999). Si individuano tre tipologie di diametro: geometrico, elettrico e aerodinamico.

#### 1.2.1.1 Diametro Geometrico e Diametro Equivalente (*de*)

Al livello più semplice una particella può essere caratterizzata dal relativo diametro geometrico o fisico. Se la particella è sferica, il significato di questo parametro è evidente, altrimenti non ha un significato preciso. Se la particella non è sferica ed è caratterizzata da una densità non nota, è utilizzato il diametro equivalente definito come il diametro della sfera che, con un dato strumento, rende la stessa misura di formato della particella in osservazione. Un diametro equivalente è il diametro di una particella sferica che ha le stesse proprietà e caratteristiche di una particella non-sferica. Un esempio di diametro equivalente è il diametro aerodinamico.

#### 1.2.1.2 Diametro Aerodinamico (*da*)

Il diametro aerodinamico è definito come il diametro di una sfera con la stessa densità standard e la stessa velocità terminale della particella in esame. Genericamente è il diametro di una particella sferica con la densità di un grammo per centimetro cubico che si comporta aerodinamicamente nello stesso modo della particella analizzata. In molte situazioni la conoscenza del diametro consente di evitare l'analisi della forma o della densità della particella. La figura seguente mostra come viene fisicamente individuato il diametro aerodinamico.

#### 1.2.1.3 Diametro Elettrico o *Electrical Mobility Diameter* (*dm*)

Il diametro di mobilità elettrica è il diametro di una sfera con la stessa velocità di migrazione della particella analizzata all'interno di un campo elettrico costante (Flagan, 2001). Questo concetto di diametro è utilizzato per classificare le particelle in un ampio range dimensionale. Alcune strumentazioni, come la Differential Mobility Analyzer (DMA), permettono la classificazione delle particelle in funzione del diametro elettrico.

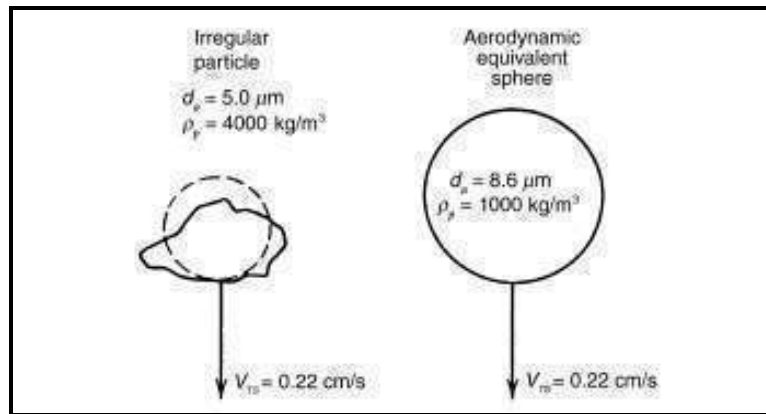


Figura 1.1-- Esempio di una particella di forma irregolare e il corrispondente diametro aerodinamico (Hinds, 1999)

### 1.2.2 Densità delle particelle

Un'approssimazione usata vuole la densità dell'aerosol pari a quella dell'aria  $\rho=1 \text{ Kg/m}^3$ . In realtà la densità delle particelle è simile a quella del materiale che l'ha generato, per cui le particelle provenienti dall'erosione dei suoli hanno una densità maggiore, mentre quelle legate ai fumi o ai prodotti di combustione hanno una densità minore a causa dei numerosi vuoti presenti nella struttura agglomerata che usualmente si presenta a grappolo.

### 1.2.3 Forma delle particelle

Sono molteplici le forme riscontrabili nell'aerosol atmosferico, le goccioline liquide e alcune forme condensate delle particelle sono sferiche, le particelle formatesi dallo schiacciamento hanno forma irregolare, mentre le particelle cristalline come quelle prodotte dal sale marino si presentano con caratteristiche forme geometriche.

Nella descrizione teoretica delle proprietà delle particelle la forma è solitamente assunta sferica, l'applicazione delle teorie alle particelle non sferiche richiede l'utilizzo di coefficienti di correzione o di diametri equivalenti. Per le particelle ragionevolmente compatte, la morfologia può essere trascurata assumendo che la figura sia sferica con un diametro uguale a quello di una sfera di volume uguale ( $d_a$ ). In queste circostanze, l'orientamento della particella influenza solo per il 20% le proprietà. Per le figure estreme, come quelle dovute alle fibre in amianto, è importante considerare anche l'orientamento. Le particelle di forma complessa, in genere, sono trattate utilizzando la

loro dimensione frattale. La figura2 mostra alcune forme di *theoretical-particles* con le relative relazioni fra diametri, densità e forma ( $\chi$ ).








Particle type	Diameter relations	$\rho_p$ and $\rho_m$ relations	$\chi$ and $\chi'$ relations
A  Sphere (no voids)	$d_{ne} = d_{ve}$ $d_n = d_{ve}$ $\frac{d_{ne}}{\rho_p} = d_{ve}$	$\rho_p = \rho_m$	$\chi = \chi' = 1$
B  Sphere (internal voids)	$d_{ne} = d_{ne} * \delta$ $d_n = d_{ve}$ $\frac{d_{ne}}{\rho_p} = d_{ve}$	$\rho_p < \rho_m$ $\delta^3 \rho_p = \rho_m$	$\chi = 1$ $\chi' = \delta \frac{C(d_{ne})}{C(\delta \cdot d_{ne})}$
C  Compact Aggregate (internal voids)	$d_{ne} = d_{ne} * \delta$ Assume: $d_n \approx d_{ve}$	$\rho_p < \rho_m$ $\delta^3 \rho_p = \rho_m$	$\chi \approx 1$ $\chi' = \delta \frac{C(d_{ne})}{C(\delta \cdot d_{ne})}$
D  Irregular (no voids)	$d_{ne} = d_{ve}$ $d_n > d_{ve}$	$\rho_p = \rho_m$	$\chi' = \chi > 1$
E  Aggregate (no voids)			
F  Irregular (internal voids)			
G  Aggregate (internal voids)	$d_{ne} = d_{ne} * \delta$ $d_n > d_{ve}$	$\rho_p < \rho_m$ $\delta^3 \rho_p = \rho_m$	$\chi' > \chi > 1$ $\chi' = \chi \cdot \delta \frac{C(d_{ne})}{C(\delta \cdot d_{ne})}$

Figura1.2- Analisi teorica e relazioni tra shape, density, diameter and fractal dimension ( $\chi$ )

### 1.2.3.1 Dimensione frattale

Un parametro comunemente usato per descrivere la forma e l'aggregazione delle particelle è la Dimensione Frattale (Df), utilizzato per la rappresentazione delle emissioni veicolari come gli agglomerati di metalli e i *soot*, particelle di carbonio emesse in seguito a combustione incompleta (Olfert et al., 2007; Kittelson et al, 2005). Il frattale è una struttura che ha una geometria simile a diversi livelli di ingrandimento che individua la sua morfologia frattale. La dimensione frattale è, in genere, relativa al perimetro o alla superficie dell'agglomerato di particelle. Ogni particella agglomerata

può essere rappresentata come una somma di più particelle aventi analoghe dimensioni, questa dimensione primaria definita *step size*, influenza la dimensione totale dell'agglomerato.

La relazione tra la dimensione totale (L) e la dimensione primaria ( $\alpha$ ) viene rappresentato con un grafico log-log, in cui la pendenza della retta è *m*

$$L = k \lambda^m = K \lambda^{1-D_f}$$

dove K è una costante.

Alcuni studi, valutando la dimensione frattale di particelle presenti in atmosfera, hanno dimostrato che le particelle di carbonio, emesse in seguito a combustione incompleta, hanno una dimensione frattale compresa fra 0.05-400  $\mu\text{m}$  (Sorenson and Feke, 1996). Questo range dimensionale corrisponde all'agglomerazione da 10 a  $10^8$  particelle primarie. Altri studi hanno determinato la relazione esistente tra il numero di particelle primarie, il diametro dell'agglomerato e la dimensione della singola particella primaria (Samet, 2005). Recentemente si sta osservando una crescente attenzione verso la morfologia frattale e la dimensione delle particelle presenti in atmosfera (Park et al., 2004; Isaacs et al., 2005).

#### 1.2.4 Massa delle particelle

La misura più comunemente usata per esprimere le caratteristiche degli aerosol è la concentrazione intesa come massa delle particelle in un'unità di volume di aerosol, equivalente alla densità delle particelle di aerosol in aria. In genere le misure in massa si determinano nota la quantità di particelle depositate su una matrice utilizzata come supporto filtrante. La *mass concentration* ovvero la concentrazione in massa di un aerosol è definita come la massa di particelle per unità di volume di aerosol filtrato. L'unità comune utilizzata per la misura dell'inquinamento dell'aria è  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Una completa caratterizzazione dell'aerosol richiede oltre alla *mass concentration* (Marcazzan et al., 2002; Park et al, 2003) anche la valutazione della *number concentration* (Ahlvik et al, 1998; Andrews et al., 2002; Kittelson et al., 2004), numero di particelle per unità di volume, espressa in (# particelle)/ $\text{cm}^3$ .

### 1.3 Proprietà chimiche delle particelle

La chimica di un aerosol generalmente riflette le caratteristiche della sorgente che lo ha generato. Appena è emesso, ha le caratteristiche primarie specifiche della sorgente, in seguito all'interno dell'aerosol in atmosfera può subire processi di interazione con particelle di diversa natura o con il gas sospeso (Stanley, 2000). Risultato di questa molteplicità di azioni è la complessa chimica delle particelle presenti sia *outdoor* che *indoor*. Molti studi sono rivolti all'analisi delle specie chimiche coinvolte (Rizzio et al., 1999; Moreno et al., 2004; Routledge, 2005; Dordevic et al., 2005; Pekney et al., 2005;), tra cui gli inquinanti organici e gli ossidi di azoto (Tao et al., 2003) che contribuiscono anche alla formazione dell'ozono e dello smog fotochimico nella troposfera (Jenkin e Klemmshaw, 2000). Il processo di conversione coinvolge la fase-gas e la fase-solida attraverso una reazione biunivoca. In particolari condizioni ambientali può essere favorita la produzione spontanea di particelle attraverso la conversione *gas-to-particle* o la loro eliminazione attraverso la conversione *particle-to-gas* (Figura 1.3). Attraverso questi processi di conversione parte della fase-gas viene convertita in fase-solida con la produzione di particelle la cui dimensione primaria è nell'ordine di pochi nanometri.

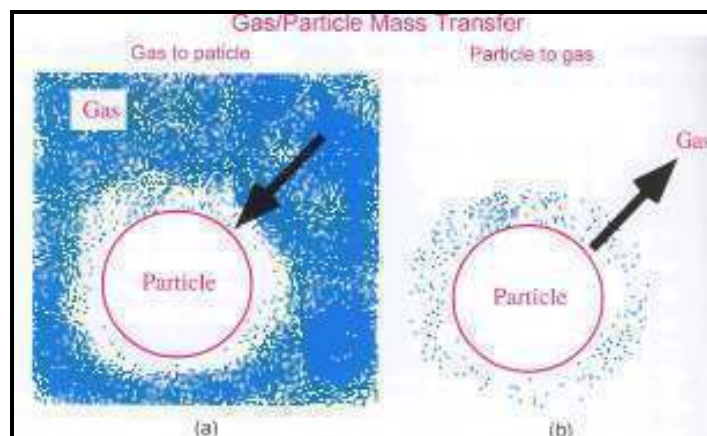


Figura 1.3 – Processi di formazione delle particelle. Gas-to-particle (a) and Particle-to-gas (b)

Alcuni studi, dalle aree remote del pianeta a quelle urbane (McMurry et al., 2003; Ghimire et al., 2005), mostrano un'elevata frazione di particelle che nasce dalla

trasformazione del gas mettendo in luce la pericolosità del fenomeno e la necessità di studi rivolti non solo al potere inquinante delle sorgenti ma anche all'osservazione delle proprietà delle particelle in atmosfera.

La pericolosità e la complessità delle *particulate matter* è legata alla presenza di molteplici elementi di origine naturale e antropica che consentono la classificazione chimica delle particelle in organiche e inorganiche. Le particelle organiche, di origine sia naturale sia antropica, possono essere originate da processi di combustione incompleta o da sorgenti naturali come pollini e spore. Le particelle inorganiche sono dovute alla presenza di Sali, Ossidi, Nitrati, Solfati e Metalli (Var et al 2000), molti dei quali presenti in tracce (Scarlett et al 1996; Semb et al., 1995 Rizzio et al 2000; Schiffner et al., 2002).

La dimensione, fattore determinante per la valutazione del grado di penetrazione attraverso il sistema respiratorio, mostra che la *primary size* risiede prevalentemente alla frazione nanometrica.

Alcuni studi dividono gli elementi chimici in funzione della sorgente emissiva (Jenkin, 2000; Marconi et al., 2001; Lenschow et al., 2001; Grantza, 2003;), come **Al-Fe-Ca-Si** la cui presenza è spesso ricondotta all'azione naturale dell'erosione dei suoli o alla combustione di sostanze organiche (Beauford et al 1977), il **C** dovuto alla combustione incompleta di combustibili a base di carbonio (Morawska et al., 2002), **Na-Cl** riconducibili agli aerosol prodotti dagli spray marini, **Sb-Se** elementi volatili emessi in seguito alla combustione di sostanze organiche o rifiuti, **V** emesso attraverso la combustione di residui petroliferi, **Zn** emesso come residuo di combustione degli oli lubrificanti, **Pb** emesso in seguito alla combustione di combustibili o rifiuti contenenti piombo.

Altri osservano il ruolo di **Cd, Ni, Cr, V e Mn** (Beyersmann, 2002; Konstantin et al, 2004; Lee et al, 1999) omogeneamente distribuite nelle frazioni più piccole delle *particulate matter*, analizzano il ruolo del **Fe** che risulta predominante nella frazione coarse. Le particelle di polvere possono contenere ioni, gas reattivi, composti metallici, carbonio elementare (che spesso rappresenta la parte centrale), composti organici, acqua. Le particelle di carbonio come *soot* sono composte da carbonio organico o Organic Carbon (OC) ed elementare Elemental Carbon (EC) (Lepore et al., 2003). Originare dalle emissioni veicolari, dal riscaldamento dei forni, dagli inceneritori, dagli impianti industriali, possono costituire uno dei più visibili e pericolosi inquinanti dell'aria (Armaroli et al., 2003). A causa del loro elevato potere assorbente si comporta

come vettori di altri inquinanti urbani adsorbiti sulla loro superficie che funge da catalizzatore di reazioni atmosferiche (Lingard et al, 2005; Lippmann et al, 2000).

## 1.4. Meccanismi di trasporto e crescita delle particelle

### 1.4.1 Particle motion

La vita della particella all'interno di un flusso di gas è regolata dal movimento casuale che la trasporta verso il raggiungimento di un obiettivo. Se la particella tocca l'obiettivo, probabilmente vi resterà legata a causa delle forze di attrazione tra le superfici. Nel 1827 il botanico Robert Brown fu il primo a osservare il continuo movimento esplicito dal polline del grano nell'acqua cui dette il proprio nome (Hopke, 2005). Circa 50 anni dopo un simile movimento fu osservato per le particelle di fumo nell'aria diventando il punto di partenza per l'individuazione della relazione tra il movimento delle particelle e il movimento predetto dalla teoria cinetica dei gas. Escludendo i moti convettivi, la diffusione termica è il principale meccanismo di trasporto e deposizione per le particelle con diametro inferiore a  $0.1 \mu\text{m}$ . La diffusione termica è responsabile del movimento delle particelle su microscala, mentre su macroscala i fenomeni di trasporto sono regolati dai moti convettivi dell'atmosfera.

La figura seguente (Figura 1.4) mostra schematicamente la dinamica che coinvolge le particelle in un gas.

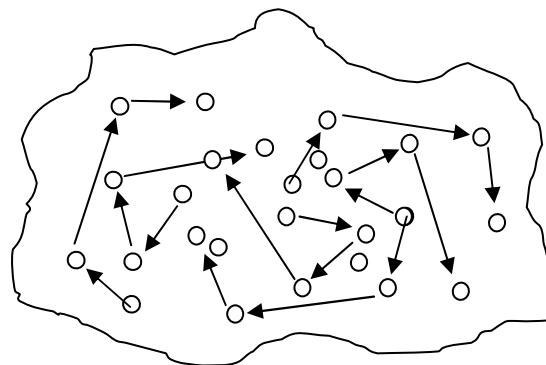


Figura 1.4-Esempio della dinamica delle particelle in un aerosol- Moto browniano.

I movimenti in microscala delle molecole presenti in un gas sono caratterizzati in termini di velocità media e percorso medio. Questo *particles path* è contrastato dalla presenza del gas sospendente che produce l'impercettibile cambiamento del percorso a ogni collisione (Hinds, 1999).



Alcuni studi sono focalizzati sull'analisi del movimento delle particelle all'interno del fluido. Le leggi che ne regolano il moto fanno riferimento alla legge di Stokes generalizzata per particelle sferiche utilizzando il diametro aerodinamico delle particelle moltiplicato per il fattore di forma. La valutazione fisica del moto di una particella nel fluido richiede l'analisi di tutti i processi diffusivi e di quelli inerziali cui le particelle possono essere sottoposte (Hinds, 1999).

Altri studi sono basati su l'analisi delle proprietà elettriche delle particelle (McMurry et al., 2007; Park et al., 2004), o sulle proprietà ottiche delle particelle attraverso l'analisi dei processi di interazione tra le particelle e la luce incidente (McMurry, 2000).

#### 1.4.2 Processo di crescita delle particelle

La formazione e la crescita di particelle in un aerosol dovuta alla condensazione è uno dei principali processi di formazione di un aerosol in natura oltre al più importante processo di *mass-transfer* tra la fase-gas e la fase-particella. La vita della particella all'interno di un fluido non è statica ma è regolata da un dinamismo dovuta all'interazione con le altre particelle e con le molecole del gas. Le particelle piccole colloidali sono soggette a processi diffusionali e coagulativi dando luogo a particelle di dimensioni maggiori. La figura seguente mostra una sintesi dei processi che coinvolgono la permanenza delle particelle in atmosfera (Figura 1.5)

La formazione di una particella e il consecutivo processo di crescita è costituito da due fasi distinte: nucleazione/condensazione e coagulazione/agglomerazione.

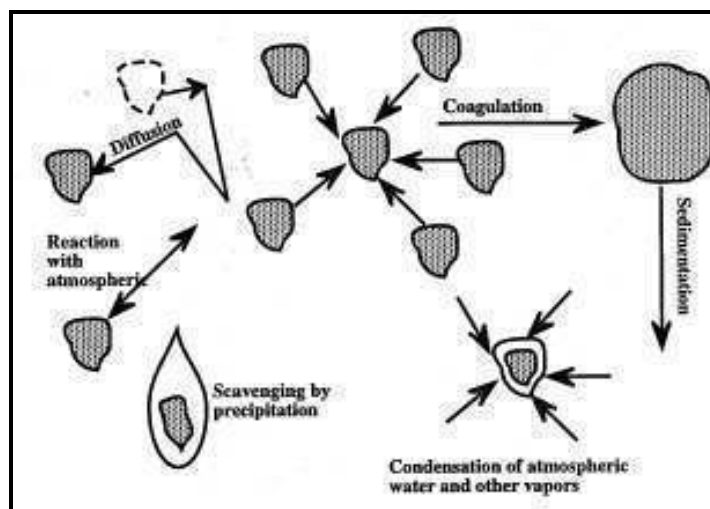


Figura 1.5- Processo di crescita delle particelle in atmosfera.

#### 1.4.2.1 Condensazione

La formazione e la crescita di particelle in seguito a condensazione del vapore acqueo è un importante meccanismo che riguarda gli aerosol di origine naturale. Questo processo richiede la supersaturazione del vapore e la presenza di particelle infinitesime chiamate nuclei, il processo è attivato dalla presenza di nuclei all'interno del vapore. Le particelle o gli ioni fungono da siti di condensazione per la formazione e la crescita delle particelle. I nuclei solubili partecipano attivamente facilitando sia la condensazione sia la successiva crescita, mentre i nuclei insolubili possono partecipare al processo di condensazione fornendo una superficie passiva su cui può essere innescato il processo di condensazione e crescita.

Un caso interessante è il ruolo dei nuclei di cloruro di sodio comunemente presente in atmosfera che grazie alla loro affinità con le molecole di acqua generano gocce di sale concentrato ad alta umidità. L'affinità fra queste gocce e il vapore acqueo è bilanciata dall'effetto Kelvin, in genere la supersaturazione ha inizio quando la dimensione delle molecole è sufficiente. Con il termine nucleazione si definisce il processo di formazione delle particelle da gas puro (*gas-to-particle*).

#### 1.4.2.2 Coagulazione/Agglomerazione

Termini usati per rappresentare la collisione delle particelle che urtandosi l'una con l'altra possono dare fenomeni di accrescimento e aggregazione. Questo processo può provocare cambiamenti nella funzione di distribuzione della dimensione degli aerosol. Come conseguenza del moto browniano le particelle possono collidere e dare vita a un processo chiamato coagulazione termica. Il risultato è che la dimensione media delle particelle aumenta, mentre la concentrazione in numero diminuisce nel tempo.

### **1.5 Range dimensionali delle particelle in atmosfera**

La distribuzione del numero di particelle nell'aerosol atmosferico in funzione del diametro è una distribuzione multimodale (Figura 1.6). Gli studi sulla distribuzione numerica degli aerosol urbani mostrano un valore minimo attorno a 1-3 micron (Kittelson et al., 2007; Gerald et al., 2007; Miller et al., 2007; Gilmore et al., 2007;

Grose et al., 2006; Heejung et al., 2006). Questo numero rappresenta la discriminante tra polveri fini (*fine particles*) e polveri grossolane (*coarse particles*) con parziale sovrapposizione dei due domini. Nell'ambito delle particelle fini si individuano inoltre 3 "mode" diverse che rappresentano stadi diversi (nuclei e aggregati): nella moda "di nucleazione" si hanno particelle ultrafini con diametro inferiore a  $0,01 \mu\text{m}$ , nella "moda di Aitken" i diametri sono fra  $0,01$  e  $0,1 \mu\text{m}$  e in quella "di accumulazione" fra  $0,1$  e  $1 \mu\text{m}$  (Restelli et al., 2001; Kittelson, 1998).

Le particelle ultrafini possono crescere, aggregandosi per coagulazione o per condensazione, e passare nella successiva classe dimensionale (aggregati o accumuli), cioè possono diventare fini. Quest'ultime raramente formano particelle grossolane. La figura seguente mostra la distribuzione tipica di aerosol urbano, con due curve di distribuzione: numero-diametro, volume(massa)-diametro.

*I nuclei di Aitken* ( $0,01 - 0,1 \mu\text{m}$ ) o *particelle Ultrafini*, sono immesse in atmosfera per nucleazione diretta di elementi in fase gassosa, condensazione di vapori caldi e per produzione di particelle fini durante processi di combustione ad alte temperature. Si diffondono per processi di tipo browniano con una rimozione delle singole particelle fittizia, in quanto avviene per coagulazione. Il tempo di residenza in atmosfera può variare da mesi ad anni durante i quali sono trasportate per grandi distanze dal luogo di origine.

*I nuclei di Accumulazione* ( $0,1-1 \mu\text{m}$ ) o *particelle Fini*, sono prodotti direttamente durante le combustioni, ma anche per la coagulazione di particelle più piccole e in seguito a trasformazioni chimiche, inoltre si diffondono secondo le dinamiche del moto browniano. La rimozione può avvenire attraverso due meccanismi: *wash-out*, dilavamento dell'atmosfera operato dalle gocce durante le precipitazioni, e *rain-out*, inglobamento degli inquinanti nelle goccioline delle nubi. I tempi caratteristici di permanenza in atmosfera sono dell'ordine delle settimane o mesi, e le distanze cui sono trasportate sono dell'ordine delle centinaia di chilometri.

*Le particelle grandi* ( $1- 50\mu\text{m}$ ) o *particelle Coarse*, si trovano in atmosfera a causa dei fenomeni naturali di erosione della crosta terrestre, di produzione di spray marino, di eruzioni vulcaniche e dei meccanismi di produzione della biosfera (pollini, spore, microrganismi). Essendo particelle pesanti i moti diffusivi di tipo browniano sono trascurabili, inoltre sedimentano nel giro di ore o giorni. Le distanze percorse

prima di depositarsi dipendono essenzialmente dai moti atmosferici locali (Morawska et al., 1999; Raes et al., 2000; Murr et al., 2004; Gentry, 2005).

Da un punto di vista chimico le tre componenti (carboniosa, minerale e acqua) si trovano in proporzioni differenti su particelle di dimensioni differenti: gli elementi cristallini sono più concentrati nella frazione grossolana, mentre carbonio e il particolato di origine secondaria in quella fine. Esiste una quarta classe di particolato sospeso rappresentata dal materiale biologico (pollini, batteri, spore e minuscoli frammenti vegetali), la cui dimensione è superiore al micrometro e quindi rientrante nella frazione *corse*.

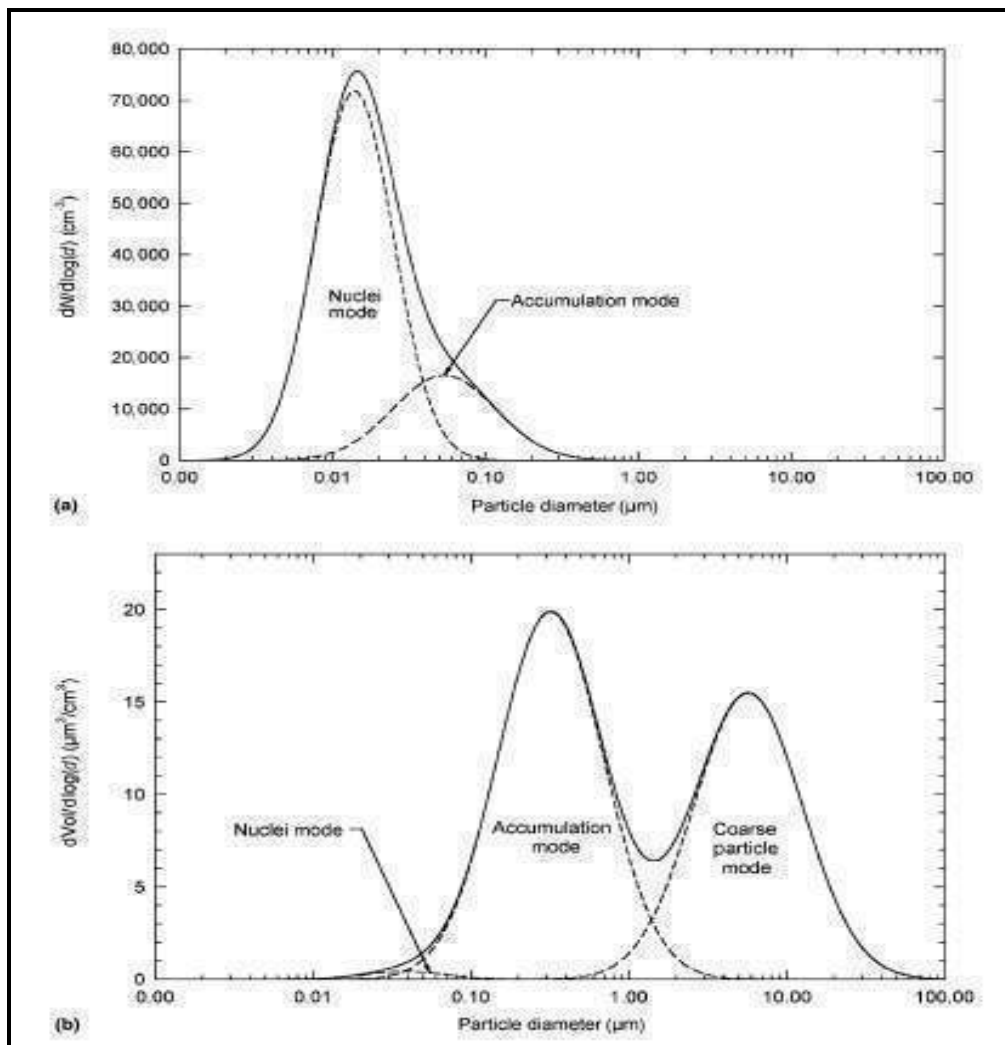


Figura 1.6- Tipica distribuzione trimodale di un aerosol urbano: (a) distribuzione numerica, (b) distribuzione in volume (Whitby, 1978 and Hinds, 1999)

Il confronto fra la distribuzione numerica e quella volumetrica mostra che le tre mode hanno un differente comportamento (Figura 1.6). La maggiore distribuzione numerica ricade nella moda di nucleazione, mentre la maggiore distribuzione volumetrica ricade nella moda di accumulazione.

### 1.5.1 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>1</sub>

Particolare attenzione in questo studio è rivolta all'analisi di tre frazioni specifiche: PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, e PM<sub>1</sub> particelle con un diametro aerodinamico inferiore a 10 µm, 2.5 µm e 1 µm rispettivamente. Le PM<sub>10</sub> sono definite più correttamente dalla normativa italiana come *“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 minore di 10 µm con un'efficienza di campionamento pari al 50%”*, analogamente il PM<sub>2.5</sub> (DM n°60, 2/4/2002).

Nonostante tra PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub> vi sia una certa sovrapposizione dimensionale, le due classi sono generalmente ben distinte sia in termini di sorgenti di emissione e di processi di formazione, sia per quanto riguarda la composizione chimica e il comportamento in atmosfera (Tabella 1.1).

Se non si considerano i processi di accrescimento e coagulazione delle particelle da un punto di vista di dimensione primaria la polvere, gli elementi cristallini e il sale marino costituiscono prevalentemente la frazione grezza del PM<sub>10</sub>; nitrati, solfati ed ammonio quella più fine. E' chiaro che con un così ampio spettro la tossicità chimica del PM<sub>10</sub> può variare secondo la composizione della miscela. Il carbonio e gli elementi metallici sono classificati tra le PM<sub>2.5</sub> e le PM<sub>1</sub>, mentre il materiale biologico (pollini, batteri, spore e minuscoli frammenti vegetali), cui dimensione è superiore a 2.5 µm tra la frazione PM<sub>10</sub> e quella totale ( $d_a > 10 \mu\text{m}$ ).

L'aerosol atmosferico può essere discretizzato in due contributi prevalenti: inquinamento locale ( $I_{\text{Locale}}$ ) e inquinamento trasportato ( $I_{\text{Trasportato}}$ ), per cui all'aerosol di origine locale si sommano contributi dovuti ai fenomeni di trasporto degli inquinanti dalle aree limitrofe, aerosol dovuti al movimento delle masse d'aria provenienti dal mar Mediterraneo, polveri minerali dal Nord d'Africa.

La composizione chimica del PM10 e del PM2.5 è stata osservata in numerosi studi in diverse aree (Marcazzan et al., 2001; McMurry et al, 2003) La composizione chimica delle polveri sottili mostra in corrispondenza di differenti eventi è utilizzata per capire il dinamismo delle masse d'aria, non solo a livello sinottico ma anche locale attraverso lo studio dei fenomeni di accumulo/risospensione (Dordevic et al., 2005).

**Tabella 1.1 - Confronto fra le caratteristiche del particolato PM10 e PM2,5**

	<b>Modalità di formazione</b>	<b>Composizione</b>	<b>Permanenza in sospensione</b>	<b>Distanza di ricaduta</b>
<b>PM10</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abrasioni tra superfici</li> <li>• urti</li> <li>• attriti meccanici</li> <li>• evaporazione di spray</li> <li>• frazionamento di particelle sospese</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• polvere di strada</li> <li>• soot di carbone</li> <li>• ossidi metallici</li> <li>• pollini e spore</li> <li>• minerali</li> </ul>	da minuti a ore	Decine di chilometri
<b>PM2.5</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• reazioni chimiche</li> <li>• condensazioni</li> <li>• coagulazione</li> <li>• evaporazione di nebbie e gas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• solfati</li> <li>• nitrati</li> <li>• ammonio</li> <li>• IPA</li> <li>• Metalli pesanti (Pb,Cd,V)</li> </ul>	da giorni a settimane	Centinaia di chilometri

## **1.6 Interazione *PM-Organismo Umano***

L'inquinamento atmosferico in ambiente urbano è un importante fattore di rischio per la salute umana, con possibili effetti su mortalità e morbosità a lungo e breve termine (Annesi et al., 1994; Baeza-Squiban et al., 1999; Künzli et al., 2001; Lall et al, 2004; Lippmann et al., 2001; Abbey et al,1999, Accetta, 2000; Beyersmann, 2002; Aunan et al., 2004; Cohen, 2005). Molti studi sono focalizzati sulle relazioni tra mortalità, insorgenza di patologie e concentrazione di particolato in area urbana (Dockery et al, 1993; Saldiva et al., 1994; Duhme et al, 1998; Pope, 2000; Roy et al.,2000; Segala, 1999; Sih, 1999). Il materiale particellare aerodisperso è una complessa miscela di particelle, variabile nelle dimensioni e nella composizione (Hinds,

1999). Gli studi epidemiologici effettuati nell'ultimo decennio hanno evidenziato una consistente associazione tra livelli della frazione toracica (PM<sub>10</sub>- particelle con diametro aerodinamico (*Da*) inferiore a 10 µm), e della frazione respirabile (PM<sub>2,5</sub>- particelle con *Da* inferiore a 2,5 µm) del materiale particellare, e aumenti di mortalità per malattie respiratorie e cardiovascolari a breve e a lungo termine, in particolare a carico degli individui con preesistenti patologie di questo tipo (Pekkanen, 1996; Jedrychowski et al., 1999; Oberdörster 2001; Donaldson et al., 2001; Moshhammer et al., 2003). Tali effetti sono stati riscontrati per piccoli incrementi delle concentrazioni di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>, spesso di sotto ai valori standard di riferimento stabiliti negli Stati Uniti e in Europa per la protezione della salute (Greenberg, 2006). I meccanismi biologici responsabili di questi effetti non sono ancora chiariti e, nonostante l'esistenza di varie ipotesi (Elias et al., 1972; Beauford, 1977; Marconi et al., 2001), restano molti interrogativi intorno al parametro biologicamente più rilevante: specifica frazione dimensionale, numero o massa delle particelle, componenti chimici quali varie specie metalliche (Pacyna et al., 1986; Mazzali, 1989; Gehui et al., 2002; Gold et al., 2000; Grantza et al., 2003; Gonzalez-Flecha, 2004). Non esistono chiare evidenze scientifiche circa i meccanismi biologici attraverso i quali l'incremento dei livelli delle particelle aerosospese inalabili (PM<sub>10</sub>) possa causare l'aumento di mortalità e di morbidità per malattie cardiovascolari e respiratorie nella popolazione esposta, così come dimostrato da studi epidemiologici. I dati tossicologici finora ottenuti indicano una migliore correlazione fra frazione fine del PM<sub>10</sub> e malattie polmonari e mortalità cardiovascolare, mentre la frazione *coarse* sembra contribuire agli effetti osservati nelle alte vie respiratorie e nel tratto tracheobronchiale. La diversità di effetti delle due principali frazioni granulometriche potrebbe essere conseguenza sia della distribuzione nell'apparato respiratorio che della reattività superficiale. L'attività biologica delle particelle sembra essere dovuta alla produzione di radicali e all'induzione di stress ossidativo e infiammazione polmonare, con conseguente possibilità di uno stato infiammatorio (Donaldson et al., 1998; Le Roux, 1999; Brunekreef, 1999; Dick et al., 2000; Diociaiuti et al., 2001; Brauer et al., 2001; Burnett et al., 2003). Le particelle con diametro inferiore a 10 µm, in particolare le particelle ultrafini, sono le più pericolose poiché riescono a raggiungere i bronchioli alveolari e gli alveoli polmonari, depositandosi al loro interno (Merlise, 2000; Donaldson e Stone, 2003; Don Porto Carero, 2001; Englert, 2004, Marcer et al, 2000). La deposizione delle particelle negli alveoli vanifica la difesa costituita dalle cellule

ciliate che tappezzano l'albero respiratorio dalla trachea ai bronchioli (Ruzer et al, 2005; Martonen et al., 2005; Cohen, 2005; Smith, 2005). Alcuni studi di *risk assessment* del particolato sono mirati alla stima dell'impatto globale degli inquinamenti atmosferici sulla salute della popolazione (Englert, 1999; Donaldson e McNee, 2001). Molti studi epidemiologici confermano, che gli effetti negativi sulla salute dovuti all'inquinamento urbano da traffico possono essere sia di tipo acuto, sia cronico (Miller et al., 1995; Jaecker-Voirol et al., Oftedal et al., 2003; Kappos et al., 2004). I primi si manifestano nella popolazione nei giorni in cui la concentrazione è più elevata: aggravamento di sintomi respiratori e cardiaci in soggetti predisposti, infezioni respiratorie acute, crisi di asma bronchiale, disturbi circolatori e ischemici. I secondi si presentano per effetto di esposizioni di lungo periodo (anni) e consistono in sintomi respiratori cronici quali tosse e catarro, diminuzione della capacità polmonare, bronchite cronica e aumento complessivo della mortalità (gli anziani e i soggetti il cui stato di salute è compromesso sembrano costituire il bersaglio privilegiato). Un interessante studio epidemiologico condotto in Italia mostra l'impatto del particolato sulla popolazione delle maggiori in termini di mortalità, ricoveri ospedalieri, malattie e sintomi respiratori (Accetta G. et al., 2000) I risultati di quest'analisi concordano con analoghe indagini condotte negli Stati Uniti e in Europa, dove il maggiore tasso di relazione è stato individuato nei paesi del mediterraneo.

Un'eccessiva inalazione di PM può essere la causa dell'insorgere di malfunzionamento dell'apparato respiratorio, causando effetti reversibili, come l'asma (Browner, 1996) o irreversibili, insorgenza di patologie tumorali. Recenti studi epidemiologici si basano sulla valutazione tossicologica delle particelle e sugli effetti sul sistema cardiovascolare (Pope, 2000, Jedrychowski et al,1999), sul sistema respiratorio (Pope et al., 2002; Donadson et al., 1998; Moshammer et al, 2003; Peled et al., 2005). Studi epidemiologici e tossicologici effettuati nel corso dell'ultimo decennio hanno mostrato che l'esposizione a particolato per anni o decenni è associata a un'elevata mortalità infantile e problemi cardio-vascolari (Saldiva et al.,1994; Pekkanen et al., 1997; Linares et al, 2006; Penard-Morand et al, 2005; Trasande et al, 2005) aumento dei problemi respiratori e a una carenza delle difese immunitarie (Boezen, et al., 1999; Peled et al, 2005). Studi effettuati a breve termine hanno mostrato una correlazione con i casi di malattia o addirittura di morte che sono avvenuti nello stesso giorno o nei giorni successivi all'esposizione (Kappos et al., 2004; Nyberg et al., Oberdörster et al., 2002; Neas, 2000).



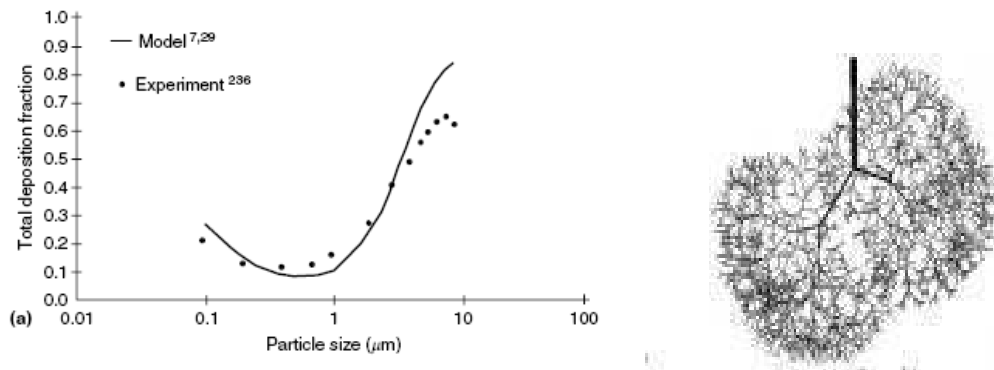
La pericolosità del particolato è legata all'unione dei due principali fattori chimico-fisici: la dimensione e la composizione chimica. Da un punto di vista chimico l'inalazione delle sostanze costituenti il particolato può causare l'insorgenza di malattie croniche (Pimentel, 1997; Pimentel and Greiner, 1997) e irreversibili (Nielsen et al., 1996, 1999). A causa della presenza di metalli ha una capacità di ossidante è attribuita primariamente ai metalli di transizione che possono costituirlo e che tipicamente sono **Fe, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, e Ti**. Molti fra questi metalli (spesso proprio in dipendenza dello stato di ossidazione in cui si trovano) possono avere un ruolo attivo diretto o indiretto nei meccanismi di azione biologica (Lee, et al., 1999; Lepore et al., 2003; Marconi et al., 2001; Gonzalez-Flecha, 2004; Konstantin et al., 2004). Tuttavia diversi fattori chimico-fisici, quali l'idrosolubilità, la distribuzione dimensionale e l'arricchimento superficiale o l'inglobamento nelle particelle di aerosol, possono influenzare la loro biodisponibilità. Attualmente sono molto limitate le informazioni disponibili sui livelli di concentrazione atmosferica, sulle caratteristiche chimiche, e sulle proprietà chimico-fisiche delle diverse specie metalliche presenti nell'atmosfera (Paoletti et al., 2002). I dati di qualità dell'aria esistenti, oltre ad essere incompleti, si riferiscono quasi esclusivamente al contenuto totale di metalli presenti nel materiale particellare o nelle polveri sedimentate. Da un punto di vista fisico è legato alla relazione esistente tra la dimensione della particella e la profondità di penetrazione nei polmoni fino al raggiungimento degli alveoli (Lall et al., 2004; Donaldson et al., 2003).

E qui che l'unione fra gli aspetti chimici e quelli fisici può essere un fattore determinante per l'insorgere di malattie (Abbey et al., 1999; Kunzli et al., 2001; Burnett et al., 2003; Pekkanen et al., 1997; Peters et al., 2000; Pope et al., 2002; Roberts e Martin, 2006). Il deposito della particella nell'apparato respiratorio umano è un fenomeno complesso, governato da un'ampia varietà di fattori di sovrapposizione e d'interazione; funzione sia delle caratteristiche dell'aerosol, che dei parametri ventilatori e delle morfologie dell'apparato respiratorio. Alcuni studi hanno valutato i processi di deposizione dell'aerosol nell'apparato respiratorio in funzione della morfologia di quest'ultimo. E' noto che l'apparato respiratorio si presenta con una geometria ad albero con rami tubolari di diversi diametri e diverse lunghezze che sono coinvolti nel processo di deposizione e assimilazione delle particelle (Figura 1.7(b)).

Altri studi si basano sull'analisi del modello respiratorio, che attraverso una dinamica diversa e individuale (oro-nasale) può contribuire a favorire o ostacolare la deposizione

delle particelle nel polmone umano, la Figura 1.7(a) mostra la relazione tra dimensione delle particelle e la frazione di deposizione totale.

Non esistono chiare evidenze scientifiche circa i meccanismi biologici attraverso i quali l'incremento dei livelli delle particelle aerosospese inalabili ( $PM_{10}$ ) possa causare l'aumento di mortalità e di morbilità per malattie cardiovascolari e respiratorie nella popolazione esposta, così come dimostrato da studi epidemiologici (Sram et al., 1996; Sweet et al., 1999; Squadrito et al., 2001).



**Figura 1.7 – Rappresentazione schematica della ramificazione all'interno dei polmoni e della deposizione di particelle in seguito ad inalazione.**

I dati tossicologici finora ottenuti indicano una migliore correlazione fra frazione fine del  $PM_{10}$  e malattie polmonari e mortalità cardiovascolare, mentre la frazione *coarse* sembra contribuire agli effetti osservati nelle alte vie respiratorie e nel tratto tracheobronchiale. La diversità di effetti delle due principali frazioni granulometriche potrebbe essere conseguenza sia della distribuzione nell'apparato respiratorio che della reattività superficiale. L'attività biologica delle particelle sembra essere dovuta alla produzione di radicali e all'induzione di stress ossidativo ed infiammazione polmonare, con conseguente possibilità di uno stato infiammatorio (Donaldson et al., 1998).

I primi studi sugli effetti dell'inalazione degli aerosol sono iniziati nel 1959 presso la New York University, ma si deve aspettare il 1976 perché alcuni ricercatori di Harvard focalizzassero la loro attenzione sulla deposizione polmonare.

Per valutare la profondità di penetrazione delle particelle nei polmoni è stato utilizzato un approccio matematico che utilizza una schematizzazione del polmone attraverso la creazione di un modello- polmone in cui i diametri effettivi dei tubi hanno l'efficienza deposizionale dei valori misurati. Questo modello permette di avere informazioni sulla deposizione regionale e totale e di descrivere le caratteristiche di

deposizione nei polmoni (Gentry e al., 1994; Shore et al., 1995; Wilson et al., 1997; Trasande et al., 2005; Wellenius et al., 2006).

Nonostante mortalità e malattia siano associate a tutte le frazioni, recenti studi hanno evidenziato il ruolo predominante delle particelle fini e ultrafini fine e ultrafine (Tao et al., 2003). Mentre le particelle più grosse, PM<sub>10</sub>, sono filtrate già a livello del naso o si depositano nella faringe, quelle più fini penetrano nella trachea fino a raggiungere i bronchi e i bronchioli, dove provocano processi di adsorbimento delle sostanze chimiche veicolate sulla superficie (Oberdorster, 2001; Donaldson et al., 2003; Murray et al., 2006).

## **1.7 Tecniche di Campionamento e Caratterizzazione**

Per valutare la qualità dell'aria *outdoor* è necessario determinare la concentrazione di materiale particellare e la distribuzione che la composizione chimico-fisica. Un aspetto che può influenzare l'informazione è individuato nella capacità di collezionare campioni rappresentativi della condizione di inquinamento locale.

Le tecniche di misura su strada consistono nel prelievo del particolato e nella valutazione della massa e/o della concentrazione numerica (Jacobson et al., 2005), le tecniche di laboratorio sono focalizzate sull'analisi della massa totale (Maggiolo et al., 1999; De Berardis e Paoletti, 2001; Casuccio et al., 2004; Karanasiou et al., 2005) o sull'analisi delle proprietà della singola particella (McMurry, 2003, Jacobson et al., 2005; Grose et al., 2006; Ku et al., 2006; Miller et al., 2007).

### **1.7.1 Tecniche di Campionamento**

Il controllo dell'inquinamento dell'aria può essere generalmente descritto con il termine "tecnologia della separazione" il cui obiettivo è la separazione delle particelle dalla fase gassosa in cui sono disperse. Un aspetto importante della dimensione delle particelle è legato alla difficoltà nel misurarle, a oggi esistono molteplici tecniche di misura alcune si basano sul conteggio delle particelle e sulla successiva valutazione statistica della massa (Hinds, 1999), altre sul prelievo e la determinazione della massa mediante pesata (Marconi, 1996).

All'interno dei flussi d'aria sono presenti tutte le classi dimensionali, per cui la scelta della frazione che si vuole analizzare è importante. Esistono diversi campionatori con selettori di dimensione utilizzati per la misura delle particelle, in genere prelevano tutte le particelle che hanno un diametro inferiore a una specifica dimensione o compreso in un range definito (Schiffner, 2002). Il *cutoff size range* è scelto in funzione della necessità di selezionare alcune specifiche dimensioni di particelle oggetto dell'analisi, mentre le particelle di dimensione maggiore sono rimosse dal campione attraverso un pre-collettore, generalmente il campionatore è costituito da una pompa a vuoto che consente l'aspirazione dell'aria. Al fine di valutare la concentrazione di particelle nell'aria ambiente sono diversi i metodi utilizzati, alcuni studi sono basati su campionamenti isocinetici, altri sono focalizzati sulla distribuzione numerica delle particelle utilizzando contatori (Heejung et al., 2005) e tecniche di misura basate sulla mobilità elettrica (Wang et al., 2005; Ku et al., 2006; Heejung et al., 2005). Il campionamento isocinetico è una procedura utilizzata per garantire che un campione di aerosol rappresentativo entri all'interno di un tubo di campionamento, quando si campiona un aerosol le cui linee di flusso sono in movimento.

Alla base delle misure in massa vi è il passaggio dell'aria attraverso un supporto filtrante, in genere il campionatore è progettato in modo tale che la frazione di particolato interessata sia separata aerodinamicamente dall'aerosol e collezionata sul filtro. Esistono teste di prelievo specifiche e separatori dimensionali per le particelle PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>1</sub>. Per le grandi classi dimensionali ( $\mu\text{m}$ ) la concentrazione di particolato è determinata con il metodo gravimetrico, per le piccole classi dimensionali (nm) si utilizzano fattori di conversione che permettono la determinazione della massa noto il numero di particelle e il diametro elettrico. Un ruolo decisivo è assunto dal mezzo filtrante e dalle caratteristiche del materiale, la cui conoscenza approfondita consente di definire con precisione il quadro chimico dell'aerosol in esame.

Questo lavoro è focalizzato sull'analisi della massa del particolato utilizzando un supporto filtrante di natura organica e una testa di prelievo per PM<sub>10</sub>. Di seguito è descritta la strumentazione e la tecnica utilizzata.

#### 1.7.1.1 Determinazione della concentrazione in massa: il metodo gravimetrico

La concentrazione di particolato urbano è definita con metodo gravimetrico secondo le indicazioni del DM n° 60, 2/4/2002. Il flusso d'aria in ingresso regolato a 20

LPM attraversa la testa di prelievo e giunge su un supporto filtrante. La massa del particolato è definita attraverso una doppia pesata e un doppio condizionamento. Prima di ogni campionamento il filtro è sottoposto a un processo di condizionamento (due ore in una stufa a 100°C e due ore in essiccatore contenente gel di silice). Al termine della procedura è pesato utilizzando una bilancia analitica con precisione  $\pm 10 \mu\text{g}$ , e posto in una cassetta porta filtri numerata. Al termine del campionamento si ripete la procedura di condizionamento fino a una seconda pesata. La differenza tra la prima e la seconda pesata definisce la massa secca di particolato, mentre il rapporto sul volume d'aria filtrata definisce la concentrazione rilevata durante la misura ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

$$\Delta P_{\text{PM}} (\mu\text{g}) = P_{\text{finale condizionato}} (\mu\text{g}) - P_{\text{iniziale condizionato}} (\mu\text{g})$$

$$[\text{PM}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \Delta P_{\text{PM}} / V_{\text{N}}$$

$$V_{\text{NORM}} = \frac{V' \times P \times 298}{1013 \times (273 + t)}$$

Dove

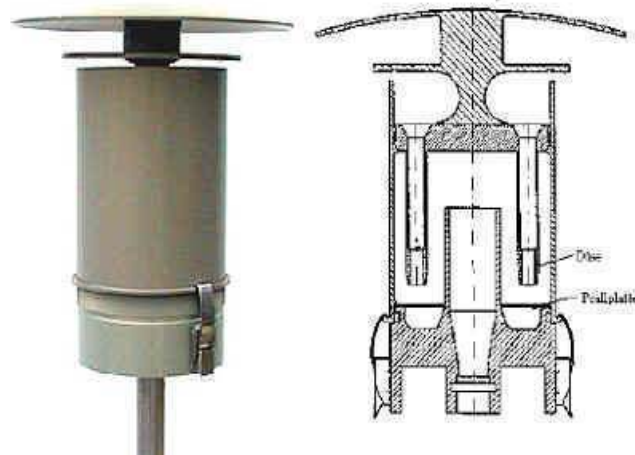
- $V_{\text{NORM}}$  indica il volume d'aria prelevato normalizzato alle condizioni di  $T=25 \text{ C}^\circ$  e  $P=1013 \text{ mbar}$

- $V'$  è il volume d'aria campionato seguendo le prescrizione da normativa

- $t$  è la temperatura media dell'aria in ingresso nel campionatore

- $P$  è la pressione esterna ( mbar)

La testa di prelievo utilizzata (Figura1.8) consente la raccolta del materiale particellare secondo le indicazioni della normativa vigente (DM 6 2/4/2002; dir 99/30/CE).



**Figura 1.8 - Testa di prelievo PM10 conforme alla normativa EN 12431**

### 1.7.1.2 Caratterizzazione del supporto filtrante

L'efficienza del campionamento e della successiva determinazione della massa dipendono anche dalla tipologia di filtro utilizzata, pertanto la conoscenza delle caratteristiche del filtro assume un ruolo rilevante. La raccolta dell'aerosol mediante filtrazione è uno dei più comuni metodi di campionamento, in quanto la filtrazione si presenta come un metodo semplice, versatile ed economico per la raccolta delle particelle. Nonostante i principi fisici siano ben noti, c'è ancora un gap conoscitivo tra le applicazioni teoriche e quelle sperimentali (Pratnaik P, 1997; McMurry, 2003). Ogni diverso materiale utilizzato come supporto filtrante ha specifiche proprietà che influenzano il meccanismo di campionamento attraverso una diversa efficienza e una diversa resistenza al flusso d'aria incidente. I filtri più utilizzati per il campionamento del particolato sono membrane fibrose e porose, la cui dimensione dei pori può variare da pochi submicron a 100  $\mu\text{m}$  (Schiffner, 2002). I filtri in cellulosa, i filtri in fibra di vetro, i filtri in fibra di quarzo sono i tipi più comuni. Le figure seguenti mostrano alcune immagini al microscopio elettronico di membrane filtranti, i filtri fibrosi possono avere una porosità variante fra il 70-90 %, il loro uso non è consigliato per la filtrazione degli aerosol perché si basa sul concetto di collisione e intercezione delle fibre, ma sono spesso usati nella filtrazione dei liquidi.

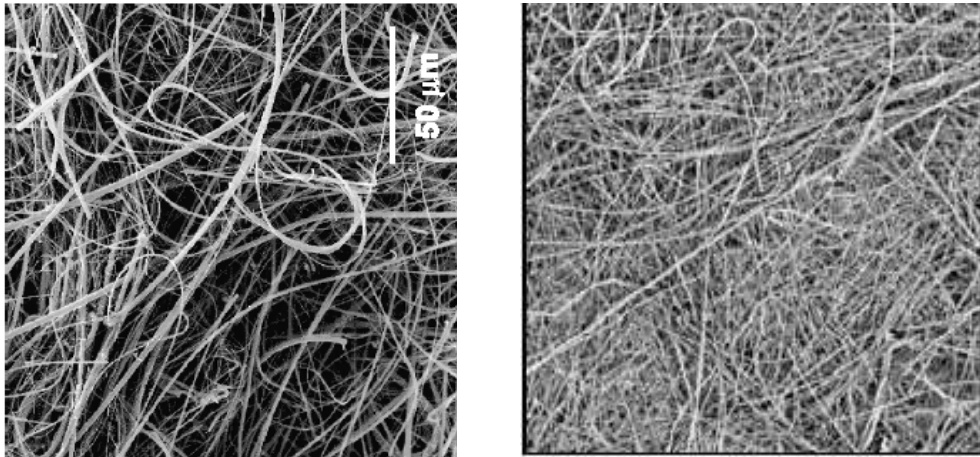


Figura 1.9 – Filtro in fibra di quarzo e filtro in Teflon

Le membrane porose hanno una struttura differente, con una porosità variante tra il 50-90 %. Quando il flusso di gas attraversa la membrana è sottoposto a un percorso irregolare attraverso la complessa struttura della membrana. In questo percorso forzato le particelle si separano dalle linee del gas e si depositano nella struttura del filtro, le membrane filtranti hanno un'alta efficienza e una maggiore resistenza alla pressione di ogni altra tipologia di filtro.

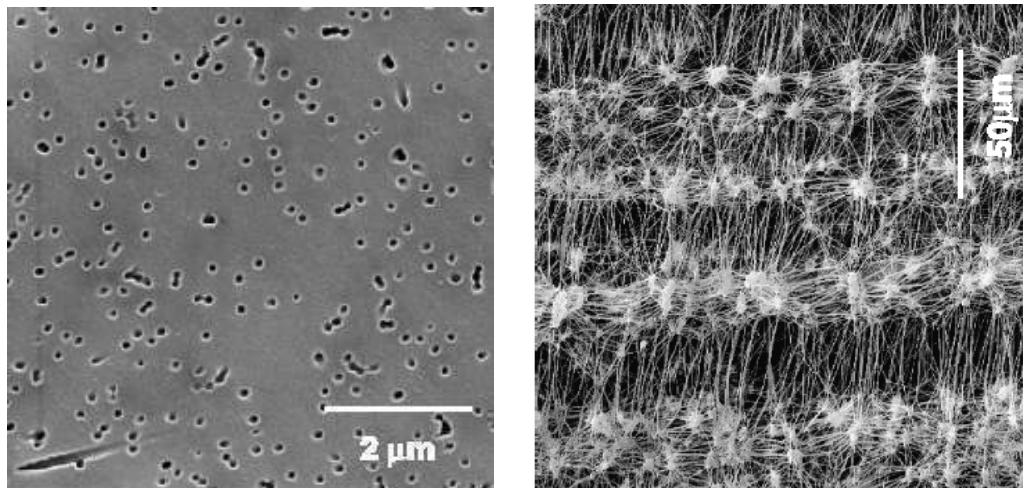


Figura 1.10 – Filtri nucleopore e fibra di vetro

Le membrane porose in commercio sono fatte da estere di cellulosa, teflon, e altre materie plastiche. Un'altra tipologia di matrice è il filtro capillare (Nucleopore) mostrato in figura, esso è costituito da un array di microscopici piccoli buchi cilindrici di diametro uniforme approssimativamente perpendicolari alla superficie del filtro. Questi filtri sono costituiti da layer di policarbonato che ha subito un bombardamento

per generare il poro cilindrico. L'efficienza nella filtrazione delle particelle è minore dei filtri porosi, ma grazie alla loro superficie regolare sono spesso usati per l'osservazione delle particelle al microscopio elettronico.

Quando i filtri sono utilizzati per il campionamento (Hinds, 1999). La loro abilità nella collezione di particelle è individuata attraverso la efficienza di collezione, ovvero la frazione di particelle entranti trattenute dal filtro. Questa efficienza ( $E$ ) solitamente è espressa come rapporto tra il numero di particelle trattenute e il numero di particelle presenti nel flusso in ingresso.

$$E = \frac{N_{in} - N_{out}}{N_{in}}$$

Inoltre si definisce il fattore di penetrazione  $P$  come

$$P = \frac{N_{out}}{N_{in}} = 1 - E$$

Altro parametro importante per la valutazione dell'efficienza di filtrazione è la velocità dell'aria incidente sulla superficie del filtro. S'individuano due velocità dell'aria: prima che l'aria attraversi il filtro ( $U_o$ ) e durante l'attraversamento del filtro ( $U$ ). La *face velocity*  $U_o$  è definita come il rapporto tra il flusso d'aria incidente ( $Q$ ) alla superficie trasversale del filtro e la superficie stessa ( $A$ ).

$$U_o = \frac{Q}{A}$$

All'interno del filtro si determina una velocità  $U$  maggiore della velocità esterna, a causa della riduzione del volume d'aria filtrante dalle fibre del filtro.

$$U = \frac{Q}{A(1-\alpha)}$$

Dove  $\alpha$  è il volume fraction delle fibre, definita come funzione della porosità ( $\eta$ )

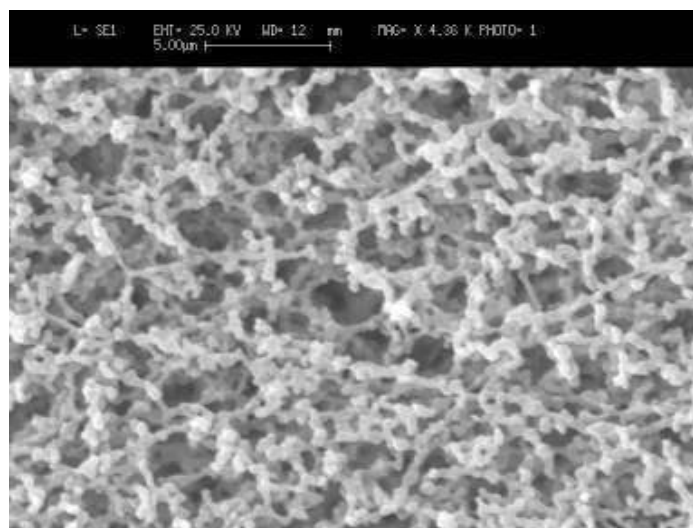
$$\alpha = \frac{\text{volume delle fibre}}{\text{volume totale}} = 1 - \eta$$

La struttura del filtro si oppone al passaggio dell'aria fornendo una resistenza chiamata *pressure drop*,  $\Delta p$ . A una data velocità  $U_o$  questa pressione del filtro è proporzionale



allo spessore del filtro. La modifica di uno di questi parametri può causare una variazione nell'efficienza della filtrazione andando a modificare (Hinds, 1999)

La scelta del filtro per il campionamento dell'aerosol deve dipendere soprattutto dai metodi di analisi cui potrebbe essere sottoposto. Ad esempio il metodo gravimetrico richiede che il peso del filtro sia stabile anche se occasionalmente soggetto a interferenze esterne come cambio di temperatura e umidità. I filtri in cellulosa sono igroscopici, per le analisi gravimetriche, i filtri in fibra di vetro e quelli in misto estere di cellulosa sono meno influenzati dalla temperatura e dall'umidità, mentre meno influenzati dalle condizioni del microambiente sono i filtri in polycarbonato o fibra di Teflon. Inoltre se i filtri devono essere sottoposti ad analisi chimiche, è necessario considerare l'interferenza causata dalla matrice del filtro.



**Figura 1.11 – Filtro in misto estere di cellulosa**

I filtri in membrana sono i più utilizzati per il campionamento degli aerosol, sono costituiti da matrici porose che vanno da 0.01-10  $\mu\text{m}$ , e densità di pori variante tra  $10^4$ - $10^6$  / $\mu\text{m}^2$ . Generalmente la loro efficienza è alta per tutte le dimensioni di particelle.

Alla luce di queste considerazioni teoriche è stato scelto di svolgere tutte le campagne di monitoraggio utilizzando filtri in misto estere di cellulosa (Figura 1.11). Questa tipologia di filtro ha una sufficiente risposta alle variazioni di umidità e temperatura da poter essere utilizzato per monitoraggi in aria urbana.

### 1.7.2 Tecniche di analisi chimico-fisica

A causa della complessità chimico-fisica dell'aerosol atmosferico, particolare attenzione è rivolta alla caratterizzazione chimico-fisica delle particelle nonostante non vi siano indicazioni normative restringenti.

Esistono diverse tecniche finalizzate alla determinazione della composizione chimica delle particelle, come la XRF, PIXE, AAS, IC (Toro, et al., 1997), or INAA and ETAAS (Rizzio, et al, 1999), ATFOMS (McMurry, 2003) , TGA (Sappok, 2007). Altre sono risolte alla determinazione delle proprietà fisiche come TEOM (Park et al., 2004), SEM (Paoletti et al., 2003), SMPS (Miller et al., 2007). Per valutare le proprietà chimico-fisiche delle *particulate matter* sono stati utilizzati tre strumenti: microscopia elettronica a scansione, microanalisi e assorbimento atomico.

#### 1.7.2.1 Microscopia elettronica a scansione e Microanalisi

Molti studi mettono in luce che il parametro più importante nella microscopia elettronica è la risoluzione dell'immagine (Casuccio et al., 2004). L'osservazione tramite microscopio elettronico consente di avere informazioni circa la dimensione e la morfologia delle particelle. Nella misurazione della *particle size* mediante un microscopio elettronico è necessario definire per ogni particella due dimensioni di riferimento che danno informazioni sull'immagine della particella stessa.

Per le particelle sferiche comunemente si utilizza il diametro, che da informazioni circa la grandezza della particella, per tutte le altre forme regolari s'individuano una serie di parametri dimensionali. Si individua il diametro di Martin ( $d_M$ ) come la linea parallela ad un asse orizzontale che divide la particella in due aree di uguale valore. Spesso viene definito come un diametro statistico, perché il suo valore dipende dall'orientamento assunto dalle particelle nel campione. Il diametro di Feret ( $d_F$ ) definito come la proiezione della particella su una data linea, anche quest'ultimo dipende dall'orientazione della particella. Il parametro più comunemente usato è il diametro dell'area ( $d_{PA}$ ), definito come il diametro di un cerchio che ha la stessa area della particella in esame. A differenza degli altri diametri, quest'ultimo ha il vantaggio di associare a ogni particella una dimensione specifica che non è modificata dall'orientamento della particella su filtro. Generalmente

$$d_M \leq d_{PA} \leq d_F$$

dove l'uguaglianza si verifica per particelle sferiche. Inoltre l'analisi mediante SEM consente di acquisire informazioni circa il grado di frattalità delle particelle agglomerate.

Il SEM simula un'immagine visuale della superficie per studiare tutte le micro-macro strutture presenti (Castle et al., 1997), attraverso un ingrandimento del campione permette di osservare caratteristiche non visibili all'occhio umano, l'immagine topografia della superficie è ottenuta attraverso la rifrazione di un flusso di elettroni che esplora la superficie attraverso una serie di scansioni consecutive.

In genere il campione è rivestito con un film di oro o di carbonio che riduce la superficie di accumulazione degli elettroni e consente l'iterazione materiale-elettrone. Il contemporaneo spettro mediante EdS fornisce informazioni sulla composizione elementare della particella analizzata. La microanalisi consente di avere una informazione qualitativa sulle caratteristiche chimiche del campione. Il limite delle analisi con SEM-EDX è legato all'impossibilità di determinare ioni, composti solubili, carbonio organico e carbonio elementare. L'impossibilità di analizzare ioni impedisce di far risultare il contributo delle sorgenti secondarie, mentre il fatto di non poter relazionare il carbonio misurato con il carbonio organico e il carbonio elementare non consente di individuare il ruolo delle diverse sorgenti primarie (Manuale Jeol Stereo Scan 3600).

#### 1.7.2.2 Assorbimento atomico

La determinazione degli elementi in tracce (TE) richiede una valutazione accurata con una procedura analitica, in quanto molti elementi devono essere determinate da pochi milligrammi di polvere. La conoscenza degli elementi tossici all'interno di una massa di particolato è molto importante per la valutazione della tossicità complessiva del campione al fine di valutare il grado di esposizione della popolazione (Rizzio et al., 1999; Karanasiou et al., 2005;).

Molti dei metalli presenti in un aerosol urbano se inalati in grandi quantità sono tossici, EPA ha individuate 13 metalli come inquinanti primari: Alluminio, Antimonio, Arsenico, Berillio, Cadmio, Cromo, Rame, Piombo, Mercurio, Nickel, Selenio, Argento e Zinco. La tecnica utilizzata per l'analisi degli elementi in tracce è la digestione totale dei filtri, precedenti studi hanno proposto un metodo basato su due variabili: tipo di acido e temperatura di digestione (Ooki et al., 2002). In alcuni studi i filtri sono stati

digeriti con piccole quantità di acido nitrico, in altri sono state utilizzate miscele acide a base di acido nitrico e cloridrico o acido nitrico e fluoridrico (Pekney et al., 2005), in ogni caso la presenza dell'acido nitrico consente un'adeguata digestione della maggior parte dei metalli. Attraverso il processo di digestione i metalli sono convertiti nei loro nitrati, così da essere solubili in acqua.

## Uno sguardo intorno

*L'ambiente urbano è una entità territoriale particolarmente critica dal punto di vista della sanità pubblica soprattutto per il suo potenziale impatto sulla salute: più del 2/3 della popolazione mondiale vive oggi negli agglomerati urbani dove, a causa dell'elevata presenza di attività antropiche inquinanti in uno spazio limitato, è esposta a miscele di agenti fisici e chimici potenzialmente dannosi*

*L'agenzia per la protezione dell'ambiente statunitense (EPA) individua nell'ozono troposferico e nelle polveri sottili o particulate matter il maggior grado di pericolosità per la salute dei cittadini (USEPA, 2003). Generalmente agli alti livelli di PM vengono associati non solo effetti negativi sulla salute, ma anche danni agli ecosistemi e degrado dei materiali. L'inquinamento da polveri sottili è legato alle emissioni locali sia naturali sia antropiche. La concentrazione locale e le caratteristiche chimico-fisiche sono il risultato dell'azione congiunta di diversi parametri che ne influenzano la variazione giornaliera come le condizioni meteorologiche locali e l'orografia del territorio, che giocano un ruolo determinante nei processi di dispersione delle particelle, o la distribuzione spaziale delle sorgenti territoriali. L'organizzazione mondiale della sanità (OMS) ha stimato che l'impatto del PM10 in 13 città italiane ha avuto un'incidenza pari a circa 8000 morti/anno tra il 2002-2004.*

*Il seguente capitolo, focalizzato sulla valutazione della concentrazione di polveri sottili in area urbana, parte dal confronto fra la situazione italiana e quella estera al fine di delineare il quadro di riferimento.*

---

### 2.1 Introduzione

L'azione integrata per la riduzione all'inquinamento atmosferico vede l'intervento di molteplici azioni adottate sia in US sia in Europa coinvolgenti sia scelte economiche che amministrative. La valutazione dell'efficienza delle normative sulla regolazione dell'aria e l'individuazione di sistemi di gestione amministrativa necessita di correlare i fenomeni di inquinamento alle sorgenti territoriali. Le normative vigenti sono finalizzate alla valutazione degli inquinanti aerodispersi, attraverso l'individuazione di valori limite considerati a tutela della salute pubblica. Per quanto riguarda l'Italia il 2002 è stato l'anno di recepimento della direttiva comunitaria 99/30/CE che ha fissato

nuovi limiti per diversi inquinanti tra cui le polveri sottili con un diametro aerodinamico inferiore a 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ). Al momento gli stati membro della Comunità Europea stanno vivendo un periodo di transizione definito da due *deadline* individuate negli anni 2005-2010, che prevedono il raggiungimento dei valori obiettivo in due periodi soglia. Entro il 2005 era stato fissato il raggiungimento del valore obiettivo di 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , che dovrà essere ridotto del 50% entro il 2010. Attualmente, nonostante la presenza della legislazione vigente, non tutte le città sono opportunamente monitorate con conseguente disinformazione dei cittadini.

Le azioni di intervento rivolte alla riduzione degli inquinanti sono focalizzate sia su scelte economiche e industriali che amministrative, vi è una maggiore attenzione sull'uso di energie alternative, di combustibili ecologici e di nuove meccaniche. Da un punto di vista amministrativo si propongono giornate a traffico zero e l'applicazione di autorizzazioni per il transito a targhe alterne. Tutte queste azioni seppur non singolarmente risolutive mostrano una consapevolezza diffusa del problema e l'intenzione ad affrontarlo.

L'inquinamento da polveri sottili non è legato solo alle emissioni locali, ma risente dei processi di distribuzione-accumulo e trasporto influenzati dalle condizioni meteorologiche locali (Aldrin et al., 2005). Diversi studi hanno mostrato il ruolo della temperatura, dei venti e dell'umidità relativa sulla concentrazione di particelle locali (Peled et al., 2005); altri sono stati focalizzati sul ruolo assunto dall'orografia del territorio e dalla distribuzione spaziale delle sorgenti territoriali. Per questi motivi aree con simili sorgenti territoriali possono presentare un differente grado di inquinamento.

Il cambiamento climatico globale richiede un'azione rivolta alla riduzione dei gas serra attraverso l'attuazione del Protocollo di Kyoto (Bhatti et al., 2006). Negli ultimi anni si sta facendo strada la consapevolezza dell'avvento di un cambiamento climatico senza precedenti. Nonostante l'abilità degli ecosistemi terrestri ad adattarsi al cambiamento la natura complessa e non lineare è causa delle forti interazioni tra variabili indipendenti. Nel corso del 20° secolo la temperatura media globale si è innalzata di 0.6°C ed è previsto un incremento futuro di circa 0.1-0.2 °C per decade che porterà a un incremento globale tra 1.4-5.8 °C per decade nel 2100. Diversi studi mostrano che l'inquinamento da polveri sottili gioca un ruolo determinante nel riscaldamento del pianeta contribuendo all'effetto serra (Bhatti et al., 2006).

La conoscenza della distribuzione territoriale degli aerosol, l'analisi delle caratteristiche chimico-fisiche e la loro relazione con le sorgenti è il punto di partenza per lo sviluppo di politiche di riduzione.

## **2.2 Analisi dell'inquinamento da polveri sottili in Italia**

Nonostante la presenza di direttive comunitarie e di una legislazione nazionale vigente, il monitoraggio delle polveri sottili non è effettuato in tutti i comuni presenti sul territorio italiano. Gli inventari delle emissioni in atmosfera rappresentano uno degli strumenti indispensabili per pianificare e gestire il risanamento della qualità dell'aria, la normativa vigente sui piani e programmi inerenti alla qualità dell'aria prevede che tutte le regioni/provincie autonome predispongano un inventario delle emissioni secondo criteri comuni stabiliti a livello europeo: un obiettivo, questo, che deve essere ancora pienamente perseguito da circa un terzo delle regioni/provincie autonome.

Ai fini della classificazione del territorio regionale (art 7, d.lgs. 351/99) è prevista l'individuazione di zone a rischio, nelle quali la concentrazione di uno o più inquinanti comporta il rischio di superamento dei valori limite.

Per quanto riguarda l'inquinamento da PM<sub>10</sub> le indicazioni nazionali si esprimono attraverso il DM 60/02 che recepisce le direttive 99/30/CE e 00/69/CE e individua i valori limite di qualità dell'aria per i biossidi di zolfo e azoto (SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>), gli ossidi di azoto, il PM<sub>10</sub>, il piombo (Pb), il benzene e il monossido di carbonio (CO). In particolare oltre a ricondurre all'applicazione del d.lgs. 351/99 la pianificazione degli interventi atti a ridurre l'inquinamento atmosferico nelle aree urbane, fissa per gli inquinanti trattati i valori limite per la tutela del cittadino e i termini entro cui questi limiti devono essere raggiunti. Si osservano due intervalli temporali 2001-2005 e 2005-2010 in cui gli anni 2005 e 2010 costituiscono delle soglie temporali di sbarramento. La prima soglia temporale (2005) prevede una concentrazione media annuale pari a 40 µg/m<sup>3</sup>, mentre una concentrazione giornaliera pari a 50 µg/m<sup>3</sup> da non superare più di 35 volte in un anno. La seconda soglia temporale (2010) prevede una riduzione della concentrazione media annuale pari al 50% individuando in 20 µg/m<sup>3</sup> il valore limite per la tutela della salute pubblica, mentre l'azione sulla concentrazione giornaliera prevede il superamento di 50 µg/m<sup>3</sup> solo per 7 giorni in un anno (tabella 2.1).

**Tabella 2.1- Valori limite previsti dalla Dir 99/30/CE per la salute del cittadino.**

<b>PM<sub>10</sub></b>	<b>Periodo di valutazione</b>	<b>Valore limite (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Data rispetto limite</b>
Protezione salute	24 ore	50, da non superare più di 35 volte in un anno civile	1° Gennaio 2005
Protezione salute	Anno civile	40	1° Gennaio 2005
Protezione salute	24 ore	50, da non superare più di 7 volte in un anno civile	1° Gennaio 2010
Protezione salute	Anno civile	20	1° Gennaio 2010

Per il raggiungimento dei due valori obiettivo è stato previsto un margine di tolleranza, la cui progressiva riduzione consente l'avvicinamento dell'obiettivo fissato. Nella prima fase 2001-2005 è stata prevista l'applicazione del margine di tolleranza per entrambi i valori annuale e giornaliero. Nella seconda fase 2005-2010 tale riduzione è prevista solo per il valore annuale, mentre il limite giornaliero dovrebbe essere stato raggiunto già nel primo anno di validità (2005). Per il raggiungimento del valore obiettivo giornaliero è stato previsto un gap di riduzione di 5 µg/m<sup>3</sup> annuali (Figura 2.1), mentre per il raggiungimento del valore obiettivo annuale il gap di riduzione è stato fissato in 2 µg/m<sup>3</sup> per entrambe le fasi temporali (Figure 2.2,2.3).



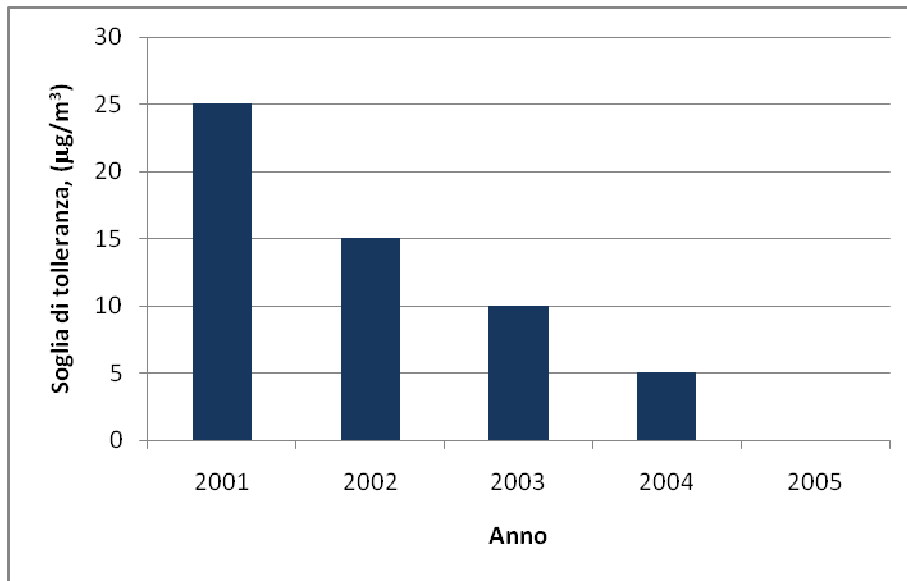


Figura 2.1 – Tolleranza prevista negli anni 2001-2005 per il raggiungimento del valore obiettivo giornaliero

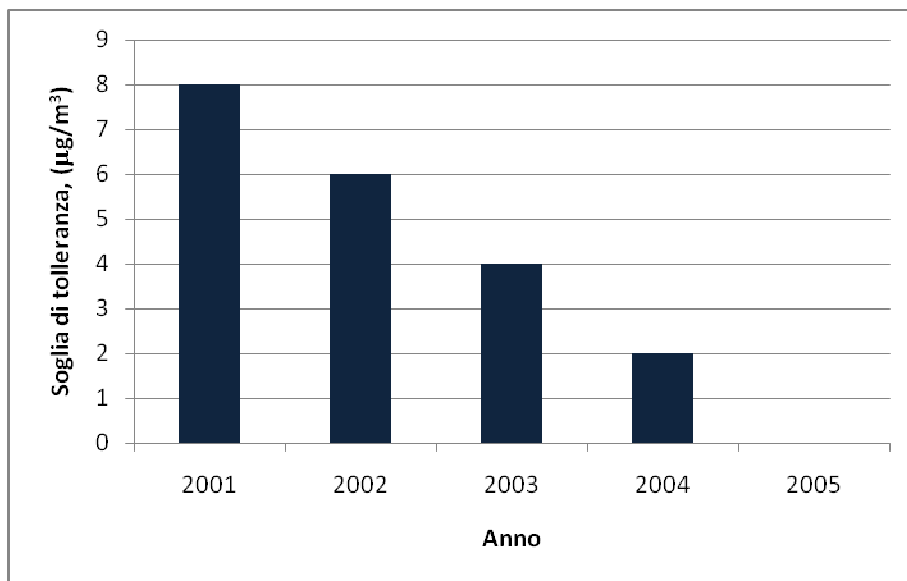
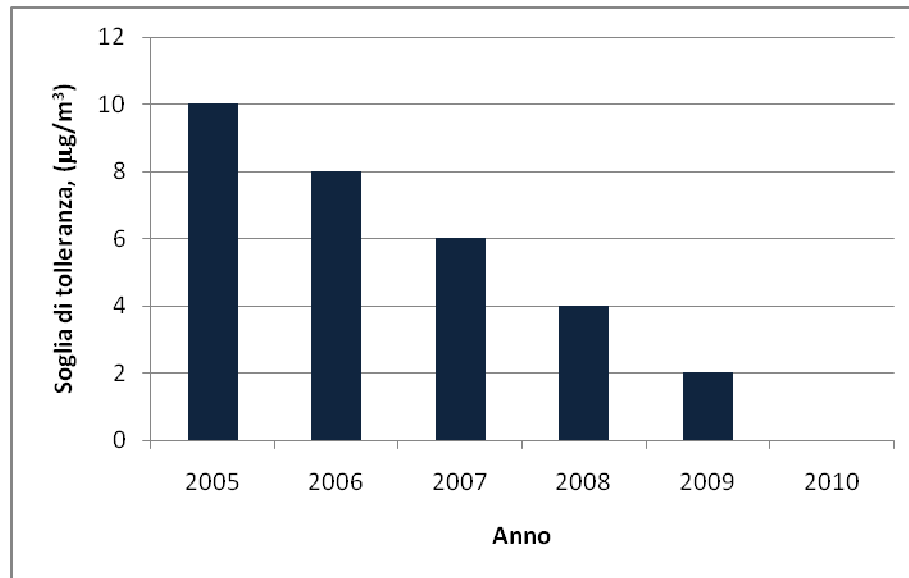


Figura 2.2- Tolleranza prevista negli anni 2001-2005 per il raggiungimento del valore obiettivo annuale



**Figura 2.3- Tolleranza prevista negli anni 2005-2010 per il raggiungimento del valore obiettivo annuale**

I dati delle aree monitorate sono ufficialmente divulgati dal Ministero dell’Ambiente o dalle Agenzie Regionali per la Protezione dell’Ambiente (Rapporto APAT, 2006). L’ultimo rapporto tecnico sulla qualità dell’aria pubblicato nel 2006 mostra un’indagine condotta sui 24 capoluoghi di provincia con popolazione superiore ai 150.000 abitanti. L’analisi delle sorgenti estesa in 24 punti di osservazione mostra la presenza di un elemento comune: il traffico. Per comparare le diverse concentrazioni sono stati considerati i due valori estremi per ogni città: un’area rurale indicata come stazione-fondo e un’area urbana indicata come stazione-traffico. L’indagine è stata rivolta a sette fra gli inquinanti sotto osservazione per la tutela della salute e la riduzione del riscaldamento globale: polveri sottili con un diametro inferiore a 10 µm (PM<sub>10</sub>), Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), Composti organici volatili (COV), Ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>), Ammoniaca (NH<sub>3</sub>), Benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) e Ossidi di carbonio (CO). La tabella 2.2 mostra le emissioni comunali espresse in tonnellate nelle 24 aree di studio.

I valori osservati confermano una situazione critica: nelle aree urbane considerate si verificano, per la quasi totalità degli anni presi in esame, superamenti dei limiti di legge sia in termini di concentrazione media annua sia in termini di numero di giorni di superamento del valore limite giornaliero. Maggiori superamenti si registrano generalmente nelle stazioni di tipo traffico rispetto alle stazioni di fondo a testimoniare il notevole contributo del traffico sull’inquinamento dell’aria nelle aree urbane.

**Tabella 2.2-Emissioni comunali espresse in tonnellate nelle 24 aree urbane monitorate e pesi percentuali rispetto alle provincie di appartenenza (Apat, 2006)**

	PM10		NO <sub>x</sub>		COVNM		SO <sub>x</sub>		NH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		CO	
	Comune	% Pr.	Comune	% Pr.	Comune	% Pr.	Comune	% Pr.	Comune	% Pr.	Comune	% Pr.	Comune	% Pr.
TO	1008	15	9357	21	16375	32	1338	25	282	32	199	34	48499	28
MI	1435	16	12104	18	21426	26	2101	15	263	18	350	31	76262	25
BS	342	10	2754	13	3010	12	1774	38	18	3	13	5	7619	12
VR	230	10	2018	11	4674	22	263	13	25	8	70	30	10420	22
VE	1177	44	20060	62	7154	34	22659	95	39	13	66	26	16589	27
PD	199	8	1871	10	2930	15	239	7	24	7	35	18	7758	18
TS	395	70	3483	68	6622	84	1058	91	19	58	84	87	17435	84
GE	1116	51	11449	59	14165	63	8320	84	182	52	205	67	50449	65
PR	380	27	2765	25	3247	35	596	43	18	13	45	38	7882	29
MO	264	14	1215	9	3546	22	435	6	66	27	45	25	9531	23
BO	462	15	6762	32	6154	29	683	20	58	14	85	35	20628	22
FI	311	12	4269	23	5969	29	489	14	39	12	87	32	19396	27
LI	418	28	6303	38	6139	37	12744	56	23	21	83	34	13549	29
PO	95	37	892	43	2388	69	321	64	9	28	33	69	6233	64
RM	2377	37	23838	32	39175	62	6534	31	992	50	664	63	144963	59
NA	1238	26	16625	32	21838	30	6054	34	126	17	340	30	74881	30
FG	158	10	1546	11	3251	23	109	13	62	21	35	19	7733	17
BA	407	14	4890	20	6051	19	2781	59	44	9	62	13	21246	20
TA	1668	69	12296	69	6964	51	14345	98	14	8	320	76	32306	58
RC	759	50	12452	64	20520	69	8018	92	15	7	221	70	44309	68
PA	564	27	4752	21	9782	49	603	11	211	46	171	50	35287	45
ME	837	32	13077	37	20634	52	8086	24	30	10	241	50	49703	51
CT	379	24	5060	34	4631	29	668	55	131	35	77	28	16054	27
CA	154	6	1442	7	2868	12	331	2	9	4	26	10	7310	13

L'analisi della concentrazione media annua registrata nelle stazioni di traffico mostra una conformità con i limiti normativi solo nelle aree di Trieste, Bari e Cagliari. L'analisi dei dati della concentrazione giornaliera mostra una situazione uniforme sul territorio nazionale dove molte stazioni presentano un numero di superamenti maggiore di 35 volte/anno. Le indicazioni legislative vigenti prevedono la predisposizione di Piani di Risanamento della Qualità dell'Aria nelle aree in cui si sono verificati i superamenti dei valori limite, con entrata in vigore dell'obbligo di attuazione entro 18 mesi dalla fine dell'anno in cui è stato registrato il superamento stesso. Se i superamenti

si verificano per più inquinanti, le Regioni devono predisporre un “Piano Integrato” per tutti gli inquinanti coinvolti (art. 8 comma 3 del DLgs.351/99).

L’analisi del PM<sub>10</sub> mostra una situazione non uniforme sul territorio nazionale, con aree in cui si verifica il superamento della soglia di 50 µg/m<sup>3</sup> per più di 35 volte l’anno e aree che rispettano il limite normativo. Questo risultato mette in luce che non è possibile individuare un valore di concentrazione unico rappresentativo della qualità dell’aria in Italia, a causa della variabilità della concentrazione in funzione delle sorgenti territoriali e delle caratteristiche orografiche e meteo climatiche locali.

Si osservano due situazioni differenti. Nel Nord d’Italia si determinano concentrazioni medie a 24 ore elevate con superamenti di 50 µg/m<sup>3</sup> per più di 35 volte l’anno, inoltre si osservano picchi di concentrazione che possono superare i 100 µg/m<sup>3</sup> in condizioni disperdenti sfavorevoli. Nel Sud d’Italia si osservano concentrazioni giornaliere generalmente rientranti nel valore obiettivo proposto dalla normativa vigente, con superamenti legati a eventi naturali come la fenomenologia legata al transito delle polveri del Sahara.

Anche le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle rilevate variano in funzione delle caratteristiche del territorio e delle sorgenti. Nelle aree industrializzate si osserva, oltre al contributo legato alle emissioni veicolari, anche prodotti legati ai processi di lavorazione. In quelle a basso tasso di industrializzazione la concentrazione di PM<sub>10</sub> rilevata è legata al transito veicolare e all’utilizzo di combustibili per il riscaldamento delle abitazioni.

### **2.3 Analisi dell’inquinamento da polveri sottili in Europa**

Una indagine condotta in 31 città europee mostra il trend di PM<sub>10</sub> in Europa (Figura2.4). Per valutare la dispersione spaziale delle particelle i punti di campionamento sono stati posizionati in cinque diverse tipologie di stazioni rientranti nelle tipologie di stazioni tipo-traffico, stazioni rurali o stazioni di fondo (*background*).

L’indagine parte dalla classificazione delle aree, che segue le indicazioni proposte dall’Agenzia Europea per l’Ambiente (EEA), basate su due tipologie di sorgenti inquinanti: industrie e arterie stradali, caratterizzate attraverso i volumi di traffico coinvolti (Van Dingenen et al., 2004).

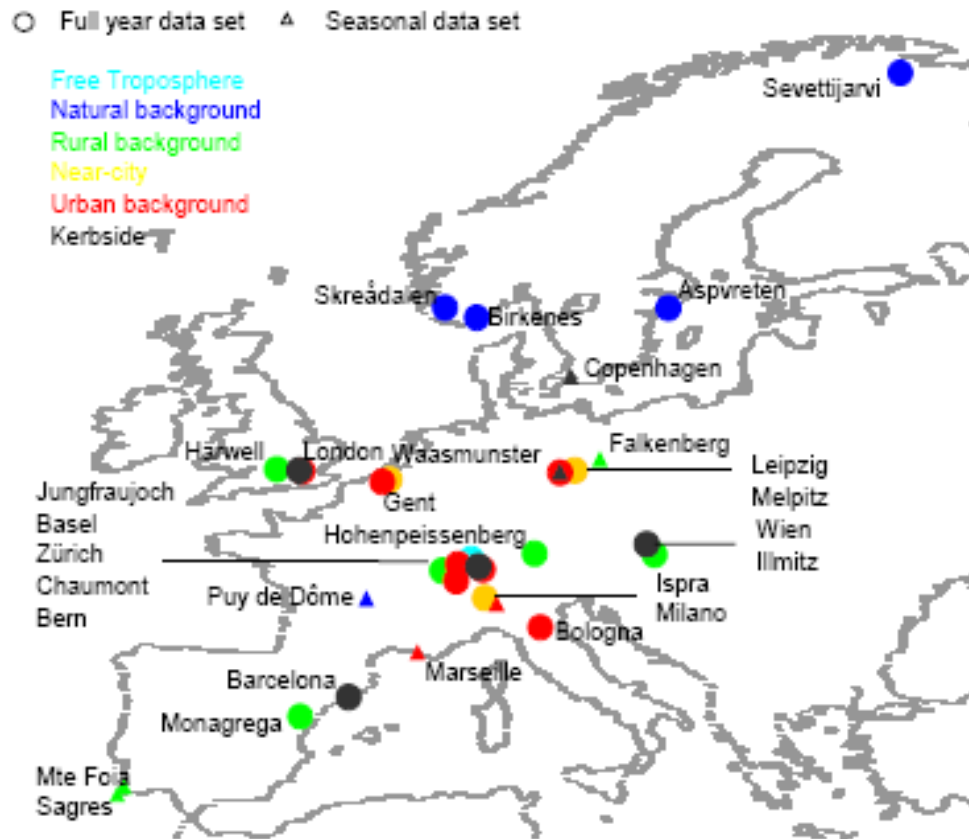


Figura 2.4- Collocazione dei punti di campionamento sul territorio Europeo (Van Dingenen et al., 2004)

Sono state individuate cinque stazioni urbane:

- *Natural background*: area nel cui intorno di raggio strettamente maggiore a 50 Km non è posizionata alcuna grande sorgente inquinante.
- *Rural background*: area nel cui intorno di raggio pari a 10-50 Km non è posizionata alcuna grande sorgente inquinante
- *Near-city background*: area nel cui intorno di raggio pari a 3-10 Km non è posizionata alcuna grande sorgente inquinante
- *Urban background*: area interessata da un numero di veicoli/giorno inferiore a 2500, e una distanza da una grande sorgente inquinante almeno pari a 50 m
- *Kerbside*: Punto di campionamento collocato in una street canyon

Lo studio, rivolto alla valutazione sia della concentrazione di  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$  e alla valutazione delle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle, ha mostrato che il

valore limite annuale di  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  al 2005 è stato superato in pochi siti monitorati, mentre il valore limite previsto per il 2010 pari a  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  è stato sempre superato. Inoltre è stata osservata una forte influenza regionale su entrambe le frazioni  $\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{2.5}$ . La concentrazione di fondo rurale (*background*) europea è stata valutata pari a  $7.0 \pm 4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $4.8 \pm 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per il  $\text{PM}_{10}$  e il  $\text{PM}_{2.5}$  rispettivamente.

La conclusione del lavoro ha portato all'affermazione che non esistono delle caratteristiche chimico-fisiche adottabili come universali e vevoli per tutti i siti, ma che l'aerosol di ogni sito ha specifiche caratteristiche e rapporti  $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$  (Figura 2.5)

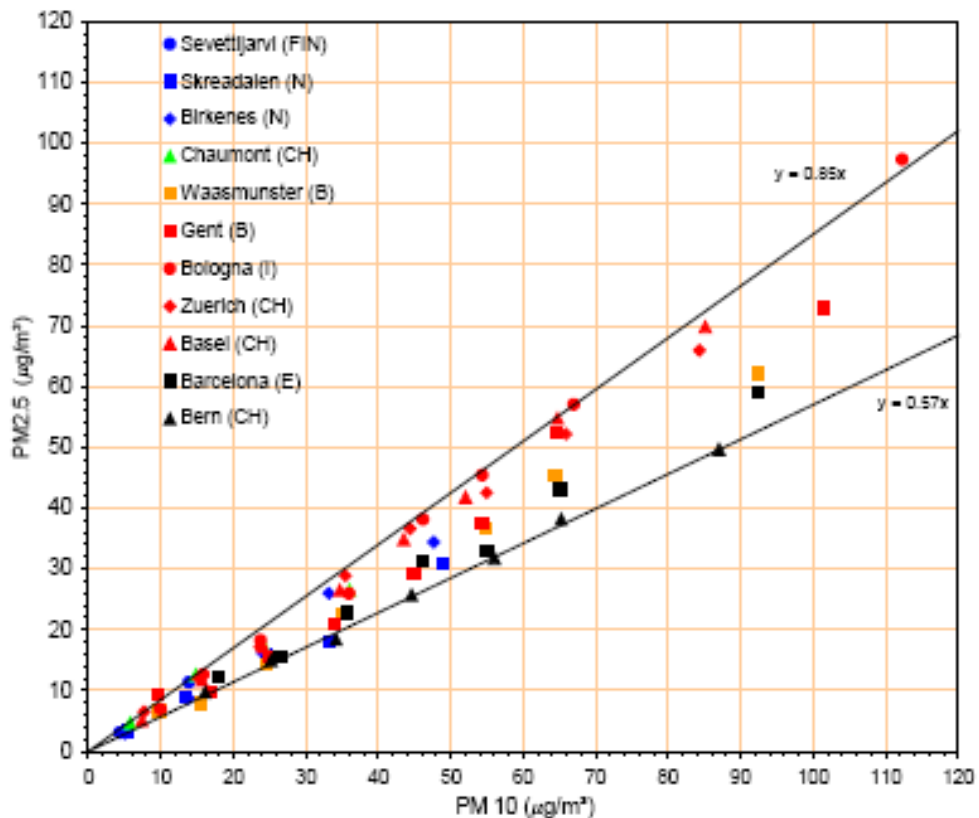


Figura 2.5- Media di misure simultanee di  $\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{2.5}$  (Van Dingenen et al., 2004)

La composizione chimica elementare mostra la presenza di diverse specie il cui peso percentuale è funzione delle caratteristiche dell'aria di campionamento. Sono state individuate sette specie chimiche dominanti: il carbonio organico ed elementare, gli ossidi di azoto, il solfato di sodio, il sale marino, la polvere minerale e l' $\text{NH}_4$ .

Il confronto fra le diverse aree mostra un incremento di concentrazione proporzionale alla vicinanza con il centro abitato, nel percorso tra l'area naturale-rurale e il *kerbside* urbano si osserva l'incremento di tutte le specie chimiche individuate sia per la frazione coarse ( $\text{PM}_{10}$ ) che per quella fine ( $\text{PM}_{2.5}$ ).

## 2.4 Analisi dell'inquinamento da polveri sottili in America

Nel luglio 1997 l'Agenzia Europea per l'Ambiente statunitense ha promosso gli standard nazionali per la qualità dell'aria rivolti alla concentrazione di *particulate matter* aerodispersa. Questi standard propongono per il PM<sub>10</sub> un valore medio annuale pari a 50 µg/m<sup>3</sup>; mentre per il PM<sub>2.5</sub> è individuato un valore medio annuale pari a 15 µg/m<sup>3</sup> e un valore giornaliero raggiungibile in 24 ore pari a 65 µg/m<sup>3</sup>. Questi standard sono stati individuati in seguito a diversi studi (per esempio Dockery et al., 1993 o Pope et al. 1995) che hanno mostrato che esiste un'associazione tra gli effetti sulla salute e la concentrazione di particelle in atmosfera.

Nelle arie urbane del NE americano le concentrazioni di aerosol PM<sub>2.5</sub> tipicamente vanno da 5-15 µg/m<sup>3</sup>, costituita principalmente da zolfo contenente particelle acide in estate e da particelle prodotte da combustione in inverno [Shore et al., 1995].

In contrasto in San Paolo (Brasile) la media di PM<sub>10</sub> è 82±39 µg/m<sup>3</sup> (media ± deviazione standard) tali dati derivano da misurazioni effettuate nel 1990- 91 (Saldiva et al., 1994).

L'analisi delle proprietà chimico-fisiche delle particelle conferma la situazione verificatasi in Europa, con una variabilità spaziale e temporale che caratterizza le singole regioni, dovuta sia alle differenti sorgenti territoriali sia alle differenti condizioni meteo climatiche (McManus et al., 2000). L'analisi dell'inquinamento negli Stati Uniti si presenta con una situazione non uniforme, fortemente influenzata dalla distribuzione delle sorgenti (Figura 2.6), dalle condizioni meteorologiche e dall'orografia del territorio (McMurry et al., 2003). La permanenza delle particelle in atmosfera dipende non solo dalla loro dimensione, ma anche dai processi di trasformazione che possono avvenire in atmosfera anche a migliaia di chilometri di distanza dalla sorgente. Le caratteristiche meteorologiche la topografia del territorio e le variazioni stagionali possono influenzare sia la dimensione sia la concentrazione in massa che la composizione delle particelle. Il confronto fra le emissioni in diverse aree metropolitane descrive sommariamente uno stato di inquinamento diffuso. La distribuzione geografica degli inquinanti si presenta come la somma di molteplici azioni risultato delle emissioni locali, della dispersione atmosferica e delle reazioni chimiche fra inquinanti.

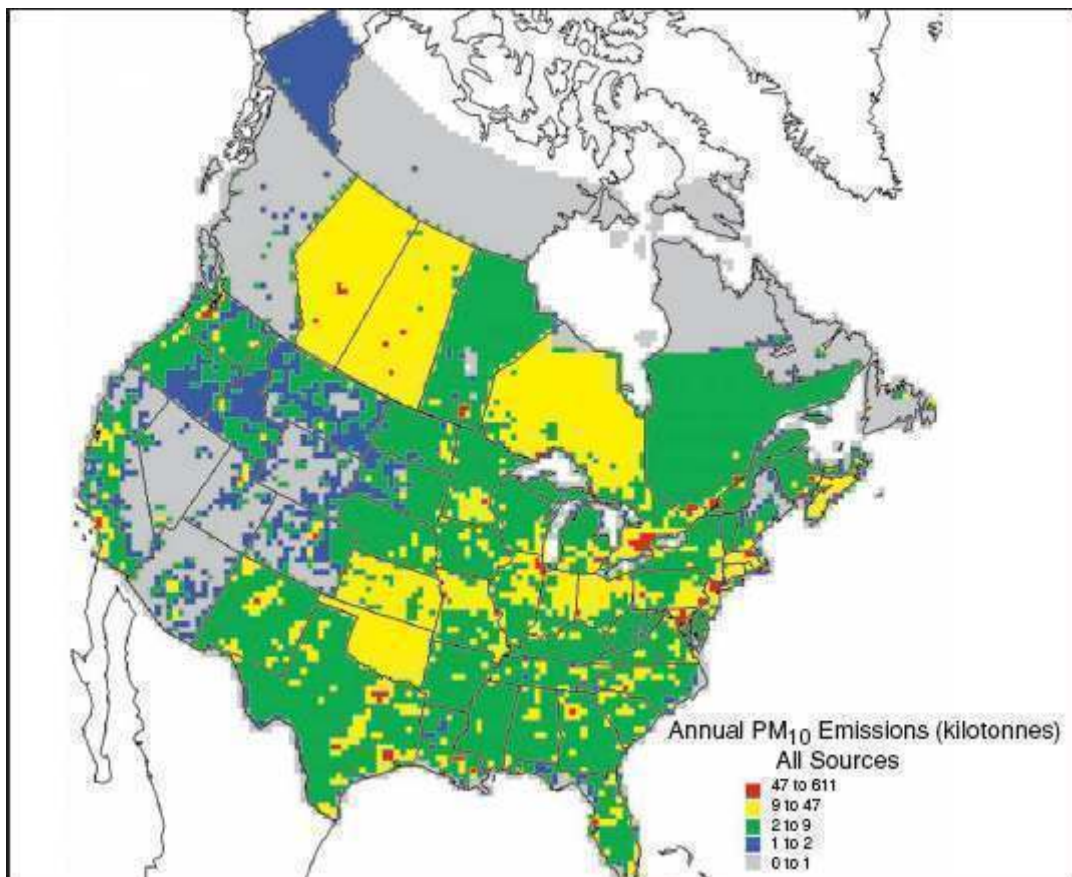


Figura 2.6 – Distribuzione di sorgenti di PM10 primario in Canada e Stati Uniti ()

## 2.5 Influenza della meteorologia

L'analisi del globo terrestre mostra nello scorso secolo un incremento della temperatura superficiale di circa 0.7 °C con aumento sia della temperatura superficiale terrestre che di quella superficiale delle acque (Figura 2.7).

L'analisi dell'evoluzione della temperatura nell'ultimo secolo mostra un trend crescente con piccole variazioni tra il 1860 e il 1920, e veloce aumento tra il 1920 e il 1960. Dopo un andamento costante intorno al 1960-1970 si è osservato un nuovo incremento di circa 0.15 °C nelle decadi successive (Figura 2.8). È stato osservato un incremento nelle temperature minime notturne che ha contribuito a ridurre la differenza di temperatura notturna-diurna. Questo riscaldamento globale mostra una distribuzione spaziale e temporale non uniforme, è stato osservato un riscaldamento non uniforme con aree terrestri che si riscaldano più rapidamente di altre. Ad esempio la penisola Antartica si è riscaldata rapidamente nelle ultime decadi, mentre quell'Artica sta subendo un processo di progressivo raffreddamento; in Siberia è stato osservato un



riscaldamento di circa 3 °C negli ultimi 50 anni, mentre il Nord Pacifico, il Nord Atlantico e il NE degli US è stato osservato un piccolo raffreddamento (Bhatti et al., 2006).

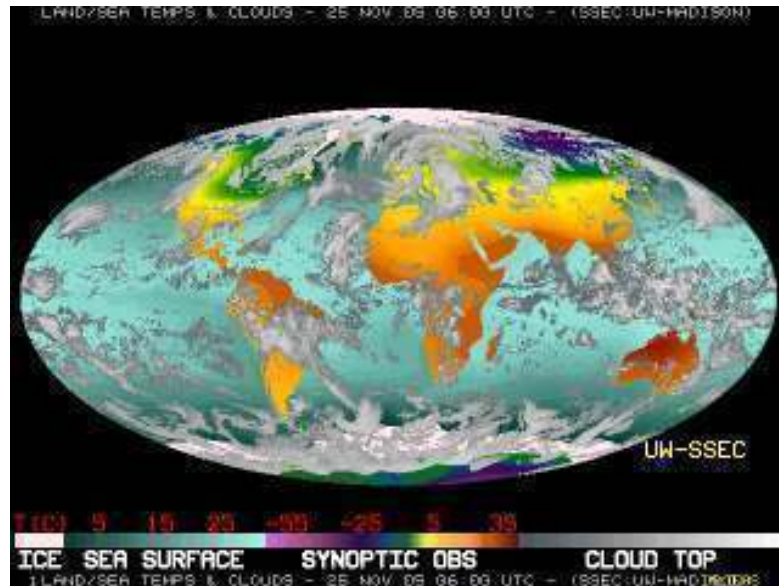


Figura 2.7- Esempio della distribuzione delle temperature medie, novembre 2005

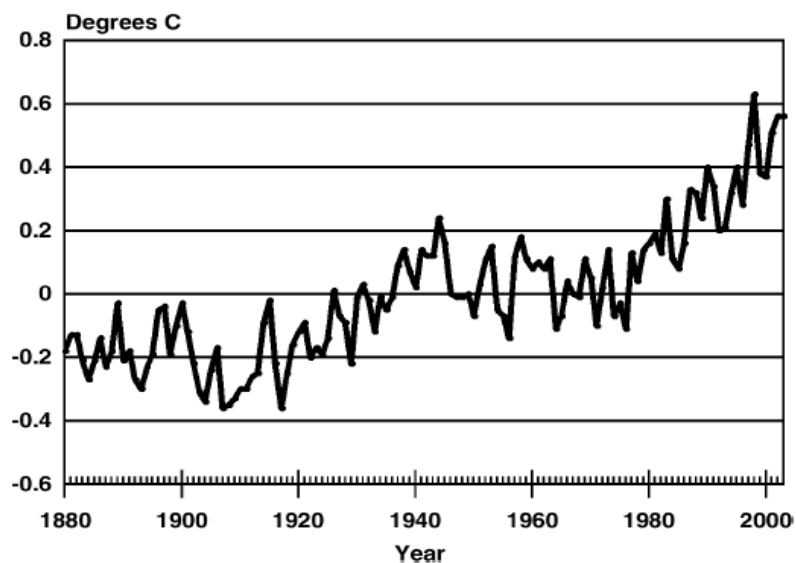


Figura 2.8 – Incremento della temperatura media

Questa complessa risposta spazio-temporale riflette le caratteristiche dello spostamento della circolazione atmosferica che si sta verificando contemporaneamente all'incremento della temperatura media superficiale. Mentre il cambiamento della circolazione atmosferica è stato sempre il responsabile dei cambiamenti climatici, alcuni

studi sostengono che le recenti modifiche sono parzialmente dovuti all'incremento globale della temperatura.

Tra tutti gli inquinanti atmosferici anche le *particulate matter* (PM) giocano un ruolo nel riscaldamento globale (Escourrou, 1990), il loro accumulo nelle aree urbane contribuisce ad aumentare la temperatura locale attraverso un'azione di scattering dei raggi solari (Fuzzi, 2006).

Esiste una duplice azione effetto dell'azione congiunta di PM e variabili meteorologiche. Un'azione diretta è stata individuata nell'influenza dei processi di accumulo e dispersione delle particelle, un'azione indiretta è stata individuata nell'influenza dei cambiamenti climatici. Nelle aree del bacino del Mediterraneo l'inquinamento dei centri urbani è caratterizzato da un'intensa attività fotochimica, alte temperature e bassa umidità relativa durante l'estate. L'azione di queste condizioni climatiche unita alla complessa topografia influenza la chimica atmosferica attraverso la generazione di inquinanti secondari con caratteristiche differenti dai primari (Dordevic et al., 2005).

La velocità del vento, l'altezza di rimescolamento e l'umidità relativa sono fra le variabili meteorologiche che possono influenzare i processi di accumulo e dispersione del PM (Hiena et al., 2002); mentre i fenomeni di alta concentrazione sono spesso associati con alte temperature, assenza di precipitazione e debole ventilazione. Le condizioni di atmosfera stagnante, associate con l'inversione atmosferica, sono spesso correlate con alte concentrazioni di PM. Mentre l'alta velocità del vento può aumentare la ventilazione di un'area, favorire la dispersione delle particelle e ridurre la concentrazione rilevabile.

Alcuni studi mostrano che esiste un'azione delle condizioni meteorologiche locali anche sulla composizione chimica delle particelle rilevate (Marcazzan et al., 2002). Ad esempio alcuni elementi in tracce come Piombo e Titanio possono essere influenzati dall'azione congiunta di vento, precipitazione e umidità relativa. Sánchez-Ccoyllo, confrontando la quantità di Piombo e Titanio all'interno del PM in San Paolo, mostra che i valori minori si determinino in corrispondenza di intensa ventilazione, presenza di precipitazione e alta umidità relativa (2002).

Le variabili meteorologiche non agiscono solo localmente ma, attraverso un'azione a lungo raggio, influenzano i processi di trasporto delle particelle a medio e lungo raggio (Hrsak, 2001). Paoletti ha mostrato che può esistere una trend stagionale

nelle proprietà chimico-fisiche delle particelle (2001), che può essere il risultato dell'azione delle sorgenti naturali. Wise ha mostrato l'azione delle variabili meteorologiche che possono influenzare il 20-50% della variabilità di concentrazione giornaliera (2005-US). Chan analizza la relazione tra la direzione del vento, l'umidità relativa, la precipitazione e la concentrazione di PM<sub>10</sub> utilizzando la regressione lineare semplice. I risultati hanno mostrato un'alta bontà di adattamento, con valori del coefficiente di determinazione che varia da 0.65 a 0.74.

Sono diversi i modelli sviluppati per valutare la relazione esistente tra la velocità del vento e la concentrazione di PM urbana. Seika utilizza il modello di dispersione gaussiana per valutare il trend PM<sub>10</sub>-velocità del vento in Londra (1998), mentre Boix applica un modello vettoriale (1995). Altri modelli sono stati sviluppati per prevedere la concentrazione di PM giornaliero, utilizzando reti neurali multistrato (Perez, 2002), analisi delle componenti principali (PCA) o applicazione estratte dalla Kalman filtering (van der Wal, 1999). Vengono usati modelli di emissione-dispersione per effettuare previsioni della distribuzione spazio-temporale (Micallef et al, 1999) molti dei quali applicati alle street canyon come il plume box model (CPB) (Yamartino e Wiegand, 1986). Altre applicazioni sono state utilizzate per prevedere il trasporto del PM e valutare il grado di esposizione della popolazione (Amann et al, 2001; ApSimon et al., 2001) o per valutare gli effetti che la turbolenza atmosferica può avere sulla concentrazione di polveri sottili giornaliera. Modelli di dispersione e deposizione focalizzati sulla frazione coarse (Aldrin et al., 2005), modelli basati sull'evoluzione spaziale della piuma di gas esausto dai veicoli (Pohjola et al., 2002) e modelli lagrangiani basati sulla valutazione della evoluzione della dimensione delle particelle emesse da sorgente mobile (Mathias, 2000; Clarke et al., 2004)

## 2.6 Le sorgenti territoriali

L'analisi delle sorgenti territoriali è il fattore determinante per la comprensione dell'inquinamento da *particulate matter* (PM). Alcuni studi sono focalizzati sulla distinzione del ruolo delle diverse sorgenti territoriali sia naturali sia antropiche. Alcuni ricercatori focalizzano la loro tesi sul ruolo delle emissioni antropiche nella concentrazione totale di particolato (Lenschow et al., 2000). Secondo questa tesi parte

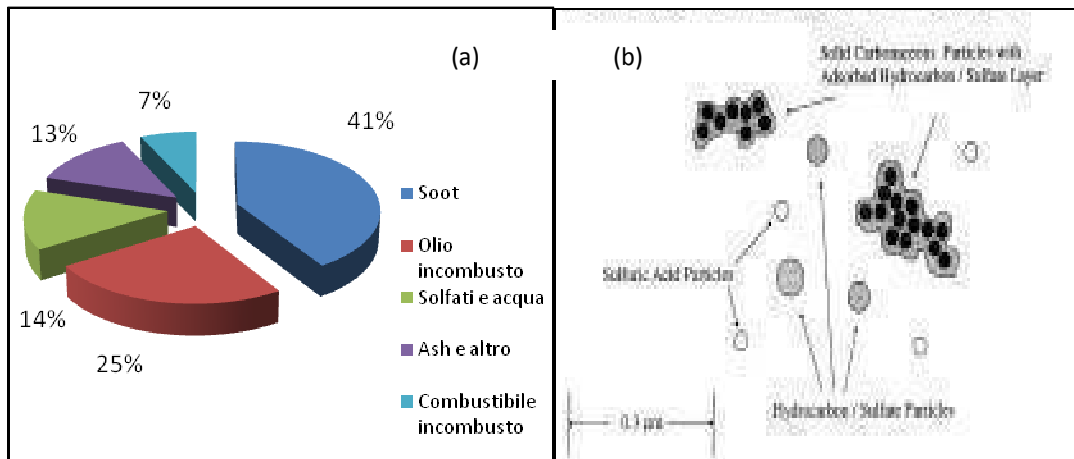
del particolato urbano è dovuta a fenomeni di trasporto o all'azione degli aerosol secondari.

Nelle aree urbane all'interno dei *canyon street* si possono riscontrare concentrazioni superiori anche al 40% del valore assunto nelle aree periferiche. Recenti studi hanno mostrato che nelle aree i mezzi di trasporto esplicano due azioni contemporanee: un azione diretta, attraverso l'emissione diretta dovuta ai processi di combustione e un'azione indiretta, dovuta all'usura dei materiali come il sistema frenante, gli oli lubrificanti e l'erosione dell'asfalto (Harris, 2001; Burtsher H, 2005; Kittelson et al., 2005; Kittelson et al., 2007; Liu et al., 2007). Altri studi difendono la teoria contraria, secondo cui la concentrazione di PM urbano è imputabile prevalentemente all'azione delle sorgenti naturali piuttosto che delle sorgenti antropiche. In ogni caso l'unione dei due approcci dà un quadro completo delle sorgenti urbane le cui azioni ed emissioni producono il particolato urbano.

Molti studi hanno mostrato che la composizione chimica dell'aerosol urbano ha un'alta percentuale di elementi carbonacei, risultato di un processo di combustione incompleta (Murr et al., 2004). Per questa ragione le caratteristiche del combustibile, utilizzato dai mezzi di trasporto, assumono un ruolo rilevante nelle caratteristiche del particolato emesso. Diversi studi sono stati focalizzati sull'analisi delle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle emesse dal tubo di scappamento del veicolo, in particolar modo l'osservazione è rivolta alla frazione ultrafine (Kittelson, 1998).

I motori diesel, in particolare, sono fra le maggiori sorgenti emissive di particelle fini con valori superiori a 10-100 volte superiore alle emissioni dei motori a benzina.

La valutazione della concentrazione di PM emesso da veicoli diesel o a gasolio è effettuata utilizzando diversi mezzi dal telerilevamento (Khuns et al., 2003) all'applicazione di filtri anti-particolato (Lanni et al., 2003). Le particelle emesse dal gas esausto dai motori diesel consistono in un alto agglomerato di materiale solido carbonaceo e ash, composti organici volatili e solfuri (Figura 2.9(a)). La figura 2.9(b) mostra la struttura schematica (Kittelson, 1998). La componente carboniosa si forma durante il processo di combustione nella regione ricca d'aria, una parte di questa frazione viene successivamente ossidata mentre il residuo viene emesso sotto forma di agglomerati.



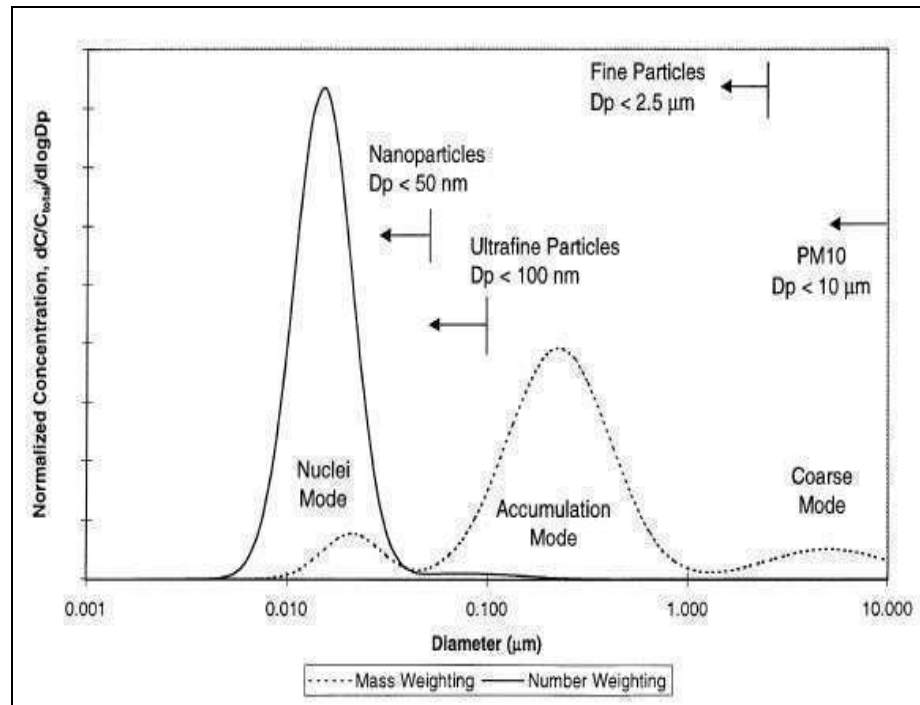
**Figura 2.9-Distribuzione percentuale delle emissioni diesel (a). Composizione tipica di una struttura di particelle emessa da un motore diesel(b)**

I metalli utilizzati nell'olio lubrificante come additivi, necessari per la vita del motore, sono emessi sotto forma di particelle inorganiche chiamate ash la cui presenza percentuale è solitamente inferiore al 15%. Una piccola frazione del combustibile evapora e costituisce la frazione volatile dei composti organici solubili (SOF), contiene idrocarburi policiclici aromatici, ossidi di azoto e solfati.

La Figura 2.10 mostra la distribuzione dimensionale delle Diesel Particulate Matter (DPM), in ogni dimensione la concentrazione delle particelle è proporzionale all'area tracciata dalla curva. La maggior parte della massa si trova nella moda di accumulazione tra 0.1-0,3 μm, in cui risiede la dimensione primaria delle particelle carbonacee. Nella *nuclei mode*, tra 0.005-0.05 μm, risiedono i composti organici volatili e i solfuri che si formano durante il processo di diluizione e raffreddamento dei gas esausti. La *nuclei mode* tipicamente contiene 1-20 % della massa delle particelle e più del 90 % del numero di particelle, mentre la *coarse mode* contiene circa il 5-20 % della massa. La dimensione delle particelle prodotte dai motori influenza l'efficienza del sistema di trattamento dei gas di scarico, alcuni studi hanno dimostrato che la dimensione delle particelle emesse dipende dalle prestazioni del motore (Kasper et al., 2005).

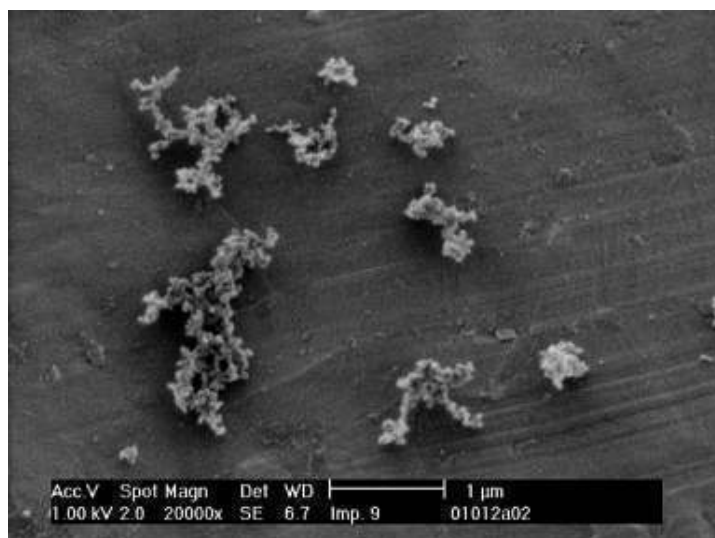
L'indagine delle caratteristiche morfologiche delle particelle è solitamente effettuata applicando tecniche di microscopia elettronica a scansione (Figler et al, 1996) o tecniche di microscopia elettronica a trasmissione (Chandler et al., 2007), valutando la dimensione frattale delle particelle e la distribuzione volumetrica o utilizzando la

Differential Mobility Analyzer ( Lall et al., 2006) o la Scanning Mobility Particle Sizer ( Van Gulijk et al., 2004).



**Figura 2.10 - Tipica distribuzione dimensionale di particelle emesse da un motore diesel, (Kittelson, 1998)**

L'immagine analysis dei DPM mostra una struttura frattale molto ramificata, costituita dall'agglomerazione di particelle la cui dimensione primaria ricade nel range dei nanometri (Figura2.11).



**Figura 2.11- Esempio di immagine al microscopio elettronico. Agglomerato di particelle diesel.**

Metodologia

## Approccio Metodologico

*Il presente capitolo è stato rivolto all'illustrazione della metodologia di analisi utilizzata per valutare lo stato di inquinamento attraverso la discretizzazione delle proprietà chimico-fisiche delle particelle e l'analisi del ruolo sorgenti territoriali-tessuto urbano. E' stato utilizzato un approccio piramidale che parte dall'analisi del territorio, effettua la speciazione del particolato e individua l'esposizione del cittadino come risultato dell'azione congiunta di molteplici variabili tra cui le grandezze meteorologiche, le sorgenti e la disposizione spaziale degli edifici. Il monitoraggio è stato effettuato nell'hinterland di Cosenza, città del Sud d'Italia, con un inquinamento prevalentemente veicolare, nel triennio 2004-2006. E' stata individuata una metodologia di campionamento sperimentale definita a fascia oraria che consente di osservare attraverso una progressiva riduzione del tempo di prelievo, le fluttuazioni di concentrazione. Contemporaneamente è stato effettuato lo screening climatico per valutare il ruolo delle variabili meteorologiche. Tutti i risultati gravimetrici ottenuti sono stati utilizzati per costruire una matrice ambientale.*

*La speciazione del particolato è stata effettuata utilizzando le tecniche di Microscopia Elettronica a Scansione, Microanalisi, Assorbimento Atomico e Analisi Termica.*

---

### 3.1 Introduzione

Cosenza è la città più grande della Calabria, situata a circa 40 Km dal mar Tirreno e a circa 80 km dal mare Ionio (Figura 3.1). L'analisi delle sorgenti territoriali inquinanti mostra la presenza di molteplici piccole microemissioni il cui contributo può essere considerato puntiforme, e pochi poli industriali il cui raggio di azione inquinante influenza le aree limitrofe. L'analisi dei contributi industriali, sebbene importante per la generalizzazione del problema vede la distinzione tra inquinamento in area urbana e inquinamento in area rurale. Molti studi associano l'inquinamento da polveri sottili in un'area urbana alla emissione delle sorgenti territoriali interagenti con l'uomo: emissioni veicolari ed emissioni da camini intese come emissioni sia industriali sia civili. Al contrario l'inquinamento da polveri sottili in un'area rurale è solitamente giustificato come il risultato di azioni naturali legate alla collocazione geografica dell'area e classificabili in tre categorie: erosione dei suoli, emissioni vulcaniche o spray



marini. Questa definizione non considera i possibili fenomeni di trasporto o di tempo di residenza in atmosfera degli inquinanti, né le interazioni con gli ambienti circostanti o quelle fra aree limitrofe.



Figura 3.1—Cosenza: rappresentazione della estensione della provincia

Molti studi analizzano il ruolo delle grandezze meteorologiche nei processi di dispersione e accumulo delle particelle, altri sono focalizzati sulla valutazione dell'esposizione del cittadino come funzione dell'uso del suolo (Marshall, 2006).

Il presente studio è focalizzato sull'analisi del problema in scala locale, all'interno di uno stesso hinterland di riferimento (Cosenza), l'obiettivo è quello di valutare e quantificare come le caratteristiche locali di un'area urbana possono influenzare le proprietà chimico-fisiche delle particelle andando in questo modo ad influenzare l'esposizione del cittadino. Si confrontano pertanto i concetti di esposizione e *reale* esposizione, determinabile nota la speciazione dell'aerosol.

Lo studio è stato articolato attraverso l'identificazione di quattro problemi:

1. Esiste una relazione tra la **variazione spazio-temporale** delle particelle e caratteristiche chimico-fisiche in scala locale?
2. I **processi meteorologici** influenzano le caratteristiche dell'aerosol locale?

3. Il contributo dei **mezzi di trasporto** può essere utilizzato come chiave di lettura dell'inquinamento locale?
4. Esiste una relazione tra le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle e il tessuto urbano?

Per trovare una risposta ai precedenti quesiti è stata effettuata una campagna di monitoraggio nel periodo 2004-2006 nell'area urbana di Cosenza utilizzando una metodologia di campionamento battezzata *a fascia oraria*, che consente di osservare le fluttuazioni giornaliere di particolato. I risultati gravimetrici sono stati utilizzati per implementare una matrice in cui le righe corrispondono ai giorni di campionamento e le colonne individuano alcune caratteristiche dello schema di prelievo, quali: durata, concentrazione rilevata, luogo di ubicazione del campionatore.

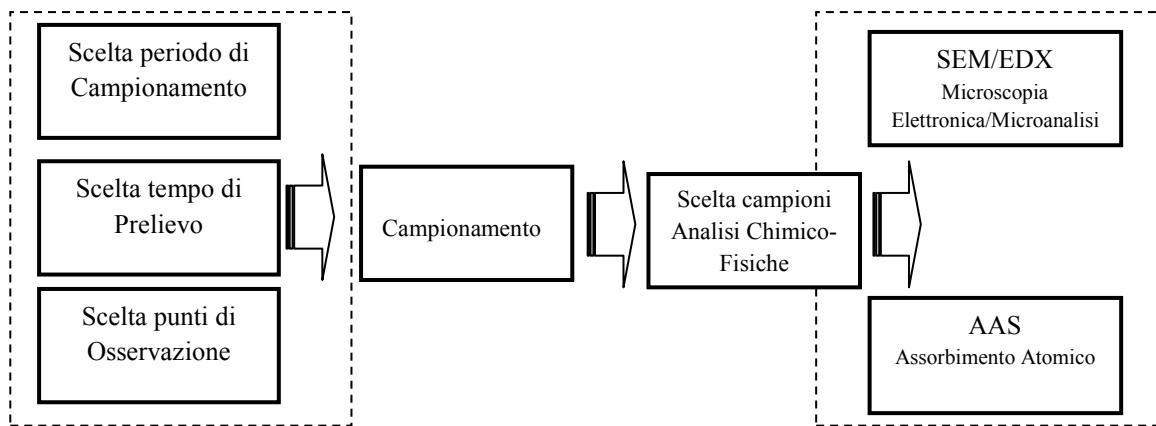
Attraverso l'individuazione di condizioni specifiche dalla matrice sono estraibili i diversi valori il cui confronto e analisi permette di individuare le risposte ai quesiti precedentemente posti.

### 3.2 Metodologia di campionamento

Generalmente le aree urbane sono caratterizzate dalla presenza di diverse tipologie di strade il cui *footprint* è funzione della densità di flusso veicolare e della collocazione topografica: una sorgente lineare ad alta densità di traffico ha un impatto locale, in termini d'inquinamento, tanto maggiore quanto minore è la vicinanza con l'abitato. Nel tessuto urbano si possono individuare quattro tipologie di strade: primarie, di scorrimento, di quartiere e locali (Wallach, 1998). Le aree urbane in esame sono costituite da una fitta rete stradale prevalentemente costituita da strade di quartiere che esplicano una funzione di distribuzione del traffico proveniente dalle strade di scorrimento.

La metodologia di analisi è stata articolata in una serie di fasi consecutive rappresentate nel seguente schema (Figura 3.2).

Il campionamento durante il triennio 2004-2006 è stato effettuato al fine di caratterizzare il contributo inquinante delle aree in esame, di valutare le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle, individuare il ruolo delle sorgenti e valutare l'esposizione della popolazione come risultato dell'azione di fattori congiunti.



**Figura 3.2- Schema analisi inquinamento urbano.**

- La scelta del periodo di campionamento è stata condotta con l'idea di valutare il ruolo delle grandezze meteorologiche nei processi di accumulo-dispersione delle polveri, pertanto il monitoraggio è stato effettuato sia durante la stagione invernale che quella estiva.
- La scelta del tempo di prelievo è stata condotta con l'obiettivo di valutare lo stato di inquinamento urbano e di osservare le fluttuazioni giornaliere. . E' stata elaborata una metodologia detta a *fascia oraria* che attraverso una progressiva riduzione del tempo di prelievo consente di osservare le fluttuazioni di inquinante e individuare le relazioni con le sorgenti.
- La scelta dei punti di osservazione è stata eseguita al fine di descrivere l'inquinamento areale, a tal fine sono stati individuati tre specifici punti di misura. Il primo è stato posto all'interno del tessuto urbano principale, in una stazione di tipo-strada. Il secondo è stato individuato in un'area periferica adiacente in una stazione tipo-strada, con una differente densità abitativa ma con simili sorgenti inquinanti. Il terzo è stato individuato in un'area periferica rurale, con bassa densità abitativa e volumi di traffico trascurabili. Il primo centro (*urban*) è caratterizzato da un medio-alto volume di traffico, rappresentante lo scambio commerciale

con le aree periferiche, è stato utilizzato per valutare il *kerbside* o valore su strada urbano. Il secondo centro (*suburban*) è caratterizzato da un volume di traffico basso, rappresentato dal transito dei residenti. Il terzo centro (*rural*) è stato utilizzato per valutare il *background* o fondo urbano.

- La scelta dei campioni per le analisi di laboratorio è stata effettuata con l'obiettivo di effettuare la speciazione del particolato in funzione delle caratteristiche al contorno. A tal fine in ogni campagna di misura sono stati estratti campioni aventi caratteristiche in peso massime, minime e medie rispetto al valore medio della campagna di misura. Per ogni campagna sono stati analizzati 60 filtri, rappresentanti le differenti stagioni di campionamento.

### 3.2.1 Metodologia di campionamento a fascia oraria

La metodologia a fascia oraria è stata definita con l'obiettivo di osservare le fluttuazioni giornaliere della concentrazione inquinante, valutare le relazioni con le sorgenti territoriali e determinare l'esposizione del cittadino. Essa è basata su una progressiva riduzione del tempo di prelievo da 24 ore consecutive a *gap* di 1 ora ciascuno. Ogni tempo di prelievo è finalizzato al raggiungimento di uno specifico obiettivo.

- **Campionamento a 24 ore** → Finalizzato al confronto fra la concentrazione di polveri sottili locale e i valori limite previsti dalla Comunità Europea.
- **Campionamento a 11 ore** → Finalizzato alla valutazione della fluttuazione giorno-notte. I risultati settimanali sono stati confrontati con la concentrazione rilevata in una terza area periferica (background areale).
- **Campionamento a 3 ore** → Finalizzato alla valutazione della fluttuazione giorno giornaliera. I risultati osservati sono stati comparati con i flussi di traffico cumulati a tre ore al fine di valutare il contributo antropico nella speciazione del particolato.

- **Campionamento a 1 ora** → Finalizzato alla valutazione della relazione tra densità di traffico orario e concentrazione oraria. L'analisi condotta in tipologie di strade con diverse caratteristiche geometriche ha permesso di valutare l'incidenza del fattore strada nell'esposizione-oraria del cittadino.

### 3.2.2 Punti di campionamento

Per ridurre il contributo dato dalla risospensione delle particelle sul manto bituminoso rimesse in circolo dal transito dei veicoli è stata individuata l'altezza del campionatore  $hc$  e la distanza dal centro stradale  $dc$ , le due aree entrambe canyon sono individuate da due file di fabbricati di altezza media  $hm$  (tabella 3.3).

Tabella 3.1 – Proprietà geometriche dei punti di misura

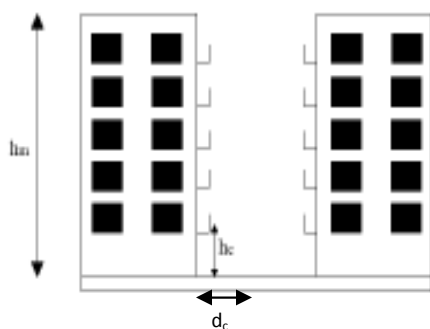


Figura 3.3- Rappresentazione quota di campionamento

Parametri	Urbana	Suburbana
Hm	18	14
Hc	4	4
Dc	6	6

### 3.2.3 Campionamento

Per valutare sia il contributo in PTS che la concentrazione di  $PM_{10}$  sono state utilizzate due tipologie di campionatore. La prima è il CF20 Sequenziale della ditta Aquaria srl, il secondo è l'Air Cube con testa di prelievo per  $PM_{10}/PM_{2.5}$  della Analitica Strumenti.

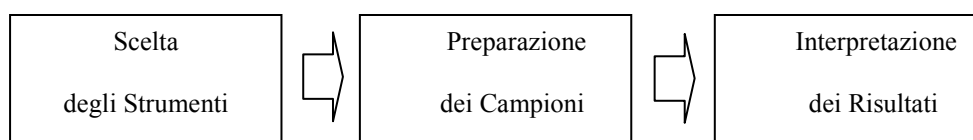
Le campagne di monitoraggio sono state condotte utilizzando filtri in misto estere di cellulosa (Figura 1.11). Per ridurre gli effetti dell'umidità relativa i filtri sono stati condizionati prima e dopo il campionamento, due ore in stufa (90-105 °C) e due ore in essiccatore con gel di silice. I dati ottenuti non considerano la componente volatile del particolato, ma solo la massa secca.

### 3.3 Analisi dei dati

Il campionamento durante il triennio 2004-2006 ha coinvolto i mesi da Novembre 2004 a Settembre 2006. I dati di concentrazione ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) determinati con il metodo gravimetrico (Capitolo 1) sono stati utilizzati per la costruzione di una matrice ambientale  $\mathcal{E}$ . La matrice estesa ha come colonne i valori di concentrazione rilevati in seguito al campionamento a fascia oraria, le informazioni relative al giorno di campionamento (data e giorno della settimana), il tempo di prelievo e il sito di campionamento. Le righe sono relative ai giorni di campionamento durante il periodo di riferimento. Per ogni fascia oraria la sperimentazione è stata articolata in due fasi: la prima fase di indagine è stata finalizzata sull'analisi della concentrazione per valutare i *trend* gravimetrici, la seconda è stata finalizzata alla valutazione delle proprietà finalizzata alla valutazione di cluster di particelle rappresentati da specifiche proprietà chimico-fisiche.

### 3.4 Analisi di laboratorio

La caratterizzazione dei campioni selezionati in laboratorio è ottenuta attraverso tre fasi consecutive:



**Figura 3.4- Schema analisi di laboratorio**

Per valutare le proprietà chimico-fisiche delle *particulate matter* sono stati utilizzati quattro strumenti: microscopia elettronica a scansione, microanalisi e assorbimento atomico. In particolare nel campo dell'inquinamento dell'aria l'unione di queste tecniche consente di analizzare le proprietà chimico-fisiche delle particelle quali dimensione, forma e composti chimici costituenti. L'analisi delle proprietà delle particelle segue i due approcci chimico-fisici. L'approccio fisico è basato sull'analisi della dimensione e della morfologia, mentre l'approccio chimico è basato sulla valutazione dei composti.

Con il microscopio elettronico è stata osservata la superficie delle particelle e determinate le caratteristiche morfologiche. Con la microanalisi è stata osservata la relazione tra la morfologia-granulometria delle particelle e la composizione chimica, mentre con l'assorbimento atomico sono stati individuati i *chemical marker*.

Dalla preparazione dei campioni dipende la correttezza dei risultati analitici, l'analisi finale è stata eseguita attraverso l'unione delle informazioni strumentali. Le informazioni incrociate consentono di acquisire dati sulla qualità dell'aria urbana e di interpretare la complessa dinamica delle particelle atmosferiche.

### 3.4.1 Metodologia di Analisi: il Microscopio Elettronico e la Microanalisi

Le analisi SEM rappresentano un approccio immediato all'analisi qualitativa per lo studio dei materiali, questa tecnica riesce ad ottenere immagini della topografia superficiale del campione ad alta risoluzione sfruttando un fascio di elettroni (emesso da un filamento di tungsteno o esaboruro di lantanio) e l'interazione elettrone-materia fornisce immagini della superficie del campione in tempo reale. Le analisi con il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) sono state finalizzate alla valutazione della morfologia e della granulometria delle particelle. L'analisi mediante Microanalisi (EDS) è stata finalizzata alla valutazione della composizione chimica qualitativa al fine di individuare una relazione tra le caratteristiche morfologiche e la composizione chimica delle particelle presenti in area urbana.

Individuati i campioni rappresentativi di ogni campagna, i filtri sono stati sezionati (Figura 3.5) e osservati tramite SEM. I campioni non conduttivi sono metallizzati con una pellicola di grafite o oro di spessore trascurabile (Manuale Jeol StereoScan 3600).

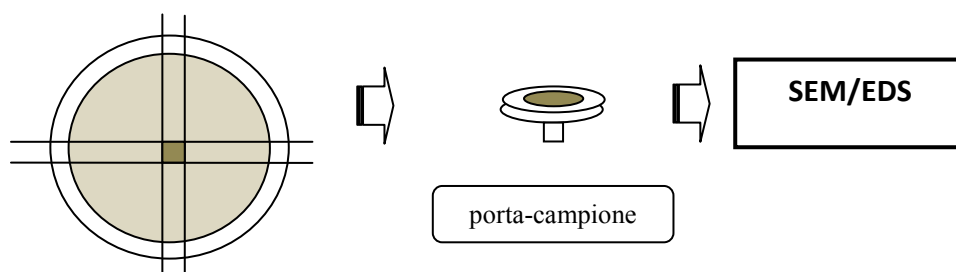


Figura 3.5- Schema della sezione di un filtro-campione. In evidenza la sezione utilizzata per l'analisi al SEM

La scansione e l'ingrandimento sono effettuati con l'obiettivo di individuare sia la morfologia che la dimensione delle particelle. Gli ingrandimenti utilizzati durante l'analisi hanno consentito sia di osservare la distribuzione generale delle particelle sul filtro che di valutare la disposizione delle frazioni PM10, PM2.5 e PM1. Per le particelle Ultrafini il grado di risoluzione dello strumento non consente il conteggio delle singole unità.

L'utilizzo della Microanalisi consente di valutare la composizione chimica delle singole particelle, allo scopo di effettuare una classificazione in gruppi di simile composizione. Non tutti gli elementi sono rilevabili con la microanalisi come Idrogeno (H), Litio (Li), Berillio (Be), Elio (He), Boro (B), Carbonio (C), Sodio (Na), Ossigeno (O), Fluoro (F) e Neon (Ne).

### 3.4.2 Metodologia di Analisi: l'Assorbimento Atomico

L'individuazione del mix acido migliore è stata ottenuta in seguito a diverse prove basate sull'acido fluoridrico (HF), l'acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e l'acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) (tabella 3.2)

**Tabella 3.2- Prove di mix acido per distruggere i filtri in misto estere di cellulosa**

# prova	Mix acido	Note
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +HNO <sub>3</sub>	Residuo nero, soluzione non chiara di colore giallo ocre
2	HF+HNO <sub>3</sub>	Residuo bianco non si scioglie
3	< 4ml HNO <sub>3</sub>	Residuo bianco non si scioglie
4	>5ml HNO <sub>3</sub>	Non si osserva residuo

E' stata utilizzata una digestione acida a base di acido nitrico, la cui quantità ottimale è stata determinata attraverso l'osservazione delle caratteristiche visive dei campioni, quali trasparenza e assenza di residuo in sospensione, portati in soluzione acquosa con acqua distillata.

I campioni da analizzare sono stati irrorati con 5 ml di acido nitrico come quantità ottimale. L'acido in eccesso è eliminato mantenendo i campioni in appositi



contenitori a una temperatura di 170°C fino a completa evaporazione. Il residuo, portato con acqua distillata al volume di 100 ml, è analizzato con uno Shimadzu AA6300 con acetilene e aria compressa, rispettivamente combustibile e ossidante. La misura dell'assorbanza del campione a una specifica lunghezza d'onda è confrontata con la curva di calibrazione generata da una soluzione standard (Manuale Assorbimento Atomico).

## Analisi Sperimentale

## Dispersione spaziale di polveri sottili: confronto areale

*Il seguente capitolo è rivolto all'osservazione della concentrazione di particolato nell'hinterland di Cosenza. Individuate tre aree di riferimento (urbana, suburbana e rurale) il campionamento è stato effettuato tra Gennaio 2005 e Novembre 2005, con una metodologia denominata "a fascia oraria" che prevede la riduzione del tempo di campionamento da 24h a 11h. L'obiettivo è stato quello di osservare se esiste una relazione concentrazione/tempo di prelievo, valutare e quantificare le fluttuazioni giorno/notte e confrontare la qualità dell'aria in zone urbane limitrofe caratterizzate da densità abitative e flussi di traffico differenti. L'unione tra le informazioni sulla concentrazione di particolato e le proprietà chimico-fisiche delle particelle ha permesso di avere un quadro completo della qualità dell'aria urbana oggetto di studio. La differente distribuzione dimensionale  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_1$  (rispettivamente particelle con un diametro aerodinamico inferiore a 10, 2.5 e 1  $\mu m$ ) è stata determinata utilizzando la microscopia elettronica a scansione. L'analisi degli elementi chimici è stata effettuata mediante Assorbimento Atomico e Microanalisi. Si è osservato che le polveri sottili presenti nell'area cosentina sono prevalentemente costituite da un substrato di  $PM_1$ , la cui pericolosità è legata al maggiore grado di penetrazione nell'apparato respiratorio. Mentre nell'area suburbana è stata individuata la prevalente presenza di particelle  $PM_{2.5}$  e in area rurale di  $PM_{10}$ . E' stato osservato che esiste una relazione tra le proprietà chimico-fisiche del particolato urbano e l'area di campionamento, in una distribuzione spaziale delle particelle funzione delle caratteristiche del territorio.*

---

### 4.1 Introduzione

Lo studio è stato articolato attraverso un campionamento annuale in due aree limitrofe, caratterizzate da una differente densità abitativa, appartenenti allo stesso hinterland urbano: Cosenza. La prima area è stata scelta all'interno del centro urbano cittadino, come rappresentante dell'inquinamento urbano, la seconda area nell'adiacente comune di Castrolibero come rappresentante dell'inquinamento periferico. La tabella 4.1 mostra le caratteristiche dimensionali delle aree considerando sia l'estensione amministrativa dell'area esaminata (macroarea).

**Tabella 4.1- Dati relativi alle tre aree di riferimento, Dati Istat 2001**

	<b>Classificazione area</b>	<b>Luogo</b>	<b># Abitanti residenti</b>	<b>Densità abitativa Per Km<sup>2</sup></b>
Sito_A	Urbana	Cosenza	733.797	1972.5
Sito_B	Suburbana	Castrolibero	10.042	877.8

## 4.2 Metodologia di campionamento

Il campionamento, Gennaio 2005-Novembre 2005 per 15 giorni consecutivi al mese, è stato effettuato al fine di caratterizzare il contributo inquinante delle due aree in esame. E' stato articolato in due fasi contemporanee:

- **Campionamento a 24 ore** → Finalizzato al confronto fra la concentrazione di polveri sottili locale e i valori limite previsti dalla Comunità Europea.
- **Campionamento a 11 ore** → Finalizzato alla valutazione della fluttuazione giorno-notte. I risultati settimanali sono stati confrontati con la concentrazione rilevata in una terza area periferica (*background areale*).

**Tabella 4.2- Caratteristiche dei punti di misura**

<b>sampling site</b>	<b>Area di riferimento</b>	<b>Nome</b>	<b>Classificazione Strada o</b>	<b>Esposizione popolazione</b>
Sito_A	Urbana	Via Luigi Fera (ex corso d'Italia)- Cosenza	<b>canyon</b>	<b>Abitazione e/o transito pedonale</b>
Sito_B	Sub-urbana	Via della Resistenza - Castrolibero (CS)	<b>canyon</b>	<b>Abitazione e/o transito pedonale</b>

I punti di campionamenti eletti a rappresentanza delle due aree rispondono a caratteristiche rappresentative delle aree, in termini di flussi di traffico e vicinanza con l'abitato, la tabella 4.2 riassume le caratteristiche dei micro-ambienti osservati. La distanza relativa  $\Delta y$  fra i due punti di misura è pari a circa 6 Km (Figura 4.1)

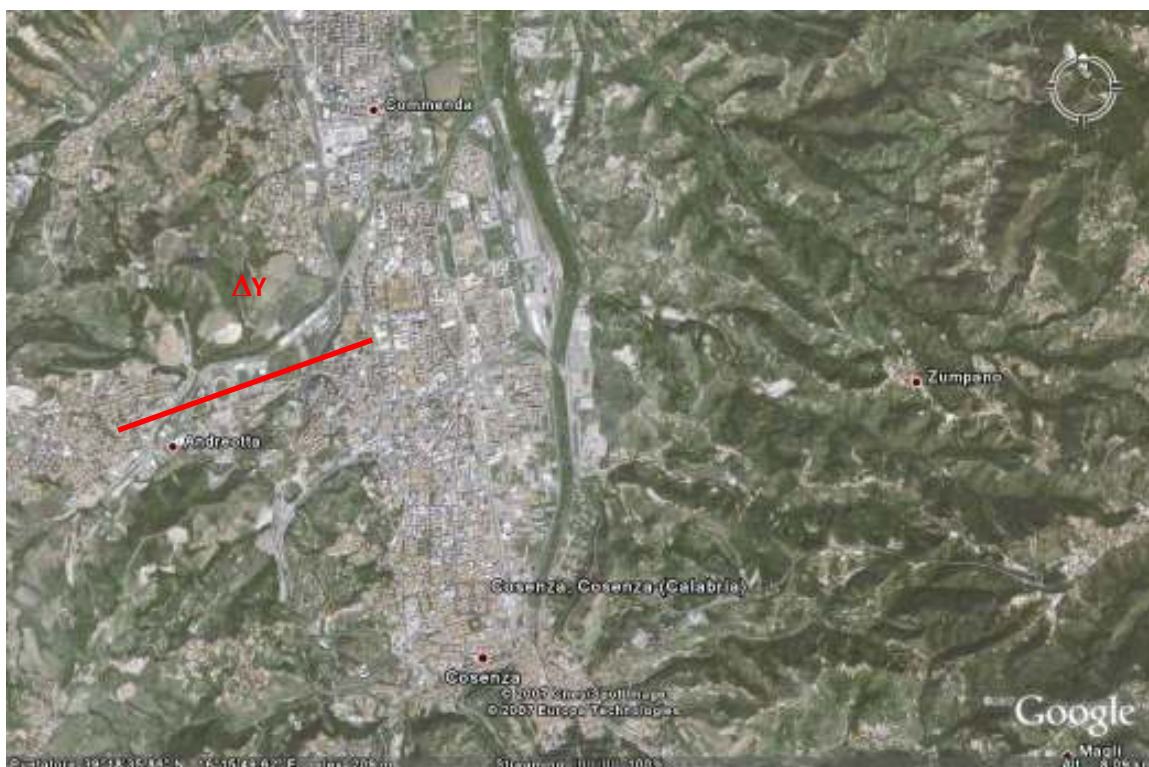


Figura 4.1- Rappresentazione della distanza relativa tra i due punti di misura

Le due aree, interessate da una tipologia di sorgente emissiva simile, differiscono per densità abitativa e per flussi di traffico. Entrambe appartenenti allo stesso hinterland hanno analoghe caratteristiche geomorfologiche, simili trend meteorologici di temperatura, umidità relativa e pressione. Per minimizzare l'effetto-vento sulla concentrazione di particolato rilevabile i due punti di campionamento sono stati collocati in due stazioni simili di tipo strada-canyon.

### 4.2.1 Analisi dei dati

I dati di concentrazione ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) determinati con il metodo gravimetrico (Capitolo 1) sono stati utilizzati nella costruzione della matrice ambientale  $\mathcal{E}$  di dimensione (300x7), da cui sono estratte due sottomatrici oggetto di studio (Matrice 1):  $\mathcal{E}_{1(150 \times 7)}$  relativa al sito\_A e  $\mathcal{E}_{2(150 \times 7)}$  relativa al sito\_B. La matrice estesa ha come colonne i valori di concentrazione rilevati in seguito al campionamento a 24 ore e 11 ore giorno-notte, inoltre sono stati inserite le informazioni relative al giorno di campionamento quali data e giorno della settimana.

**Matrice1 – Rappresentazione matriciale del database ambientale costruito con i dati gravimetrici- Anno 2005-2006**

#	data	Area	Giorno settimanale	[PM <sub>10</sub> ]	[PM <sub>10</sub> ]	[PM <sub>10</sub> ]
				24h	11h , giorno	11h , notte
				( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 07:00→20:00	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 20:00→07:00
1	02.01.2005	Urbana	Domenica	21.03	10.3	10.73
...	....	.....	....	....	...	...
150	30.11.2005	Urbana	Mercoledì	89.51	68.76	20.75
151	02.01.2005	Suburbana	Domenica	8.01	4.51	3.50
...	....	.....	....	...	...	...
301	30.11.2005	Suburbana	Mercoledì	44.35	35.35	9.00

La prima fase di indagine è stata finalizzata sull'analisi della concentrazione per valutare i *trend* gravimetrici a 24 e 11 ore, la seconda è stata finalizzata alla valutazione delle proprietà delle particelle finalizzata alla valutazione di *cluster* di particelle rappresentati da specifiche proprietà chimico-fisiche.

### 4.3 Risultati e Discussioni: Campionamento a 24 ore

L'analisi delle concentrazioni è stata finalizzata alla estrapolazione di trend caratteristici a 24h e alla valutazione della fluttuazione tra il periodo di campionamento diurno (08:00-19:00) e quello notturno (20:00-07:00). Per ogni tempo di prelievo sono stati estratti 50 campioni, per le valutazioni chimico-fisiche. Di seguito sono riportati i risultati.

#### 4.3.1 PM10 trend annuale

La valutazione del trend caratteristico annuale è stata effettuata considerando tutti i valori di concentrazione rilevata. L'obiettivo è stato quello di osservare le fluttuazioni giornaliere legate sia alla variazione della sorgente (fine settimana) che alle influenze stagionali (variazioni inverno-estate). Dalla matrice ambientale sono stati esclusi i dati relativi al mese di Agosto considerato anomalo a causa della notevole riduzione dei flussi di traffico in entrambe le aree di studio.

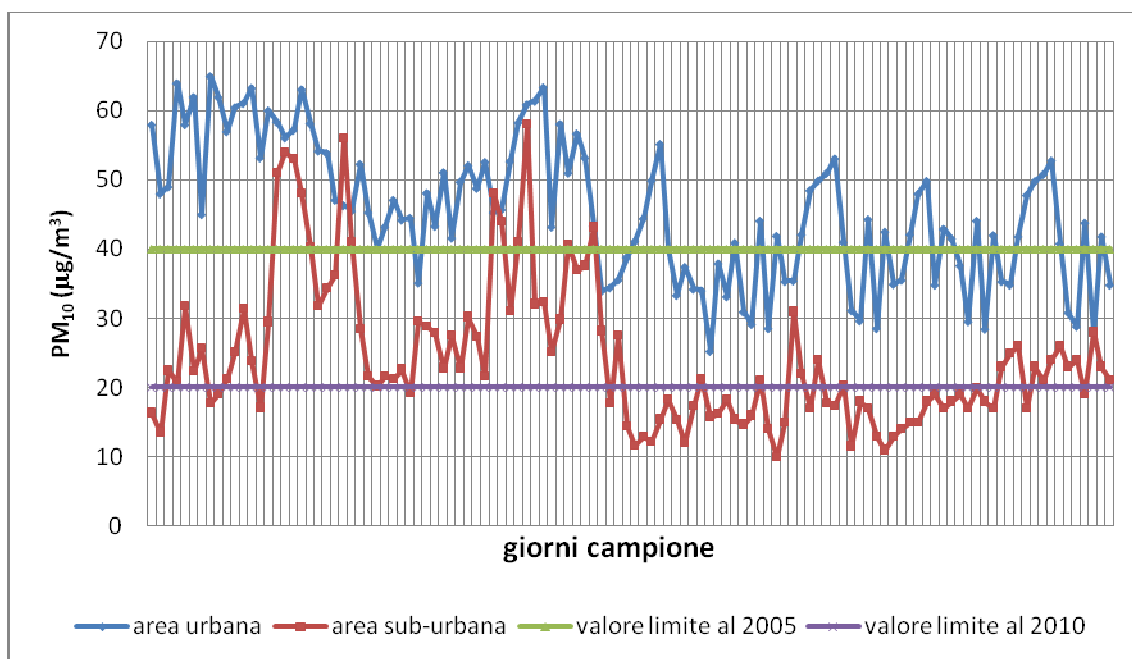


Figura 4.2- PM<sub>10</sub> trend annuale- Area urbana e Suburbana, 2005

Il trend annuale mostra una concentrazione alternante in entrambe le aree, con valori di picco che possono superare i 60 µg/m<sup>3</sup>. Il confronto con i valori limite vigenti dal 2005 mostra un superamento per 35 giorni su 150 di campionamento nell'area

urbana e soli 6 giorni di superamento in quella periferica. Differente è il risultato se si pone l'obiettivo sui valori fissati per il 2010, il confronto infatti mostra entrambe le aree in una condizione di deficit: mentre il trend dell'area urbana è sempre superiore al valore obiettivo, nell'area periferica si osservano concentrazioni accettabili. La concentrazione in area urbana oscilla tra un valore massimo di  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e un valore minimo di  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre quella in area suburbana oscilla tra  $56 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La variabilità giornaliera dipende sia dalle fluttuazioni della sorgente mobile che dall'azione del clima che può esplicare un'azione accumulante o riducente influenzando il processo di dispersione delle particelle. In entrambe le aree i valori di picco si osservano durante la stagione invernale, mentre in estate si osserva una riduzione negli episodi di superamento (Tabella 4.3).

Tabella 4.3-- Dati statistici periodo di riferimento, ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Area	Valore massimo	Valore minimo	Valore medio	Deviazione standard
Urbana	65	23	51.25	11.02
Sub-urbana	56	8.7	28.68	12.76

La condizione di inquinamento di un'area ( $I_A$ ) può essere schematizzata come il risultato dell'azione di un inquinamento locale ( $I_S$ ) e l'inquinamento trasportato ( $I_{tr}$ )

$$I_A = I_S + I_{tr}$$

Possiamo discretizzare il contributo  $I_S$  come la somma di molteplici emissioni

$$I_S = \sum_{i=1}^n I_{t_i}, \quad \text{dove } n \text{ è il numero di sorgenti territoriali}$$

Sono quattro le sorgenti che contribuiscono alla fluttuazione dell'inquinamento locale: i mezzi di trasporto ( $I_V$ ), le emissioni per il riscaldamento civile ( $I_H$ ), le emissioni ai camini ( $I_C$ ) e il contributo naturale ( $I_N$ ).

$$I_S = I_V + I_H + I_C + I_N$$



Per valutare la relazione sorgente-emissione, nelle aree urbane analizzate, è stato posto il contributo dovuto all'inquinamento industriale ( $I_C$ ) prossimo a zero e quindi trascurabile. Inoltre l'ipotesi che la concentrazione di particolato locale rilevata sia data dall'azione prevalente delle sorgenti locali rende trascurabile anche il contributo dovuto ai fenomeni di trasporto ( $I_T$ ).

$$I_A = I_S = I_V + I_H + I_N$$

I dati della settimana media, estrapolata dal trend annuale, mostrano due differenti tendenze (Figura 4.3). Nell'area urbana la settimana media ha un comportamento costante, con riduzioni durante il fine settimana. L'oscillazione della deviazione standard, particolarmente alta durante il fine settimana, mette in luce la difficile prevedibilità del fenomeno. Nell'area suburbana si osserva un analogo comportamento, l'alta variabilità della deviazione standard lungo la settimana media mostra il carattere tipicamente stagionale dell'inquinamento (Tabella 4.4).

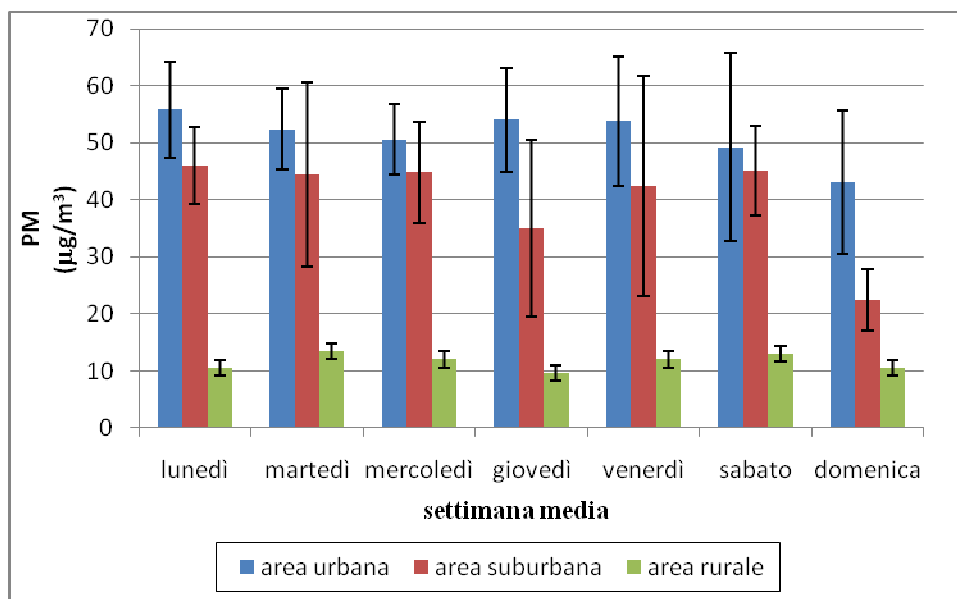


Figura 4.3- Trend settimanale, valori mediati e relazione con la deviazione standard

Il confronto con il *background* urbano ha permesso di discretizzare il contributo naturale da quello antropico. I trend settimanali delle aree urbana-suburbana sono stati confrontati con il trend di una terza area periferica assunta come valore di fondo rappresentativo. Quest'area sub-periferica è caratterizzata dalla presenza di civili abitazioni collegate tramite una strada di quartiere interessata da un volume di traffico trascurabile, per ridurre l'influenza del traffico il campionario è stato posto in un'area in cui non è possibile l'accesso ai veicoli. La concentrazione di particolato rilevata

mostra una media costante, con variazioni stagionali trascurabili. L'osservazione trasversale dei trend mette in luce un *effetto gradino*, in cui vi è proporzionalità tra la concentrazione rilevata e il *footprint* dell'area.

**Tabella 4.4- Dati medi settimanali**

Area	Valore massimo	Valore minimo	Valore medio	Deviazione standard
Urbana	65.0	25.2	45.4	10.1
Sub-urbana	46.1	10	22.5	7.5
Rurale (background di fondo)	13.4	9.6	11.6	1.4

Si osserva una riduzione proporzionale con la distanza dal centro urbano principale: l'area urbana di Cosenza presenta un valore medio annuale pari a  $45.5 \pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , l'area suburbana presenta una concentrazione media pari a  $22.5 \pm 7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mentre quella rurale mostra una concentrazione media di solo  $11 \pm 1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Lo scarto tra le concentrazioni rilevate e il valore di background mostra la chiara azione antropica. La concentrazione in area rurale è assunta come concentrazione di fondo effetto del contributo naturale, mentre la differenza tra la concentrazione di fondo e la concentrazione urbana indica l'effetto antropico. L'andamento degli scarti, rispetto al valore medio annuale, conferma l'ipotesi di stagionalità. La variabilità dello scarto di concentrazione giornaliera rispetto al valore medio annuale mette in luce un analogo comportamento in entrambe le aree, in cui si verificano concentrazioni estive inferiori a quelle raggiunte durante il periodo invernale. L'osservazione della tendenza assunta dallo scarto annuale mette in luce l'azione congiunta dei due fattori antropico-naturale attraverso l'oscillazione inverno-estate (Figura 4.4,4.5).

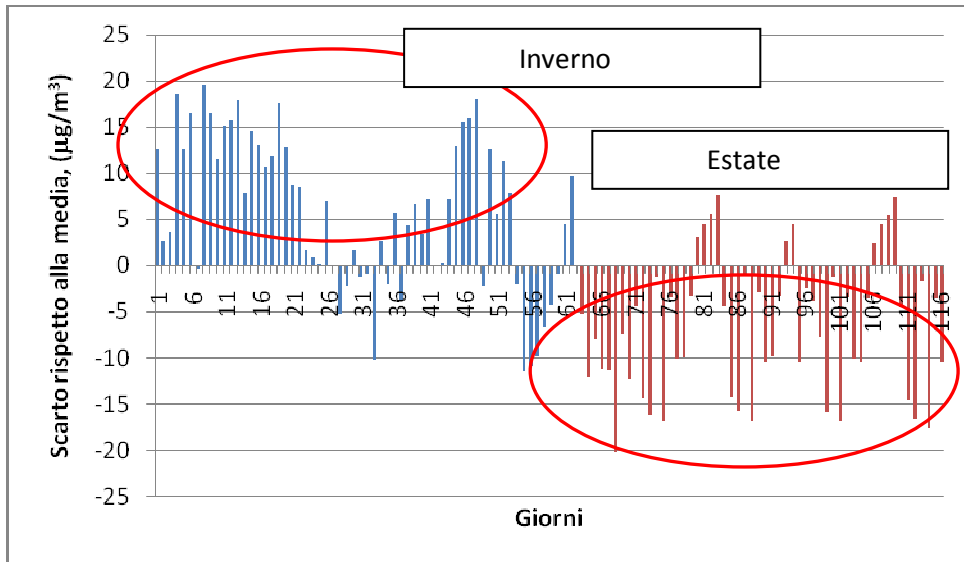


Figura 4.4- Andamento degli scarti di concentrazione giornaliera rispetto al valore medio in area urbana.

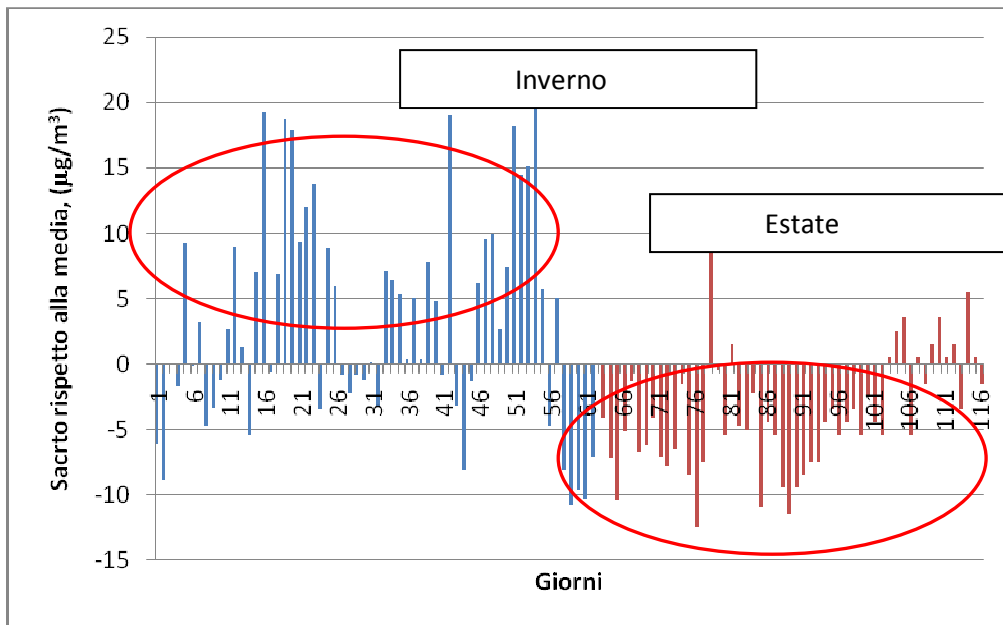


Figura 4.5-- Andamento degli scarti di concentrazione giornaliera rispetto al valore medio in area suburbana

Nonostante in entrambe le stagioni si verificano giorni di superamento della concentrazione media, questa tendenza è prevalente nel periodo invernale (campioni 1-75), in cui la concentrazione giornaliera è prevalentemente superiore al valore di concentrazione media annuale. Questa tendenza è imputabile all'azione del riscaldamento delle abitazioni, che contribuisce ad aumentare la concentrazione di particelle rilevabili nelle due aree.

### 4.3.2 Analisi dei dati: variazione annuale

Per valutare la frequenza di distribuzione delle concentrazioni sono state individuate 14 classi gravimetriche, rappresentate da un *gap* progressivo di  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . E' stata osservata che la concentrazione si distribuisce secondo una funzione bi-modale nell'area urbana (Figura4.6), mentre si può approssimare a uni-modale in quella suburbana (Figura4.7). Nella prima la concentrazione trova due picchi corrispondenti a  $35$  e  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , nella seconda è rilevante il picco a  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

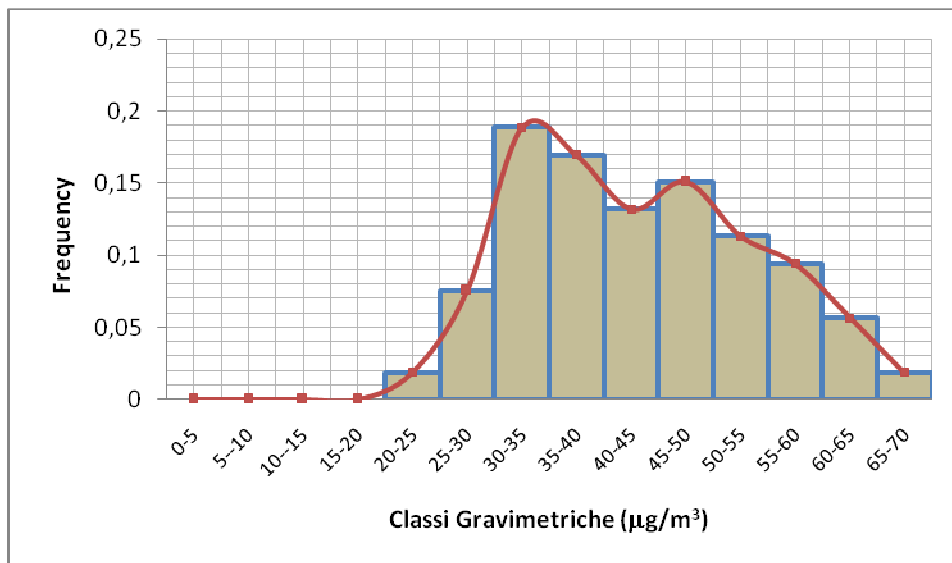


Figura 4.6-Istogramma di frequenza annuale- Area urbana

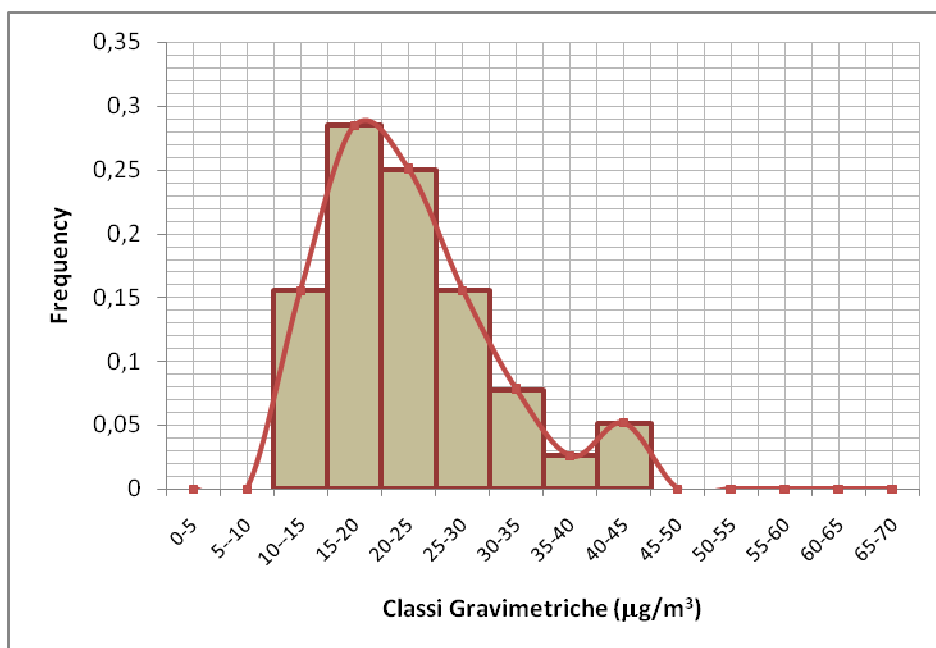
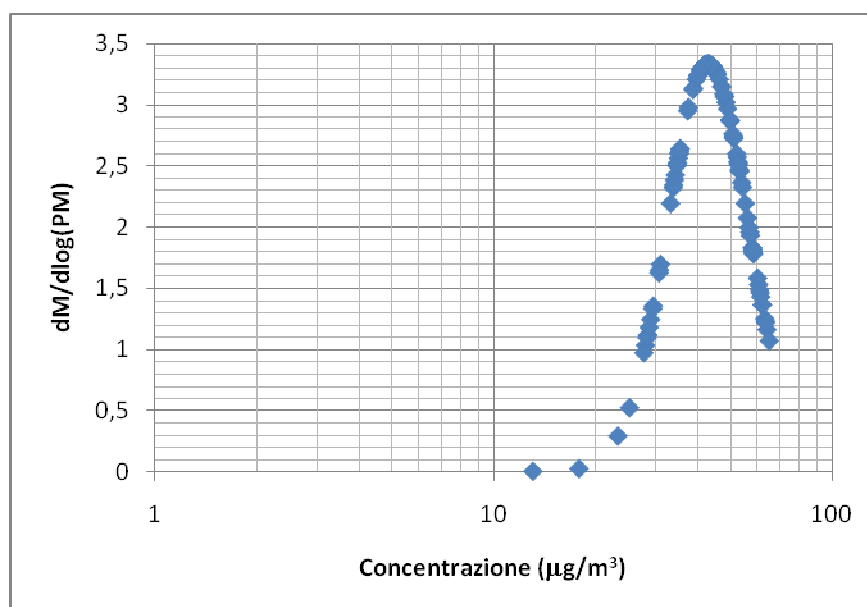


Figura 4.7- Istogramma di frequenza annuale- Area suburbana

Una rappresentazione comunemente utilizzata per gli aerosol atmosferici è la distribuzione log-normale. Molti studi utilizzano la distribuzione log-normale per rappresentare la distribuzione numerica delle particelle presenti nell'aerosol atmosferico (Kittelson et al., 2005), secondo quest'approccio teorico la concentrazione numerica delle particelle presenti nell'aerosol urbano si distribuisce secondo una log-normale con tre picchi numerici. E' stato osservato che anche la concentrazione in massa si distribuisce secondo una curva log-normale sia in area urbana (Figura 4.8) che in area suburbana (Figura 4.9). Il confronto fra le due aree ha mostrato una tendenza analoga per le due aree, che si differenziano solo per lo spostamento del picco di concentrazione. In area urbana si individua una moda compresa fra 40-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre in area periferica la moda è spostata intorno a 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .



**Figura 4.8- Rappresentazione log-normale del trend di concentrazione annuale in area urbana**

Il confronto fra le concentrazioni rilevate contemporaneamente nei due siti mostra una debole linearità (Figura 4.10), che sottolinea la presenza di una relazione dipendente fra l'inquinamento presente nell'area urbana e quello caratterizzante l'area suburbana adiacente. Tale dipendenza suggerisce che il ruolo delle sorgenti naturali e dei processi di trasporto delle particelle non deve essere sottovalutato nella valutazione complessiva dell'inquinamento locale.

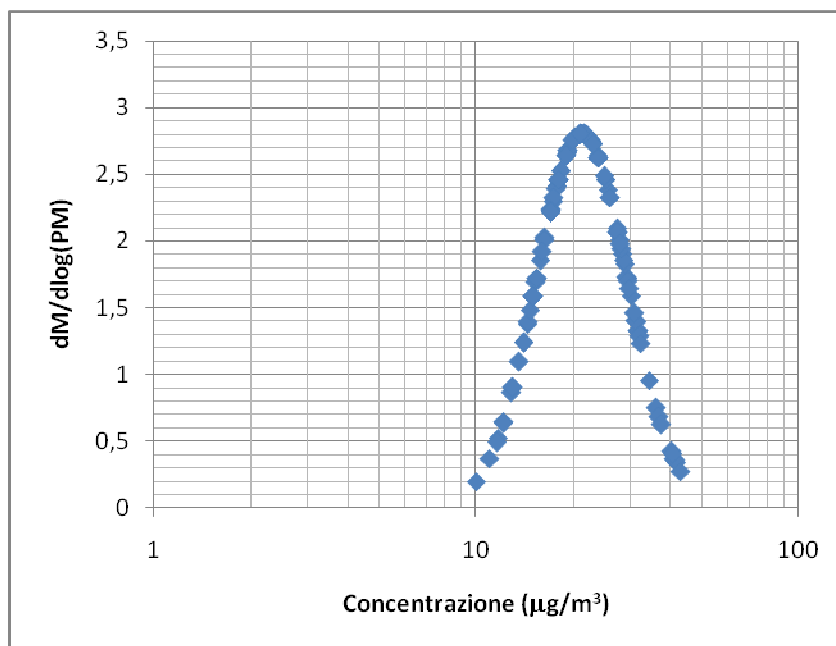


Figura 4.9-Rappresentazione log-normale del trend di concentrazione annuale in area suburbana

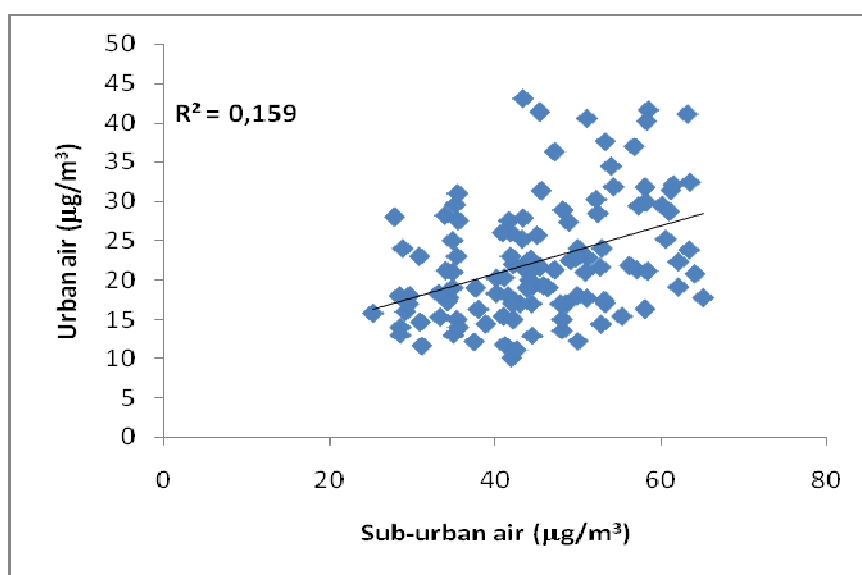


Figura 4.10- Relazione lineare tra le concentrazioni annuali. Area urbana-suburbana

### 4.3.3 Analisi dei dati: variazione stagionale

L'analisi del trend stagionale chiarifica il ruolo delle mode individuate nell'istogramma di frequenza annuale, individuando il contributo delle stagioni inverno-estate. Il trend annuale in area urbana ha mostrato una distribuzione bimodale, le cui mode ricadono nelle classi gravimetriche (30-35) e (45-50). L'analisi stagionale mostra

che la prima moda è il risultato delle emissioni durante il periodo estivo, mentre la seconda moda è dovuta alle emissioni presenti nel periodo invernale (Figura4.11).

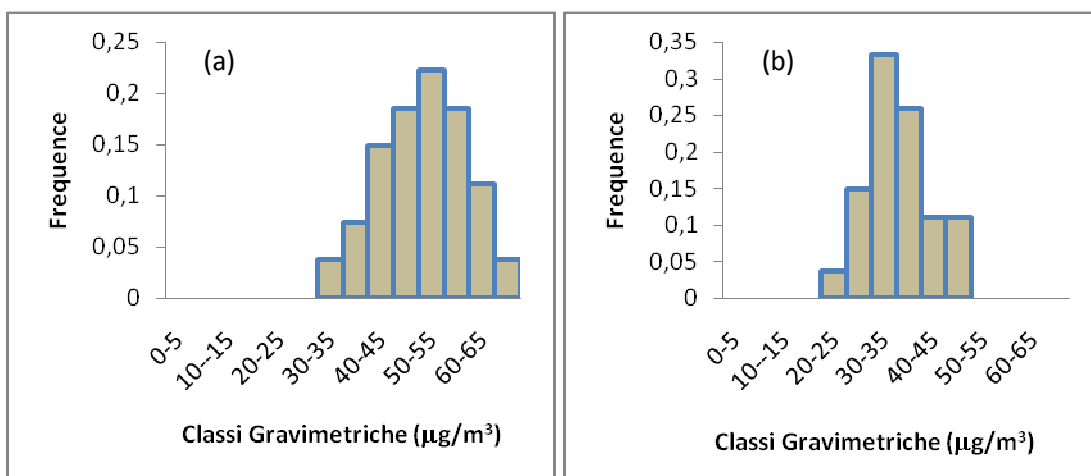


Figura 4.11 – Trend stagionale in area urbana. (a) Inverno, (b) Estate

Tabella 4. 5-Valori percentili, area urbana

Periodo	# misure	Percentile (µg/m³)				
		10	50	70	90	95
Anno	90	32.10	44.45	51.00	59.22	62.00
Inverno	45	41.15	51.60	57.14	61.94	63.29
Estate	45	28.89	39.00	42.24	49.83	50.87

Il trend in area suburbana presenta una distribuzione unimodale, con una moda individuata nella classe 15-20. L’analisi stagionale mostra il ruolo delle emissioni estive ed invernali, individuando le due concentrazioni ricorrenti nelle classi gravimetriche 10-15 e 20-25 rispettivamente (Figura4.12). Il confronto fra i trend individuati nelle due aree mostra come il valore urbano è circa il doppio di quello periferico durante tutto l’arco dell’anno. La variazione giornaliera osservata nella concentrazione segue il trend stagionale, con valori più alti in inverno in entrambe le aree.

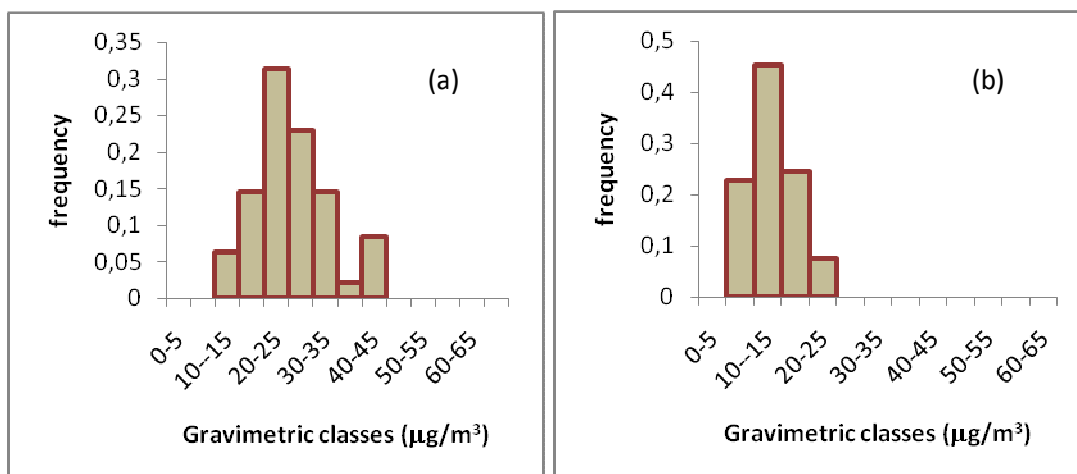


Figura 4.12- Trend stagionale in area urbana. (a) Inverno, (b) Estate

Tabella 4.6-Valori percentili, area suburbana

		Percentile ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
Periodo	# misure	10	50	70	90	95
Anno	90	14.20	21.16	25.16	31.92	38.26
Inverno	45	15.50	25.16	19.50	37.52	41.14
Estate	45	13.30	18.00	21.00	24.00	26.00

#### 4.3.4 Proprietà chimico-fisiche delle particelle

La caratterizzazione chimico-fisica è stata effettuata attraverso l'applicazione delle tecniche di microscopia elettronica a scansione, microanalisi e assorbimento atomico precedentemente descritte (Capitolo 1)

L'individuazione delle proprietà chimico fisiche delle particelle è un punto fondamentale per la valutazione della qualità dell'aria e la determinazione del grado di esposizione della popolazione. E' stata rivolta alla osservazione delle proprietà granulometriche e morfologiche delle particelle, alla valutazione della composizione



chimica attraverso l'individuazione di *chemical marker* specifici delle sorgenti territoriali. L'analisi è stata condotta in fasi consecutive. La prima rivolta all'analisi morfologica e alla valutazione della densità superficiale, la seconda rivolta all'analisi dimensionale e l'ultima rivolta all'analisi chimica. Il confronto fra i campioni prelevati nelle tre aree mostra un materiale paricellare qualitativamente simile, ma con una differente densità superficiale.

L'analisi morfologica è stata rivolta alla valutazione del carattere *shape* delle particelle caratterizzanti sia l'aerosol urbano sia quello suburbano. Il confronto con la struttura microporosa del filtro vuoto (Figura 4.13) ha permesso l'individuazione di tre tipologie di forme differenti: a catena, aggregata e unica. La struttura a catena tipicamente è costituita dalla coagulazione di migliaia di particelle, la cui dimensione primaria è nell'ordine dei nm. (Figura 4.14) Queste nanoparticelle, in genere prodotte da processi di combustione incompleta, sono generalmente emesse dai veicoli transitanti nelle aree urbane. Appena emesse hanno una minore estensione, ma possono subire processi di crescita favoriti dai moti dell'atmosfera. La struttura aggregata è costituita da particelle la cui dimensione primaria è nell'ordine dei micron, in genere prodotte attraverso processi di erosione, risospensione e frantumazione per urti consecutivi, l'estensione dell'aggregato è funzione del processo di *growing* in atmosfera (Figura 4.15). La struttura compatta si presenta come un pezzo unico la cui origine è riconducibile sia all'erosione dei suoli sia all'usura di parti meccaniche (Figura 4.16).

Mentre le particelle compatte rispondono alle aspettative teoriche con caratteristiche tipiche della sorgente emissiva, le strutture a catena possono avere estensione e morfologia complessiva difficilmente valutabile teoreticamente. Il processo di crescita e agglomerazione in atmosfera è influenzato dalle condizioni meteorologiche oltre che dalle caratteristiche primarie delle particelle.

Il confronto fra l'area urbana e quella suburbana ha mostrato la presenza di tutte le tre morfologie principali, con prevalenza di struttura a catena in area urbana e strutture aggregate e compatte in area suburbana.

In area urbana è presente una maggiore quantità di particelle con una struttura frattale molto accentuata, tipica delle emissioni veicolari. Il campioni suburbani presentano una maggioranza di particelle grossolane con contorni regolari e minore frattalità, quelli rurali presentano particelle diffuse nel campione con bassa densità superficiale.

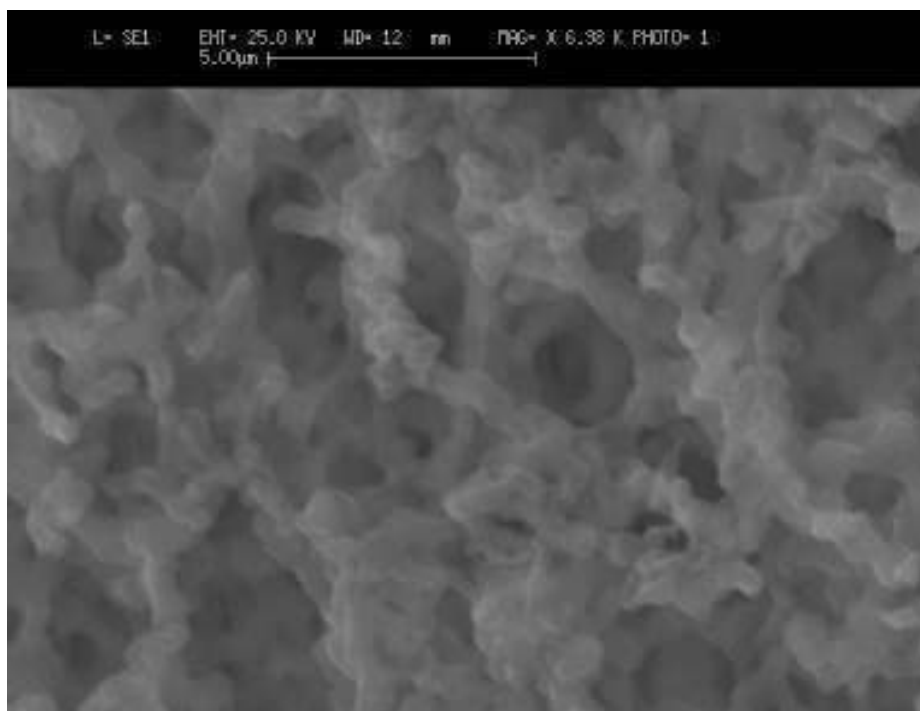


Figura 4.13-Immagine di un filtro in misto estere di cellulosa vuoto

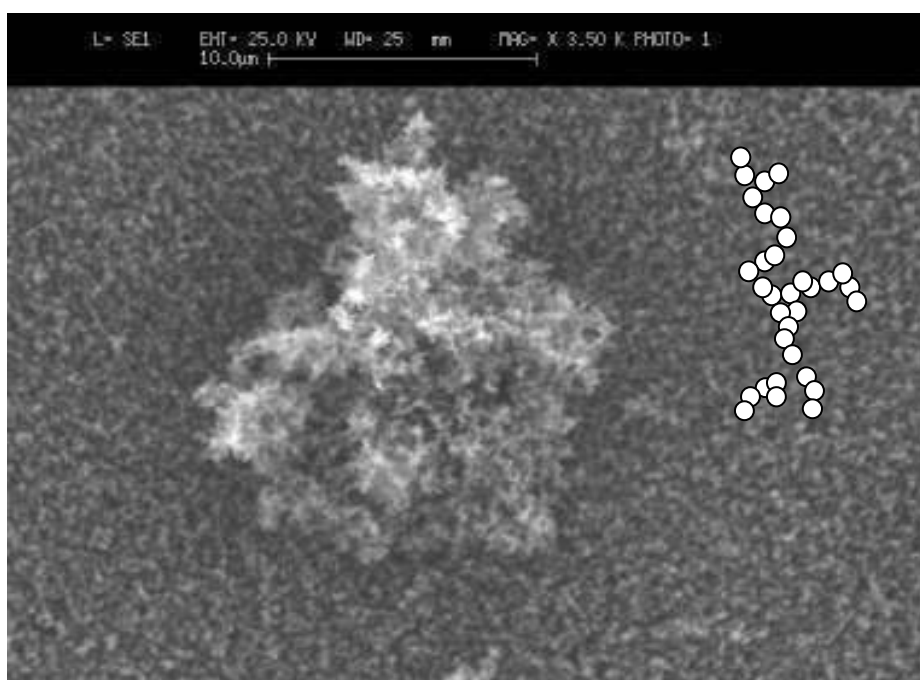
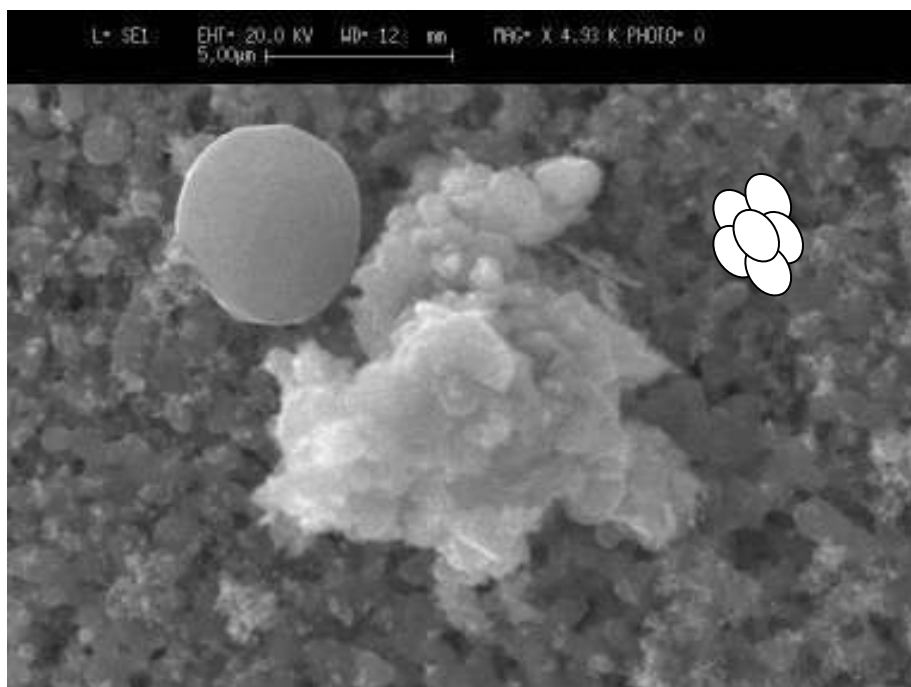
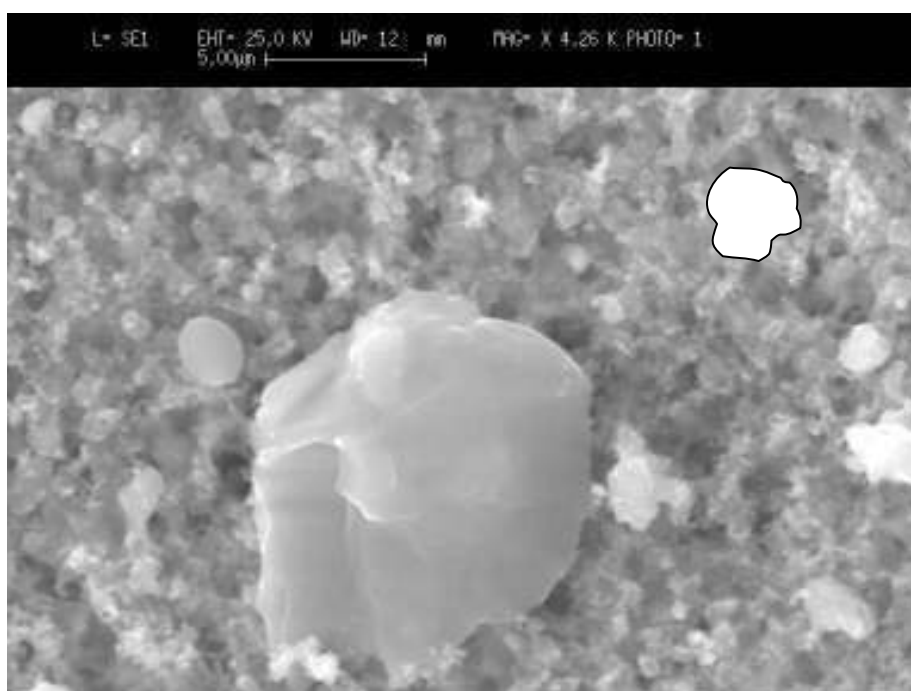


Figura 4.14 - immagine di una struttura aggregata a catena che ha subito un processo di crescita confrontata con la struttura teorica



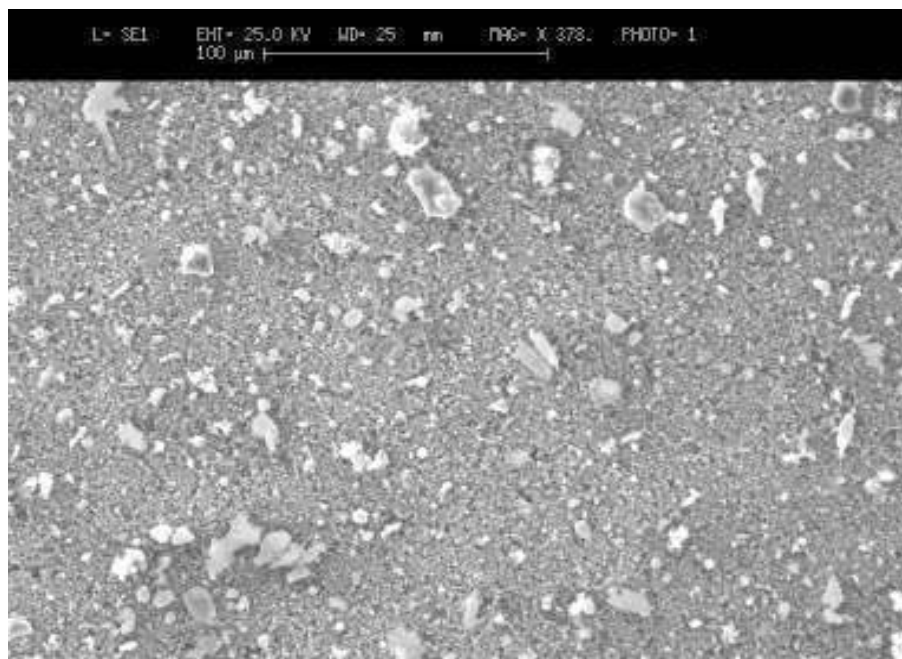
**Figura 4.15-** Immagine di una struttura aggregata in seguito ad un processo di crescita confrontata con la struttura teorica



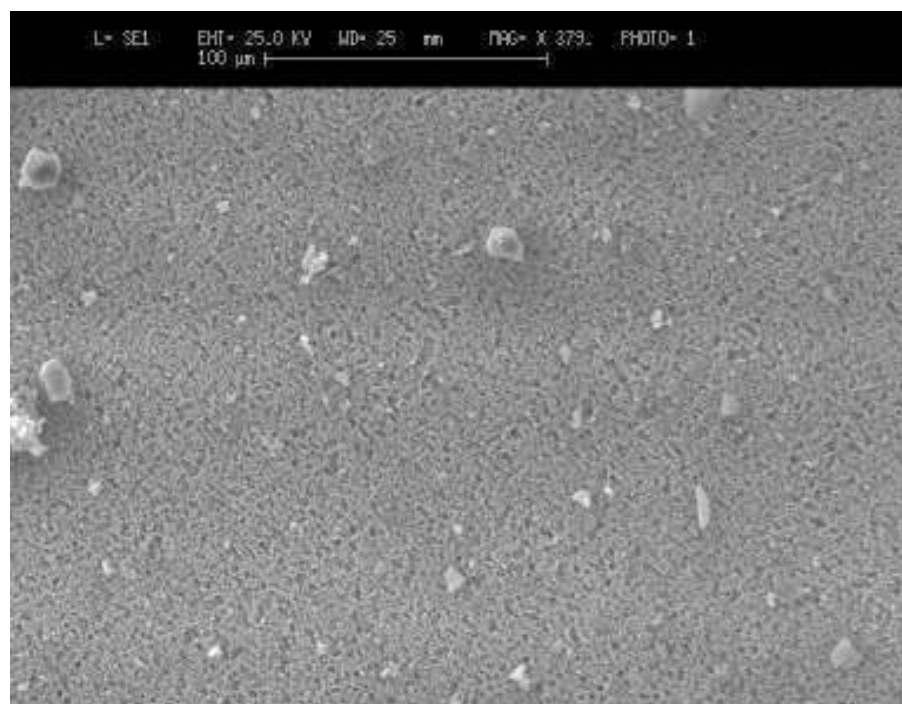
**Figura 4.16-** Immagine di una struttura compatta

Nel sito urbano si notano maggiori concentrazioni di particelle di diametro minore, indice di provenienza dal traffico (Figura 4.17), mentre negli altri due si

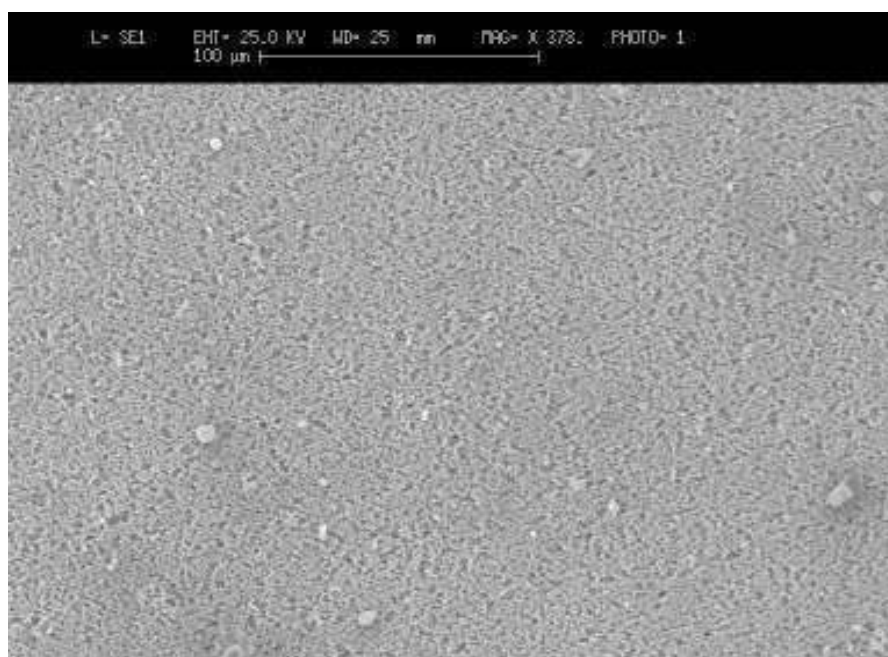
riscontrano particelle di diametro maggiore indice di contributi costali (Figura 4.18, 4.19). Le particelle grossolane ricoprono circa il 70% del volume totale del particolato campionato, a fronte di meno del 50% del sito urbano (Filice et al., 2006(a)).



**Figura 4.17- Densità superficiale di particelle su supporto filtrante.  
Area urbana**



**Figura 4.18- Densità superficiale di particelle su supporto filtrante.  
Area suburbana**



**Figura 4.19- Densità superficiale di particelle su supporto filtrante.  
Area rurale**

#### 4.3.4.1 Analisi dimensionale

L'analisi dimensionale è stata rivolta alla valutazione della granulometria delle particelle. Sono stati estratti dieci campioni per ogni periodo di riferimento, ogni campione è stato scansionato al microscopio elettronico per effettuare il conteggio delle particelle e la distinzione nelle tre classi granulometriche PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>1</sub> (Figura 4.20). Per ogni campione sono state fatte 20 scansioni e acquisite 20 osservazioni differenti, per un totale di 1000 scansioni.

Si definisce densità superficiale il numero di particelle sulla superficie del filtro

$$d = \frac{\text{numero particelle}}{\text{Superficie del filtro}} \left( \frac{\#}{\mu\text{m}^2} \right)$$

La valutazione delle densità superficiale è discretizzata per le particelle PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>, il confronto fra le due aree (urbana e suburbana) mostra un differente trend dimensionale.

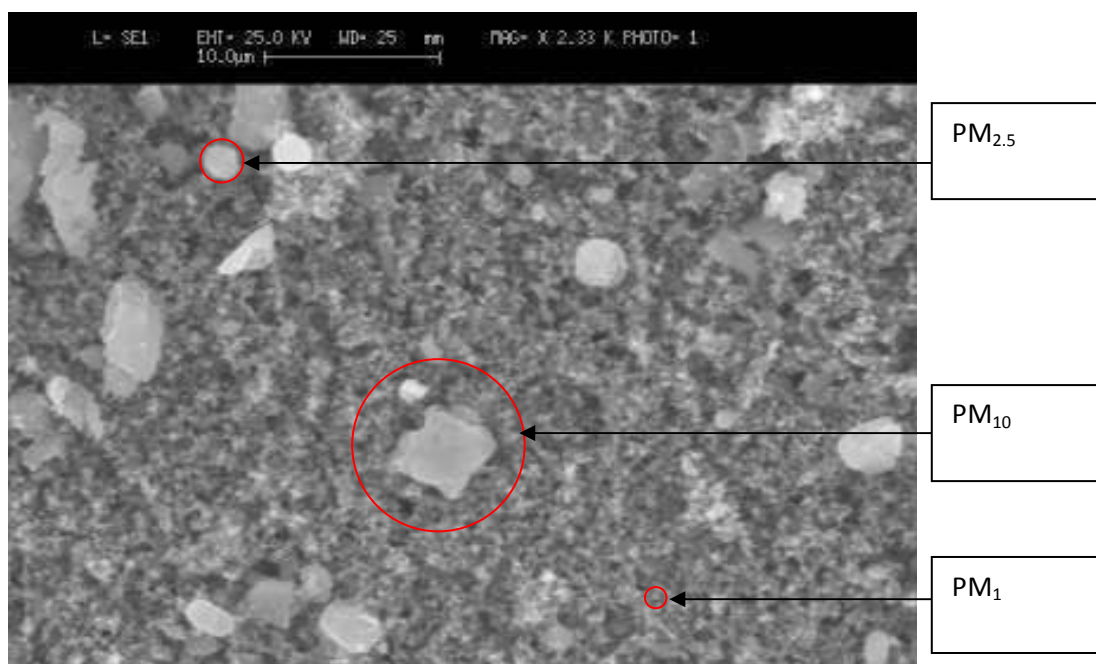


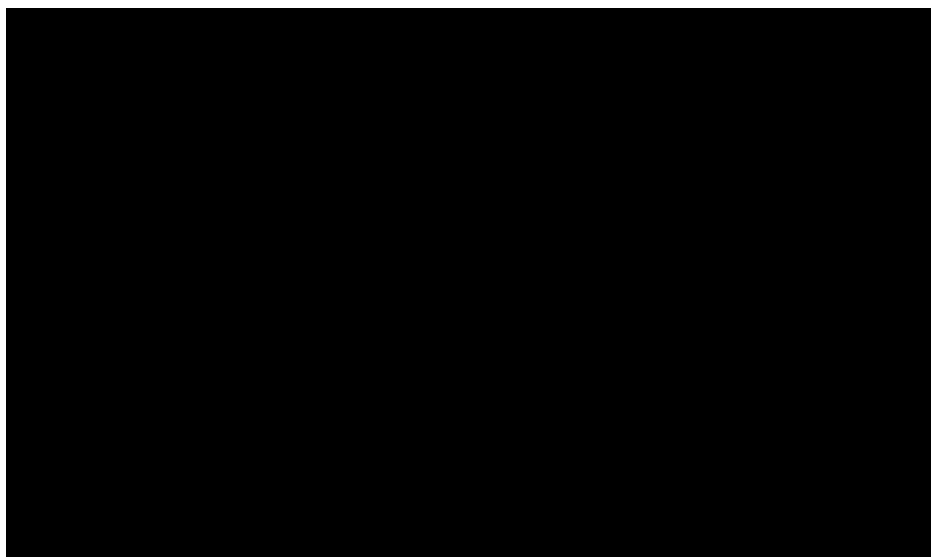
Figura 4.2- Esempio di classi granulometriche,  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_1$ . Area urbana

In area urbana è stato osservato la presenza di un substrato di particelle ultrafini su cui sono collezionate particelle di diametro maggiore rientranti nelle classi  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$ , mentre in area suburbana si osserva la inferiore presenza di particelle ultrafini e la maggiore presenza di  $PM_{10}$ .

La figura seguente mostra l'andamento temporale delle due classi dimensionali espresse come densità di particelle per unità di superficie (Figura 4.21). Si osserva come il maggior numero di  $PM_{2.5}$  si determina nei mesi invernali, mentre la presenza di  $PM_{10}$  si individua maggiormente in estate dovuta al contributo dell'erosione dei suoli. Il comportamento delle  $PM_{10}$  è oscillante, con picchi a maggio e settembre. L'analisi della densità media del  $PM_{2.5}$  nel periodo di campionamento mostra come nella stagione invernale, nei mesi di Gennaio e Febbraio prevalentemente, si individuano le maggiori densità superficiali. Per quanto riguarda invece la stagione primaverile, la densità media è più bassa con corrispondente aumento della densità di  $PM_{2.5}$ .

Il confronto fra i campioni estivi e quelli invernali mostra che il maggior numero di  $PM_1$  si determina nel periodo invernale (Figura 4.21) in cui si verifica un maggiore grado di copertura e penetrazione nella matrice del filtro bianco. Questa tendenza trova una sua spiegazione nell'utilizzo nel periodo invernale degli impianti per il riscaldamento delle abitazioni e dei luoghi di lavoro. L'azione congiunta tra l'utilizzo

dei combustibili per il riscaldamento e l'impiego di veicoli a motore satura l'aria di particelle infinitesime, la cui dimensione è difficilmente rilevabile. Da un punto di vista degli effetti sulla salute, tali particelle sono le più pericolose perché se inalate, difficilmente, vengono rimosse dall'apparato respiratorio dove danno luogo a processi di assorbimento delle sostanze trasportate.



**Figura4.21 – Distribuzione della densità di particelle di PM1 e PM2,5 in area urbana**

L'osservazione sulla relazione PM10 e PM2.5 può dare informazioni circa il peso delle sorgenti naturale o antropica sulla massa di particolato rilevata. In area urbana e suburbana si osserva una relazione lineare moderata, mentre in area rurale è debolissima (Figura4.22). Questo risultato è indice dell'azione antropica i cui effetti influenzano le aree urbane in modo diretto, mentre quella rurale è influenzata indirettamente attraverso i fenomeni di trasporto.

**Tabella 4.3- Coefficienti di determinazione R<sup>2</sup>**

Area	R <sup>2</sup>	Livello di relazione
Urbana	0.66	moderata
Sub urbana	0.60	moderata
Rurale	0.019	debole

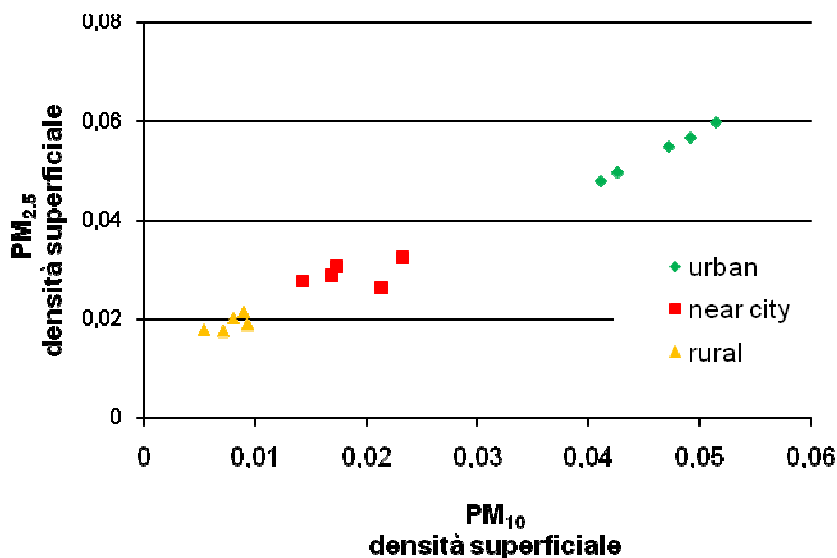


Figura 4.22 – Relazione  $PM_{10}/PM_{2.5}$  – Densità superficiale di particelle in area rurale, suburbana e urbana

#### 4.3.4.2 Analisi chimica qualitativa

Il materiale particellare di origine crostale, marino o biogenico può avere una notevole influenza sulla concentrazione e composizione del PM, soprattutto in seguito al movimento di masse d'aria provenienti dal bacino marino o dal Africa settentrionale (sabbie sahariane). Gli eventi naturali sono identificabili da un aumento di rapporto tra il numero delle particelle della frazione *coarsa* e quelle della frazione *fine*. Tale rapporto costituisce un indice diagnostico sensibile che non permette la speciazione dei singoli eventi. La valutazione della natura dell'evento naturale richiede la determinazione di questo indice (Perrino, 2006). A differenza degli eventi di tipo naturale, caratterizzati da una variazione nella composizione del materiale particellare, gli eventi di tipo antropico non presentano variazione ma soltanto incremento di concentrazione. L'analisi con la tecnica SEM (microscopia elettronica a scansione) e AAS (spettrometria ad assorbimento atomico) permette di acquisire informazioni sia sulla morfologia delle particelle sia sulla composizione chimica elementare. Per ogni area la microanalisi ha dato informazione sulla presenza di diversi elementi chimici (Si, Na, K, Ti, S, Co, Ca, Mg, Ni, V, Fe, Pb, Zn, Cu, Cr e Mn (Figura4.23). Le tre aree hanno un trend analogo per Si, Na e K contributi naturali legati all'azione delle masse d'aria marine e dall'erosione dei suoli. Differente trend per i contributi antropici come



Ni, Fe e Zn la cui presenza in area rurale è imputabile agli effetti dei processi di trasporto.

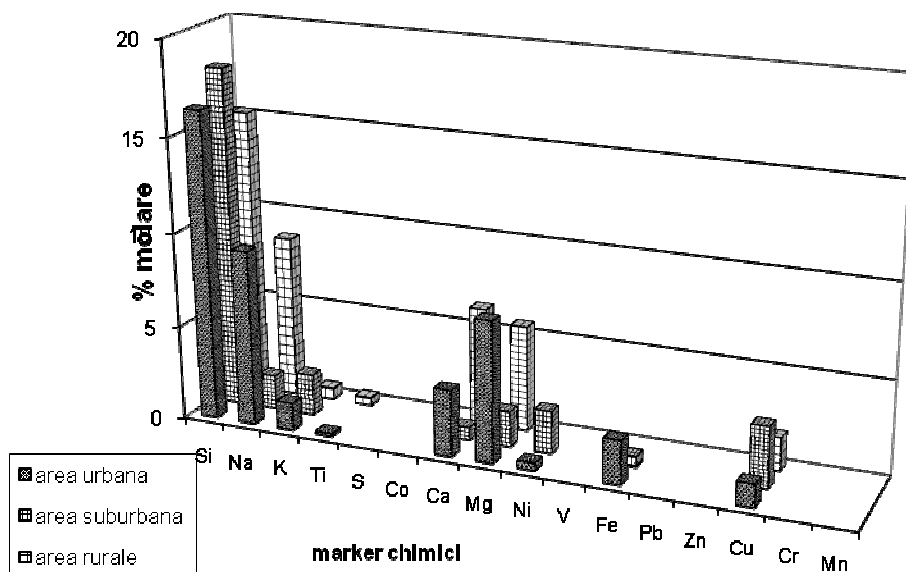


Figura 4.23 – Distribuzione chimica in funzione dell’area di campionamento- Rurale. Suburbana e Urbana

Attraverso l’analisi con l’assorbimento atomico è stata quantificata la distribuzione elementare dei campioni di aerosol urbano. L’analisi di un filtro pulito ha permesso la valutazione del contributo chimico imputabile all’azione del filtro. In area urbana è stata valutata l’evoluzione temporale con diminuzione di Pb, S, Ti, Cu, Cs e V mentre si è osservato un incremento nelle concentrazioni di Ni, Cr, Zn e K. Per il Fe, metallo di probabile origine crostale, non si è verificata alcuna sostanziale variazione nel corso del quadro annuale.

In area suburbana si è osservata una riduzione di S, Cu e Ni e un incremento di Ca, K e Na. Il confronto fra le due aree mostra un andamento simile solo per Cu, S e K, inoltre l’area periferica mostra una totale assenza di Pb.

#### 4.3.4.3 Individuazione di cluster particellari

Attraverso l’unione di queste informazioni chimico-fisiche sono stati individuati quattro cluster particellari caratterizzati da specifiche proprietà. L’unione della *image analysis* con le informazioni legate alla microanalisi

- Cluster 1: **compact particle**. Costituito da particelle inorganiche a cui è associata un'immagine compatta e riconducibile ad un pezzo unico. Caratterizzate dalla presenza di Ca,Si,Fe (Figure 4.24)
- Cluster2: **agglomerate particle**.Costituito prevalentemente da particelle inorganiche a cui è associata un'immagine agglomerata di particelle primarie che hanno subito un processo di crescita in atmosfera (Figura4.25).
- Cluster 3: **chain particle**. Strutture organiche a catena costituite da molteplici particelle nanometriche che si ripetono fino a dare strutture più grandi e la cui estensione, generalment nell'ordine dei 5-10 micron, può superare i 10 micron. L'analisi tramite EDX non può mostrare la presenza di Carbonio, ma l'osservazione dell'assenza di elementi chimici costituenti fa ipotizzare che la struttura sia costituita prevalentemente da carbonio (Figura4.26).
- Cluster 4—**pollen and spore**. Particelle organiche di origine biologica presenti in atmosfera con cadenza stagionale (Figura 4.27).

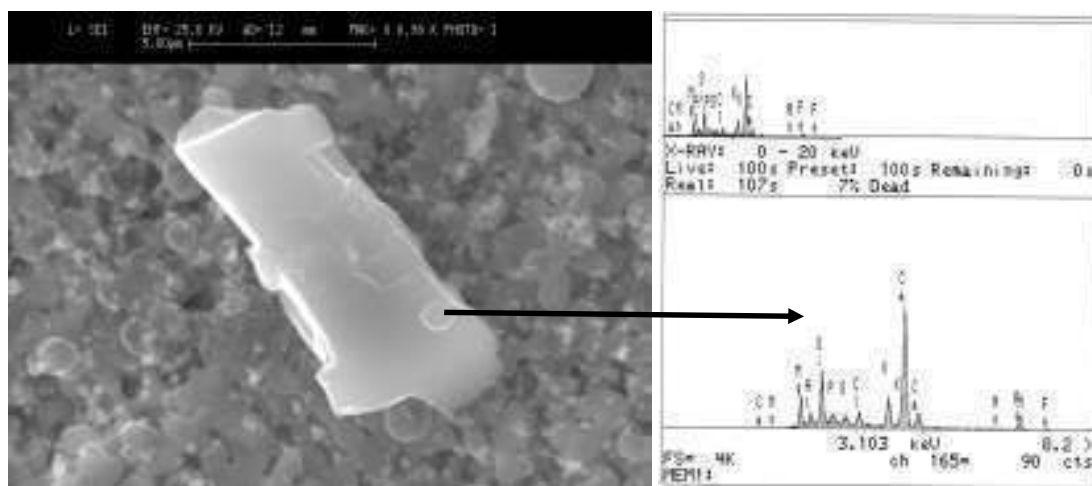


Figura 4.24- Esempio di particella-Primo cluster

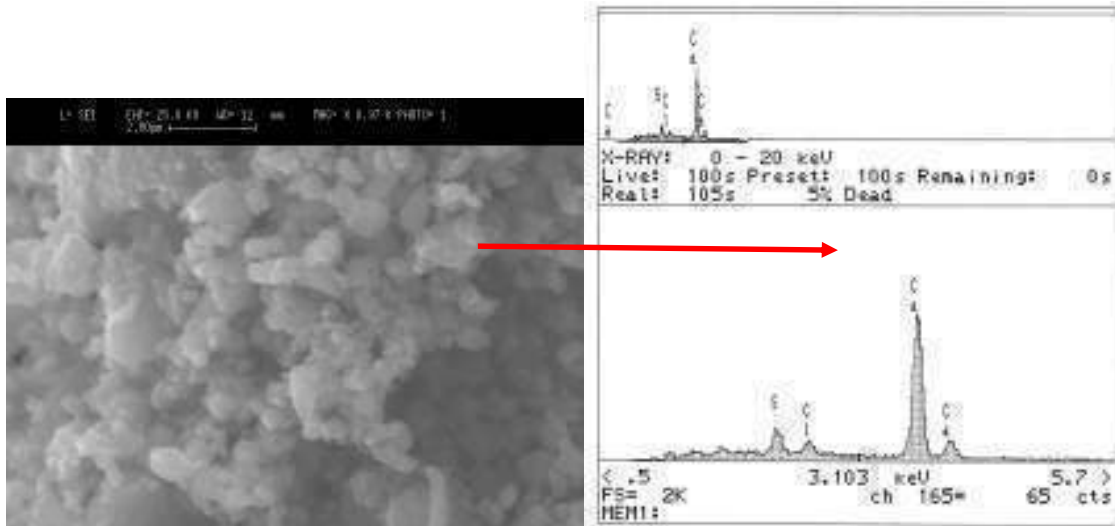


Figura 4.25- Esempio di particella - Secondo cluster.

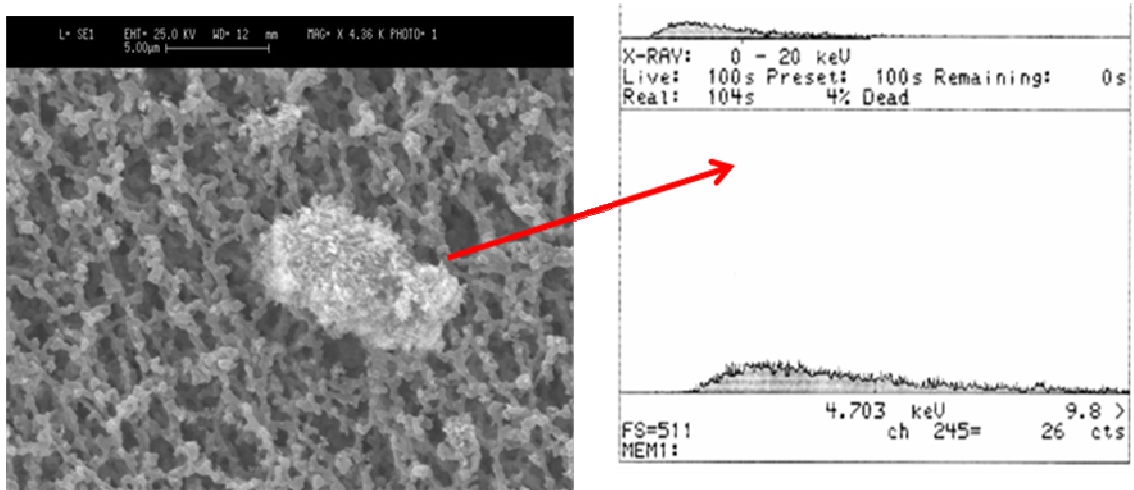


Figura 4.26- Esempio di particella - Terzo cluster

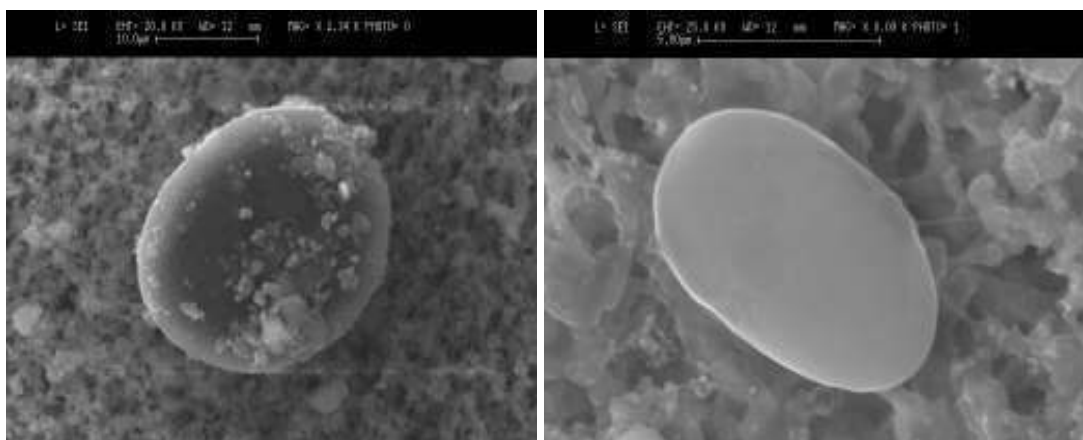
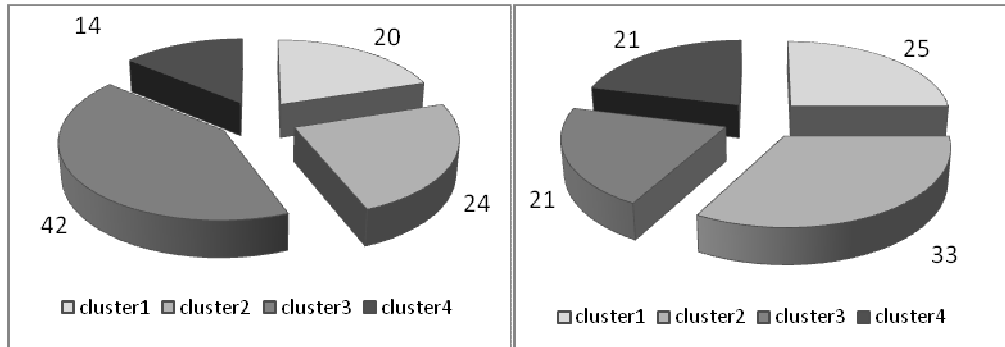
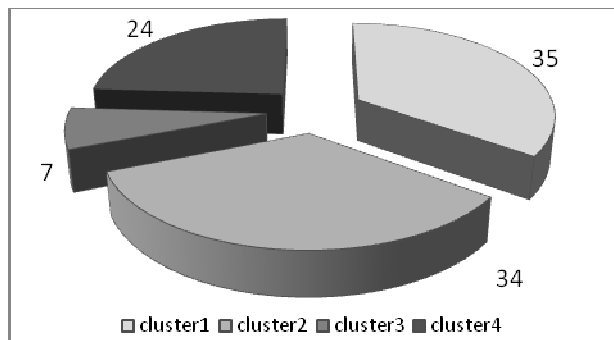


Figura 4.27-Esempio di particelle- Quarto cluster

La distribuzione percentuale dei cluster nelle diverse aree mette in luce il peso dell'inquinamento antropico. L'area urbana appare ricca di agglomerati a catena, con una presenza in equilibrio di particelle appartenenti al primo e secondo cluster. L'area suburbana mostra una situazione di equilibrio tra i diversi cluster (Figura 4.28, 4.29), con prevalenza del secondo cluster (particelle agglomerate). L'area rurale mostra una non trascurabile presenza di agglomerati a catena, effetto dei processi di trasporto delle particelle dalle aree adiacenti.



**Figura 4.28- Distribuzione dei cluster particellari in funzione dell'area di campionamento. Area urbana e suburbana**



**Figura 4.29- Distribuzione dei cluster particellari in funzione dell'area di campionamento. Area rurale**

La composizione chimica del materiale particellare raccolto nelle due aree urbana e suburbana (Tabella4.7) mostra valori uniformi che indicano un inquinamento qualitativamente diffuso in entrambe le aree.

**Tabella 4.4- Distribuzione percentuale della composizione chimica**

Area	percentuale								
	K	Ca	Na	Fe	Zn	Li	Cu	Ni	Altro
Urbana	7.33	38.35	10.31	14.65	7.36	2.90	1.59	3.04	14.78
Suburbana	7.01	34.11	8.33	15.30	4.72	3.25	2.10	0.55	24.63

**Tabella 4.5- Confronto fra le aree urbana-suburbana**

ELEMENTO	Area urbana (%)		Area suburbana (%)	
	Media	Deviazione Standard	Media	Deviazione Standard
K	7.33	2.33	7.01	0.88
Ca	38.35	4.54	34.11	5.59
Na	10.31	2.13	8.33	2.83
Fe	14.65	0.78	15.30	6.19
Zn	7.36	0.56	7.3	3.45
Li	2.90	0.32	3.25	0.62
Cu	1.59	0.23	2.1	0.45
Ni	3.04	1.02	0.54	0.23

E' stato osservato un comportamento costante per Fe, Zn e Cu e una discreta variazione per K, Na, Ni, mentre in area suburbana è stata osservata la tendenza opposta. Il confronto fra le aree mette in luce il ruolo delle sorgenti naturali che hanno analogo comportamento.

#### 4.4 Risultati e Discussioni: Campionamento a 12 ore

La riduzione del tempo di prelievo da 24 a 11 ore mostra una elevata concentrazione media nell'intervallo 08:00-19:00 che supera notevolmente il valore

obiettivo giornaliero di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . In area urbana è prossima a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre in area suburbana si assesta intorno a  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Figura4.30). Nell'intervallo 20:00-07:00 la concentrazione si riduce di oltre il 60%, con valori mediamente pari  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in area urbana e  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in area suburbana (Figura4.31). Questo risultato mette in evidenza il ruolo dei mezzi di trasporto nella concentrazione rilevata. La fluttuazione fra la concentrazione diurna e quella notturna è presente prevalentemente nelle due aree a medio-alto impatto veicolare, mentre non è osservata una variazione rilevante nell'area a basso impatto veicolare.

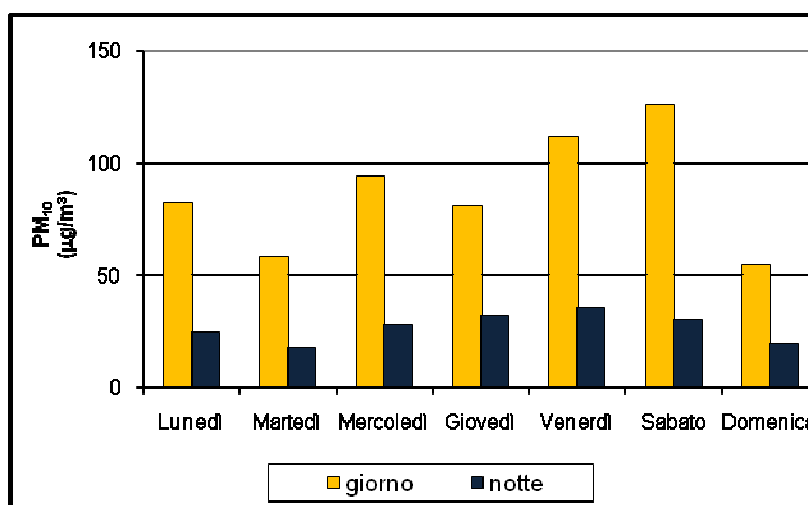


Figura 4.30- Settimana media. Andamento a 12 ore, variazione giorno-notte in area urbana

Si ipotizza che la concentrazione di particelle notturna sia il risultato delle sorgenti naturali e dei fenomeni di trasporto e residenza delle particelle in atmosfera, mentre la concentrazione diurna è il risultato delle azioni precedenti sommate alle emissioni antropiche. In particolare si osserva la prevalenza del ruolo del traffico, il cui trend giornaliero mostra un'alta densità numerica nella fascia diurna e una bassa densità in quella notturna. Lo scarto tra la concentrazione diurna e quella notturna mette in luce il ruolo delle sorgenti antropiche, le cui emissioni sono concentrate nelle prime 12 ore del giorno. Il confronto fra i trend diurno-notturno mostra un andamento diurno variante, mentre l'andamento notturno può essere approssimato costante. Questa tendenza è confermata anche in area suburbana, mentre in area rurale si osserva un andamento costante sia nella fascia di campionamento diurna che in quella notturna (Figura4.32).

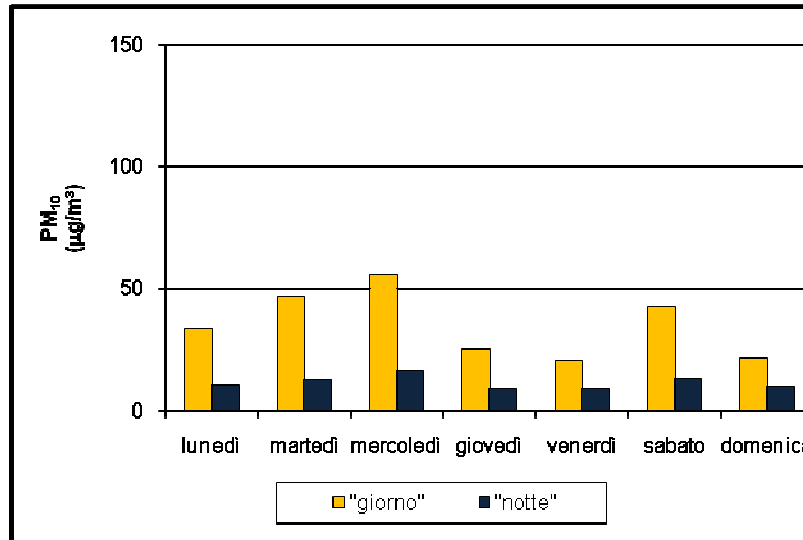


Figura 4.31- Settimana media. Andamento a 12 ore, variazione giorno-notte in area suburbana

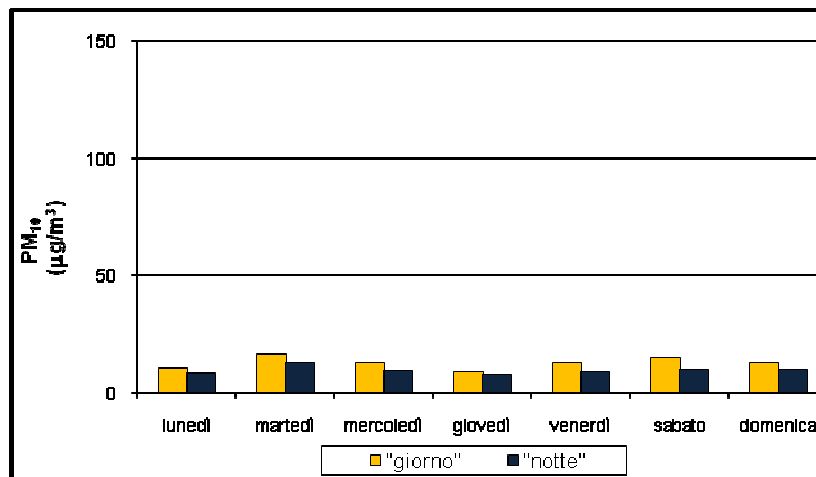


Figura 4.32- Settimana media. Andamento a 12 ore, variazione giorno-notte in area rurale

E' stata determinata una relazione inversamente proporzionale tra concentrazione di particolato urbano e tempo di prelievo, la riduzione di quest'ultimo produce un incremento della concentrazione rilevata. Per chiarire i motivi dell'innalzamento della concentrazione riducendo il tempo di prelievo è necessario fare riferimento all'approccio teorico alla base del metodo gravimetrico (Capitolo1). La concentrazione di particelle è determinata come il rapporto tra la massa secca e il volume di aria aspirato

$$PM = \Delta P / V \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

La massa totale rilevata in 24 ore è pari alla somma dei contributi a 12 ore, con quantità inferiore nella fascia notturna

$$\Delta P_{24h} = \Delta P_{12h,g} + \Delta P_{12h,n} \quad \Delta P_{12h,g} > \Delta P_{12h,n}$$

Nel campionamento a 24 ore la massa di particelle prelevata viene divisa per un alto volume d'aria in cui la densità di particelle non è costante. Il trend quantitativo nel corso delle 24 ore è direttamente proporzionale all'emissione antropica, con una notevole riduzione nella fascia notturna fino al raggiungimento di valori orari trascurabili. La divisione di una determinata massa di particelle per un volume d'aria in parte pulito definisce un effetto *clean air*, trascurabile nelle aree periferiche, che ha come conseguenza la sottostima della concentrazione giornaliera misurata.

Con la riduzione del tempo si prelievo da 24 ore a 12 ore si divide la massa di particelle per un volume d'aria più piccolo e che rappresenta meglio la condizione di inquinamento locale riducendo dell'effetto *clean air*. Questo fenomeno coinvolge le aree in cui l'inquinamento è prevalentemente veicolare con un'alta variabilità di flusso nelle 24 ore. L'area a basso impatto veicolare non risente dell'effetto, mantenendo concentrazioni simili nelle 12 ore.

#### 4.4.1 Analisi dei dati

La discretizzazione delle concentrazioni a 12 ore ha permesso di osservare che in entrambe le aree esiste una relazione che lega la concentrazione diurna con quella notturna. E' stata osservata una correlazione moderata tra le due concentrazioni a 11 ore (Matrice4.2)

**Matrice 4.2- Matrice di correlazione giorno-notte. Aree urbana (a) e suburbana (b)**

	Giorno	Notte
(a)		
Giorno	1	0.33
Notte	0.33	1

	Giorno	Notte
(b)		
Giorno	1	0.43
Notte	0.43	1



**Tabella 4.6- Confronto fra i valori percentili a 24 ore, 11 ore giorno-notte**

Periodo	# misure	Percentile ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
		10	50	70	90	95
24 ore	150	14.20	21.16	25.16	31.92	38.26
12 ore Giorno	150	17.62	57.97	79.38	137.66	153.95
12 ore Notte	150	11.11	43.13	59.44	91.32	96.59

#### 4.4.2 Caratteristiche chimico-fisiche

I risultati hanno mostrato che esiste una variazione giorno-notte sia nella quantità del particolato rilevato, che nella qualità. È stata osservata un' uniformità dei campioni sia urbani sia sub urbani, con presenza di tutte i quattro *cluster* precedentemente descritti.

Il confronto fra campioni diurni e quelli notturni mostra una differente densità superficiale, con minore numero di particelle nel campionamento notturno (Figura4.33). I campioni diurni mostrano un' alta densità superficiale. Il confronto tra i campioni a 12 ore diurni e quelli a 24 ore mostra la presenza di tutte i cluster granulometrici con elevata presenza di particelle ultrafini che costituiscono un substrato su cui sono disposte le  $\text{PM}_{2.5}$  e le  $\text{PM}_{10}$  (Figura4.34). Il confronto con i campioni a 12 ore notturni una minore densità superficiale di questi ultimi con una evidente riduzione di particelle ultrafini.

La composizione chimica rilevata non mostra variazioni aerali, questo risultato è imputabile anche alla piccola distanza relativa fra i punti di misura. La riduzione del tempo di prelievo ha permesso di mettere in luce la variazione giornaliera da un punto di vista di composizione chimica (tabella4.10). Il confronto tra i dati a 12 ore e i valori acquisiti a 24 ore mette in luce sia la fluttuazione giorno-notte sia il ruolo delle sorgenti antropiche. Infatti, assunto il contributo naturale costante, la fluttuazione oraria tra i campioni notturni e quelli diurni è imputabile all' azione dell' emissione antropica.

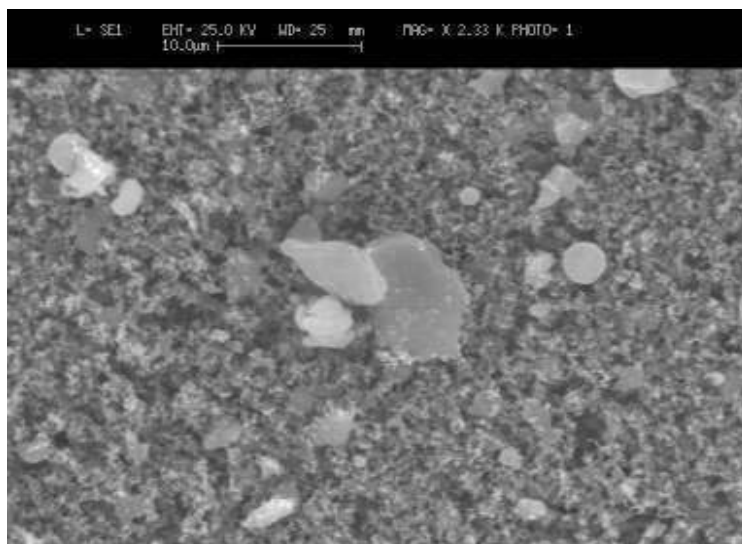


Figura 4.33- Esempio di  $PM_{10}$  in seguito ad un campionamento diurno in area urbana

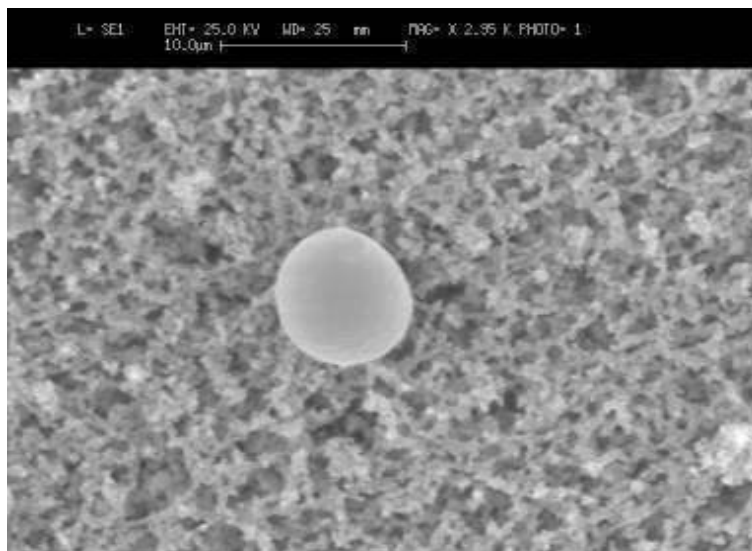


Figura 4.34-Esempio di  $PM_{10}$  in seguito ad un campionamento notturno in area urbana.

La tabella seguente mostra la variazione giornaliera degli elementi determinati utilizzando l'Assorbimento Atomico. Diversi studi hanno analizzato il contributo delle sorgenti sugli elementi chimici presenti nel particolato, rilevando che gli elementi cristallini Ca, Fe, Ti e marini Na, Cl contribuiscono alla frazione *coarsa*, mentre S, Cr, Ni e Zn contribuiscono a quella *fine*.

Tabella 4.7-Composizione chimica media del PM urbano

Elemento	24h $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12h Giorno $\text{ng}/\text{m}^3$	12h notte $\text{ng}/\text{m}^3$
Na	1.075	550	525
S	0.77	560	210
Cl	0.635	340	295
K	0.455	248	207
Ca	2.01	1500	510
Ti	0.035	25	10
V	0.014	8	6
Cr	0.004	2	2
Fe	0.36	260	100
Ni	0.005	3	2
Cu	0.014	8	6
Zn	0.021	18	3
Pb	0.012	8	4
Cd	0.003	1.8	1.2

L'analisi dei dati a 24 ore mostra un elevato contributo di Na e Ca, medio contributo di S, Cl, K e Fe e una bassa presenza di Ti, V, Ni, Cu, Zn, Pb e Cd. L'analisi giorno-notte mette in luce la distribuzione temporale degli elementi chimici mostrando due diversi trend naturale-antropico. Gli elementi il cui contributo è prevalentemente naturale non mostrano una variazione giorno-notte, mentre quelli dovuti all'azione antropica si ripartiscono in funzione della variazione della sorgente. E' stato osservato un comportamento uniforme di Na, Cl, K, Cr, Ni, Cu nelle due fasce orarie indicanti l'azione delle masse d'aria marine (Na, Cl) e dell'erosione dei suoli (K, Cr, Cu). Al contrario si osserva una maggiore presenza di S, Ca, Zn nella fascia oraria diurna. Nonostante tutti questi elementi siano in parte emessi da sorgenti naturali, la loro differenza giorno-notte fa presupporre l'elevato contributo antropico, in quanto i metalli sono utilizzati come additivi per gli oli lubrificanti, pertanto sono indice del contributo veicolare alla concentrazione di particelle rilevata. Per quanto riguarda i restanti elementi, le basse concentrazioni e le piccole variazioni giorno-notte potrebbero essere casuali e difficilmente imputabili a una precisa azione.

## Influenza dei processi meteorologici

*Negli ultimi anni l'incremento nella densità di popolazione, del numero di aree edificate, dei consumi di energia, hanno contribuito al deterioramento della qualità dell'aria outdoor. L'inquinamento dell'aria è un sistema complesso e dinamico, in cui si evolve la vita delle particelle attraverso meccanismi di agglomerazione, condensazione ed evaporazione di particelle che dipendono sia dall'ambiente sia dalle sorgenti territoriali. In particolare l'ambiente influenza l'accumulo e la dispersione delle particelle attraverso l'azione di fattori meteorologici e dell'orografia del territorio. Molti studi analizzano il ruolo della meteorologia sulla concentrazione di PM<sub>10</sub> locale (ad esempio Paoletti et al., 2002; Hrsak et al., 2001) esprimendo la concentrazione inquinante come combinazione di fattori meteorologici tra cui la temperatura, l'umidità relativa e la velocità dei venti.*

*L'analisi fatta di seguito prescinde dal valore assunto dalla velocità del vento e dall'umidità relativa e dalla pressione, poiché parametrici con un elevato numero di studi presenti in letteratura, ma analizza il ruolo assunto dall'azione congiunta di temperatura e precipitazione. Le relazioni tra le variabili meteorologiche e la concentrazione di particolato urbano sono state valutate utilizzando la regressione lineare e la regressione multipla.*

---

### 5.1 Inquadramento area di studio

Tra le regioni presenti nell'Italia meridionale la Calabria, con i suoi inverni miti e le estati calde, rispecchia le caratteristiche del clima che accomuna i paesi del mediterraneo. La presenza di grandi masse d'acqua che la circondano, il mare Tirreno e il mare Ionio, contribuiscono al mantenimento di questa condizione di clima mitigato.

La piovosità individua un regime pluviometrico tipico delle zone mediterranee caratterizzate da inverni piovosi, in cui cade la maggior parte della precipitazione annua, ed estati secche. La frequenza della precipitazione è influenzata da due fattori predominanti: altitudine e direzione dei venti (Giuliacchi, 2005). Durante la stagione invernale si crea un gradiente termico, tra la massa d'aria che sovrasta il mare e la

massa d'aria che sovrasta la penisola, la cui azione risultante è la formazione di venti direzionati verso le aree più calde con conseguente formazione di nubi e successive precipitazioni. Molti studi sono focalizzati sulla relazione che lega la qualità dell'aria urbana e le variazioni meteorologiche locali (Hiena et al., 2002). Diversi studi hanno mostrato come la qualità dell'aria nelle aree urbane dipende da un'azione congiunta di fattori meteorologici e sorgenti emissive (Aldrin et al., 2005). Tra tutti i parametri meteo climatici interagenti molti studi analizzano il ruolo di tre fattori: intensità del vento, le precipitazioni, la pressione (Wise et al., 2005). Il vento influenza la diluizione spaziale degli inquinanti, attraverso meccanismi di trasporto e di rimescolamento degli strati d'aria (Chan et al., 2000). Le precipitazioni attraverso meccanismi di rain-wash e rain-out riescono a ridurre le concentrazioni inquinanti attraverso un processo di abbattimento al suolo. La pressione attraverso meccanismi che influenzano direttamente la stabilità dei layer atmosferici aumenta o riduce il processo di diluizione verticale (Giuliacci, 2005). Le caratteristiche dell'inquinamento in un'area urbana possono variare in funzione dei parametri meteorologici così come in funzione delle caratteristiche geo-topografiche del punto di campionamento.

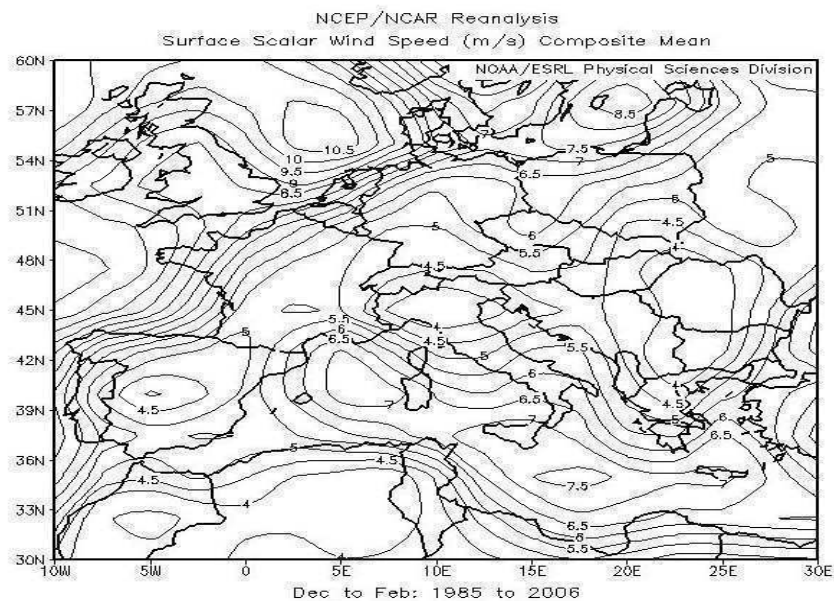
La concentrazione di inquinanti urbani può subire l'azione congiunta di molteplici parametri meteorologici, la cui correlazione richiede un approccio statistico. In uno studio proposto da Chao (1990) la relazione tra l'inquinamento urbano e le caratteristiche climatiche di Shanghai è stata studiata per individuare tecniche di contenimento dell'inquinamento, Escorrou in uno studio su Parigi ha individuato che esiste una relazione clima-inquinamento che dipende dalla scala di osservazione locale, regionale o generale. Sono diversi i fattori meteorologici investigati, Tirabassi et al. hanno analizzato l'inquinamento in Ravenna e valutato il ruolo della velocità del vento sul processo di dispersione delle particelle (1991).

L'indagine meteorologica sviluppata di seguito pone l'attenzione sugli effetti apportati dalla temperatura e dalle precipitazioni in Cosenza. In particolare viene introdotto il ruolo dello scarto di temperatura e viene valutata la sua azione congiunta alle precipitazioni sia su scala annuale sia su scala stagionale.

## **5.2 Inquadramento meteorologico**

Da un punto di vista meteo climatico l'area urbana di Cosenza si presenta con un clima tipicamente mediterraneo, con inverni miti ed estati calde. In tutto il territorio

italiano i fenomeni di inquinamento acuto da polveri sottili si determinano durante il periodo invernale, quando si osserva l'azione simultanea delle morenti territoriali e delle condizioni meteorologiche sfavorevoli. In Inverno la Calabria, favorita dalla presenza delle aree marine, si presenta con un clima favorevole al ricircolo delle masse d'aria. L'analisi delle serie storiche degli ultimi 20 anni mostra una tendenza media con intensità del vento maggiore di molte aree italiane (Figura 5.1) , una condizione di pressione medio-alta (Figura 5.2) e una media piovosità (Figura 5.3)



**Figura 5.1 - Ventilazione invernale in Europa (m/s), (Giuliacci, 2005)**

Il campo di studio dell'evoluzione di temperatura e precipitazione coinvolge gli ultimi 4 anni, l'analisi della temperatura media annuale non mostra particolari variazioni nell'area in esame (tabella5.1).

**Tabella 5.1-Parametri meteorologici, andamento medio annuale-  
Dati Servizio di Protezione Civile della Calabria**

<b>Anno</b>	<b>Temperatura massima media (°C)</b>	<b>Temperatura minima media (°C)</b>	<b>Pioggia (mm/m<sup>2</sup>)</b>
<b>2003</b>	21.8	9.8	2.8
<b>2004</b>	21.1	10.0	3.0
<b>2005</b>	20.8	9.8	2.7
<b>2006</b>	21.1	10.0	2.5

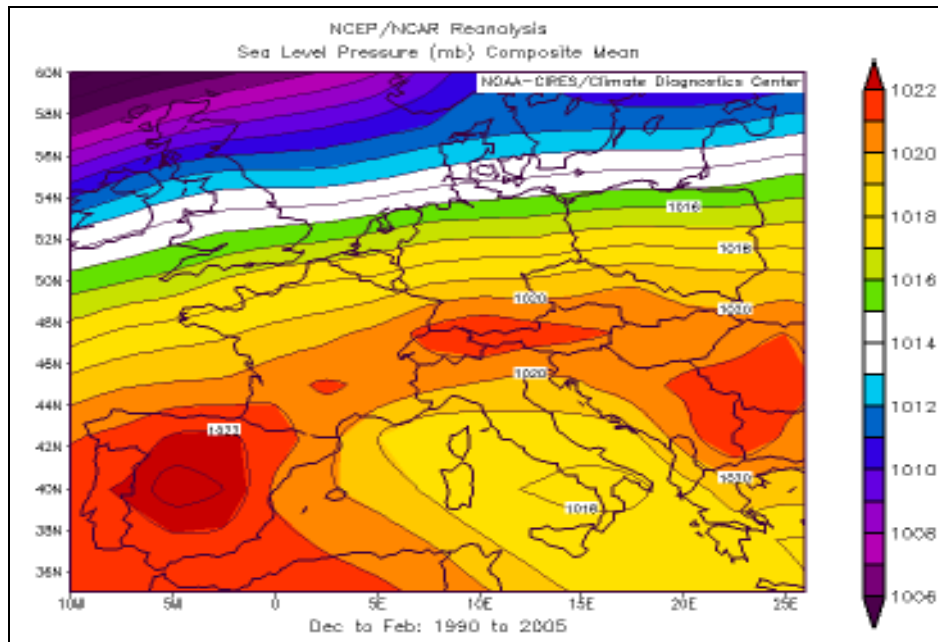


Figura 5.2- Posizione dell'alta pressione in Europa in inverno (hPa), (Giuliaci, 2005)

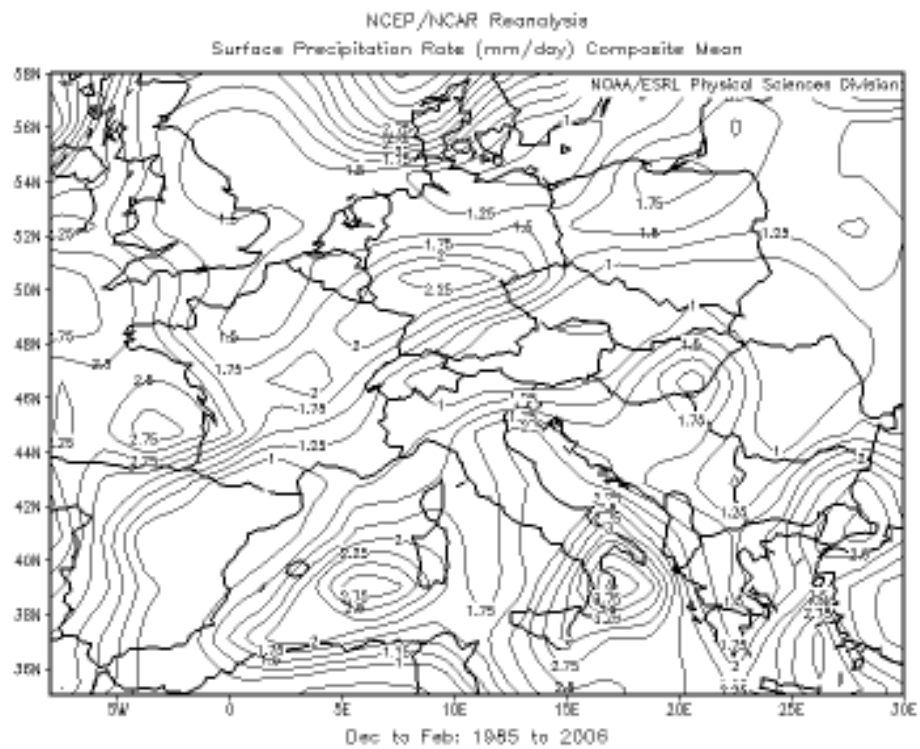


Figura 5.3- Piovosità invernale in Europa (mm/giorno), (Giuliaci, 2005)

### 5.2.1 Analisi meteorologica

Lo studio delle relazioni tra concentrazione di polveri sottili e parametri meteorologici ha richiesto la focalizzazione di uno specifico arco temporale durante il quale è stato effettuato lo screening meteo climatico parallelamente al campionamento di PM. L'analisi dei trend di temperatura e precipitazione è stata rivolta all'anno solare 2006 (tabella 5.2).

**Tabella 5.2 – Andamento mensile, temperatura e precipitazione-  
Dati Servizio di Protezione Civile della Calabria**

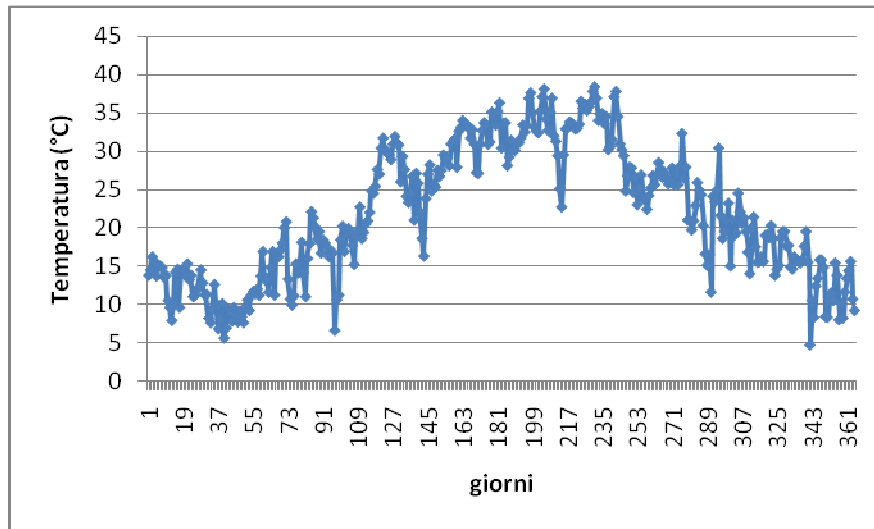
mese	Valori medi			
	Temperatura massima (°C)	Temperatura minima (°C)	Temperatura media (°C)	Precipitazione (mm)
<b>Gennaio</b>	15.5	-4.6	5.9	1.8
<b>Febbraio</b>	17.7	-4.8	8.5	5.6
<b>Marzo</b>	25.4	-3.4	10.1	3.2
<b>Aprile</b>	27.7	1.5	14.9	1.6
<b>Maggio</b>	35.3	5.6	18.2	0.4
<b>Giugno</b>	39.2	8.7	22.1	2.5
<b>Luglio</b>	35.6	13.7	24.2	1.1
<b>Settembre</b>	40	11.9	23.2	2.6
<b>Ottobre</b>	34	9.5	21.0	3.7
<b>Novembre</b>	22.4	11.9	17.1	0.4
<b>Dicembre</b>	17.4	5.5	11.5	2.5

#### 5.2.1.1 Andamento della temperatura massima

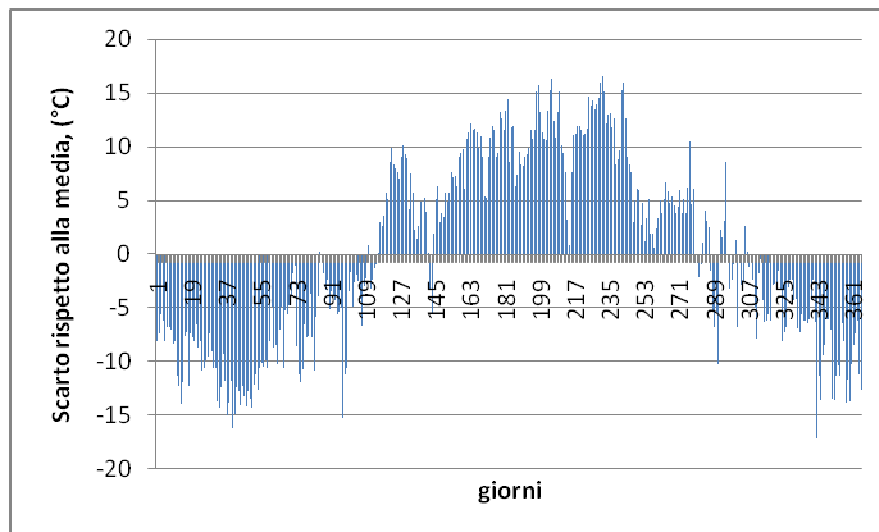
L'andamento della temperatura massima (Figura 4.4) mostra una prevalente tendenza crescente che assume i valori più alti a metà dell'intervallo temporale in esame. Il più grande valore di Temperatura Massima (°C) si determina in corrispondenza della stagione estiva, con un picco di 40 °C, mentre il valore minimo si determina durante la stagione invernale assestandosi intorno a 8 °C. L'istogramma degli



scarti rispetto alla temperatura media (Figura 5.4) mostra una netta separazione inverno-estate-autunno, il cui trend a scacchiera è regolato dalle alte temperature raggiunte in estate.



**Figura 5.4- Trend temperatura massima, Cosenza- 2006**

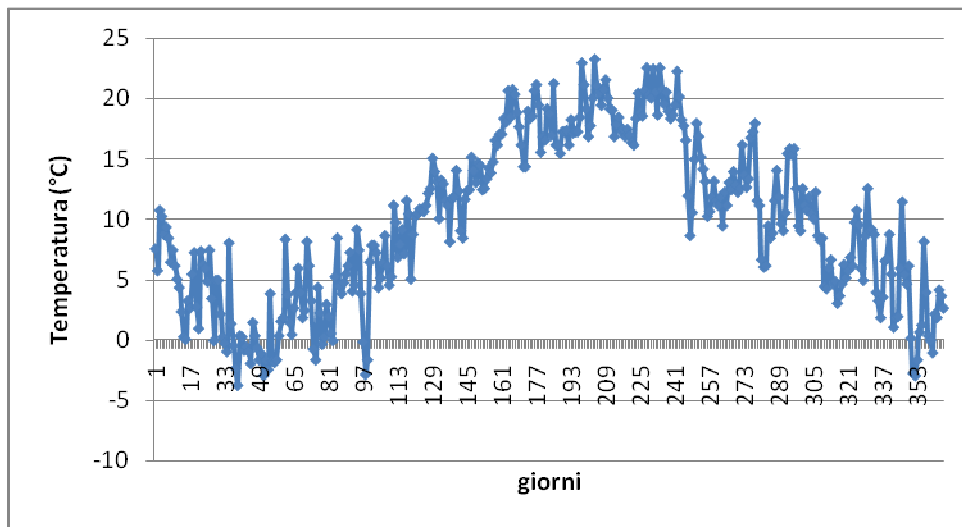


**Figura 5.5- Istogramma degli scarti delle temperature massime giornaliera rispetto alla media della temperatura massima annuale.**

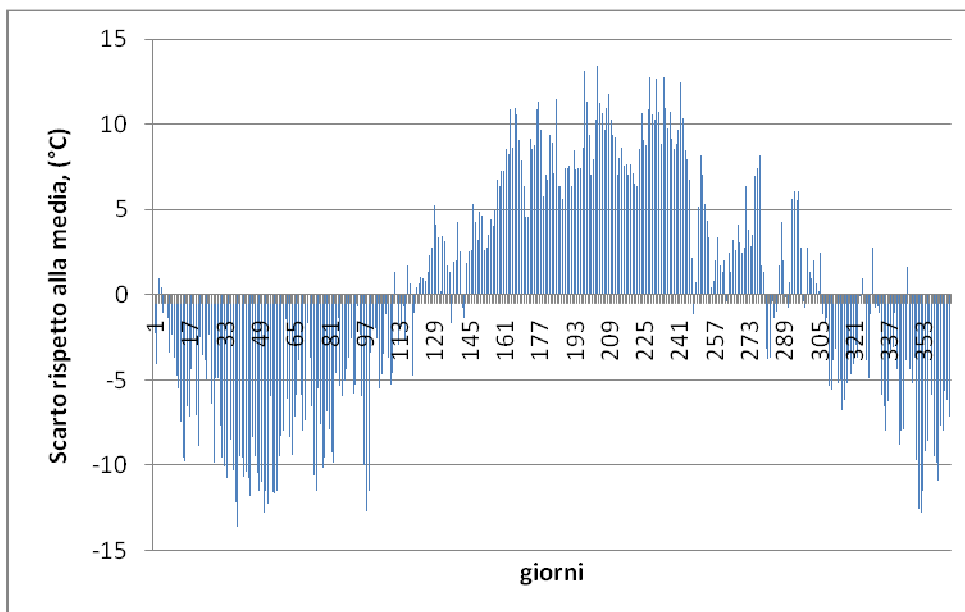
### 5.2.1.2 Andamento della temperatura minima

L'andamento della temperatura minima (Figura 5.6) mostra una tendenza alternante decrescente-crescente i cui picchi positivo e negativo corrispondono alle stagioni inverno-estate. Il valore più basso si assesta intorno a  $-5$  °C, mentre quello più alto intorno a  $24$  °C. Si osserva come le temperature più basse si determinino nei primi 50 campioni corrispondenti ai mesi di Gennaio e Febbraio. L'istogramma degli scarti

rispetto alla media (Figura 5.7) mette in evidenza il trend stagionale, il cui andamento è concorde con quello assunto dalla temperatura massima.



**Figura 5.6- Trend temperatura minima, Cosenza 2006**



**Figura 5.7- Istogramma degli scarti delle temperature minima giornaliera rispetto alla media della temperatura minime annuale.**

### 5.2.1.3 Analisi della precipitazione

L'andamento annuale delle precipitazioni mette in evidenza la presenza di fenomeni piovosi lungo tutto l'arco dell'anno. La stagione invernale mostra una continuità nella precipitazione in accordo con le caratteristiche del clima mediterraneo, la stagione estiva mostra la presenza di isolati eventi piovosi (Figura 5.8).

L'istogramma delle altezze di precipitazione giornaliera mostra l'andamento dell'intensità di pioggia relativo all'anno 2006. I massimi valori di pioggia presenti in autunno-inverno sono dovuti prevalentemente a fenomeni di instabilità atmosferica connessi al transito di masse d'aria fredde provenienti dal mar Tirreno (Giuliacci, 2005).

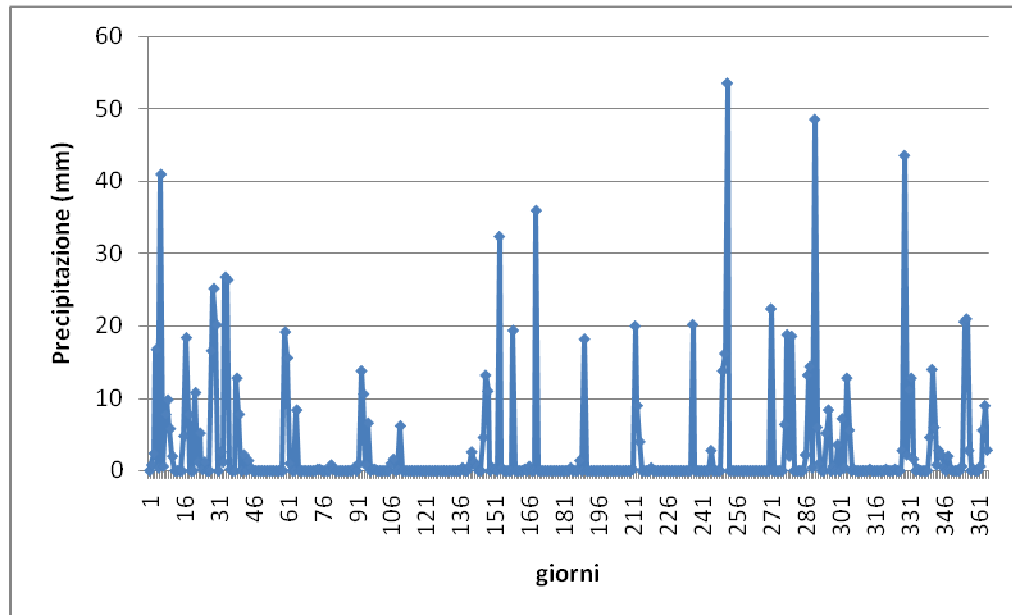


Figura 5.8- Istogramma delle altezze di precipitazione giornaliera, Cosenza (anno 2006)

La curva integrale delle precipitazioni (Figura 5.9) mostra quantitativamente la totalità della pioggia caduta in un anno nella stazione pluviometrica in prossimità del punto di misura. La curva delle durate (Figura 5.10) mostra in numero di giorni complessivo per i quali si è verificato un valore di pioggia minore-uguale o maggiore a un valore predefinito. Il seguito all'ordinamento delle precipitazioni in modo crescente la curva delle durate assume andamento crescente, si osserva che per almeno il 70% dei giorni complessivi in un anno sono secchi. Questo potrebbe influenzare il processo di accumulo delle particelle in atmosfera.

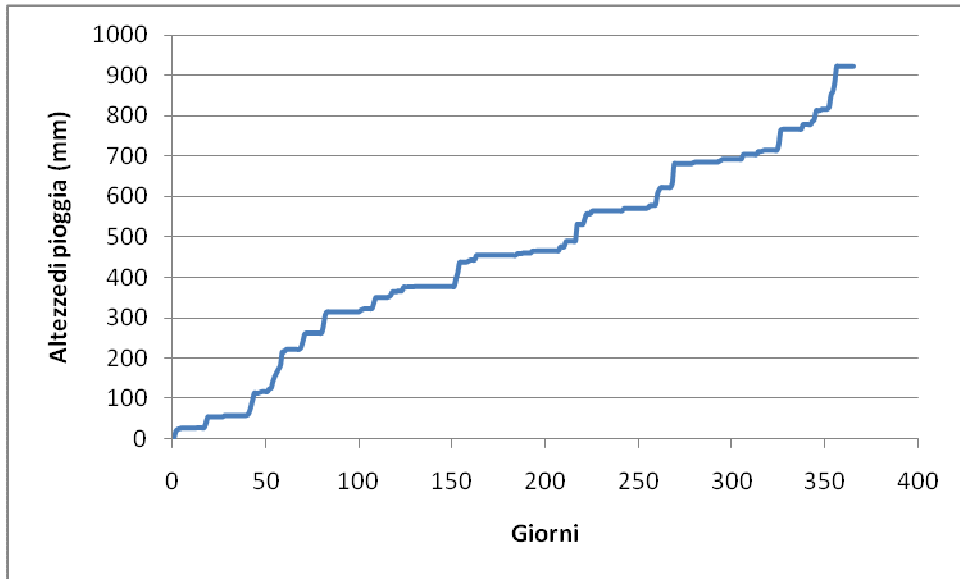


Figura 5.9- Curva integrale delle precipitazioni, Cosenza (anno 2006)

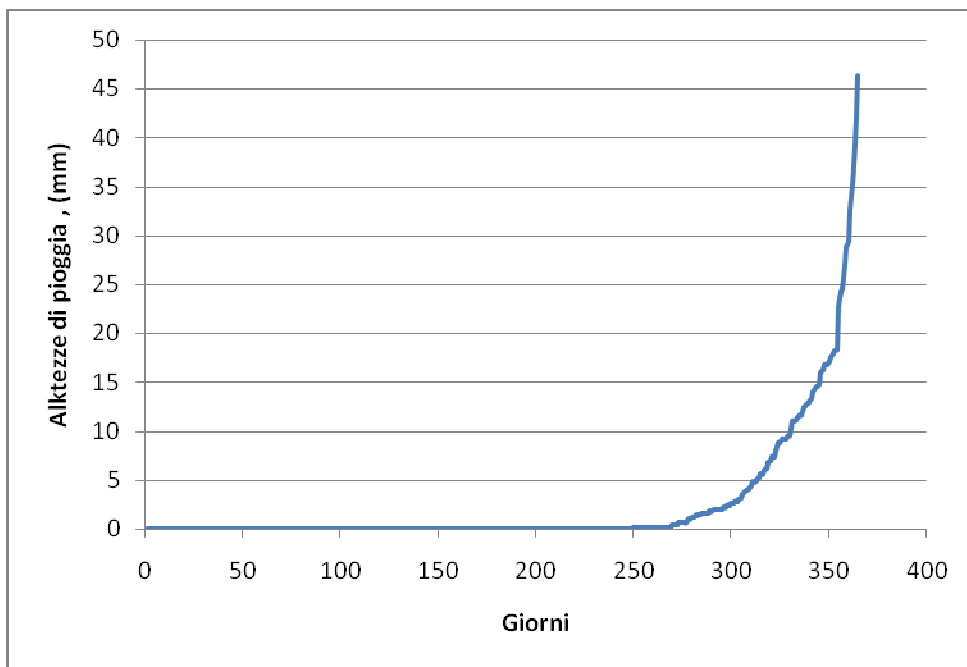


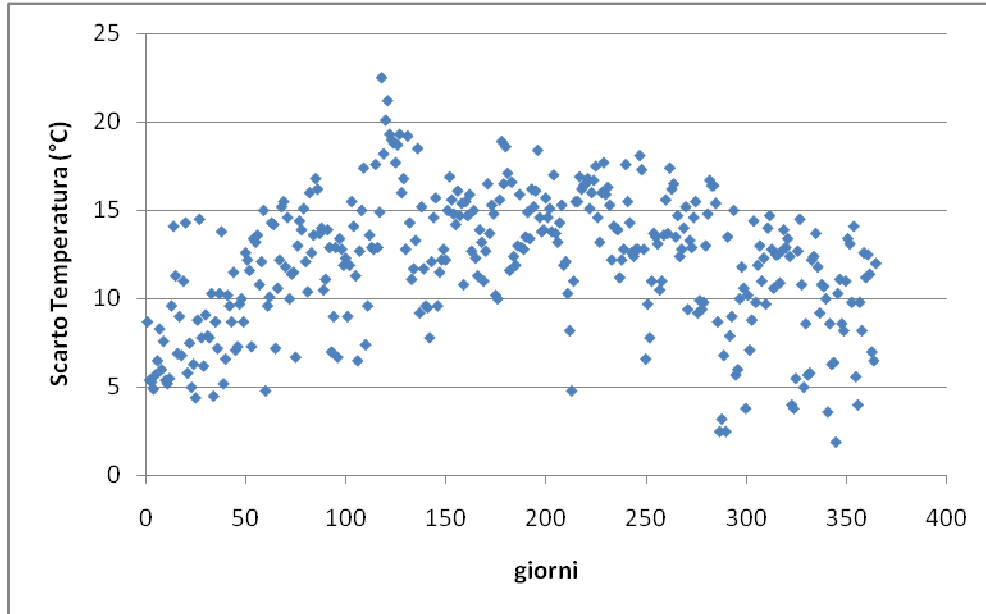
Figura 5.10- Curva delle durate, Cosenza (anno 2006)

#### 5.2.1.4 Andamento dello scarto di temperatura

Per enfatizzare il ruolo della temperatura e valutare la contemporanea azione dei valori massimi e minimi assunti giornalmente è stata introdotta la seguente funzione *scarto di temperatura* ( $\Delta T$ )

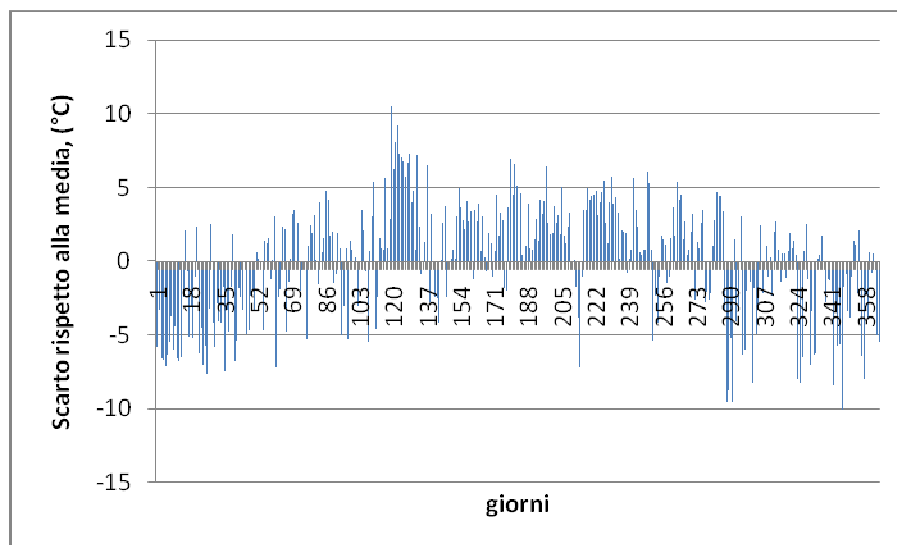
$$\Delta T \text{ (}^\circ\text{C)} = f(T_{\text{massima}}, T_{\text{minima}}), \quad \Delta T \text{ (}^\circ\text{C)} = T_{\text{massima}} - T_{\text{minima}}$$

Il trend annuale, ottenuto come differenza tra la temperatura massima e minima giornaliera, non mostra una precisa tendenza (Figura 5.11).



**Figura 5.11- Trend scarto di temperatura, Cosenza- 2006**

Il corrispettivo diagramma degli scarti mette in evidenza l'assenza di una precisa relazione stagionale (Figura 5.12). Si osserva come l'andamento dell'istogramma degli scarti non rispetti una tendenza stagionale, ma oscilli in funzione di specifici trend giornalieri. Questo comportamento è stato assunto come chiave di lettura dei fenomeni di accumulo e dispersione del particolato urbano.



**Figura 5.12- Istogramma degli scarti dello scarto di temperatura.**

### 5.3 Metodologia

Per valutare l'influenza meteorologica sulla concentrazione di *particulate matter* urbano è stato necessario estrarre delle informazioni dal dataset ambientale collezionato durante il triennio 2004-2006. L'estrapolazione dei dati è avvenuta mediante l'utilizzo di due condizioni :

- *condizione<sub>1</sub>*: costanza nel volume di traffico giornaliero
- *condizione<sub>2</sub>*: tempo di prelievo giornaliero

La prima è stata definita per ridurre gli effetti delle emissioni primarie ed enfatizzare il ruolo delle variabili meteorologiche. L'analisi dei flussi di traffico delle aree collezionate contrappone il centro urbano, con volumi di traffico rilevanti e variabili, all'area periferica, in cui la variabilità giornaliera dei volumi di traffico è prettamente residenziale (percorsi casa-lavoro). Per evitare la distorsione dovuta al fine settimana, sono stati esclusi tutti i dati corrispondenti all'area urbana.

La seconda è dettata dalla necessità di avere un intervallo temporale esteso (almeno 24 ore) al fine di ridurre gli errori dovuti alla variazione dei parametri meteo. Attraverso l'applicazione delle due condizioni è stata estratta dal dataset generale una sottomatrice relativa ai punti di campionamento in area suburbana  $\mathcal{E}_{3(135 \times 7)}$

$\mathcal{E}_s =$

data	$PM_{10_{24h}}$	Tmax	Tmin	$\bar{T}$	pioggia
02.01.2006	8.01	11.9	6.3	5.6	17.2
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
20.09.2006	44.5	15.2	15.2	10.3	0

Matrice5.1 –

Rappresentazione schematica della matrice ambientale utilizzata per l'analisi dell'influenza dei parametri meteo sulla concentrazione di  $PM_{10}$  giornaliera- Area urbana

La valutazione degli effetti meteorologici sulla concentrazione di polveri sottili si basa sull'osservazione statistica, attraverso la regressione lineare e multipla. L'indagine è stata fatta sia sul trend annuale sia su quello stagionale utilizzando un approccio gerarchico sviluppato in fasi consecutive. La prima fase è stata focalizzata sulla relazione tra ogni singola variabile meteorologica e la concentrazione di

particolato giornaliera. La seconda fase è stata focalizzata sulla valutazione dell'azione esplicata da più variabili contemporaneamente attraverso la regressione lineare multipla. Una generale equazione di regressione multipla con  $n$  variabili può essere espressa come

$$Y = a + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n + e$$

dove  $a$  è la costante di regressione,  $b$  sono i coefficienti di regressione,  $e$  è l'errore. La concentrazione di  $PM_{10}$  è stata assunta come variabile dipendente, i valori dei coefficienti e della costante sono stati determinati con il Metodo dei Minimi Quadrati che minimizza l'errore ( $e$ ). Per valutare la bontà di adattamento del modello lineare è stato utilizzando il coefficiente di determinazione  $R^2$ .

Per determinare la relazione tra la concentrazione di  $PM_{10}$  e i parametri meteorologici sono state utilizzate le seguenti espressioni:

$$Y=f(X_1), Y=f(X_2), \dots, Y=F(X_1, X_2), \dots, Y=f(X_2, X_3)$$

Partendo dalla valutazione dell'influenza delle singole variabili, si è giunti alla valutazione dell'influenza dell'azione congiunta di più variabili.

## 5.4 Risultati e Discussioni

Di seguito sono discusse le relazioni ottenute valutando l'influenza della temperatura massima, della temperatura minima, della precipitazione e dello scarto di temperatura sulla concentrazione di  $PM_{10}$  giornaliero in un'area periferica della provincia di Cosenza.

### 5.4.1 Azione della temperatura massima giornaliera

L'interpolazione fra la concentrazione di particolato a 24 ore e la temperatura massima giornaliera mostra una debole relazione, con coefficiente di adattamento inferiore a 0.1 (Figura 5.13). Questo risultato fa presupporre che non vi è una tendenza annuale rilevante che lega la temperatura massima giornaliera e la concentrazione locale. Se si discretizza l'anno di osservazione nelle due stagioni prevalenti Inverno ed Estate si osservano due deboli relazioni che hanno una tendenza differente e

contrapposta. Mentre in inverno si stabilisce una relazione direttamente proporzionale fra la temperatura massima e la concentrazione, in estate questa tendenza non è verificata (Figura 5.14). Inoltre in estate sembra che non vi sia alcuna relazione tra l'andamento della temperatura e la concentrazione rilevata (Figura 5.15).

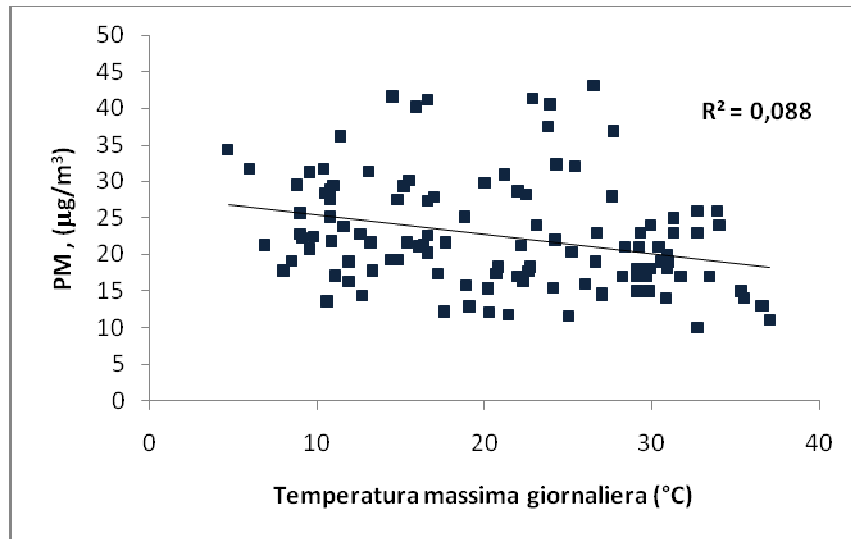


Figura 5.13-Relazione annuale tra PM<sub>10</sub> e Temperatura massima giornaliera.

Tabella 5.3 – Coefficienti di determinazione, temperatura massima giornaliera-PM<sub>10</sub>

	Annuale	Inverno	Estate
<b>R<sup>2</sup></b>	0.088	0.056	0.022
<b>livello di relazione</b>	debolissima	debolissima	debolissima

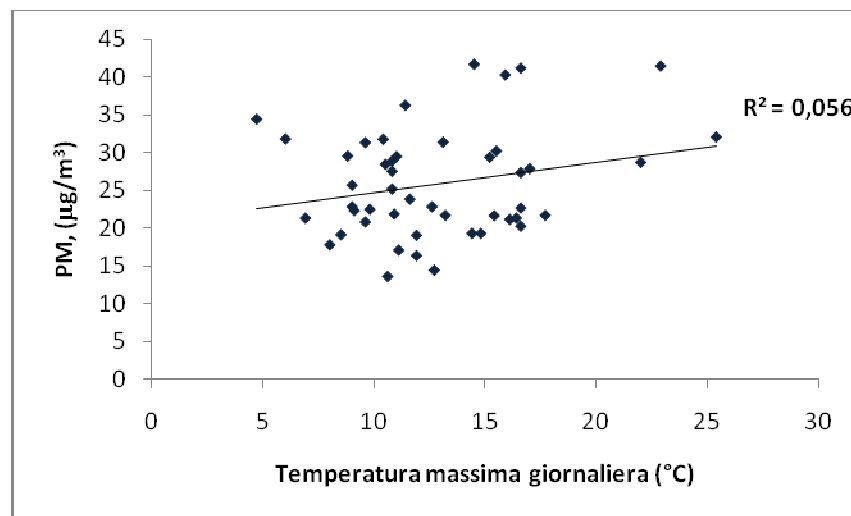


Figura 5.14- Relazione stagionale tra PM<sub>10</sub> e Temperatura massima- Inverno, 2006



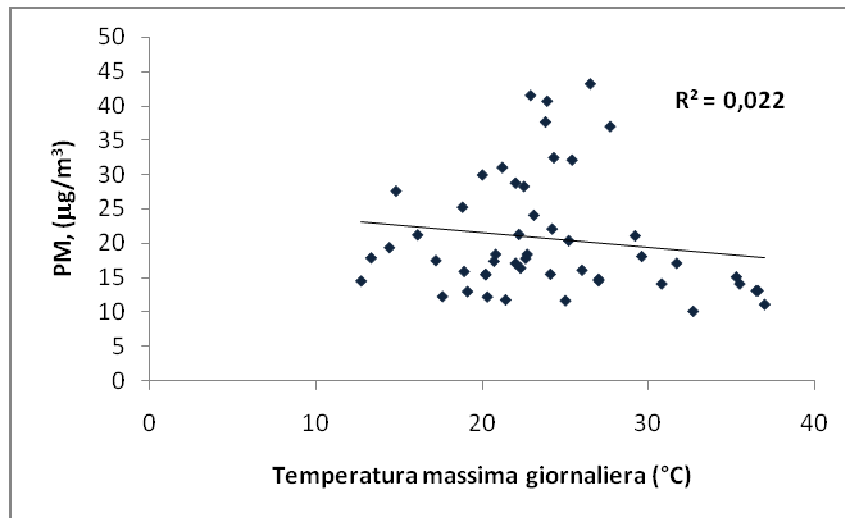


Figura 5.15- Relazione stagionale tra PM10 e Temperatura massima- Estate, 2006

#### 5.4.2 Azione della temperatura minima giornaliera

Le osservazioni sul ruolo della temperatura minima danno indicazioni significative sia su scala annuale sia su scala stagionale. Da un punto di vista annuale si osserva una relazione inversamente proporzionale tra la concentrazione di PM e la temperatura minima giornaliera, con una moderata bontà di adattamento (Figura 5.16) con coefficiente di adattamento prossimo a 0.3.

La discretizzazione nelle due stagioni (inverno-estate) mostra un analogo trend con debole tendenza in inverno (Figura 5.17) e moderata tendenza in estate (Figura 5.18). Questo mette in luce il chiaro ruolo assunto dalla temperatura minima in particolare modo durante la stagione estiva, dove una sua riduzione può favorire processi di rimescolamento delle masse d'aria con conseguente riduzione della concentrazione rilevata.

Tabella 5.4 – Coefficienti di determinazione, temperatura minima giornaliera-PM<sub>10</sub>

	Annuale	Inverno	Estate
<b>R<sup>2</sup></b>	0.273	0.134	0.319
<b>livello di relazione</b>	moderata	debole	moderata

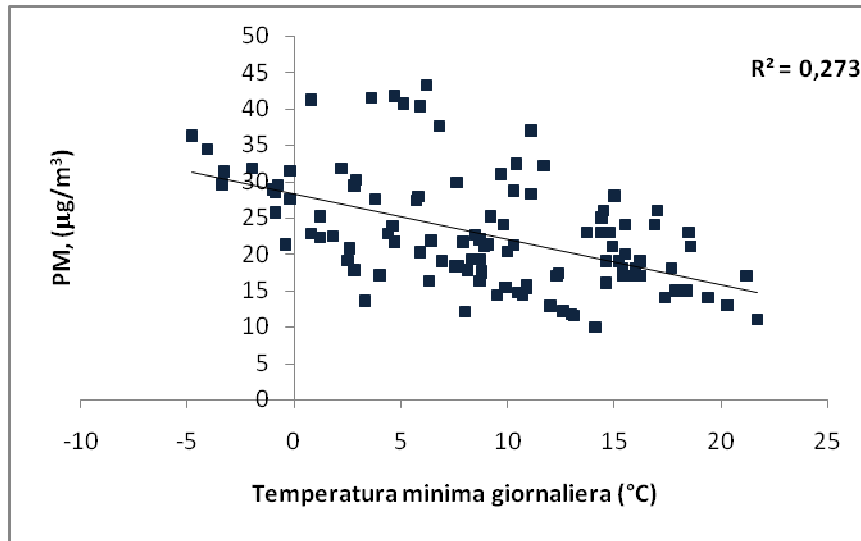


Figura 5.16- Relazione annuale tra PM<sub>10</sub> e Temperatura minima

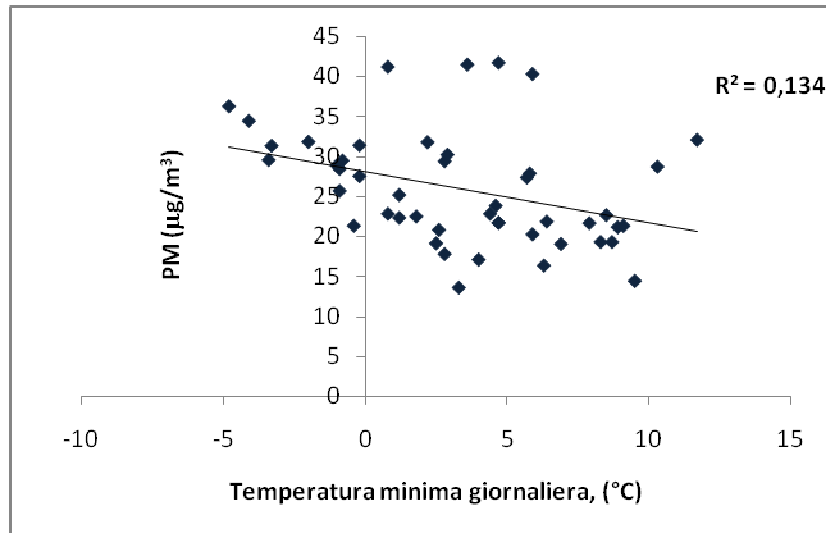


Figura 5.17-Relazione stagionale tra PM<sub>10</sub> e Temperatura minima- Inverno, 2006

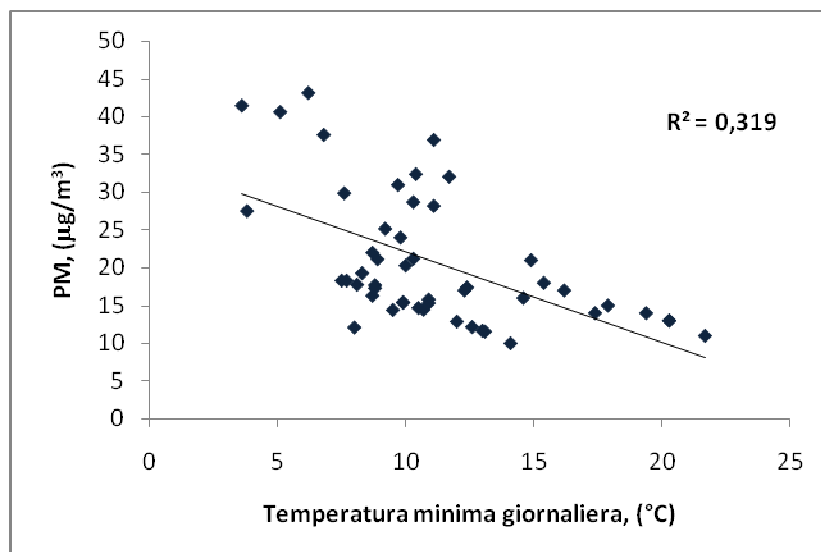


Figura 5.18-Relazione stagionale tra  $PM_{10}$  e Temperatura minima- Estate, 2006

### 5.4.3 Azione delle precipitazioni

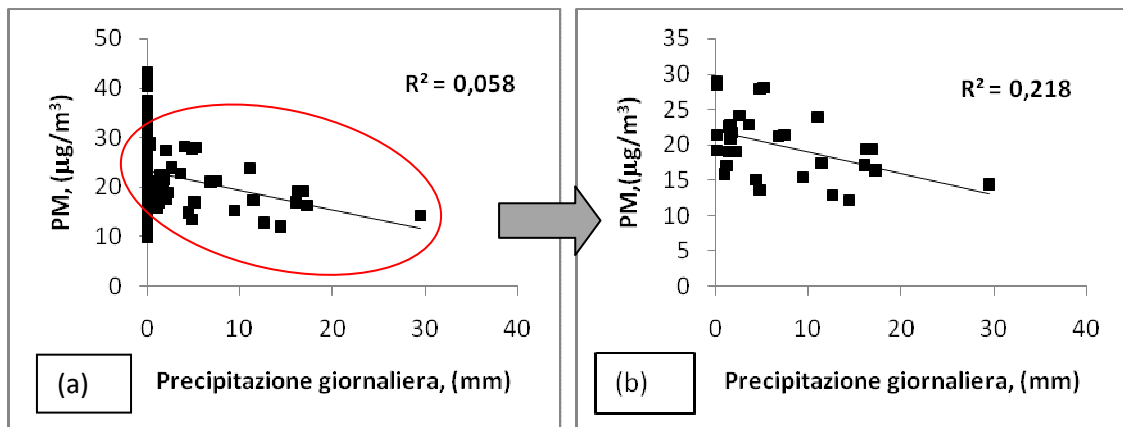


Figura 5.19-- Relazione annuale tra  $PM_{10}$  e precipitazione. Tendenza annuale (a), tendenza annuale nei soli giorni piovosi (b)

Generalmente le precipitazioni assumono il noto ruolo di “spazzine dell’atmosfera” riuscendo a inglobare nelle gocce d’acqua le sostanze inquinanti aerodisperse e innescando il meccanismo di *wash-out* per la rimozione delle particelle della frazione *coarse*.

Dato il ruolo assunto nel processo di riduzione della concentrazione inquinante nelle aree urbane, lo studio degli effetti della precipitazione sui fenomeni di accumulazione-rimozione delle particelle è stato focalizzato sull’analisi di due eventi fondamentali: giorni di pioggia e giorni senza pioggia. L’analisi del ruolo della precipitazione è stata fatta in tre differenti fasi per entrambe le scale di osservazione: annuale e stagionale. La prima fase è stata sviluppata considerando tutti i giorni di campionamento, con presenza e assenza di precipitazione. La seconda fase è stata sviluppata considerando solo i giorni piovosi, la terza fase è stata ottenuta valutando l’influenza dei giorni secchi cumulati sulla concentrazione giornaliera.

Il trend annuale determinato considerando tutta la successione di giorni pioggia-secchi mette in luce una debole relazione tra concentrazione di polveri e piovosità del giorno (Figura 5.19a), tale tendenza diventa moderata se si considerano solo i giorni in cui il fenomeno piovoso è diverso da zero (Figura 5.19b). È stato osservato che l’effetto pioggia è un effetto riducente, all’aumentare della quantità di pioggia corrisponde la diminuzione della quantità di particolato rilevata.

Il comportamento durante la stagione invernale è conforme con il trend annuale mostrando una moderata relazione tra la concentrazione di PM e l'intensità di precipitazione (Figura 5.20a), più evidente se si considerano i soli giorni di pioggia (Figura 5.20b). Il trend estivo mostra una debole relazione, dovuta al piccolo numero di giorni piovosi in cui è stato effettuato il monitoraggio delle particelle (Figura 4.21). La tabella5.5 mostra i valori assunti dal coefficiente di determinazione considerando la relazione tra i soli giorni piovosi e la concentrazione urbana di particelle rilevate.

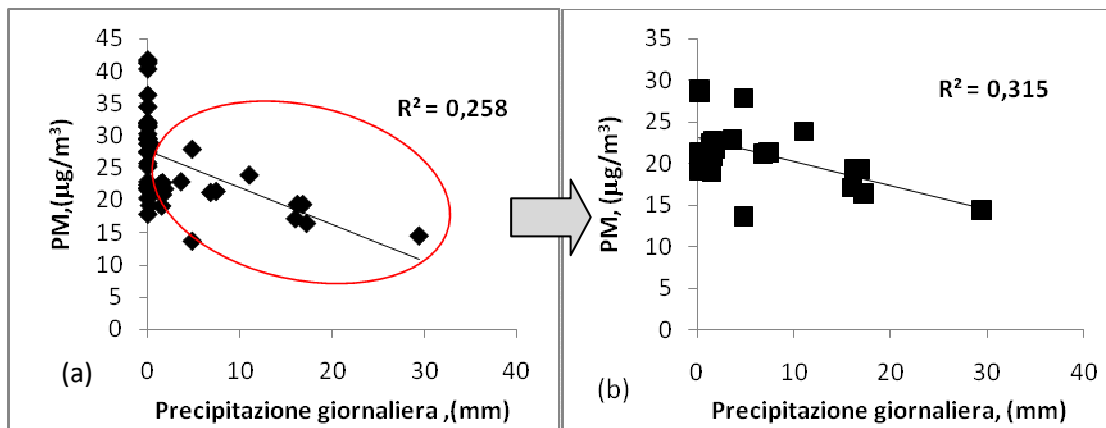


Figura 5.20-- Relazione stagionale tra PM<sub>10</sub> e precipitazione. Tendenza invernale (a),tendenza invernale nei soli giorni piovosi (b)

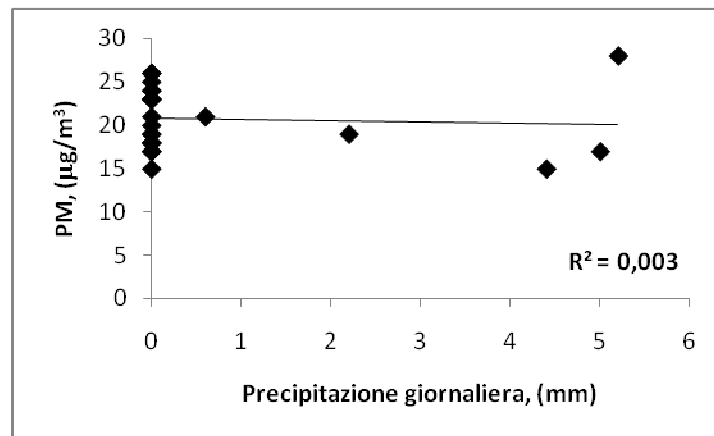


Figura 5.21- Relazione stagionale tra PM<sub>10</sub> e precipitazione. Estate, 2006

Tabella5.5- Coefficienti di determinazione, precipitazione giornaliera-PM<sub>10</sub>

	Annuale	Inverno	Estate
<b>R<sup>2</sup></b>	0.218	0.315	0.003
<b>livello di correlazione</b>	moderata	debole	debolissima

#### 5.4.4 Azione della temperatura : la funzione scarto

L'analisi dell'azione esplicata dagli scarti di temperatura mostra una situazione contrastante se si sposta il punto di osservazione dal trend annuale a quello stagionale. L'osservazione estesa su tutto l'intervallo temporale di un anno mostra una debolissima relazione tra concentrazione di PM e scarto di temperatura (Figura 5.22), facendo presupporre che l'azione congiunta della funzione di temperatura non influenzi in modo determinante la concentrazione di PM rilevata ma che espliciti un'azione secondaria. La riduzione dell'intervallo di osservazione dal campo annuale a quello stagionale, mette in luce l'*effetto-scarto*. L'analisi dei trend invernale-estivo mostra una relazione direttamente proporzionale con moderata bontà di adattamento (tabella5.6).

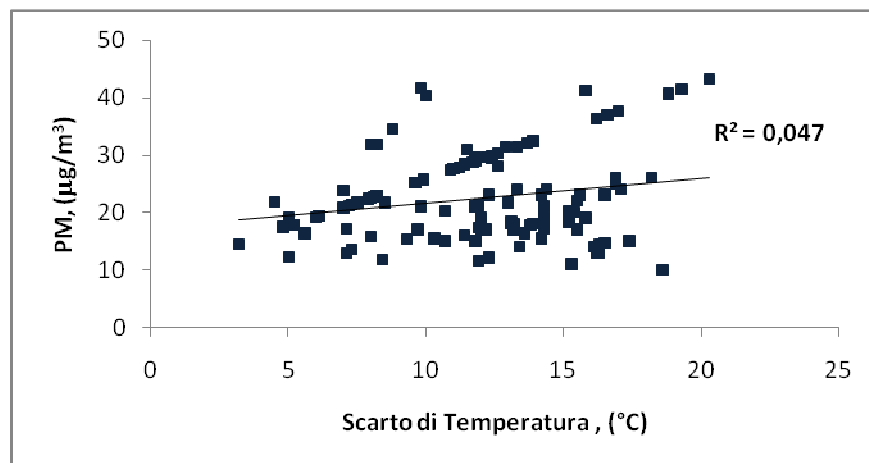


Figura 5.22- Relazione annuale tra PM<sub>10</sub> e Scarto di Temperatura.

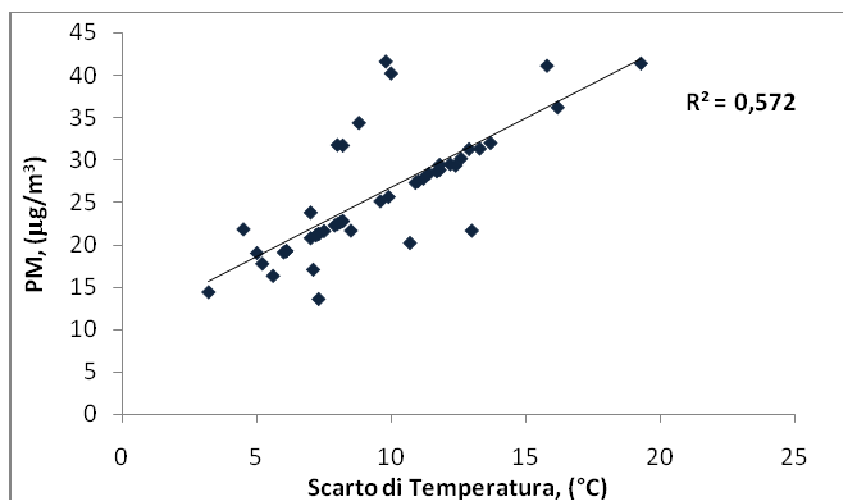


Figura 5.23- Relazione stagionale tra PM<sub>10</sub> e Scarto di Temperatura. Inverno, 2006

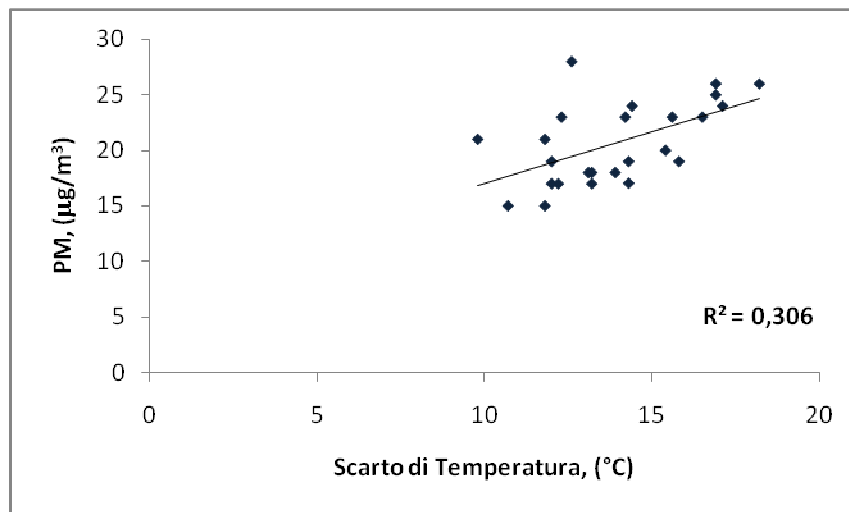


Figura 5.24- Relazione stagionale tra PM<sub>10</sub> e Scarto di Temperatura. Estate, 2006

Tabella 5.6- Coefficiente di determinazione, scarto di temperatura giornaliero-PM<sub>10</sub>

	Annuale	Inverno	Estate
R <sup>2</sup>	0.047	0.572	0.306
livello di relazione	Debolissimo	moderato	moderato

L'analisi del periodo invernale mostra una migliore relazionabilità tra PM-ΔT (Figura 5.23) rispetto a quella ottenuta nel periodo estivo (Figura 5.24) che comunque si presenta con una relazione moderata. Questa tendenza suggerisce che lo scarto di temperatura potrebbe avere un ruolo determinante nei processi di dispersione-accumulo del particolato.

### 5.5 Regressione multipla *trend* annuale

L'analisi dell'azione congiunta delle variabili è stata condotta valutando i coefficienti di regressione lineare con l'obiettivo di individuare quale sia il peso dell'azione congiunta delle variabili meteorologiche sulla concentrazione di PM rilevato in aria urbana.

Per ridurre l'effetto di multicollinearità fra variabili è stata valutata la loro azione simultanea che può determinare o ostacolare il rimescolamento delle masse

d'aria con successiva influenza sulla dispersione degli inquinanti urbani. La valutazione della relazione esistente fra le diverse variabili in gioco è il punto di partenza per la comprensione del fenomeno. Il coefficiente di correlazione lineare di *Pearson* ( $\rho_{xy}$ ) permette di valutare se esiste correlazione tra due variabili  $x,y$ .

$$\frac{\rho_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}$$

Definito come il rapporto tra la loro covarianza  $\rho_{xy}$  e il prodotto delle deviazioni standard  $\sigma$ . Il range di esistenza del coefficiente di Pearson è compreso fra  $\pm 1$ , ma solo nel caso di indipendenza lineare può assumere valore zero. La valutazione degli indici di Pearson per tutte le variabili in esame è riassunta in forma matriciale attraverso la matrice di correlazione  $C$  ( $4 \times 4$ ) avente proprietà di simmetria rispetto alla diagonale

$$\rho_{xy} = \rho_{yx} , \quad \rho_{xx} = 1$$

$$C = \begin{array}{c|ccc} & \text{Tmax} & \text{Tmin} & \text{pioggia} \\ \hline \text{Tmax} & 1 & 0.906357 & -0.1885 \\ \hline \text{Tmin} & --- & 1 & 0.001487 \\ \hline \text{pioggia} & --- & --- & 1 \\ \hline \end{array}$$

**Matrice 5.3- Matrice di correlazione tra parametri meteorologici**

La correlazione fra le diverse variabili è stata il punto di partenza per la valutazione degli effetti che i processi meteo climatici possono avere sulla concentrazione di polveri sottili in Cosenza. L'analisi degli indici di Pearson mette in luce che tra le diverse espressioni della temperatura può esistere una relazione lineare. Le coppie osservate sono state Temperatura massima-Temperatura minima, Temperatura massima-Precipitazione, Temperatura minima-Precipitazione, Scarto-Precipitazione. In prima fase è stata osservata l'azione congiunta delle variabili in tutto l'arco temporale annuale, in seconda fase sono state messe in evidenza le influenze stagionali, in terza fase l'attenzione è stata rivolta al solo scarto di temperatura valutandone l'influenza nei giorni piovosi e in quelli secchi.

### 5.5.1 Azione della temperatura massima e minima giornaliera

Si osserva una forte relazionabilità fra temperatura massima e minima (Marice 5.3), che è stata utilizzata per interpretare i fenomeni di influenza della temperatura sulla concentrazione di PM

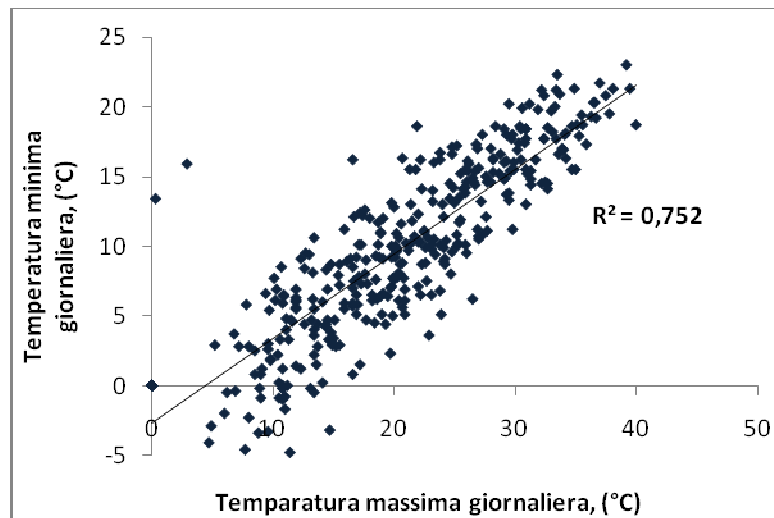


Figura 5.25- Relazione temperatura massima e temperatura minima, anno 2006

	PM	Temperatura massima	Temperatura minima
PM	1	-0.29	-0.51
Temperatura massima	---	1	0.9
Temperatura minima	---	---	1

Matrice 5.4-Matrice di correlazione tra temperatura massima-minima

Per quantificare la multicollinearità tra le variabili indipendenti è stata valutata la regressione tra le variabili dipendenti, inoltre gli indici di pearson rappresentati sono stati espressi nella matrice di correlazione (Matrice 5.4) . Per ridurre l'effetto dato dalla correlazione tra la temperatura massima e quella minima è stata utilizzata la variabile scarto di temperatura, funzione di temperatura massima e temperatura minima.



### 5.5.2 Azione della temperatura minima giornaliera e della precipitazione

La matrice di correlazione mostra che esistono relazioni tra la temperatura minima, la pioggia e la concentrazione di PM<sub>10</sub>. L'utilizzo del coefficiente di determinazione esteso alle due variabili mostra che circa il 33% del fenomeno su scala annuale può essere spiegato dall'azione congiunta di temperatura minima e precipitazione, questo fattore s'innalza al 40% nel periodo invernale e si riduce al 20% in quello estivo (tabella 5.7).

	PM	Temperatura minima	Altezza di precipitazione
PM	1	-0.50	-0.19
Temperatura minima	---	1	-0.09
Precipitazione	---	---	1

Matrice 5.5 – Matrice di Correlazione Temperatura minima e Precipitazione.

Tabella 5.7 – Regressione lineare multipla. Coefficiente di Determinazione, temperatura minima-precipitazione-PM<sub>10</sub>

	Annuale	Inverno	Estate
R <sup>2</sup>	0.33	0.40	0.20
livello di correlazione	Moderata	Moderata	Debole

L'azione congiunta di temperatura minima e precipitazione, che ha un effetto medio-basso su scala annuale, è evidente particolarmente in inverno quando l'azione delle due variabili, che singolarmente esplicano un'azione debole, si cumula. In Estate l'azione della precipitazione può considerarsi prossima a zero, effetto dovuto ai pochi giorni-campione in cui si è verificata la presenza del fenomeno piovoso. Pertanto si osserva l'effetto predominante dell'azione della temperatura minima.

### 5.5.3 Azione dello scarto di temperatura e precipitazione

L'azione congiunta di scarto di temperatura e precipitazione è conforme ai risultati attesi. L'azione delle singole variabili, nel tempo di osservazione annuale,

mostra una debolissima influenza della funzione scarto, mentre si osserva un debole effetto della precipitazione. La riduzione del tempo di osservazione da annuale a stagionale, mette in luce l'azione dello scarto di temperatura che nel periodo inverno-estate mostra una relazione moderata, al contrario dell'effetto precipitazione nullo in estate. L'azione congiunta di questi due parametri mostra un effetto dominante in inverno, quando potrebbe spiegare fino al 50% della concentrazione di particelle rilevata (tabella5.8). La correlazione tra i due parametri nel periodo in esame mostra un indice di Pearson negativo diverso da zero, che indica l'esistenza di una relazione lineare inversamente proporzionale.

	PM	Scarto di Temperatura	Altezza di precipitazione
PM	1	0.21	-0.24
Scarto di Temperatura	---	1	-0.52
Altezza di precipitazione	---	---	1

Matrice 5.6 – Matrice di Correlazione Scarto di Temperatura e Precipitazione.

Tabella5.8- Regressione lineare multipla. Coefficiente di Determinazione, Scarto di temperatura-precipitazione-PM<sub>10</sub>

	Annuale	Inverno	Estate
R <sup>2</sup>	0.079	0.53	0.28
livello di correlazione	Debolissima	Moderata	Debole

L'azione della temperatura minima ha un campo di influenza sia annuale, che stagionale, mentre l'effetto dello scarto è evidente se si considera l'anno diviso nelle stagioni costituenti. Il ruolo dello scarto sembra dominante in azione congiunta con la precipitazione, capace di spiegare fino al 53% del fenomeno nel periodo invernale e il 20% di quello estivo (tabella 5.9).

Tabella 5.9 – Valori acquisiti mediante regressione multipla

periodo	Variabile indipendente	Coefficiente di determinazione R <sup>2</sup>	Livello di relazione
Anno	Temperatura minima e precipitazione	0.33	Moderata
Anno	Scarto di temperatura e precipitazione	0.069	Debolissima
Inverno	Temperatura minima e precipitazione	0.40	Moderata
Inverno	Scarto di temperatura e precipitazione	0.53	Moderata
Estate	Temperatura minima e precipitazione	0.20	Debole
Estate	Scarto di temperatura e precipitazione	0.19	Debole

#### 5.5.4 Azione dello scarto di temperatura in assenza di precipitazione

Il particolare comportamento della funzione scarto di temperatura ha suggerito l'osservazione nei *dry days*, giorni secchi, in cui si è verificata l'assenza del fenomeno piovoso la cui numerosità nel periodo di campionamento ne suggerisce l'osservazione. L'analisi dei secchi è stata fatta lungo tutto l'anno per verificare l'influenza del  $\Delta T$  e valutarne il grado di stagionalità. È stato definito il seguente concetto di giorno secco estraibile:

→ Si definisce **giorno secco** ogni giorno nell'arco di un anno solare in cui non si è verificato il fenomeno piovoso.

→ Si definisce **giorno secco estraibile** ogni giorno secco in cui la distanza dall'ultimo fenomeno piovoso è pari ad almeno due giorni secchi.

Questa definizione considera il processo di pulizia dell'atmosfera dovuto alla precipitazione, che permane per almeno un giorno dopo l'evento meteorico. Dalla

Matrice Ambientale sono stati estratti tutti i giorni che rispondono alle condizioni fissate. L'analisi della funzione scarto mostra un'assenza di relazionabilità fra la concentrazione rilevata e lo scarto di temperatura nei giorni secchi (Figura 5.26)

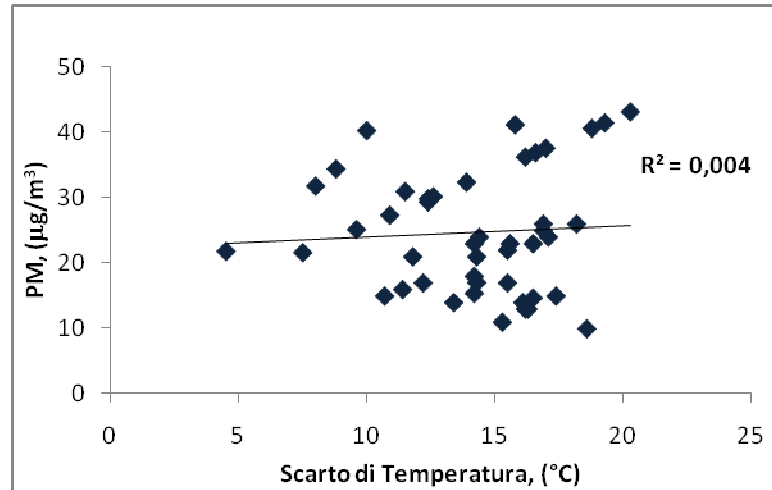


Figura 5.26- Andamento di PM10 in funzione dello scarto di temperatura in giorni secchi.

L'analisi dei giorni consecutivi ha messo in luce l'effetto dello scarto di temperatura individuando una moderata relazione lineare tra la variabile scarto e la concentrazione di PM<sub>10</sub>.

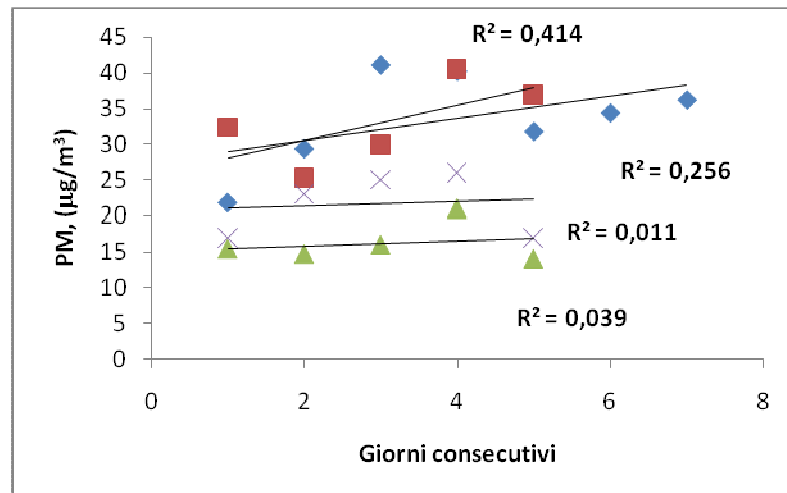
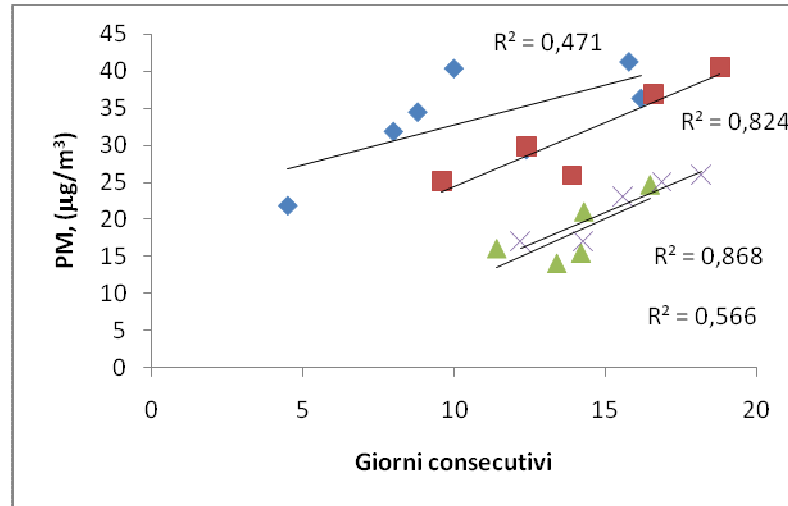


Figura 5.27- Andamento della concentrazione di PM10 in funzione dello scarto di temperatura in giorni secchi consecutivi-Inverno 2006

E' stato osservato che nei giorni secchi consecutivi si determina una forte linearità tra il valore assunto dallo scarto di temperatura e la concentrazione di PM giornaliera

rilevata. Si osserva specialmente in primavera-estate una forte influenza dell'azione del  $\Delta t$  sui giorni secchi consecutivi, dal 47% in inverno all'80% in estate. Questa tendenza suggerisce che il fenomeno è regolato da una tendenza stagionale.



**Figura 5.28-Andamento della concentrazione di PM10 in funzione dello scarto di temperatura in giorni secchi consecutivi-Estate 2006**

## Sorgenti territoriali locali: i mezzi di trasporto

*Il capitolo analizza le emissioni prodotte da una tipologia di sorgenti locale presenti nell'area di riferimento: i mezzi di trasporto. L'osservazione parte dall'analisi delle emissioni di veicoli a benzina e diesel, per poi analizzare il ruolo assunto dal trasporto collettivo.*

*L'indagine sulle emissioni è stata rivolta non solo all'analisi delle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle emesse, ma soprattutto alla valutazione dell'impatto del mezzo di trasporto sul territorio. Gli obiettivi del capitolo sono focalizzati sulla quantificazione delle emissioni veicolari, l'analisi dimensionale e l'individuazione delle caratteristiche morfologiche delle particelle. Il confronto fra le caratteristiche del particolato urbano e le caratteristiche delle emissioni diesel mette in luce il ruolo dei mezzi di trasporto sull'inquinamento cittadino. La conoscenza delle caratteristiche della sorgente, la speciazione chimico-fisica delle sue emissioni viene presentata come chiave di lettura per l'interpretazione dell'inquinamento urbano.*

---

### 6.1 Introduzione

Molteplici studi hanno messo in evidenza come le emissioni veicolari sono tra le maggiori sorgenti di particelle presenti in area urbana (Oftedal, 2003; Fischer et al., 2000; Aldrin, 2005), hanno sottolineato sia il ruolo dei combustibili (Heejung et al., 2006; Liu et al., 2007) che delle tipologie di motore (Burtsher, 2005). Molti si basano su analisi in laboratorio per la valutazione delle emissioni distinte in classi dimensionali (Grose et al., 2006), altri sviluppano metodiche di analisi su strada per valutare il contributo del singolo veicolo (Johnson et al., 2005). Un primo confronto tra veicoli diesel e benzina mette in evidenza come i motori diesel possano produrre da 100 a 1000 volte le emissioni prodotte dai veicoli a benzina (Baltensperger, 2005; Kasper et al., 2005), per la maggiore viscosità del carburante che non permette un'ottimale miscelazione con l'ossigeno e favorisce quindi la formazione di prodotti incombusti intermedi. Diverse ricerche sono focalizzate sull'analisi delle emissioni utilizzando contatori di particelle e il concetto di mobilità elettrica delle particelle per effettuare la

distinzione dimensionale (Kittelson, 1998), altre analizzano le caratteristiche morfologiche delle particelle utilizzando il TEM (Park, 2004) o il SEM (Castle 1997; Paoletti et al., 2003). Le emissioni veicolari sono dovute alla somma di diversi contributi tra cui la combustione incompleta, l'evapo-combustione degli oli, i processi di usura del motore, l'usura di gomme, freni, cambio e dall'abrasione dell'asfalto. Un recente studio (Jaecker-Voirol et al., 2000) stima che un veicolo può rimettere in sospensione una quantità di particelle pari al doppio o addirittura al triplo di quella che emette un veicolo diesel percorrendo la stessa distanza.

Una fonte secondaria di  $PM_{10}$  è la risospensione del particolato già esistente che si era depositato sul suolo. In corrispondenza delle aree urbane i trasporti costituiscono la principale fonte di emissione per inquinanti come ossidi di azoto, composti organici volatili, monossido di carbonio e polveri fini.

La conoscenza del contributo delle singoli sorgenti al particolato presente in area urbana è il punto di partenza per l'individuazione di politiche per la gestione e la riduzione dell'inquinamento e la valutazione del grado di esposizione della popolazione. Nell'aria urbana l'inquinamento da polveri sottili è il risultato dell'azione di molte sorgenti, tra cui un importante ruolo è assunto dai mezzi di trasporto, sia pubblici sia privati (Mitchell, 1984; Romilly, 1999; Park et al., 2005). Molti studi dimostrano che le particelle urbane sono composte a un'alta percentuale di composti carbonati dovuti a una combustione incompleta (Murr et al., 2004), per questa ragione la sperimentazione nei tipi di combustibile potrebbe essere determinante nella riduzione di particelle emesse dai mezzi di trasporto. Le particelle emesse dai motori sia diesel che a benzina sono il punto centrale della ricerca di molti costruttori di motori, a causa sia della loro influenza sulla resa e l'usura del motore che dell'impatto sull'ambiente. Possono essere formate nella camera di combustione e in seguito depositarsi sulle valvole, possono essere emesse nei gas di ricircolo (ERG) o nei dispositivi di ventilazione (PVC) e contribuire all'usura del motore (Kittelson, 1998).

L'analisi dimensionale delle particelle emesse da un motore diesel mostra un'elevata presenza di particelle ultrafini, con un elevato numero e una minore massa (Ahlvik, et al., 1998; Andrews, et al., 2002; Burtsher, 2005) Molti studi chimici sono basati sulla formazione di particelle in seguito alla combustione, altri sono focalizzati sulla emissione di  $PM_{2,5}$  e particelle ultrafini. Il problema dell'inquinamento veicolare

non è di semplice soluzione a causa dell'estensione del parco veicolare circolante e della domanda di investimento. A oggi ci sono molte indicazioni legislative che regolano le emissioni veicolari, diverse direttive europee introducono standard per la qualità dell'aria estese a entrambi veicoli pubblici e privati. La tabella 6.1 seguente mostra i limiti di emissione con le corrispondenti normative di riferimento.

Molte ricerche sono focalizzate sul ruolo delle nanoparticelle (Gertler, 2005; Harris, 2001; Heejung et al., 2006) emesse dai motori in forma di aggregati a catena rientranti nella classe dimensionale delle particelle ultrafine (Kittelson, 1998; Morawska e Zhang, 2002; Heejung et al., 2005; Kittelson et al., 2005) per poi subire processi di accrescimento in atmosfera (Jacobson et al., 2005).

La presenza di nanoparticelle in aria urbana è generalmente dovuta alla combustione incomplete dei veicoli a motore (Johnson et al., 2005), dipendono da differenti fattori tra cui la temperatura di emissione, la lunghezza del tubo di diluizione (Abdul-Khalek et al., 1999), la combustione degli oli. In particolare il combustibile diesel produce un alto numero di particelle ultrafini e nanoparticelle (Kittelson et al., 2006).

**Tabella 6.1- EU Emission Standard per Motori Diesel, g/KWh**

		<i>Euro1</i>	<i>Euro2</i>	<i>Euro3</i>	<i>Euro4</i>
	Prima 1992	1992	1996	2001	2005
NOx	14.10	8.00	7.00	5.00	3.50
PM	0.70	0.40	0.15	0.10	0.02
CO	11.20	4.50	4.00	2.10	1.50
HC	2.45	1.10	1.10	0.66	0.46

La riduzione dell'emissione particellare, verso cui sono dirette le nuove politiche, è focalizzata su due azioni: rinnovo del parco veicolare, sia pubblico sia privato, investimenti sui nuovi combustibili e monitoraggio urbano. L'emissione dei motori a combustione interna è stata regolata sulle informazioni acquisite mediante la massa delle particelle, ma a oggi le emissioni numeriche o la morfologia delle particelle emesse non è soggetta a specifiche norme. E' stato determinato che esiste una piccola



correlazione tra la concentrazione numerica e la concentrazione in volume o in massa (Kittelson, 1998). Tutti questi studi sono svolti in ambiente controllato (Johnson et al., 2005; Kasper et al., 2005), al contrario i contributi dei veicoli a benzina e quelli diesel in condizioni di reale utilizzo sono ancora incerti (Johnson et al., 2005). Molte tecnologie, rivolte alla riduzione della massa di particelle, producono un incremento nel numero di particelle ultrafini ( $< 50$  nm) emesse, che includono idrocarburi (SOF), frammenti di carbonio, solfati e ash metallici. Gli idrocarburi e i frammenti di carbonio sono, probabilmente, la principale sorgente di particelle ultrafini dovute all'utilizzo di motori sotto normali condizioni con combustibili a basso tenore di zolfo. Una spiegazione a questo fenomeno di formazione di particelle da motori con basse emissioni è individuabile nella nucleazione di SOF accresciuta dalla riduzione della massa totale di *soot* e dalla frammentazione di agglomerati. Durante il processo di raffreddamento e diluizione dei gas esausti, gli SOF subiscono un processo di trasformazione dalla fase-gas alla fase-particella attraverso due processi: la nucleazione, che forma nuove particelle dai gas, e l'adsorbimento di particelle preesistenti.

L'analisi della qualità dell'aria urbana non può prescindere dall'analisi delle emissioni veicolari, proprio in funzione del fatto che i veicoli costituiscono una sorgente inquinante non trascurabile (Miller et al., 2007; Samet, 2005; Park et al., 2004). Lenschow propone un modello concettuale secondo cui, in un agglomerato urbano, le concentrazioni misurate sarebbero la sovrapposizione di un fondo regionale, di fondo urbano e di un contributo locale dovuto al traffico (Lenschow et al., 2001).

Questo capitolo analizza l'emissione di particelle dai mezzi di trasporto in Cosenza al fine di valutare la *footprint* veicolare. L'analisi è stata suddivisa in due fasi sequenziali: La prima rivolta al contributo dei veicoli privati, confrontando le emissioni di due vetture-tipo assunte a campione del parco veicolare. La seconda rivolta alla valutazione delle emissioni degli autobus, sono state confrontate due tipologie veicolari: diesel ed ecologico. E' stata effettuata sia l'analisi in massa sia l'analisi delle caratteristiche morfologiche e dimensionali delle particelle. Attraverso la microscopia elettronica, la microanalisi e l'assorbimento atomico è stata effettuata la caratterizzazione chimico-fisica delle emissioni prodotte da due veicoli privati assunti come veicoli campione. Inoltre è stata effettuata l'analisi delle emissioni di due categorie di autobus utilizzate per il trasporto sia nell'area urbana che extraurbana. La prima tipologia utilizza un combustibile convenzionale, mentre la seconda utilizza un

combustibile alternativo. Le informazioni acquisite con l'analisi delle sorgenti sono state utilizzate per valutare l'impatto dei mezzi di trasporto sulla qualità dell'aria urbana.

## 6.2 Analisi del campo di studio

Il settore dei trasporti è regolato da una tendenza dominante: la crescita della domanda di mobilità a cui corrisponde l'aumento del trasporto su gomma. Le caratteristiche del parco veicolare circolante in un'area urbana assume un ruolo rilevante per la comprensione dell'inquinamento in area urbana e l'individuazione di metodiche di riduzione e contenimento. Il grafico seguente, ottenuto dai dati dell'Annuario Statistico ACI 2006, mostra un crescente interesse verso i veicoli ad alimentazione diesel (Figura 6.1).

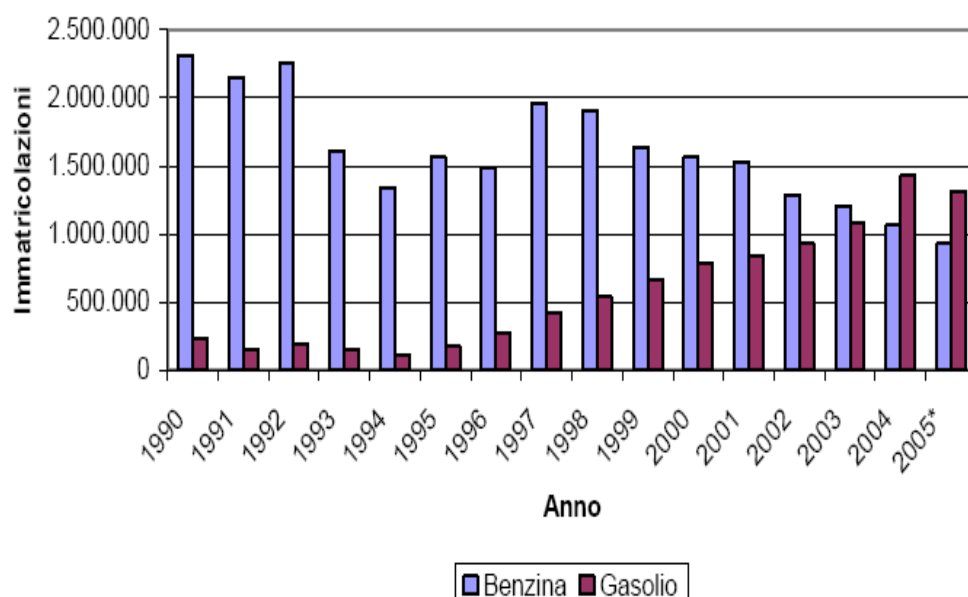


Figura 6.1-Andamento delle nuove immatricolazioni, Dati Istat 2006

La differenza in termini di emissioni tra il motore a benzina con quello diesel illustra come le emissioni diesel presentano maggiori problemi di controllo e limitazione rispetto ai motori benzina. I motori a benzina convenzionali producono particolato in quantità trascurabili, hanno una bassa efficienza energetica e consumi alti. Allo stesso tempo però

garantiscono, tramite la marmitta catalitica trivalente, un efficiente abbattimento degli effluenti gassosi come CO, NOx, HC.

- I motori diesel producono un'elevata quantità di particolato (sottoforma di particelle di diametro compreso tra 30 e 1000 nm) e NOx, hanno una elevata efficienza energetica e consumi contenuti. Il problema principale di questi motori consiste nel fatto che i sistemi di abbattimento degli effluenti (gassosi e solidi) sono meno efficienti di quelli adottati per i motori a benzina; gran parte degli ultimi studi su questi tipi di motori sono volti a progettare sistemi, come le trappole per il particolato, finalizzati alla rimozione efficace degli effluenti.

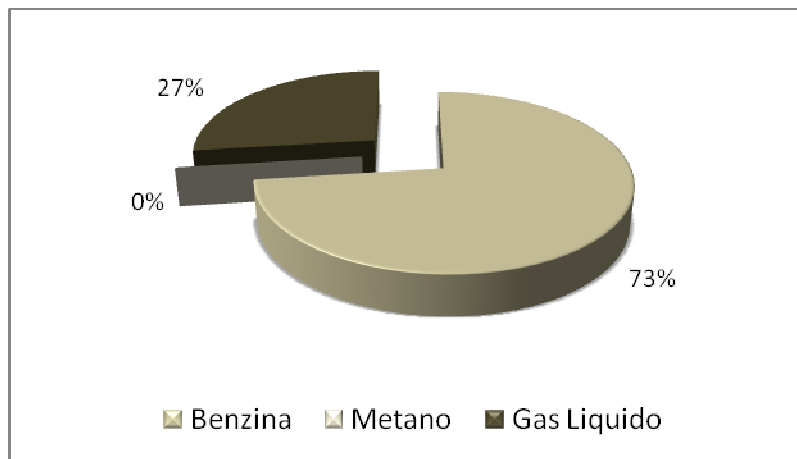
### **6.2.1 Analisi del parco veicolare di Cosenza**

Il numero complessivo di veicoli presenti nel comune di Cosenza al 2004 (dati ACI, Autoritratto 2004) è pari a 50.696, comprendendo le autovetture, i veicoli commerciali sia leggeri sia pesanti, i ciclomotori e i motocicli e i mezzi utilizzati per il trasporto collettivo.

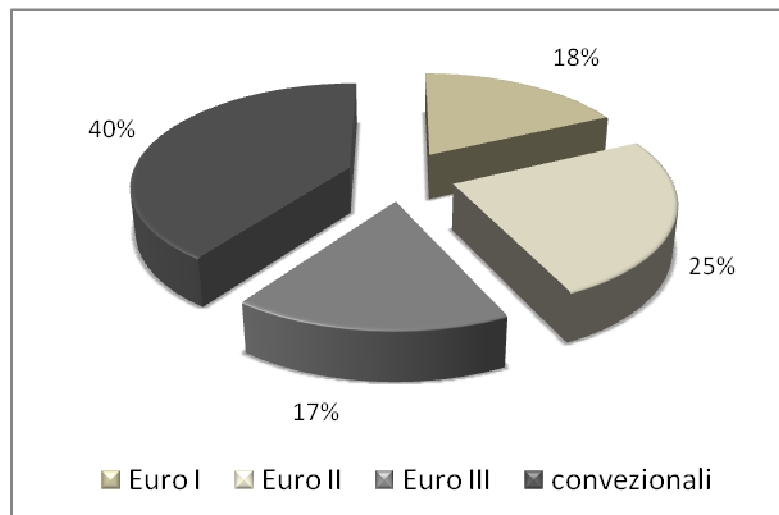
In funzione all'anno di immatricolazione si osserva la distinzione in

- PRE-ECE, ECE 15/00-01, ECE15/02, ECE15/03 ed ECE 15/04 (omologazioni antecedenti al 1992);
- Euro 1 – Direttiva 91/441/CEE, omologazioni dal 1992 al 1995;
- Euro 2 – Direttiva 94/12/CEE, omologazioni dal 1995 al 2000;
- Euro 3 – Direttiva 98/69/CEE, omologazioni dal 2000 al 2006;

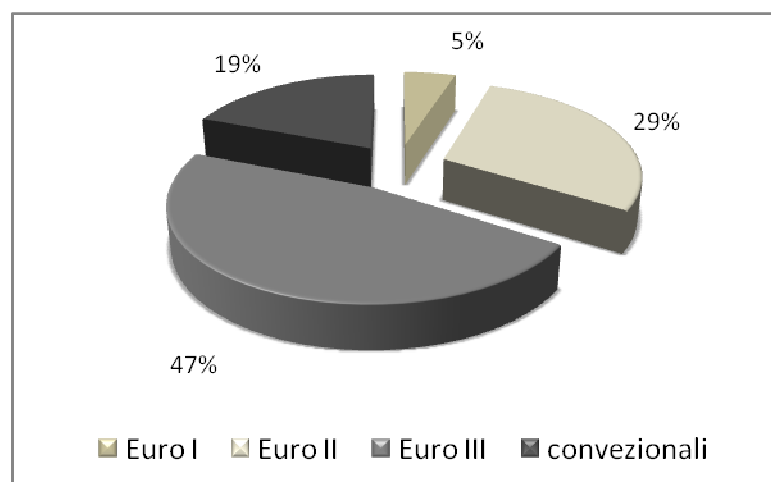
L'autoritratto proposto dall'ACI (2004) mostra che circa l'83% dei veicoli presenti è costituito da autovetture private, mentre solo l'1% sono i veicoli imputati per il trasporto collettivo la cui azione è individuabile nel numero di corse giornaliere piuttosto che nel numero di veicoli presenti. La discretizzazione del parco circolante mostra la prevalenza di vetture a benzina (70%), mentre quelle a diesel sono 27% del totale (Figura 6.2)



**Figura 6.2- Discretizzazione del parco veicolare in funzione del combustibile, Dati ACI – Cosenza, 2004**



**Figura 6.3- Andamento delle autovetture a benzina**



**Figura 6.4-Andameno delle autovetture diesel**

Il confronto tra le due categorie di veicoli, mette in evidenza che il parco veicolare a benzina è più vecchio di quello diesel. Infatti le prime mostrano il 40% del totale rientrante in veicoli precedenti alle indicazioni Euro I, mentre solo il 17% rientrante in quell'Euro III (Figura 6.3); i veicoli diesel si presentano con il 47% rientrante nelle categorie Euro III e solo il 19% in quelle precedenti (Figura 6.4). Le autovetture diesel rientrano in una classe più giovane, con una regolamentazione più restrittiva nel campo delle emissioni (tabella 6.1)

### 6.3 Metodologia

Le vigenti indicazioni normative si basano sulle valutazioni della massa totale di particolato in seguito ad un ciclo-test di misura, ma non tengono in considerazione né la distribuzione numerica, né la dimensione delle particelle. Recentemente sta crescendo la consapevolezza che gli standard di qualità dovrebbero essere basati sul numero delle particelle. Il trend nel volume di particelle, nella concentrazione numerica e nella dimensione dati di seguito, mostra un andamento bimodale con la prima moda rientrante nella moda di nucleazione, mentre la seconda corrisponde alla moda di accumulazione (Figura 6.5).

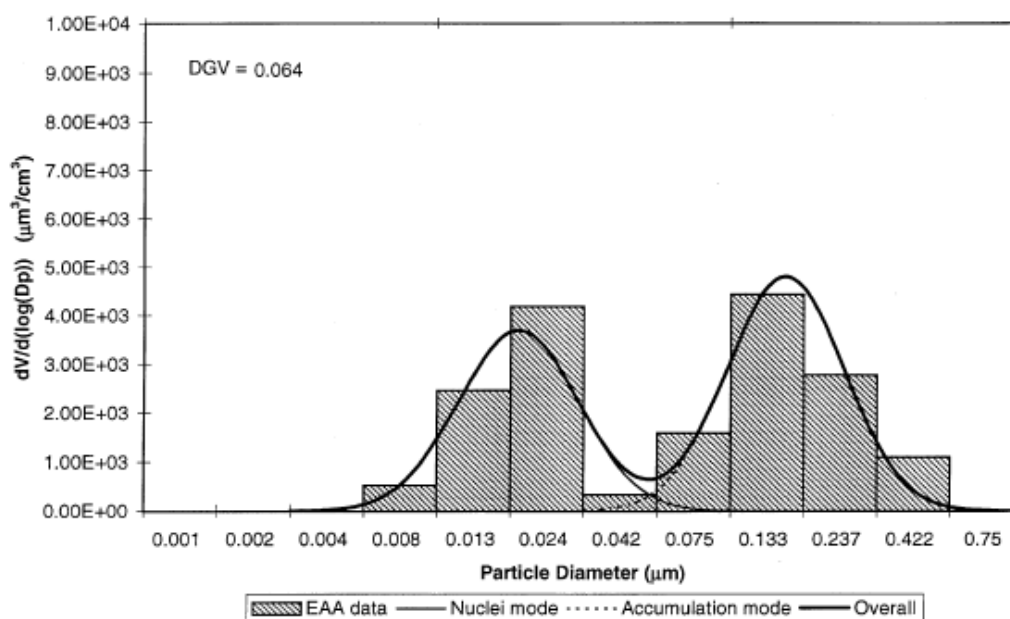
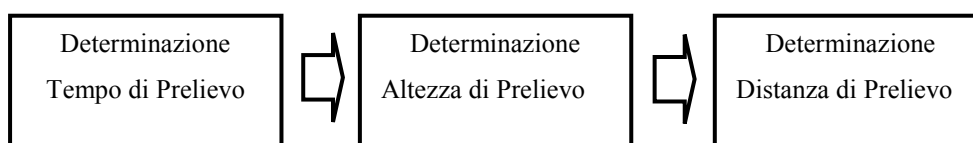


Figura 6.5- Trend teorico- Relazione tra diametro e volume delle particelle.  
Center of Diesel Research, University of Minnesota

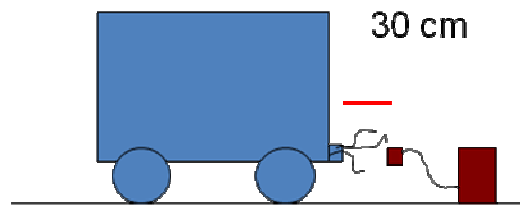
La metodologia di prelievo individuata consente un sufficiente ricircolo con l'atmosfera finalizzato alla valutazione della dimensione delle particelle emesse in seguito ai processi di accrescimento e condensazione. La metodologia segue il seguente schema logico (Figura 6.6)



**Figura 6.6- Schema analisi di laboratorio**

I tre parametri sono stati determinati utilizzando il concetto di minimizzazione: minore tempo di prelievo, minore distanza di prelievo e minore altezza di prelievo. Il tempo di prelievo minimo è stato individuato in due minuti consecutivi, tempo sufficiente per la raccolta della massa minima necessaria alle analisi di laboratorio. L'altezza di prelievo minima è stata individuata nell'altezza corrispondente alla quota del tubo di scappamento rispetto al terreno. La distanza di prelievo minima è stata determinata come funzione del ricircolo dell'atmosfera al fine di salvaguardare l'efficienza del supporto filtrante e valutare il processo di condensazione e crescita subito dalle particelle emesse.

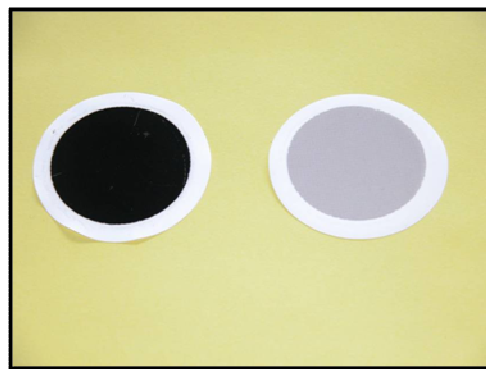
E' stato sviluppato un sistema per il prelievo del particolato al fine di analizzare le emissioni veicolari, valutare l'impatto sul territorio e sulla qualità dell'aria urbana. La distanza di prelievo è stata individuata in 30 cm dal tubo di scappamento (Figura 6.7), le particelle sono state collezionate utilizzando filtri in misto estere di cellulosa e flusso d'aria in ingresso pari a 20 LPM. L'analisi dimensionale e l'analisi morfologica sono state effettuate attraverso l'analisi delle singole immagini, circa 20 immagini sono state analizzate per ogni filtro. La composizione chimica è stata determinata con la microanalisi e l'assorbimento atomico.



**Figura 6.7-Schema di prelievo da veicolo non in movimento**

### **6.4 Risultati e Discussioni: il trasporto privato**

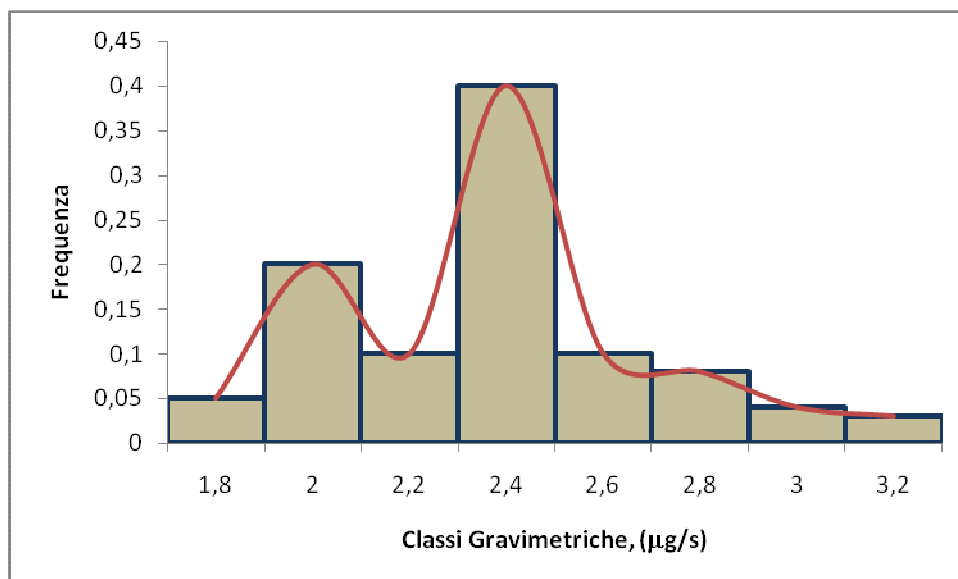
L'analisi è stata basata sul confronto fra le emissioni di un veicolo-campione a combustibile diesel e un veicolo-campione a combustibile benzina. E' stata osservata una sostanziale differenza sia per quanto riguarda le proprietà chimico-fisiche che le informazioni in massa. L'indagine colorimetrica mostra che i filtri si presentano con colorazioni differenti, con intensità di colore maggiore in corrispondenza delle emissioni diesel (Figura 6.8).



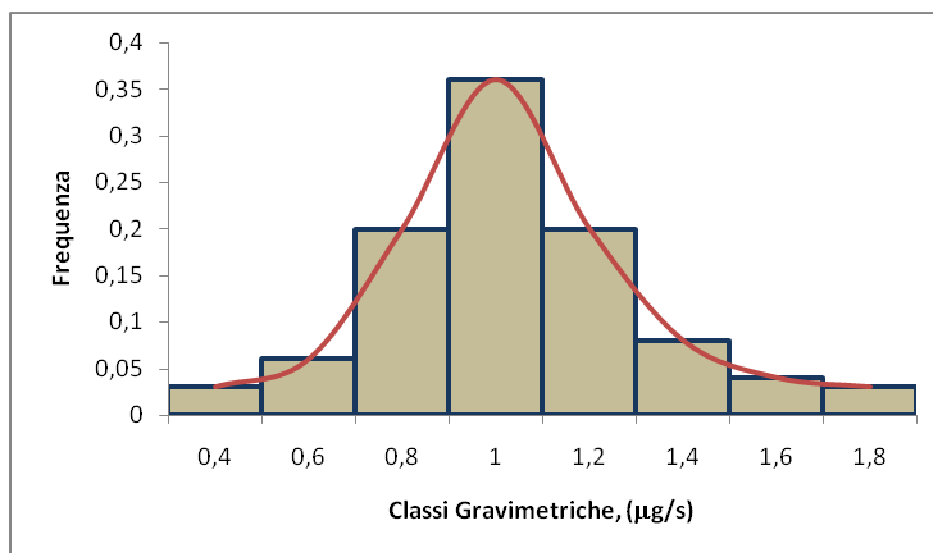
**Figura 6.8- Colori dei filtri in seguito al campionamento di un veicolo diesel e di un veicolo a benzina**

Il filtro delle auto diesel mostra, a parità di tempo di prelievo, una colorazione più intensa rispetto a quello delle auto benzina; questa considerazione suggerisce che la quantità di particolato della prima vettura potrebbe essere maggiore in densità superficiale rispetto alla seconda vettura. Aspetti questi che verranno valutati l'analisi della morfologia, delle dimensioni e della caratterizzazione chimico-fisiche delle particelle. La distribuzione teorica delle particelle per i motori diesel mostra che la

dimensione si distribuisce secondo una curva bimodale, con il maggior numero di particelle rientranti nella classe delle particelle nanometriche o moda di nucleazione (Capitolo 1).



**Figura 6.9- Distribuzione per classi di emissione (µg/s)- Veicolo a benzina**



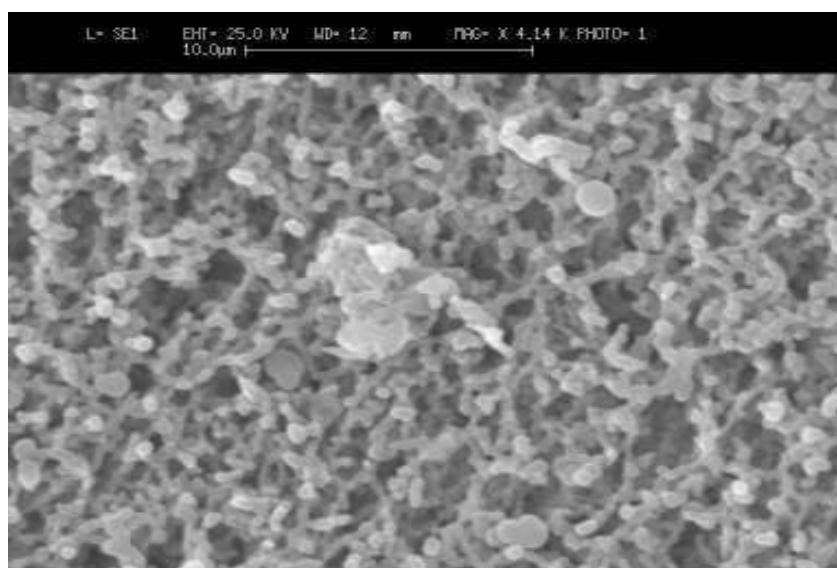
**Figura 6.10- Distribuzione per classi di emissione (µg/s)- Veicolo diesel**

La distribuzione sperimentale è stata determinata in funzione di otto classi gravimetriche con un gap di 0.2 µg/s. Il confronto fra i due combustibili mostra una distribuzione bimodale per il combustibile diesel e una distribuzione unimodale per il



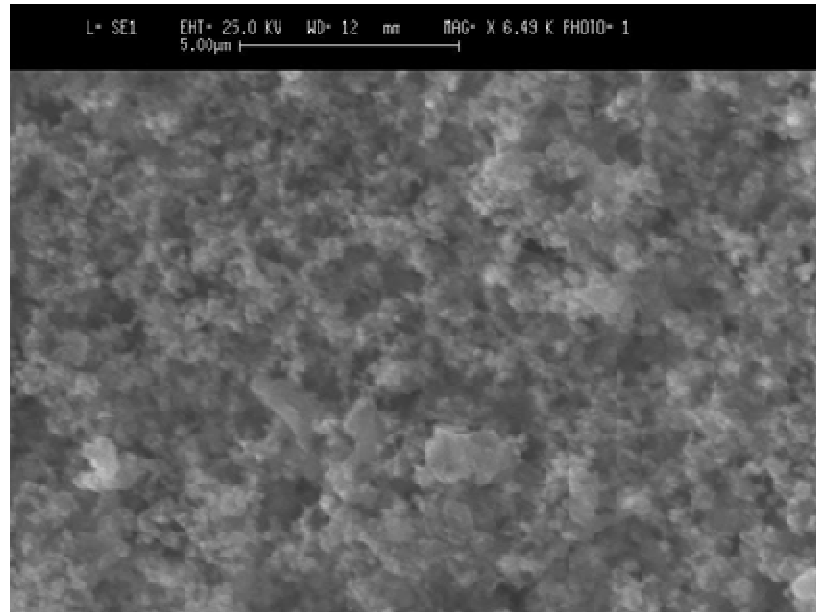
combustibile benzina. La prima mostra due picchi di distribuzione in corrispondenza di  $2 \mu\text{g/s}$  e  $2.4 \mu\text{g/s}$  (Figura 6.9), la seconda mostra una moda in corrispondenza di  $1.05 \mu\text{g/s}$  per (Figura 6.10).

L'indagine con il microscopio elettronico mette in evidenza le diverse caratteristiche morfologiche delle particelle. Mentre il combustibile a benzina mostra una bassa distribuzione superficiale, con particelle la cui dimensione primaria rientra nella classe dimensionale PM1 (Figura 6.11). Il combustibile diesel mostra una morfologia fine, difficilmente individuabile singolarmente con un'alta distribuzione superficiale (Figura 6.12). L'indagine morfologica ha mostrato che le particelle prodotte dal combustibile benzina si presentano individualmente o occasionalmente sotto forma di aggregate composti dalla aggregazione di particelle primarie di forma sferica. Si individua un cluster particellare costituito da sfere di particelle di carbonio con un diametro aerodinamico rientrante nella frazione PM<sub>1</sub>. L'analisi della composizione chimica elementare mostra la presenza di Ca, Zn, Fe osservati nella classe granulometrica maggiore intorno a  $5 \mu\text{m}$ , presenti in larghe particelle in unione con altri elementi.



**Figura6.11- Esempio immagine SEM di particolato prodotto da auto benzina**

E' stato osservato che nonostante il diverso combustibile di partenza entrambe le emissioni possono essere sottoposte al processo di growing o crescita della dimensione, processo che utilizza le particelle primarie come nuclei di addensamento su cui si innesta la crescita di una struttura estesa. La dimensione frattale è l'elemento base su cui si innescano le strutture di particelle agglomerate tipiche delle emissioni diesel.

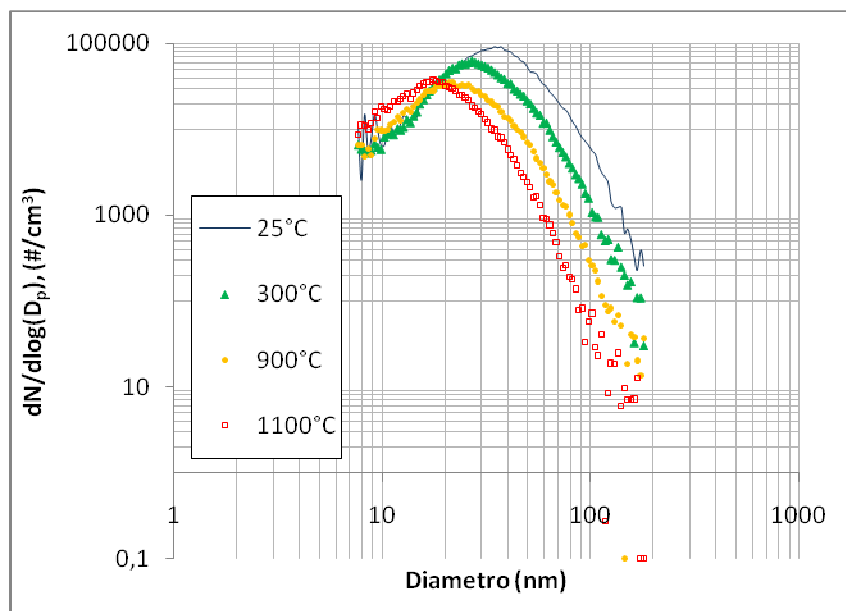


**Figura6.12- Esempio immagine SEM di particolato prodotto da auto diesel**

L'analisi al microscopio elettronico mette in luce le caratteristiche dimensionali e morfologiche delle particelle emesse. Non si è osservata la presenza di  $PM_{10}$ , ma solo di particelle ultrafini che si aggregano in strutture complesse rientranti nelle frazioni  $PM_{2.5}$  e  $PM_1$ . La microanalisi corrispondente mostra la presenza di Ca, Mg, Zn dovuto all'azione degli oli lubrificanti e dell'usura delle parti meccaniche del motore. La pericolosità del particolato diesel è legata non solo alla dimensione ma anche alla composizione chimica delle particelle. La dimensione può variare da pochi nanometri a qualche decina di micron, in funzione dei processi di condensazione e coagulazione a cui le particelle possono essere sottoposte in atmosfera. La composizione chimica è legata al processo di combustione incompleta e alla presenza di metalli (*ash*) dovuti all'evapo-combustione degli oli lubrificanti. Un esempio di trend dovuto all'ossidazione di *ash* preparati in laboratorio è mostrato in Figura 6.13. Gli *ash*, definiti come la quantità di particolato non combustibile, hanno una dimensione primaria nell'ordine delle decine di nm che in funzione dei processi di raffreddamento e diluizione può subire un incremento.

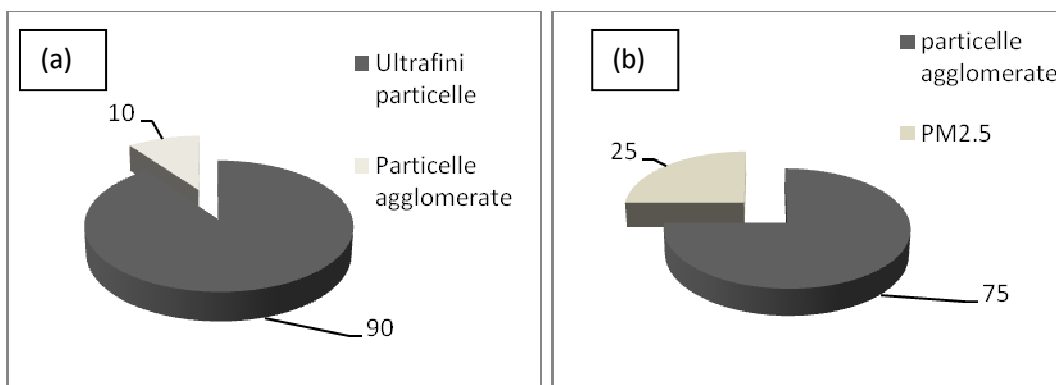
L'analisi della distribuzione dimensionale per il veicolo a benzina mostra un'elevata presenza di particelle di forma sferica, che si presentano come nuclei isolati o in strutture agglomerate che indicano il processo di accrescimento delle particelle

dovuto al processo di diluizione e raffreddamento dei gas esausti esplicito dall'atmosfera.



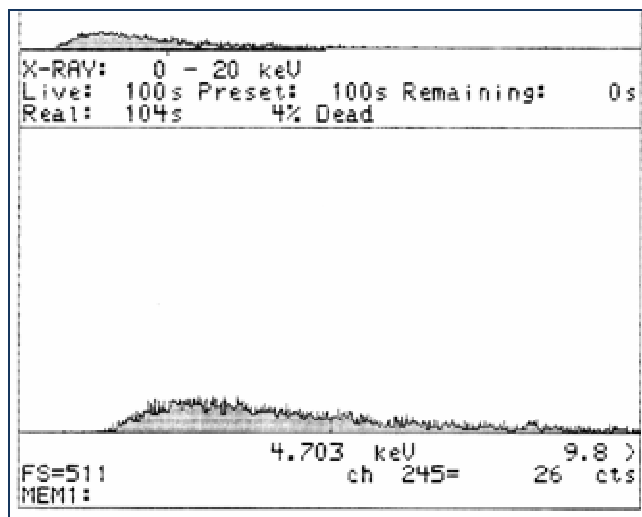
**Figura 6.13-Esempio di distribuzione numerica di particelle metalliche dovute alla ossidazione di  $MgSO_4$ - Centro di Ricerche Diesel, University of Minnesota (Filice et al., 2007(a))**

La figura 6.14 mostra la distribuzione percentuale delle particelle emesse dal veicolo-benzina, si osserva come la maggiore classe dimensionale ricada nelle  $PM_{2,5}$ , con sporadiche presenze di  $PM_{10}$  e molteplici  $PM_1$ . L'analisi dimensionale del veicolo diesel mostra un'elevata presenza di particelle ultrafini, sia isolati sia in strutture agglomerate ramificate dette *chain* o strutture a catena. La dimensione primaria ricade nella classe delle particelle manometriche, che si addensano e accumulano in seguito a processi di crescita. La figura x mostra la distribuzione percentuale delle emissioni diesel. La figura seguente mostra la distribuzione percentuale delle particelle emesse da un motore diesel, si osserva che solo nel 10% dei casi le particelle si presentano come una struttura aggregata di particelle ultrafini la cui dimensione primaria è nell'ordine delle nanoparticelle.



**Figura 6.14-Distribuzione percentuale delle particelle nelle emissioni diesel (a) e a benzina (b)**

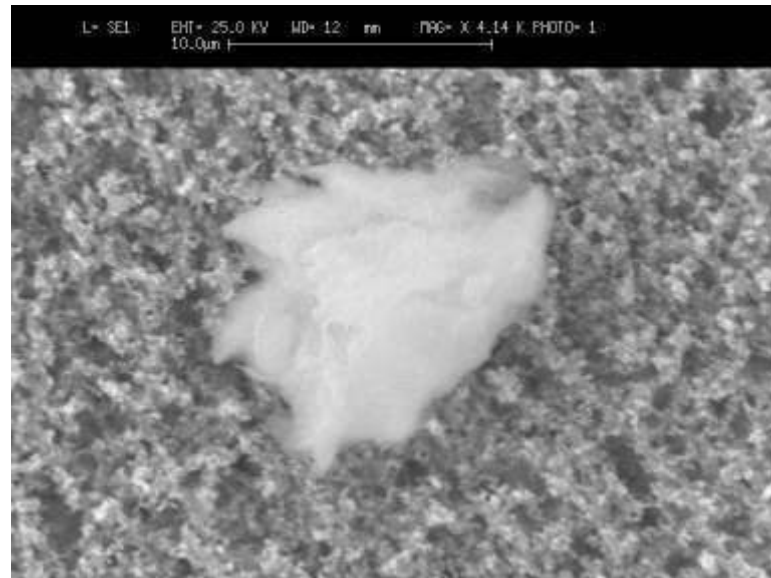
L'analisi qualitativa delle emissioni mediante microanalisi non mostra la rilevante presenza di composti chimici (Figura 6.15), questo fa supporre che la maggior parte della massa di particelle sia costituita da prodotti carbonacei dovuti ai processi di combustione incompleta. I risultati sono analoghi e indipendenti dalla tipologia di combustibile utilizzato.



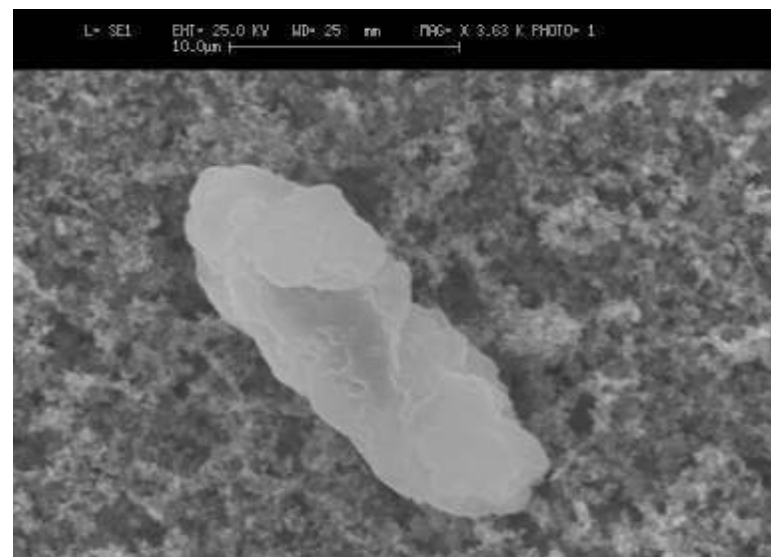
**Figura6.15- Esempio di microanalisi di particolato emesso da veicoli a motore**

Il confronto tra le emissioni a benzina e quelle diesel mettono in luce come entrambe siano il risultato di una combustione incompleta, la differenza è concentrata sulla differente distribuzione dimensionale che rientra nella categoria di particelle ultrafini per le vetture diesel e tra ultrafini-PM<sub>2.5</sub> per i veicoli a benzina. Nelle emissioni

è possibile osservare anche particolato emesso a causa dell'usura del motore, in genere di forma irregolare (Figura 6.16, 6.17, 6.18).



**Figura 6.16- Esempio di particella emessa da veicolo diesel**



**Figura 6.17- Esempio di particella emessa da veicolo diesel**

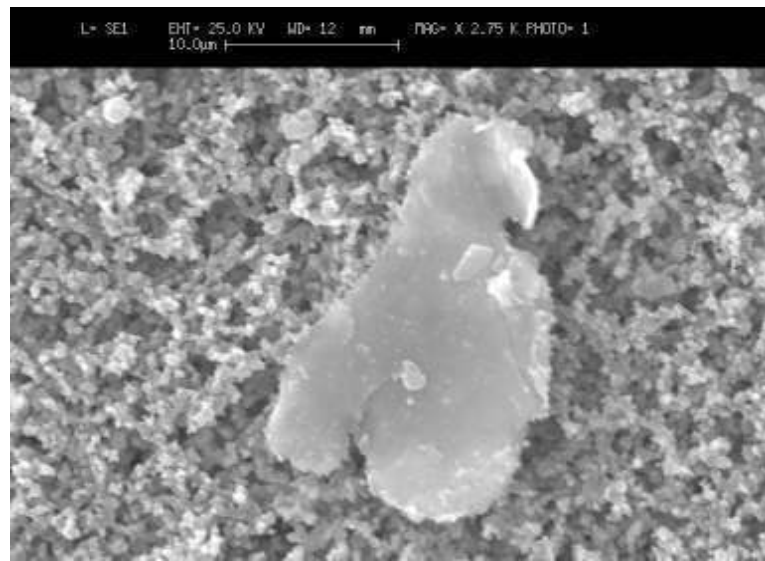


Figura 6.68- Esempio di particella emessa da veicolo a benzina

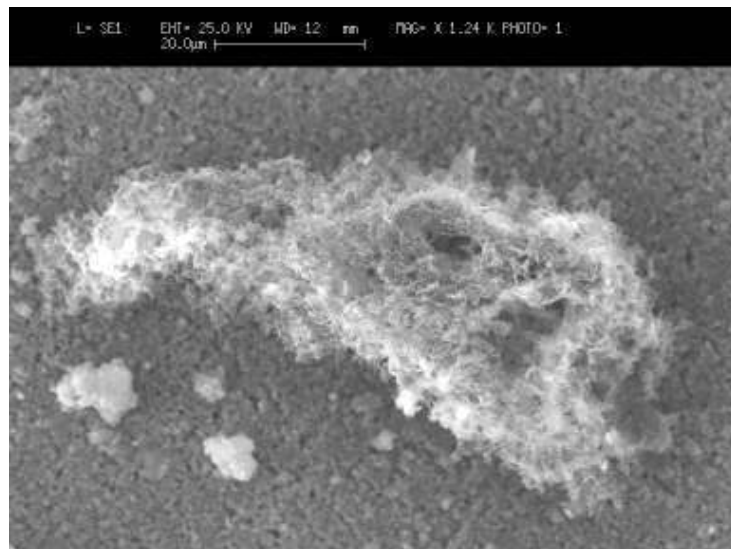
#### 6.4.1 Analisi dell'immagine

Attraverso l'analisi dell'immagine sono state individuate quattro classi di particelle-diesel presenti, in analoga misura, nelle emissioni diesel sia di vetture private sia di mezzi bus, e due classi di particelle emesse dai veicoli a benzina:

- **B-Class1** : Presenza di particelle sferiche, di dimensione nell'ordine di 1  $\mu\text{m}$ , con densità superficiale bassa. L'analisi al microscopio elettronico consente di individuare i vuoti imputabili alla matrice del filtro, indice di una bassa densità superficiale del materiale particellare (6.11).
- **D-Class1** : Presenza di molteplici particelle rientranti nella frazione ultrafine il cui conteggio individuale richiede un maggiore ingrandimento. Si presentano con struttura frastagliate indice di un'elevata frattalità (Figura 6.12).
- **D-Class2**: Presenza di struttura agglomerate data dalla aggregazione di particelle primarie rientranti nella classe precedente. Queste strutture aggregate possono subire processi di crescita dovuti all'azione atmosferica e raggiungere estensioni rientranti nella classe dimensionale delle particelle *coarse* (Figura 6.19).

Inoltre si osserva una tipologia di particelle comune ai due tipi di combustibile, le particelle dovute ai processi di usura dei motori, la cui presenza è direttamente proporzionale all'età del mezzo considerato.

- **D/B-Class:** Presenza di particelle di dimensione varia, non regolare dovuta ai processi di usura dei mezzi meccanici costituenti il motore (Figura 6.16, 6.17).



**Figura6.19 Esempio di aggregazione di particelle ultrafini, la cui dimensione primaria rientra nelle particelle manometriche**

#### 6.4.2 Analisi dimensionale

Il Center of Diesel Research dell'Università del Minnesota testa le emissioni prodotte in funzione della tipologia di motore e del combustibile utilizzato, focalizzando la sua attenzione sull'analisi dimensionale e la distribuzione della concentrazione numerica delle particelle. Questi studi sono basati sull'analisi della struttura delle particelle e sulla composizione dei gas esausti. Misure in laboratorio sono state fatte per determinare la struttura e la composizione chimica delle particelle in relazione alla tipologia di combustibile utilizzato, all'olio lubrificante e alla concentrazione di zolfo.

Le analisi sono eseguite attraverso un protocollo finalizzato al controllo del processo di raffreddamento e diluizione per interpretare la dimensione delle particelle. Sperimentalmente è stato valutato che un motore diesel emette un elevato numero di particelle rientrante nella moda di nucleazione, con diametro compreso fra 3 e 300 nm

(Kittelson et al., 2007; Liu et al., 2007). I test prodotti all'Università del Minnesota hanno sottolineato che la formazione di particelle fini dai futuri motori diesel potrebbe essere funzione della quantità di sostanze condensabili presenti nel combustibile, oltre che della presenza di superfici di adsorbimento su cui queste sostanze possono condensare. Il numero di particelle formatesi e la loro dimensione dipende dal processo di diluizione. Nell'atmosfera la coagulazione è la causa della crescita delle nanoparticelle che si spostano velocemente nel *range* di accumulazione, le caratteristiche di questi agglomerati dipendono sia dalle condizioni atmosferiche sia dalle proprietà delle particelle primarie.

Le indicazioni normative vigenti, sia in Europa sia in US, sono basate sulla valutazione in massa, che tende a mantenere il suo valore costante anche in seguito ai processi di diluizione e campionamento. Al contrario il numero di particelle non è costante e potrebbe cambiare significativamente in seguito ai processi di nucleazione e coagulazione, portando a una modifica della dimensione delle particelle. Questi risultati suggeriscono la necessità di introdurre delle indicazioni normative basate su sulla dimensione delle particelle e la concentrazione numerica.

Attualmente, l'analisi delle sorgenti territoriali pone la sua attenzione sulle emissioni da veicoli diesel. Se si sposta l'attenzione dalla massa delle particelle alla loro emissione in numero anche i veicoli a benzina potrebbero essere una importante sorgente emissiva (Figura 6.20)

. La figura 5.20 mostra un esempio di distribuzione dimensionale delle particelle (Università del Minnesota). Il confronto fra la distribuzione numerica delle emissioni diesel e di quelle benzina mette in luce una differente tendenza con la presenza di due mode per le emissioni diesel e una sola moda per quelle a benzina.

Entrambe le tipologie di motore emettono nanoparticelle. Il motore *spark ignition* mostra un decremento della concentrazione numerica, con il picco di concentrazione corrispondente a 12 nm; il motore *diesel* mostra un andamento oscillante con la prima moda intorno a 15 nm e la seconda intorno a 100 nm.

Questa tendenza suggerisce che solo le emissioni diesel subiscono il processo di nucleazione e successiva crescita dimensionale con spostamento dalla moda di nucleazione a quella di accumulazione, mentre le emissioni del motore a benzina non subiscono agglomerazione ma rientrano prevalentemente nel range delle particelle ultrafini (< 50 nm).



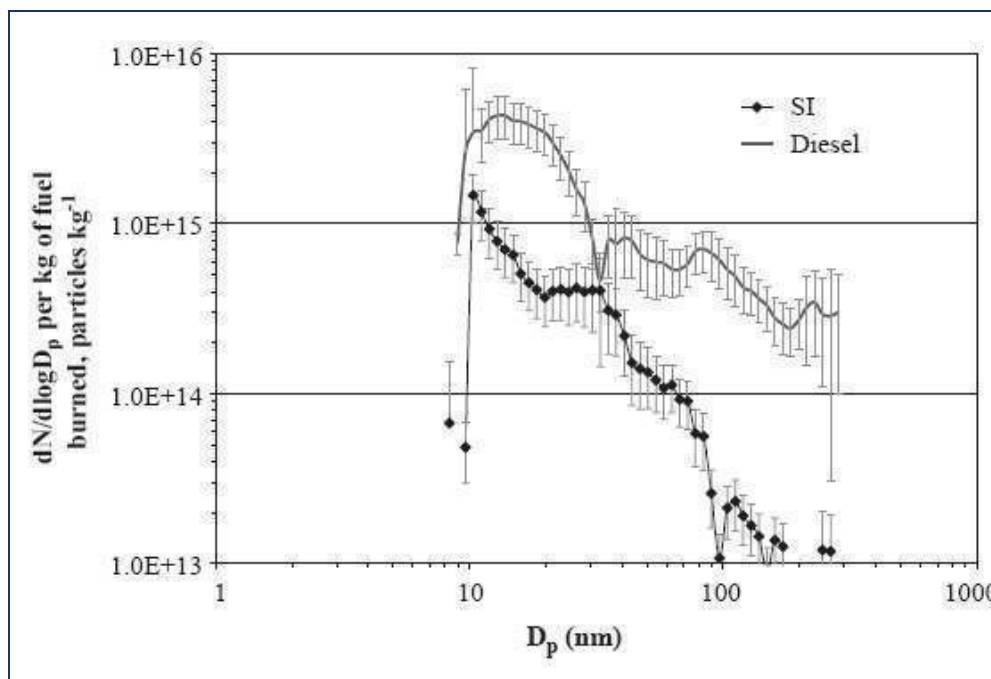


Figura 6.20- Distribuzione diesel e benzina per Kg di combustibile bruciato- (Johnson et al., 2005)

## 6.5 Risultati e Discussioni: il trasporto collettivo

L'analisi delle emissioni legate al trasporto collettivo è stata effettuata considerando due gruppi presenti sul territorio e caratterizzati dall'utilizzo di una differente tipologia di combustibile. Il primo gruppo (azienda Ferrovie della Calabria) utilizza per il parco autobus un combustibile diesel tradizionale, mentre il secondo gruppo (Azienda AMACO) ha utilizzato nel periodo della sperimentazione un combustibile alternativo, costituito da una percentuale di combustibile diesel, una percentuale di acqua e un additivo (tabella 6.2)

Tabella 6.2-Caratteristiche dei mezzi analizzati

Gruppo	Azienda	Area di pertinenza	Combustibile	Caratteristiche
Gruppo <sub>Ecologico</sub>	AMACO	urbana	Gecam	Diesel+acqua+additivo
Gruppo <sub>Diesel</sub>	Ferrovie della Calabria	extraurbana	Diesel	Diesel tradizionale

L'analisi dei due gruppi di autobus ha mostrato la presenza di unità con diversa età e diverso chilometraggio, immatricolati tra il 1980 e il 2003. La distribuzione percentuale degli autobus in funzione della classe di appartenenza mostra che il Gruppo<sub>diesel</sub> è più giovane, con un'alta presenza di autobus rientranti nelle categorie EURO II ed EURO III (Figura 5.21(a)). Il Gruppo<sub>ecologico</sub> è relativamente più anziano, in quanto mostra una maggiore presenza di veicoli classificabili come EURO0 e EURO I (Figura 5.18(b)). Almeno il 40% dei veicoli analizzati ricade nella classe Euro 2, mentre il 31 % ricade nella categoria Euro III; al contrario il gruppo ecologico presenta circa l'80% dei veicoli tra la classe Euro0 e quell'Euro1.

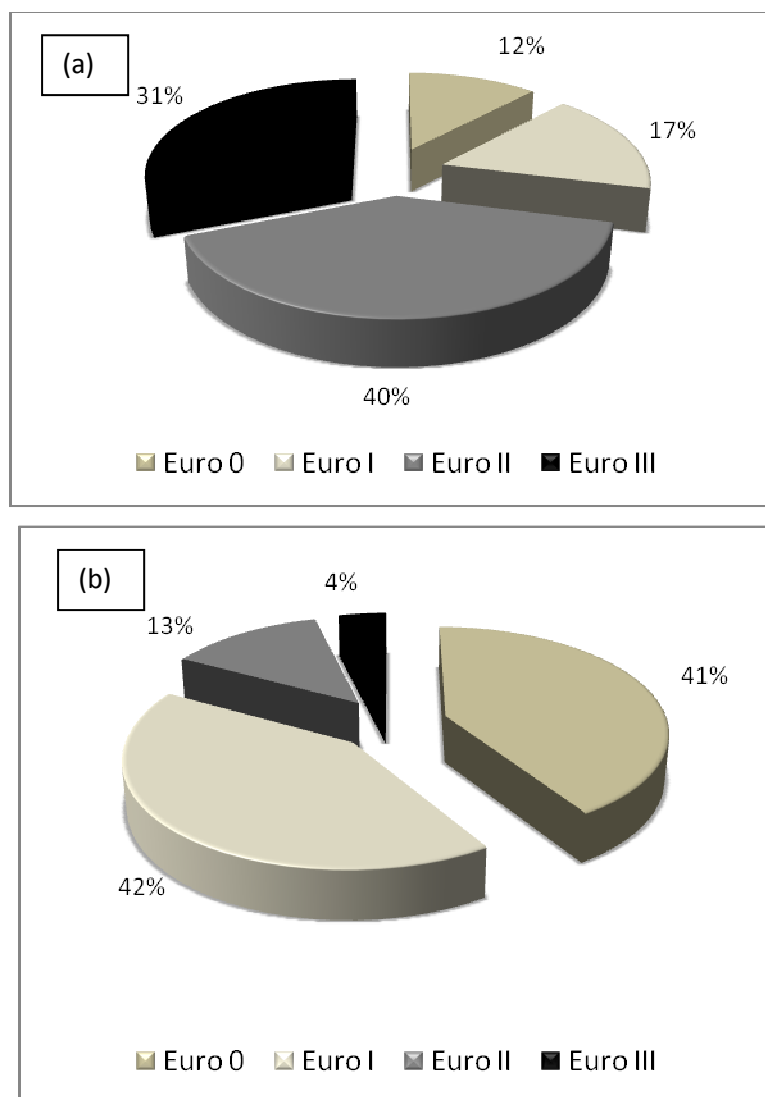


Figura 6.21- Distribuzione in classi Euro. Gruppo diesel (a) e Gruppo ecologico (b) (Filice et al., 2006(b))

I due gruppi-campione sono simili per numero di passeggeri, lunghezza e tipologia di motore. Per ogni gruppo sono stati monitorati 28 autobus con caratteristiche rappresentative la famiglia di origine. I risultati dell'analisi gravimetrica mostrano una differente concentrazione di *total particulate matter*. La concentrazione media dell'eco-combustibile varia in un intervallo di 10-30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre quella del diesel-combustibile varia tra 2-4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (tabella 6.3)

**Table6.3- Emissione di particulate matter, micrograms/s**  
**Valori medi**

<i>Classe di riferimento</i>	<i>Eco -fuel</i>	<i>Diesel-fuel</i>
Euro 0	23.26	3.27
Euro 1	15.00	3.25
Euro 2	10.55	2.50
Euro 3	26.33	2.30

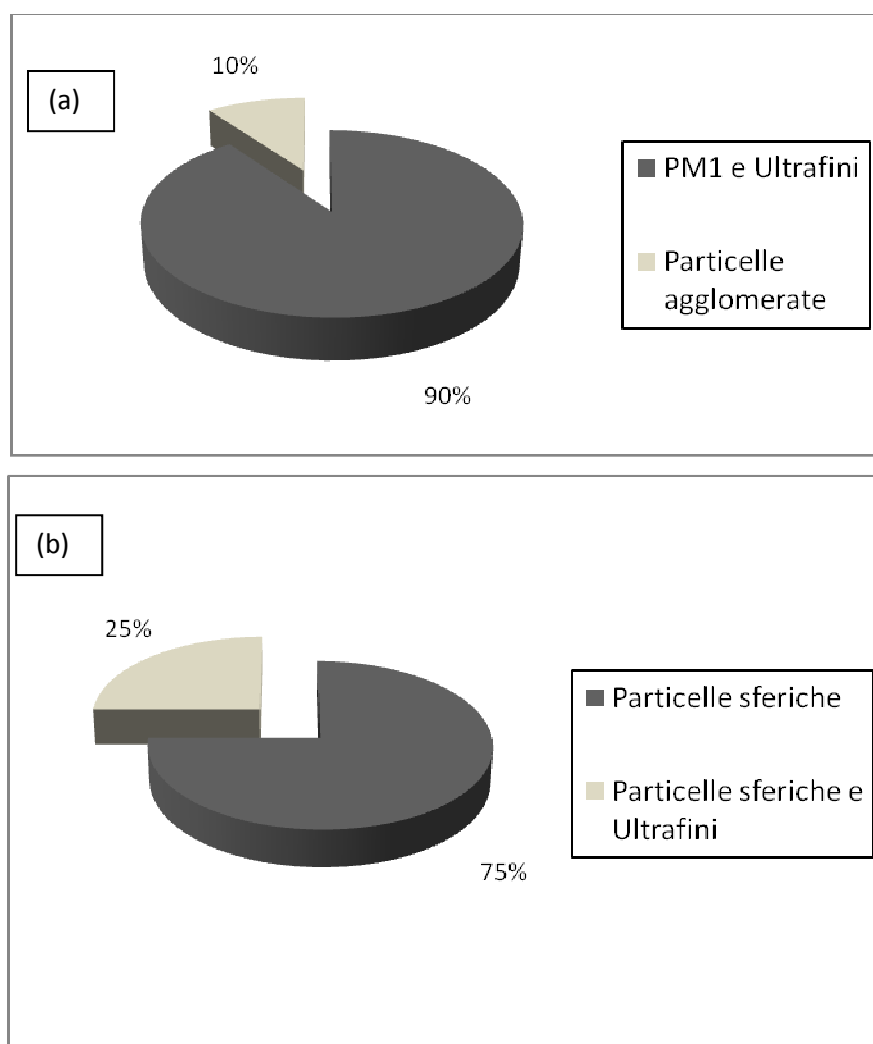
### 6.5.1 Analisi al microscopio elettronico

L'analisi al microscopio elettronico mette in luce le caratteristiche dimensionali e morfologiche delle particelle emesse. Non si è osservata la presenza di  $\text{PM}_{10}$ , ma solo di particelle  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_1$  e ultrafini. Il confronto fra le emissioni dei due combustibili mostra una differente distribuzione percentuale. Il combustibile diesel emette un elevato numero di particelle ultrafini presenti anche sotto forma di aggregati  $\text{PM}_1$ . Il combustibile ecologico mostra la presenza prevalente di particelle rientranti nella classe  $\text{PM}_{2.5}$ .

L'interpretazione delle immagini attraverso l'analisi statistica mostra una differente distribuzione dimensionale. Le particelle emesse dal combustibile ecologico hanno prevalentemente una struttura sferica (Figura 6.22 (b)), mentre quelle emesse dal combustibile diesel sono prevalentemente particelle ultrafini (Figura 6.22(a)).

In entrambi i casi sono state osservate strutture aggregate dovuta alla coagulazione di particelle primarie la cui dimensione rientra nell'ordine delle nanoparticelle per il

combustibile diesel, e del micrometro per il combustibile ecologico. La microanalisi conferma che le particelle aggregate a catena hanno una struttura carbonacea dovuta alla formazione di soot e prodotti legati alla combustione incompleta. Inoltre è stata osservata la presenza di particelle di diversa morfologia a base di Fe, Ca e Zn che indicano i processi di erosione del motore e l'azione dell'evapo-combustione degli oli lubrificanti.



**Figure6.22- Distribuzione percentuale delle particelle. Gruppo diesel (a), Gruppo ecologico (b), (Filice et al., 2006(b))**

Attraverso l'analisi dell'immagine sono state individuate tre categorie di emissione per il combustibile ecologico e una sola categoria per il combustibile diesel.

**E-Class1** : Presenza di particelle con una struttura compatta regolare. Hanno un aspetto sferico con un diametro aerodinamico compreso tra 2.5 e 1  $\mu\text{m}$  (Figura 6.23).

**E-Class2**: Emissione rappresentata dall'unione di particelle sferiche e particelle ultrafini. Le particelle sferiche presentano una struttura regolare simile alla E-Class1, si dispongono su uno strato di particelle ultrafini con una struttura a catena ramificata (Figura 6.24)

**E-Class3**: Presenza di particelle con struttura sferica e diametro aerodinamico inferiore a 1  $\mu\text{m}$  (Figura 6.25).

**D-Class1**: Presenza di molteplici particelle ultrafine (Figura 6.26), il cui diametro aerodinamico è difficilmente determinabile.

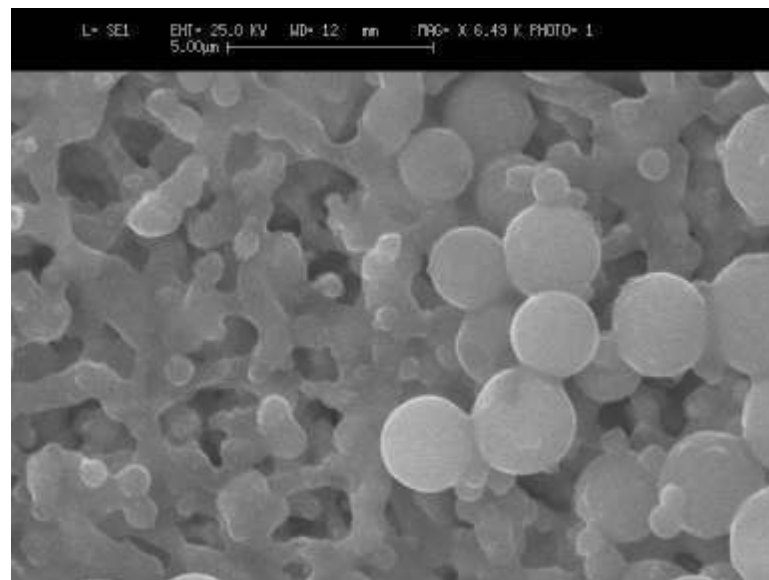
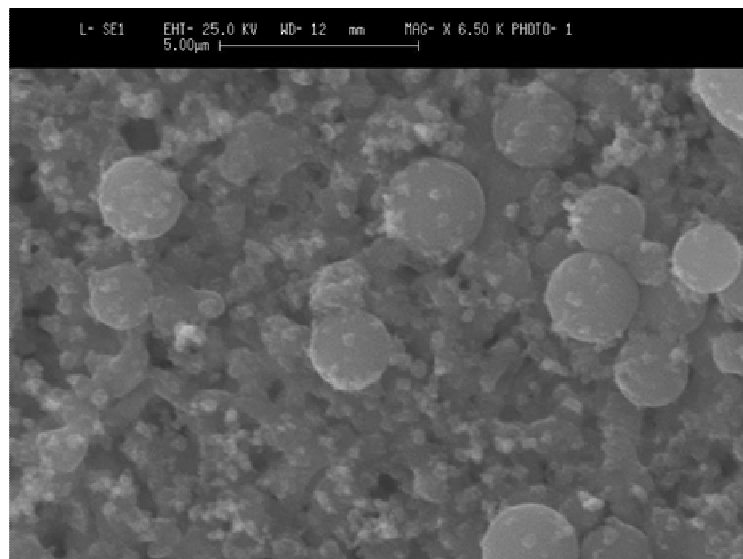
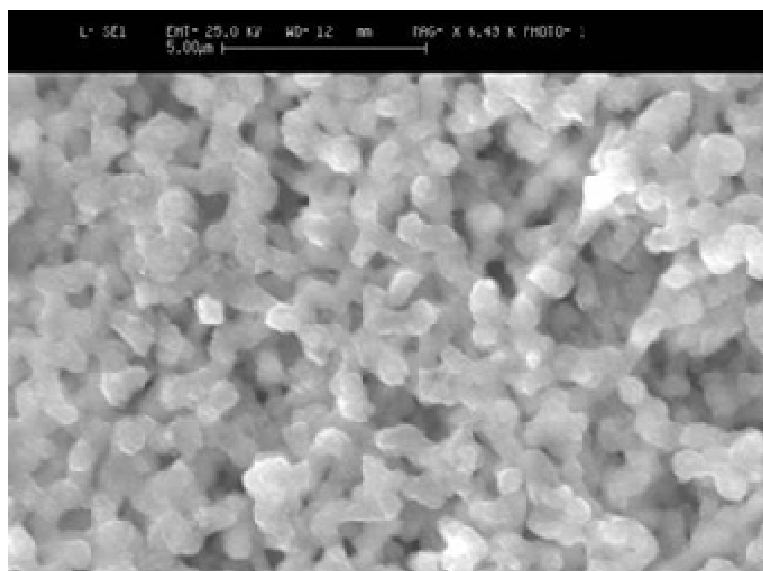


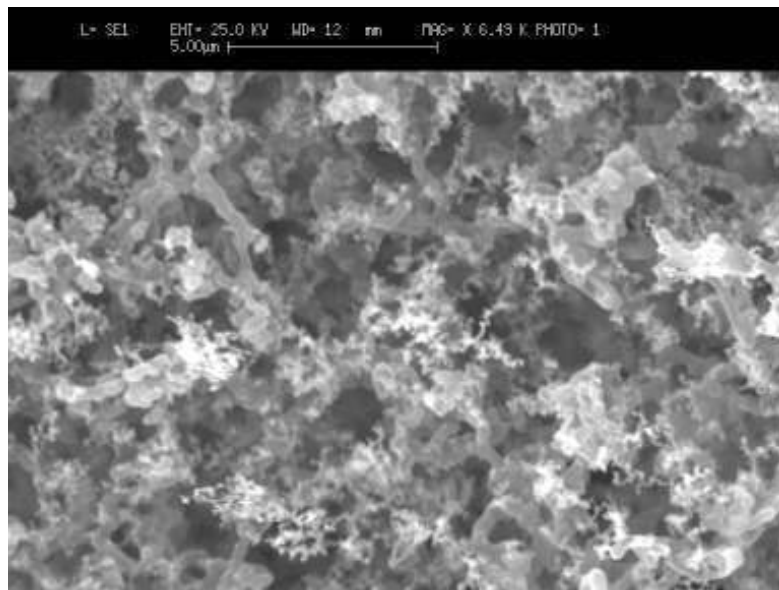
Figura 6.23- Esempio di particelle sferiche rientranti nella prima classe. Combustibile ecologico, E-Class1



**Figura 6.24- Esempio di particelle sferiche rientranti nella seconda classe. Combustibile ecologico, E-Class2**

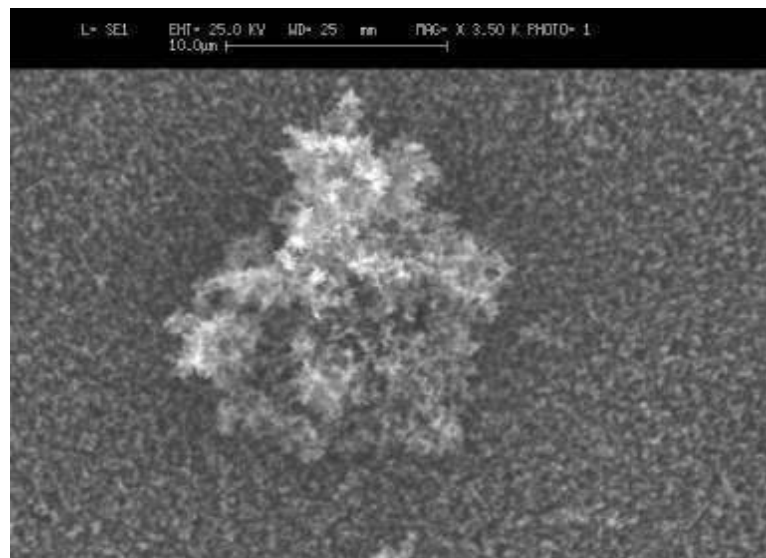


**Figura 6.25- Esempio di particelle sferiche rientranti nella terza classe. Combustibile ecologico, E-Class3**



**Figura 6.26- Esempio di particelle sferiche rientranti nella prima classe. Combustibile diesel, D-Class1**

Il processo di coagulazione in atmosfera può dare origine a strutture complesse di notevoli dimensioni, data dall'unione di milioni di particelle primarie con struttura a catena (Figura 6.27). E' stato osservato che la variazione del regime del motore può favorire la formazione di strutture aggregate fornendo l'ambiente ideale per lo sviluppo dei processi di coagulazione.



**Figura 6.27 – Esempio di struttura aggregata irregolare (Filice e De Luca, 2007(c))**

L'analisi dimensionale mostra una differente distribuzione di particelle in funzione della tipologia di combustibile utilizzato. Il rapporto  $PM_{2.5}/PM_1$  è stato determinato solo per il combustibile ecologico, in quanto nei mezzi diesel l'elevata presenza di particelle ultrafini nella dimensione primaria rende difficile il conteggio con l'*image analysis* (Figura 6.28).

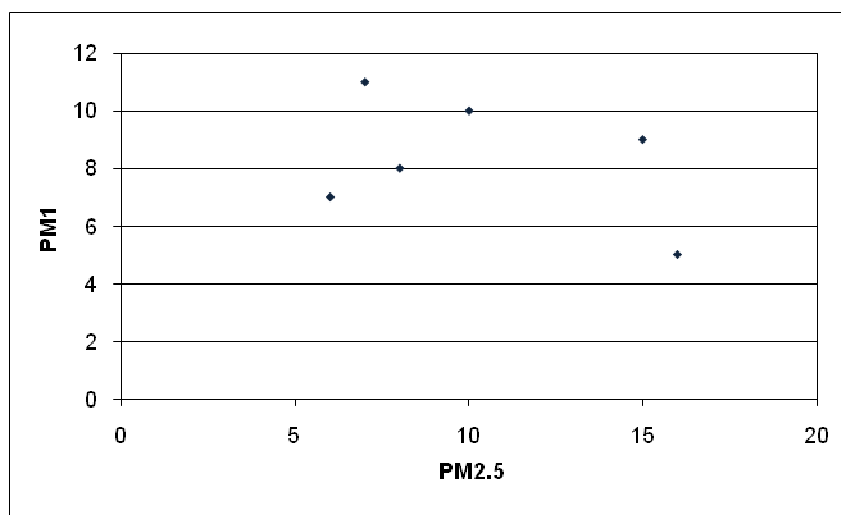


Figura 6.28- Relazione tra  $PM_{2.5}$  e  $PM_1$  su una superficie di  $254 \mu m^2$  in un campione di particolato emesso dal combustibile ecologico

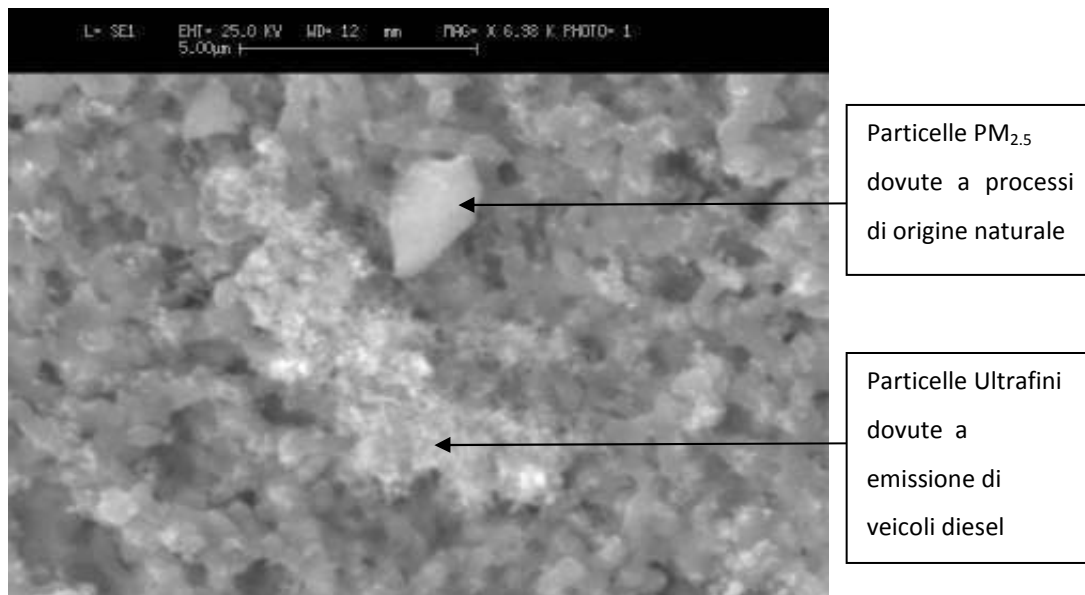
## 6.6 Indagine in area urbana

La individuazione del ruolo delle sorgente mobile ha consentito l'interpretazione dell'inquinamento urbano da *particulate matter* attraverso l'analisi del contributo delle due sorgenti: veicoli a benzina e veicoli diesel. L'indagine è stata condotta confrontando le immagini al SEM e i dati acquisiti mediante assorbimento atomico. L'analisi del particolato urbano mostra la presenza di tutte le classi dimensionali, con la maggiore percentuale numerica rientrante nella frazione ultrafine e la maggiore percentuale in massa nella frazione coarse ( $PM_{10}$ ).

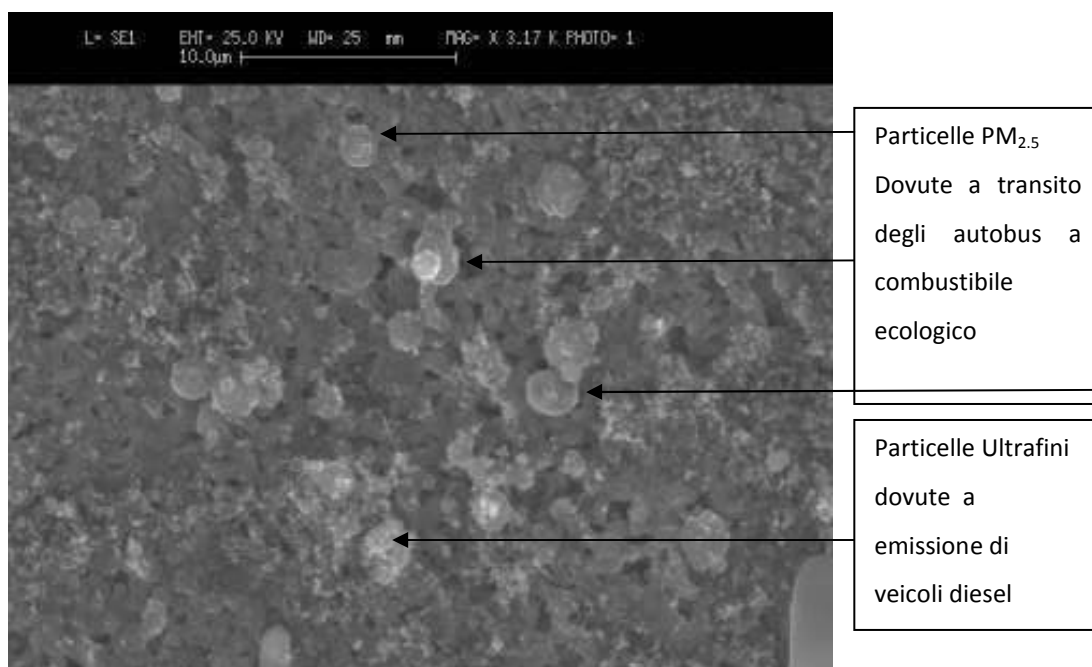
Il confronto fra le emissioni veicolari e la distribuzione dimensionale del particolato in area urbana mostra un substrato di particelle ultrafini su cui sono disposte particelle rientranti nelle altre classi dimensionali. Il confronto con le immagini acquisite dai campioni del combustibile diesel e quelli del combustibile a benzina mettono in luce il ruolo rilevante occupato dal quest'ultimo nell'inquinamento dell'area



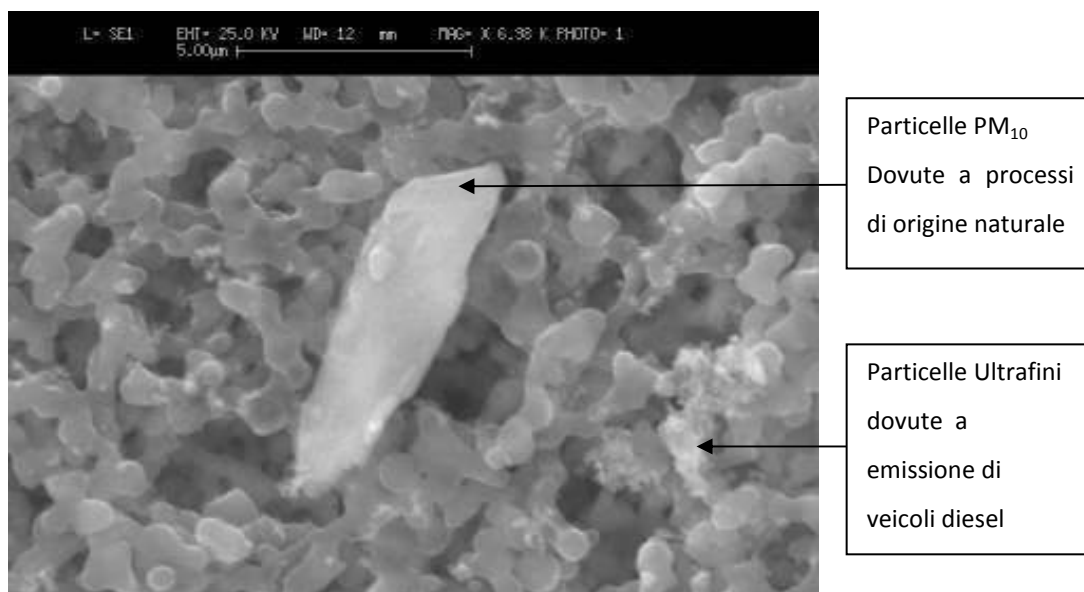
urbana di Cosenza (Figura 6.29). Inoltre sono chiaramente visibili anche le particelle emesse dal combustibile ecologico utilizzato per il trasporto collettivo (Figura 6.30)



**Figura 6.29-Esempio di immagine SEM di particelle presenti in area urbana.  
Campionamento a 24 ore**



**Figura 6.30-Esempio di immagine SEM di particelle presenti in area urbana  
Campionamento a 24ore**



**Figura 6.31-Esempio di immagine SEM di particelle presenti in area urbana  
Campionamento a 11ore**

Anche in seguito ad un campionamento a 11 è visibile la morfologia legata al contributo delle emissioni diesel, che si dispone sulla matrice del filtro con la caratteristica struttura a catena (Figura 6.31).

Il confronto con i dati acquisiti mediante Assorbimento Atomico mettono in evidenza la correlazione tra la composizione chimica delle emissioni diesel e quella rilevata in area urbana. Interessante è il ruolo assunto da Calcio presente sia in area urbana sia nelle emissioni veicolari. L'analisi degli elementi in tracce permette di avere utili informazioni circa la composizione chimica elementare del particolato atmosferico. L'indagine ha messo in evidenza la presenza di calcio (Ca), sodio (Na), litio (Li), potassio (K) e ferro (Fe).

Il campione urbano mostra la presenza prevalente di Calcio, dovuto all'azione congiunta dell'erosione dei suoli e delle emissioni veicolari, e Sodio dovuta all'azione del movimento delle masse d'aria marine, e calcio. Anche le emissioni diesel mostrano un'elevata presenza di Ca che, prevalentemente dovuto all'azione degli additivi utilizzati negli oli lubrificanti, la cui azione necessaria per la vita del motore, contribuisce ad aumentare la pericolosità delle emissioni veicolari (Tabella6.4).

Tabella 6.4- Elementi chimici. Confronto area urbana emissioni veicolo diesel

	%				
	Ca	Na	K	Li	Fe
<b>Emissione diesel</b>	69.98	0.33	1.68	0.87	27.12
<b>Area urbana</b>	64.69	17.07	0.26	4.63	13.32

Il campione diesel mostra la presenza di elementi in tracce, dovuti probabilmente alla contaminazione del campione con le particelle presenti nell'aria esterna in seguito alle modalità di prelievo. Il Ca emesso contribuisce ad aumentare il contributo di Ca presente in area urbana, inoltre l'elevata presenza di aggregati a catena (visibili mediante microscopia elettronica), non sono rilevabili attraverso assorbimento atomico.

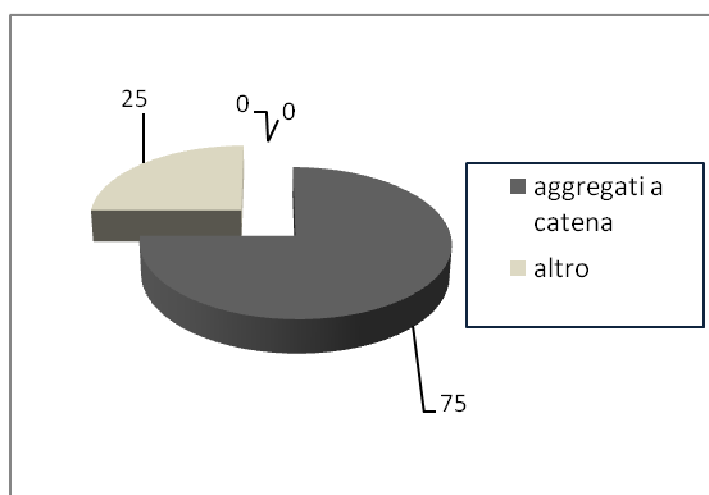


Figura 6.32- Distribuzione percentuale delle particelle in area urbana. Campionamento 24 ore consecutive

Attraverso l'analisi delle immagini di 50 filtri-campione dell'area urbana di Cosenza è stata determinata la distribuzione percentuale delle particelle (Figura 6.32). È stato osservato come oltre il 75 % delle particelle si presentino sotto forma di aggregati a

catena con diversa estensione e complessità, indice di un inquinamento dovuto all'utilizzo di combustibili diesel. Questo risultato suggerisce un maggiore utilizzo dei mezzi di trasporto collettivo, sistema per il contenimento delle emissioni inquinanti. Infatti il rapporto emissione autobus/numero di passeggeri mostra un indice di inquinamento inferiore del trasporto privato.

La valutazione dei composti del carbonio e la definizione della percentuale di composti metallici incombusti presenti nelle emissioni è stata effettuata attraverso l'analisi termogravimetrica sui campioni di PM raccolti sia in area urbana sia delle emissioni diesel. Il PM urbano sottoposto ad analisi termica mostra una perdita totale in peso del 25% attribuibile al materiale combustibile, s'individua nel 75% della massa totale la presenza di materiale non combustibile dovuto alla presenza di metalli e minerali in atmosfera (Figura 6.33).

L'analisi termica del materiale particellare emesso dai mezzi diesel mette in luce un residuo incombusto presente nella percentuale del 55%, dovuto alla presenza di *ash*, particelle incombustibili presenti nelle emissioni diesel in genere dovute alla evaporazione degli oli lubrificanti, nelle emissioni diesel (Figura 6.34).

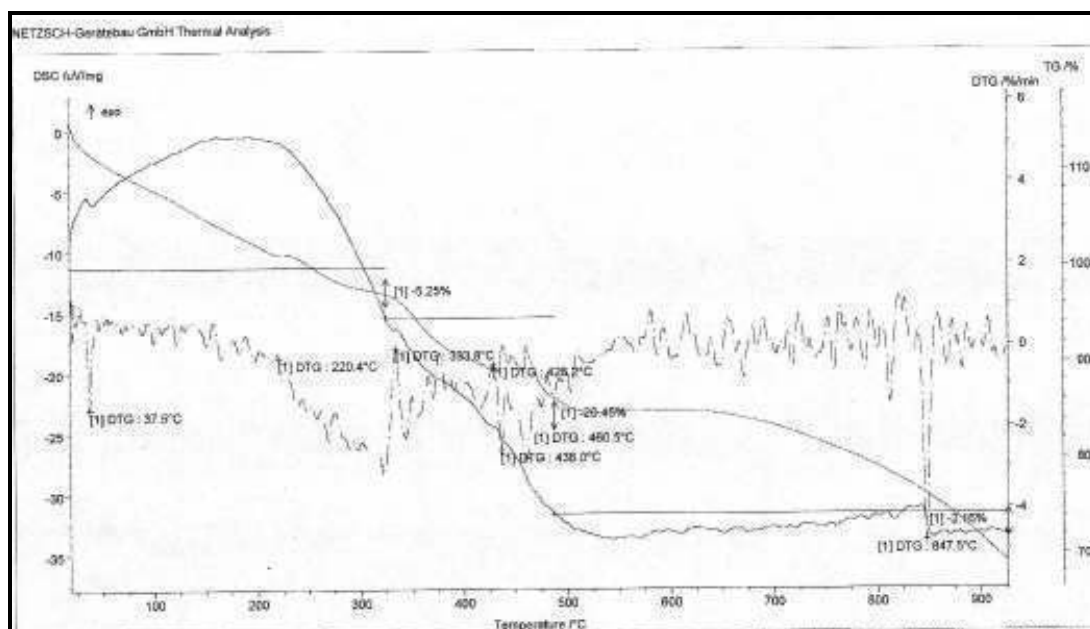


Figura 6.33 – Analisi termica area urbana

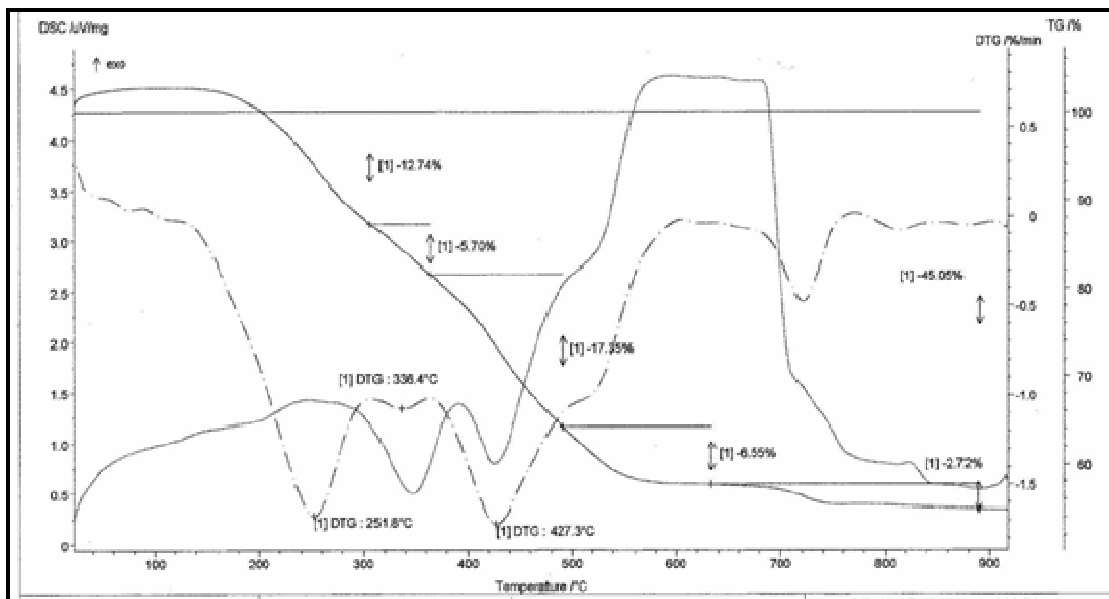


Figura 6.34- Analisi termica di polveri sottili emesse da mezzi diesel

## Esposizione in area urbana

*Le indicazioni della normativa vigente prevedono il monitoraggio del PM<sub>10</sub> per 24 ore consecutive, al fine di individuare i valori obiettivo giornaliero e annuale. Questi valori sono indici unici su tutto il territorio Europeo, senza una specifica discretizzazione tra tipologia di sorgenti ed estensione del centro abitato, accomunano città come Londra, Milano o Parigi ad aree più piccole come Cosenza. Una uniformità che coinvolge aree estese, caratterizzate dalla presenza di molteplici sorgenti inquinanti, e aree circoscritte, caratterizzate da un inquinamento prevalentemente veicolare. E' stata analizzata la distribuzione oraria delle polveri sottili sia attraverso l'analisi della massa che l'analisi dimensionale. Per valutare il grado di esposizione della popolazione è stato ridotto il tempo di prelievo in due fasi consecutive. La prima fase rivolta alla valutazione della dispersione temporale di particelle attraverso la riduzione del tempo di prelievo da 24 a 3 ore. La seconda fase rivolta alla valutazione dell'influenza del micorambiente sui processi di dispersione delle particelle con la riduzione del tempo di prelievo da 3 a 1 ora. Il campionamento è stato focalizzato sull'azione che l'ambiente esterno, come le caratteristiche geometriche del sito di campionamento, esplica sull'esposizione del cittadino attraverso la modifica della concentrazione di PM<sub>10</sub> oraria e le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle.*

---

### 7.1 Introduzione

All'interno delle aree antropizzate le problematiche relative all'inquinamento atmosferico sono sentite non solo per la diretta percezione che si ha di esse ma soprattutto per la conoscenza dei potenziali effetti che possono insorgere sulla salute (Izzotti et al., 2000). L'interpretazione di questo fenomeno richiama l'azione simultanea di diversi settori, dallo studio delle proprietà degli inquinanti urbani alla gestione delle infrastrutture territoriali, il cui sviluppo trova negli *health effects* il filo conduttore. Per molti anni gli studi epidemiologici sono stati focalizzati sulla relazione esistente tra inquinamento dell'aria e salute della popolazione (Attico, 2000), con particolare attenzione agli effetti delle PM<sub>10</sub> (Sih, 2000; Neas, 2000; Donaldson 2001). Ma l'aerosol urbano nella sua complessità si presenta con una molteplicità di particelle di differente forma e dimensione che generalmente si distribuiscono secondo una trimodale, caratterizzata dalla presenza di tre picchi numerici: 5 µm, moda coarse, 0,2 µm

$\mu\text{m}$  moda di accumulazione e  $0.02 \mu\text{m}$  moda di nucleazione (Capitolo 2). Recentemente si osserva una crescente attenzione verso le frazioni minori e in particolare le particelle ultrafini (Oberdorster, 2001; Kittelson, 2007) che, emesse da processi di combustione incompleta, tendono ad aggregarsi rapidamente in particelle più grandi e a spostarsi nella moda in accumulazione.

A oggi le normative vigenti prevedono il campionamento del  $\text{PM}_{10}$  per un tempo di prelievo di 24 ore consecutive (DM n°60, 2/4/2002) al fine di valutare la concentrazione giornaliera. Tale situazione legislativa porta a una sottovalutazione del problema in quanto non tiene conto della distribuzione oraria delle polveri, né delle fluttuazioni giornaliere, né della loro composizione chimico-fisica. La complessità del fenomeno richiede la sua comprensione sia come mezzo per tutelare la salute pubblica che per individuare metodiche di riduzione.

Alcuni ricercatori basano la loro ricerca sul concetto di qualità dell'aria come indicatore per la pianificazione urbana (Joumard et al, 1996), altri mostrano come la distribuzione il tasso di emissione di una città può essere funzione della densità abitativa (Borrego et al., 2006) o dell'uso del suolo (Marshall, 2005).

Negli ultimi anni si è delineata la necessità di riqualificare le aree urbane attraverso il ricollocamento di zone dismesse e la reinterpretazione dei luoghi e delle cose. In particolare la gestione della qualità dell'aria è diventato un elemento importante per la riqualificazione dell'area urbana attraverso lo sviluppo di piani di risanamento (d.lgs. 351/99). Al momento non ci sono sufficienti studi focalizzati sull'impatto della dislocazione spaziale della città sulla qualità dell'aria urbana, per cui non si conosce se esiste una variazione nelle proprietà chimico-fisiche in aree urbane appartenenti a uno stesso territorio o con diversa locazione spaziale.

Per chiarire questi aspetti è stata valutata l'esposizione dei cittadini all'interno di uno stesso tessuto urbano, caratterizzato da uniformità nella sorgente inquinante e differente distribuzione spaziale. Il confronto fra le caratteristiche chimico-fisiche di particelle prelevate in aree limitrofe con differente caratteristiche geometriche (distanza tra gli edifici, lunghezza, larghezza), mostra il ruolo assunto dalla dislocazione spaziale degli edifici che agendo sui processi di accumulo e dispersione delle particelle influenza l'esposizione dei cittadini.

La valutazione dell'esposizione in diverse aree del centro urbano permette la valutazione dell'influenza del punto di campionamento sui processi di accumulo e

dispersione delle particelle oltre che sulle caratteristiche chimico-fisiche delle stesse al fine di valutare il possibile contributo della pianificazione territoriale alla riduzione dell'inquinamento urbano.

## 7.2 Metodologia

Dalla matrice ambientale sono stati estratti tutti i dati utilizzabili per la valutazione del grado di esposizione della popolazione. Sono state individuate tre condizioni di estrazione:

*Condizione<sub>1</sub>*: Appartenenza allo stesso tessuto urbano.

*Condizione<sub>2</sub>*: Geometria rientrante nella classificazione canyon area o open area.

*Condizione<sub>3</sub>*: Tempo di prelievo finalizzato alla individuazione del grado di esposizione della popolazione (3 ore, 1 ora).

La prima condizione consente l'estrazione dalla matrice di tutti i dati acquisiti relativi al centro urbano di Cosenza, la seconda condizione permette l'estrazione di tutti i dati relativi a tempi di prelievo brevi (3h, 1h), la terza condizione permette l'estrazione di tutti i dati relativi alle stazioni traffico di tipo canyon o di tipo open. Questi dati estratti hanno definito due sottomatrici caratterizzate da un unico tempo di prelievo e un'unica disposizione spaziale:  $\mathcal{E}_{4(90 \times 5)}$  relativa al sito\_canyon ed  $\mathcal{E}_{5(90 \times 5)}$  relativa al sito\_open. La matrice estesa ha come colonne i valori di concentrazione rilevati in seguito al campionamento a 3 ore e 1 ora, inoltre sono state inserite le informazioni relative al giorno di campionamento quali data e giorno della settimana.

**Matrice 7.1- Espressione dei dati in forma matriciale, nelle aree canyon street o open street**  
**Tempo di prelievo 3h.**

	data	Area	Giorno settimanale	Concentrazione 3h	
$\mathcal{E}_4$	1	01.03.2006	Canyon/Open	Mercoledì	...
	...		.....	...	....
	90	30.06.2006	Canyon/Open	Venerdì	....



**Matrice 7.2- Espressione dei dati in forma matriciale, nelle aree canyon street o open street.**

**Tempo di prelievo 1h.**

$\varepsilon_5$	#	data	Area	Giorno settimanale	Concentrazione 1h
	1	01.03.2006	Canyon/Open	Mercoledì	....
...	.....	.....	...	....	
90	30.06.2006	Canyon/Open	Venerdì	....	

### 7.3 Analisi delle aree di interesse

La valutazione del grado di esposizione della popolazione è stata basata sul concetto di campionamento a fascia oraria che riduce il tempo di prelievo da 24 ore a 1 ora la fine di individuare l'esposizione oraria del cittadino. L'attenzione è stata rivolta a due intervalli temporali: 3 ore e 1ora. Il primo è stato finalizzato alla valutazione della distribuzione spaziale delle particelle nel tempo di prelievo giornaliero; il secondo basato sul concetto di *outdoor life*, ovvero di tempo medio vissuto dal cittadino per strada, è stato finalizzato alla valutazione del grado di esposizione all'interno del tessuto urbano. Per individuare l'influenza del sito di campionamento sono state individuate due aree adiacenti, rappresentative del tessuto urbano di Cosenza, caratterizzate da geometrie differenti:

*Sito 1: strada Canyon*

*Sito 2: strada Open.*

La *canyon area* è caratterizzata da un senso di percorrenza obbligato. L'*open area*, adiacente alla precedente, è caratterizzata dalla presenza di una piazza centrale, adibita a parcheggio pubblico, che si presenta come nucleo intorno al quale si svolge il transito veicolare. Entrambe le aree presentano variazioni nel flusso di traffico orario direttamente proporzionali alle necessità del cittadino. Questa tendenza trova la sua motivazione nelle caratteristiche delle due aree di campionamento: la prima è caratterizzata dalla presenza di molteplici attività commerciali che si sviluppano lungo tutto il perimetro della piazza, la seconda è caratterizzata sia da attività commerciali sia dalla presenza di uffici e servizi. Il valore di massima concentrazione è determinato in

corrispondenza dell'apertura delle attività commerciali e degli uffici, mentre quello minimo in corrispondenza della pausa lavorativa.

L'analisi dei flussi di traffico mostra che nonostante le due aree siano interessate da flussi di traffico orari differenti. Sono ricorrenti sia la tipologia mezzo di trasporto privato che quella mezzo di trasporto collettivo.

Il microambiente *canyon* che si sviluppa in lunghezza tra due file di fabbricati di uguale altezza, presenta una sola direzione di transito. Il microambiente *open* si sviluppa sia in lunghezza sia in larghezza, struttura aperta circondata da fabbricati, con le stesse caratteristiche dell'area canyon, che ne delincono il perimetro, presenta quattro direzioni di transito che individuano un senso di percorrenza circolare.

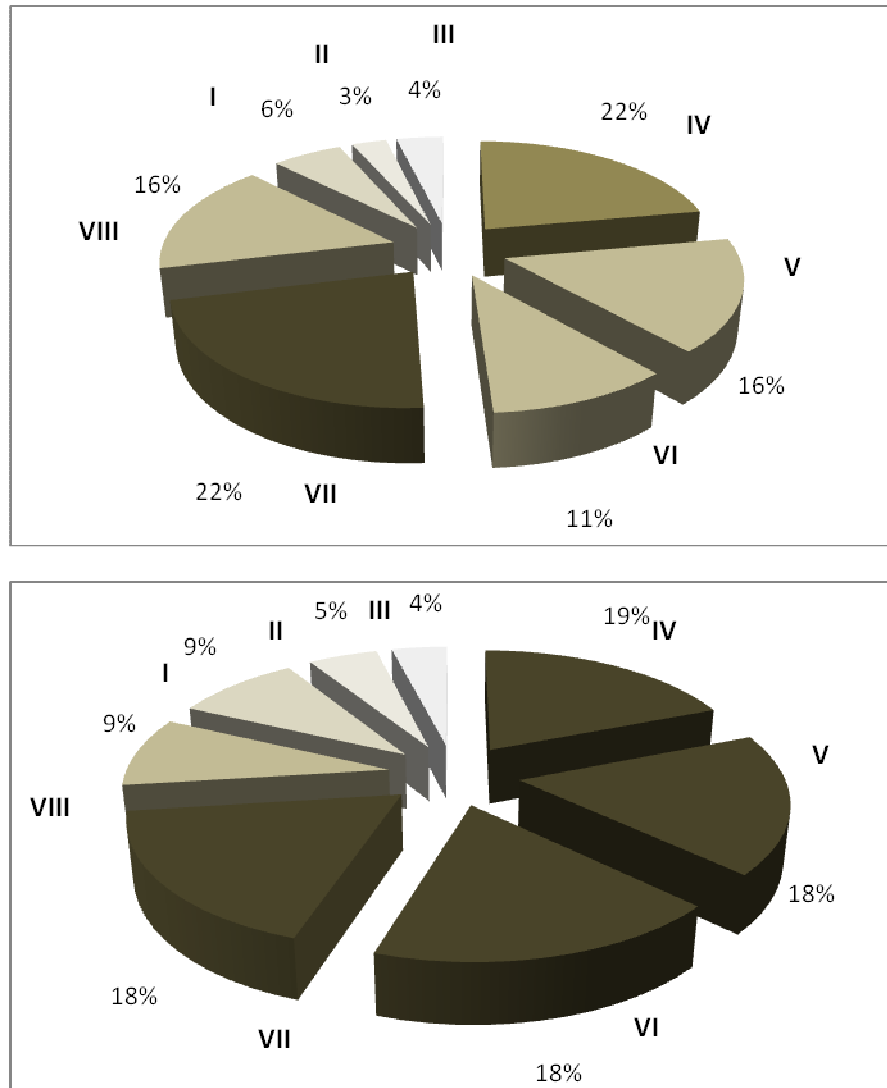
#### 7.4 Risultati e Discussioni: $PM_{10}$ trend a tre ore

La riduzione del tempo di prelievo da 24 a 3 ore ha consentito l'osservazione della distribuzione spaziale delle particelle all'interno del giorno di campionamento (Filice et al., 2005). Si osserva che nonostante l'area urbana di Cosenza rispetti il valore obiettivo giornaliero di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 24 ore di campionamento, la situazione si ribalta se si riduce il tempo di prelievo. L'analisi della concentrazione nelle fasce di tre ore consecutive mostra picchi di concentrazione che possono superare i  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

L'individuazione di un intervallo temporale di tre ore consecutive ha permesso la divisione del campionamento giornaliero in otto fasce di prelievo (tabella 7.1). Il trend medio (Figura 7.1) mostra un andamento nelle prime quattro fasce orarie, mentre nelle ultime quattro si osserva una riduzione percentuale pari al 50 %. Questo differente trend rispecchia le variazioni giorno-notte rilevate durante il campionamento a 11 ore (Capitolo 3).

**Tabella 7.1- Discretizzazione del periodo di prelievo giornaliero in fasce di 3 ore.**

<i>Orario</i>	<i>Fascia</i>	<i>Orario</i>	<i>Fascia</i>
00:00→03:00	I	12:00→15:00	V
03:00→06:00	II	15:00→18:30	VI
06:00→9:00	III	18:00→21:00	VII
9:00→12:00	IV	<b>21:00-24:00</b>	VIII



**Figura7.1- Andamento percentuale della concentrazione di PM<sub>10</sub> in canyon street (a) e in open street (b).**

La concentrazione percentuale costante rilevata nell'intervallo di tempo tra le 07:30 e le 19:30 è imputabile a una mobilità veicolare costante dovuta alla presenza delle attività commerciali. L'intervallo di campionamento a tre ore non mostra sostanziali differenze tra le due aree, infatti la distribuzione percentuale mette in evidenza come le due aree abbiano un comportamento simile, con la maggiore concentrazione del PM<sub>10</sub> in corrispondenza delle quattro fasce orarie corrispondenti al campionamento diurno.

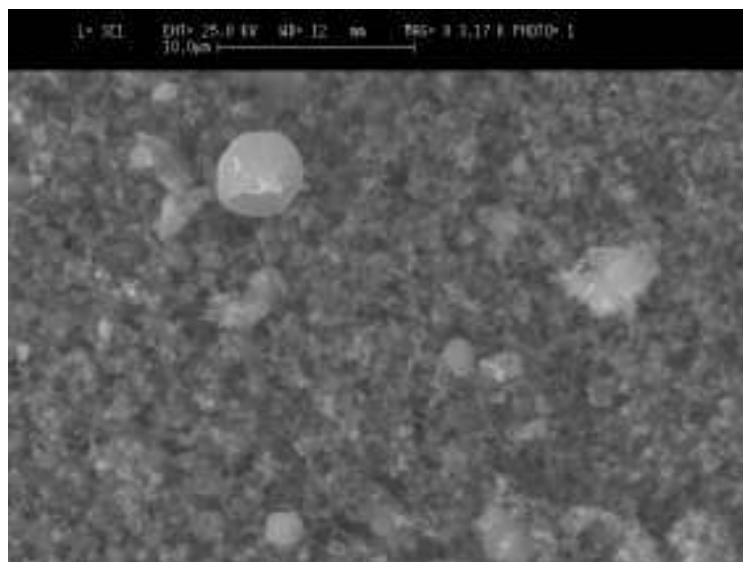
### 7.4.1 Caratterizzazione chimico-fisica

Le tecniche strumentali utilizzate per la caratterizzazione chimico-fisica delle polveri raccolte sono state la microscopia elettronica e la microanalisi.

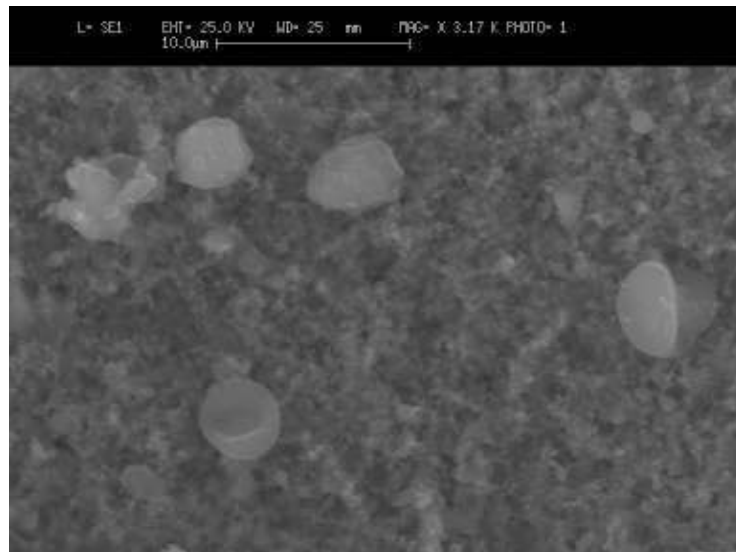
L'analisi dimensionale delle particelle ha permesso di valutare la densità superficiale di  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_1$ , valutando la densità come n° particelle/  $\mu m^2$  di filtro considerato. E' stata osservato che la quantità di  $PM_1$  rilevata è circa 100 volte superiore alla densità di  $PM_{10}$ , mentre è soltanto da 2 a 10 volte superiore alla densità di  $PM_{2.5}$ .

**Tabella 7.2-Densità media particelle prelevate a 3 m dal selciato stradale, *area canyon***

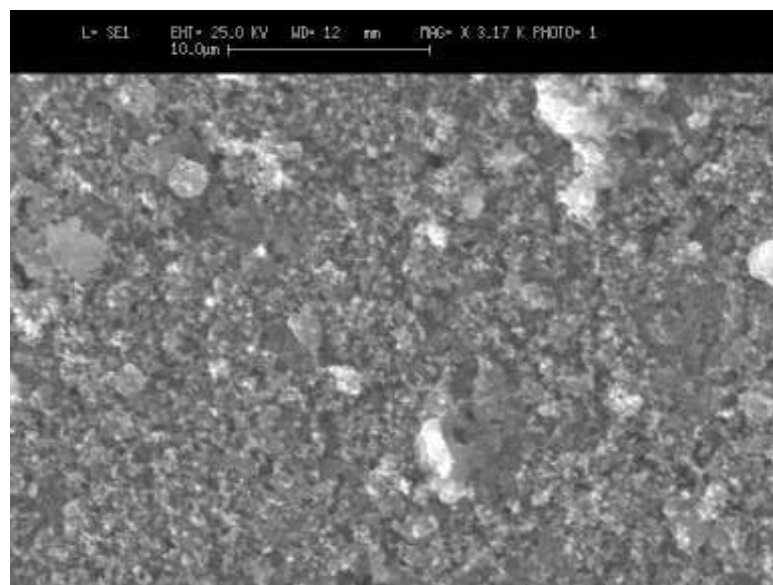
Fascia oraria	1 fascia	2 fascia	3 fascia	4 fascia
	8-11	11-14	14-17	17-20
$d_{PM_{10}}$	0,0014	0,0002	0,0005	0,0007
$d_{PM_{2,5}}$	0,01	0,02	0,005	0,008
$d_{PM_1}$	0,14	0,2	0,05	0,06



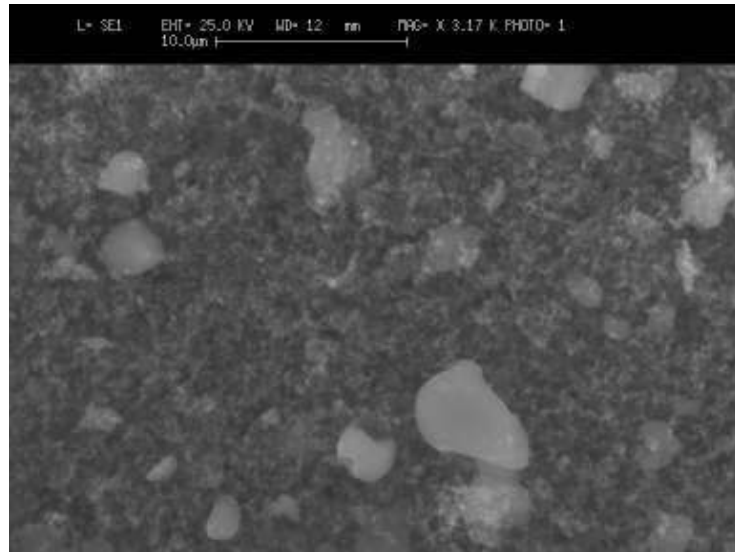
**Figura 7.2- Immagine SEM di particelle prelevate tra le 07:30-10:30 in area canyon, Cosenza**



**Figura 7.3- Immagine SEM di particelle prelevate tra le 10:30-13:30 in area canyon, Cosenza**



**Figura 7.4- Immagine SEM di particelle prelevate tra le 13:30-16:30 in area canyon, Cosenza**



**Figura 7.5-** Immagine SEM di particelle prelevate tra le 16:30-19:30 in area canyon, Cosenza

L'analisi dimensionale delle particelle in area open mostra una differente distribuzione dei trend dimensionali. Mentre la distribuzione di particelle  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$  non mostra sostanziali modifiche dai risultati ottenuti nell'area canyon, tale tendenza non è verificata dalle  $PM_1$  che sono numericamente inferiori. Il rapporto tra le tre classi dimensionali cambia con numerosità di  $PM_1$  prossima a quella di  $PM_{2.5}$  (tabella 7.3). Questo risultato suggerisce un migliore potere disperdente dell'area open, che a parità di sorgente inquinante presenta una minore densità di  $PM_1$  le particelle più pericolose per la salute dei cittadini.

**Tabella 7.3– Densità media particelle prelevate , area open**

Fascia oraria	1 fascia	2 fascia	3 fascia	4 fascia
	8-11	11-14	14-17	17-20
$d_{PM10}$	0,0012	0,0003	0,0005	0,0006
$d_{PM2,5}$	0,01	0,02	0,005	0,008
$d_{PM1}$	0,05	0,06	0,08	0,09

Tabella 7.4-- media percentuale molare degli elementi chimici. Area Canyon

Fascia oraria	8-11	11-14	14-17	17-20
Elementi				
Si	16,4	12,2	17,4	16,3
Na	0,9	4,6	2,1	1,2
K	1,7	1,9	0,7	1,2
S	1,1	5,8	5,6	6,5
Ca	5,9	2,9	6,3	4,4
Fe	1,2	8,6	2,6	1,1
Ti	0	0	0,4	0,5
Al	8,3	5,2	6,8	8,6

Tabella 7.5-- media percentuale molare degli elementi chimici. Area Open

Fascia oraria	8-11	11-14	14-17	17-20
Elementi				
Si	18,2	11,2	19,4	18,3
Na	0,9	0,8	0,6	0,9
K	1,3	1,2	1,1	1,2
S	1,2	1,7	1,7	1,2
Ca	4,1	1,9	5,3	3,1
Fe	1,1	2,1	1,6	1,5
Ti	0	0	0	0
Al	8,1	6,9	7,9	6,7

Il confronto fra gli elementi chimici rilevati nelle due aree mostra la uniformità dell'inquinamento urbano, che si presenta con una distribuzione chimica simile. Entrambe le aree mostrano la presenza di Na, K e Si chiari elementi di origine naturale e di S e Fe di origine antropica. Interessante il ruolo assunto dal calcio (Ca) elemento, generalmente, indice di una doppia azione naturale e antropica. Emesso attraverso l'erosione dei suoli, è indice delle particelle prodotte mediante combustione degli oli lubrificanti utilizzati nei veicoli a motore. La variazione rilevata nelle fasce orarie fluttua in funzione della fluttuazione veicolare. Il confronto fra i diversi valori mostra il

miglior comportamento per la strada open, che presenta un minore accumulo di inquinanti orari.

## 7.5 Risultati e discussioni: PM10 trend a 1 ore

La riduzione del tempo di prelievo da 3 ore a 1 ora ha permesso la valutazione del grado di esposizione orario del cittadino e la determinazione dell'azione riducente - accumulante dell'area di campionamento. Contemporaneamente alla concentrazione di particelle è stato effettuato l'analisi dei flussi di traffico e il monitoraggio delle variabili meteo climatiche, l'attenzione è stata rivolta alla fascia mattutina dalle 08:30 alle 13:30. Il campionamento, rivolto alla analisi in massa del PM<sub>10</sub>, parte dalla definizione secondo cui sono PM<sub>10</sub> tutte le particelle con un diametro aerodinamico inferiore a 10 µm ed è stato finalizzato alla valutazione del contributo delle particelle ultrafini. La relazione tra concentrazione di PM<sub>10</sub> e numero di veicoli è stata determinata utilizzando la regressione lineare. L'analisi dell'evoluzione temporale delle UFP (*ultrafine particles*) è stata effettuata applicando l'immagine analysis mediante SEM, particolare attenzione è stata data sia alla valutazione dell'evoluzione dimensionale delle particelle ultrafini.

### 7.5.1 Analisi dei flussi di traffico

Tabella 7.6-Discretizzazione dei flussi di traffico, area canyon. Valori mediati

<i>orario</i>	<i>autovetture</i>	<i>bus</i>	<i>ciclomotori</i>
<i>08:30-09:30</i>	1486	13	26
<i>09:30-10:30</i>	1428	12	24
<i>10:30-11:30</i>	1410	11	32
<i>11:30-12:30</i>	1318	14	36
<i>12:30-13:30</i>	1205	14	25

La discretizzazione dei contributi di traffico orari è stata fatta individuando quattro categorie di riferimento: autovetture, autobus, ciclomotori e altro (tabella 7.6, 7.7).



Tabella 7.7- Discretizzazione dei flussi di traffico, area open. Valori mediati

<i>Orario</i>	<i>autovetture</i>	<i>bus</i>	<i>ciclomotori</i>
<i>08:30-09:30</i>	2950	20	28
<i>09:30-10:30</i>	2270	12	25
<i>10:30-11:30</i>	3730	16	32
<i>11:30-12:30</i>	4050	20	31
<i>12:30-13:30</i>	3460	18	18

### 7.5.2 Andamento concentrazione a 1 ora

Le due aree si presentano con concentrazione oraria media differente: la open area si assesta intorno a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre la canyon area intorno a  $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La tabella seguente descrive le concentrazioni medie rilevate.

Tabella 7.8- Concentrazione di  $\text{PM}_{10}$  orario nelle due aree oggetto di studio

Area	valore	valore	$\mu$	$\sigma$
	massimo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	minimo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
Canyon	170.3	464.1	34.1	173.1
Open	107.4	185.6	50.6	37.4

L'analisi della concentrazione di particolato orario in corrispondenza delle fasce di prelievo consecutive mostra due comportamenti differenti. L'area canyon tende ad accumulare la massa di particelle aerodisperse, per cui si determina una concentrazione

direttamente proporzionale tra la fascia di prelievo e la concentrazione di PM<sub>10</sub> rilevata (Figura 7.6). Mentre l'area open mostra un trend non costante (Figura 7.7). Nella prima area la concentrazione cresce al passare del tempo con picchi rilevati nell'ultima fascia di campionamento, mentre nella seconda area la concentrazione ha un comportamento altalenante senza una corrispondenza specifica fra picco di concentrazione e orario di prelievo.

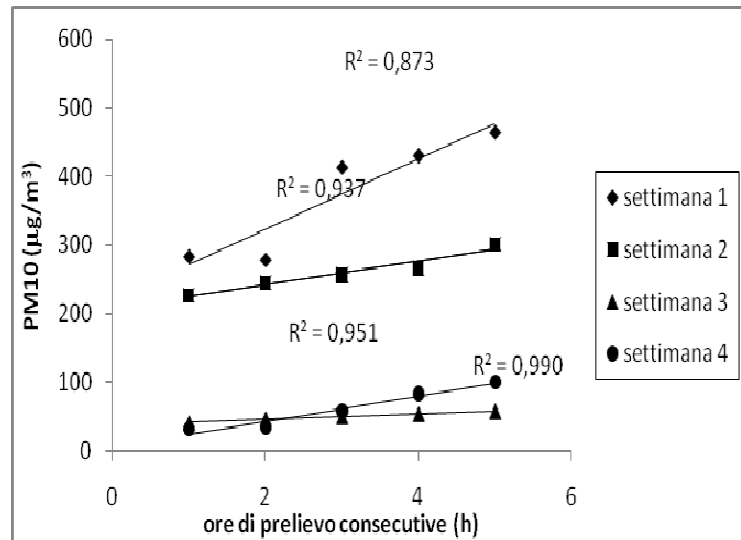


Figura 7.6- Andamento della concentrazione in funzione dell'ora di prelievo, area canyon

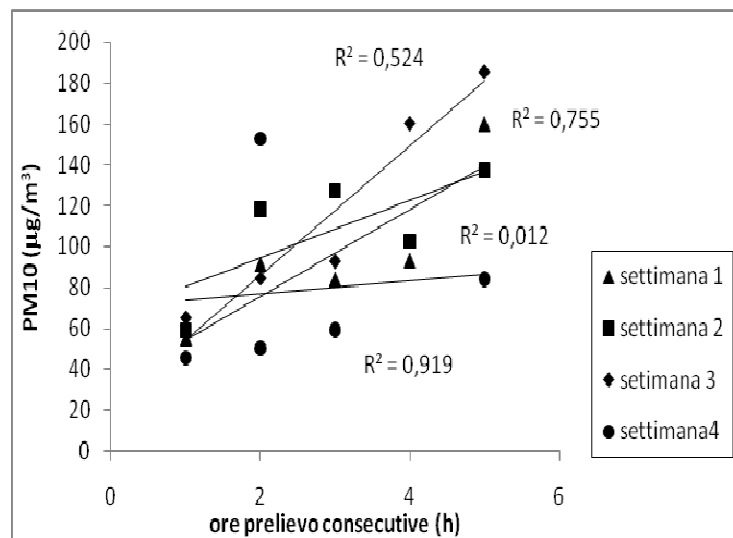


Figura 7.7- Andamento della concentrazione in funzione dell'ora di prelievo, area open

L'analisi della concentrazione oraria ha mostrato che esiste una relazione tra la concentrazione rilevata in un tempo di prelievo  $j$  e la concentrazione rilevata nel tempo

di prelievo precedente  $j-1$  in area canyon (Figura 7.8), mentre questa relazionabilità non è stata verificata in area open dove il valore assunto dalla concentrazione in un tempo di prelievo  $j$  non influenza il valore rilevabile nell'intervallo di tempo strettamente successivo  $j-1$  (Figura 7.9). Questo diverso comportamento assunto dalle due aree in seguito ad un campionamento orario suggerisce la possibilità di un differente comportamento in funzione della concentrazione di  $PM_{10}$  rilevabile e delle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle.

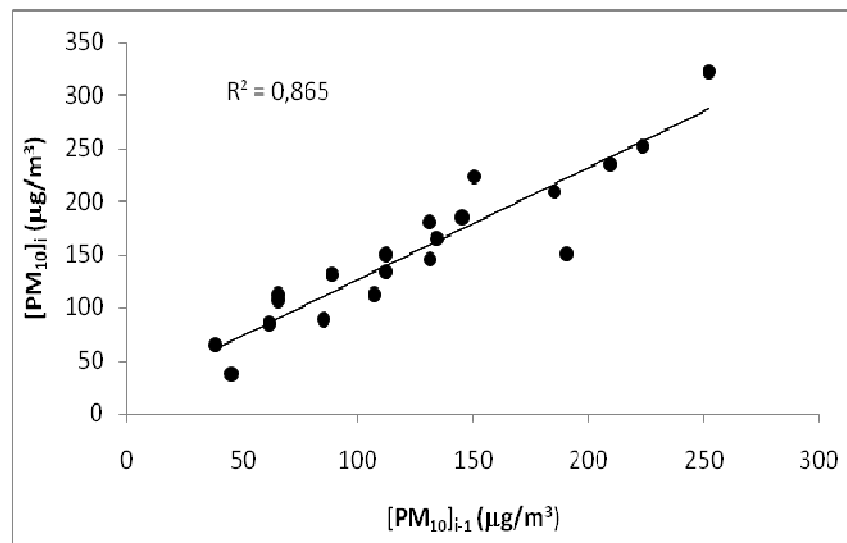


Figura 7.8- Confronto concentrazione ora  $j$  e concentrazione ora  $j-1$ , area canyon

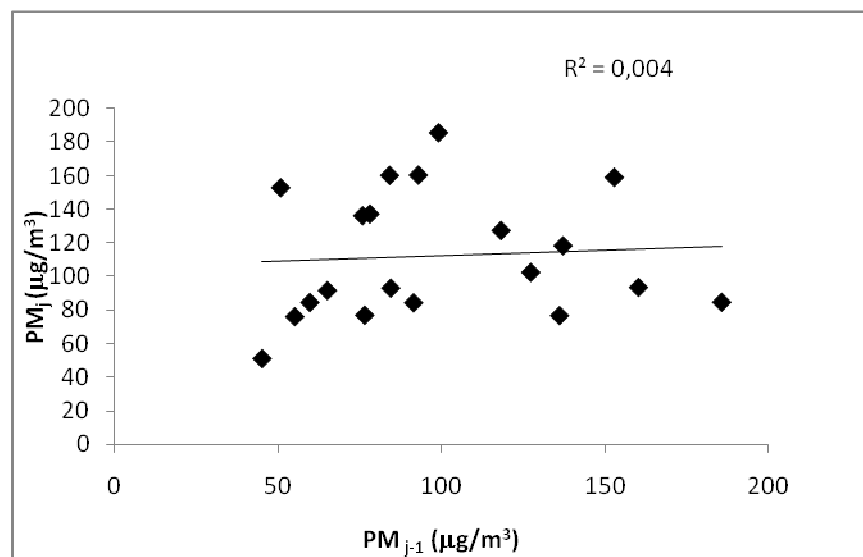


Figura 7.9- Confronto concentrazione ora  $j$  e concentrazione ora  $j-1$ , area open

Queste osservazioni hanno suggerito che la concentrazione di  $PM_{10}$ -orario in un intervallo  $j$  può essere funzione di molteplici fattori, tra cui assume un ruolo prevalente la concentrazione rilevata nell'intervallo orario precedente  $j-1$

$$[PM]_j = A + [PM]^*, \quad A = \sum_{i=1}^{j-1} K_i * [PM]_i$$

Si ipotizza che la concentrazione in un tempo orario  $j$  è data dalla somma di due differenti concentrazioni. La prima dovuta all'emissione nell'intervallo esaminato ( $[PM]^*$ ) e la seconda, espressa tramite un fattore di accumulazione ( $A$ ), funzione della concentrazione emessa nell'intervallo di tempo precedente e delle variabili meteorologiche ( $K$ ).

L'analisi della relazione tra i flussi di traffico e la concentrazione mostra una situazione in antitesi. Mentre l'area open è caratterizzata da una relazione direttamente proporzionale (Figura 7.11), nella canyon si osserva la tendenza opposta: al diminuire dei flussi di traffico corrisponde l'aumento della concentrazione di particolato rilevata (Figura 7.10). Differente il comportamento se si valuta l'influenza dei flussi di traffico cumulati durante tutto il periodo di campionamento giornaliero (Figura 7.12).

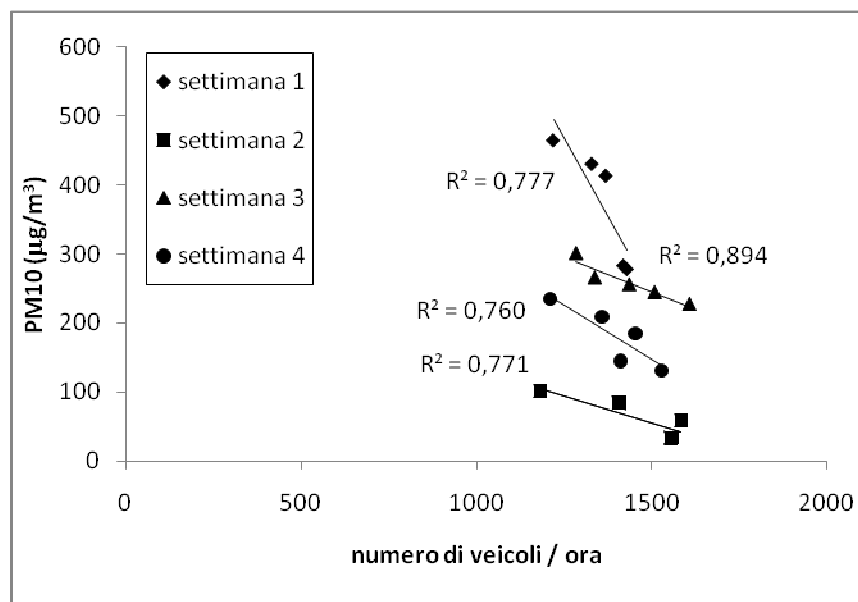


Figura 7.10- Andamento della concentrazione in funzione dei flussi di traffico orari, area canyon

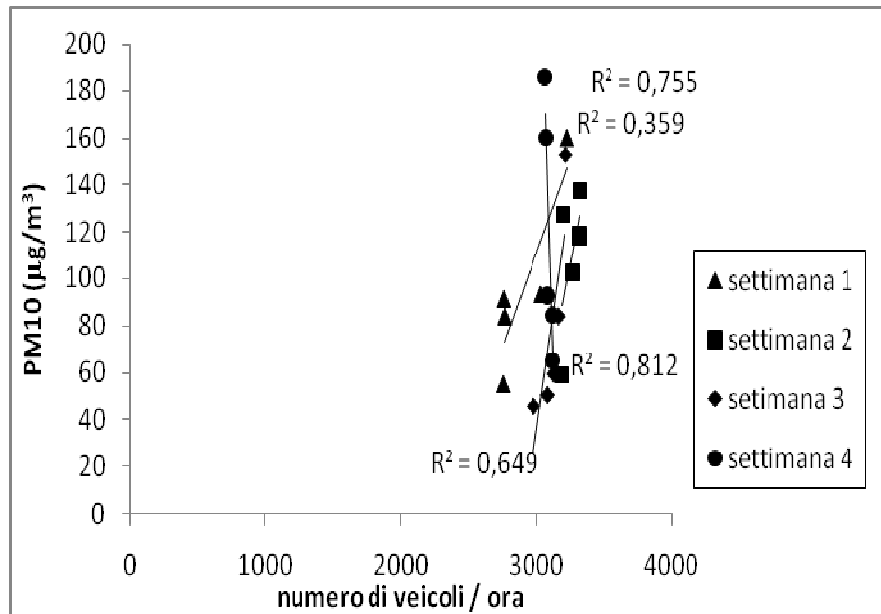


Figura 7.11- Andamento della concentrazione in funzione dei flussi di traffico orari, area open

Si definisce il flusso veicolare cumulato  $j$  come la somma di tutti i flussi di traffico nell'intervallo  $(j-1)$ . Si osserva per entrambe le aree una influenza direttamente proporzionale con migliore bontà di adattamento per la strada canyon.

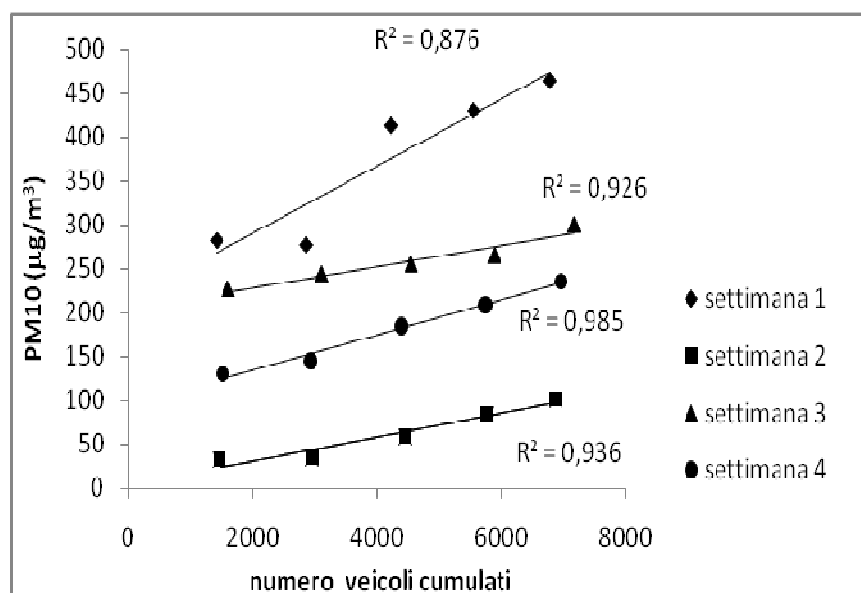
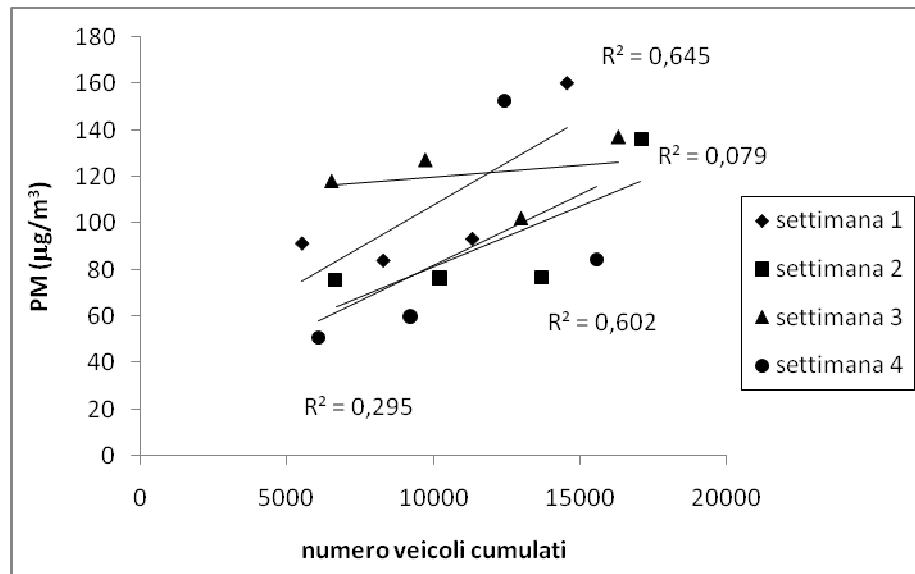


Figura 7.12- Andamento della concentrazione in funzione dei flussi di traffico cumulati area canyon



**Figura 7.13- Andamento della concentrazione in funzione dei flussi di traffico cumulati area open**

Alla luce di queste considerazioni il comportamento dell'area canyon è differente in funzione del punto di osservazione con cui si considera il potere emissivo della sorgente. Se si considera solo il numero di veicoli transitanti nell'intervallo di campionamento la relazione è inversamente proporzionale, anche se il numero di veicoli si riduce la concentrazione aumenta. Al contrario se si considera la somma di tutti i veicoli che sono transitati fino all'intervallo di tempo in esame, la relazione è direttamente proporzionale. Questa osservazione è il punto di partenza per il seguente approccio teorico:

*All'interno delle urban canyon la concentrazione di  $PM_{10}$ -orario non è direttamente proporzionale al flusso di traffico-orario, ma ha memoria delle emissioni negli intervalli precedente.*

La *urban canyon* si presenta con una specifica proprietà accumulante, per cui in un qualsiasi intervallo di tempo si è soggetti alla concentrazione di  $PM_{10}$  direttamente emessa sommata ai residui delle precedenti emissioni.

All'interno dell'*urban open* la situazione è differente, c'è una maggiore linearità tra concentrazione rilevata e il flusso di traffico-orario, inoltre grazie al suo potere disperdente risente meno del numero totale di veicoli transitanti. Il monitoraggio delle

due aree è stato effettuato contemporaneamente per annullare l'azione delle condizioni meteorologiche, pertanto la diversa risposta all'azione inquinante dei flussi di traffico orari è imputabile al ruolo accumulante-disperdente dell'area stessa.

Viene introdotto il fattore di forma come proprietà caratteristica dell'area capace di favorire o ostacolare la dispersione delle particelle. Si definisce la concentrazione di  $PM_{10}$ -orario rilevabile in un area urbana come

$$[PM_{10,h}](\mu g/m^3) = f(F_{tr}, K, S)$$

dove :

$F_{tr}$  è funzione del flusso di traffico orario

$K$  è funzione delle condizioni meteorologiche giornaliere

$S$  è il fattore *shape* o forma dell'area considerata.

L'importanza della forma geometrica dell'area monitorata (*shape*) suggerisce la possibilità di contribuire alla riduzione dell'inquinamento urbano agendo sulle caratteristiche delle aree stesse, attraverso una pianificazione del territorio rivolta alla progettazione di aree urbane disperdenti. A parità di condizioni meteorologiche il fattore forma potrebbe essere responsabile della dispersione o dell'accumulo del  $PM_{10}$ . Per individuare il ruolo assunto dalla forma dell'area si parte da un'assunzione generale

*la concentrazione di  $PM_{10}$ -orario rilevabile in un'area canyon generalizza la concentrazione di  $PM_{10}$ -orario urbano. Pertanto il fattore shape, tipico dell'area canyon, è uguale a uno; mentre il fattore shape di tutte le aree diverse dalla canyon è strettamente inferiore a uno.*

Per osservare il ruolo della forma è stata valutata l'equazione della strada canyon in funzione dei flussi di traffico e della concentrazione dell'orario precedente attraverso un modello di regressione multipla. Questa equazione consente di valutare la concentrazione di  $PM_{10}$  in una data ora nota la concentrazione rilevata nell'ora precedente e noto il numero di veicoli transitanti nell'area. Il modello di si basa su tre variabili: la variabile dipendente è la concentrazione di  $PM_{10}$  oraria, mentre le variabili

indipendenti sono concentrazione nell'orario  $j-1$  e il numero totale di veicoli transitanti. La riduzione dell'osservazione da giorni consecutivi a intervalli orari appartenenti allo stesso giorno consente di annullare l'effetto-meteo sulla concentrazione rilevata.

$$K=\text{trascurabile e } S=1$$

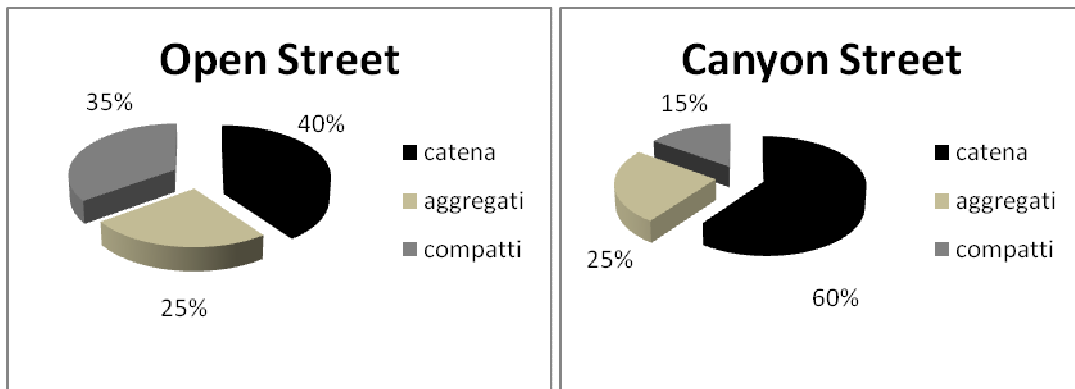
$$[\text{PM}]_{j,\text{canyon}} = f([\text{PM}]_{j-1}, \text{traffico})$$

Le variabili dipendenti considerate non mostrano una relazione rilevante tra loro, per cui si può escludere l'effetto di multicollinearità. Il modello è stato utilizzato per prevedere la concentrazione di  $\text{PM}_{10}$ -oraria all'interno della open street. La concentrazione reale è stata determinata mediante campionamento e applicazione del metodo gravimetrico, l'equazione definita sperimentalmente per la strada canyon è stata utilizzata per fare la previsione. Il volume di traffico transitante nell'intervallo considerato è stato determinato tramite conteggio manuale. Il confronto con i dati reali mostra un elevato errore, la previsione sovrastima il sistema che presenta una concentrazione reale di particolato più bassa nonostante l'area sia interessata da un volume di traffico più alta. In questa azione si individua il potere riducente della strada che tramite la forma, in questo caso la *open street* ha la larghezza prossima alla lunghezza, riesce a favorire la dispersione del PM fornendo una concentrazione inquinante inferiore rispetto a quella rilevata nella *canyon street*.

### 7.5.3 Caratterizzazione chimico-fisica

L'*image analysis*, mediante microscopia elettronica, permette di osservare il comportamento delle particelle ultrafini e la loro evoluzione oraria. L'analisi per ogni fascia oraria mostra la presenza di tutti i cluster particellari tipici di un'aria urbana e individuabili anche nell'atmosfera di Cosenza. Si è osservata sia la presenza di morfologie compatte che agglomerate, oltre che le tipiche strutture a catena proprie delle emissioni veicolari.



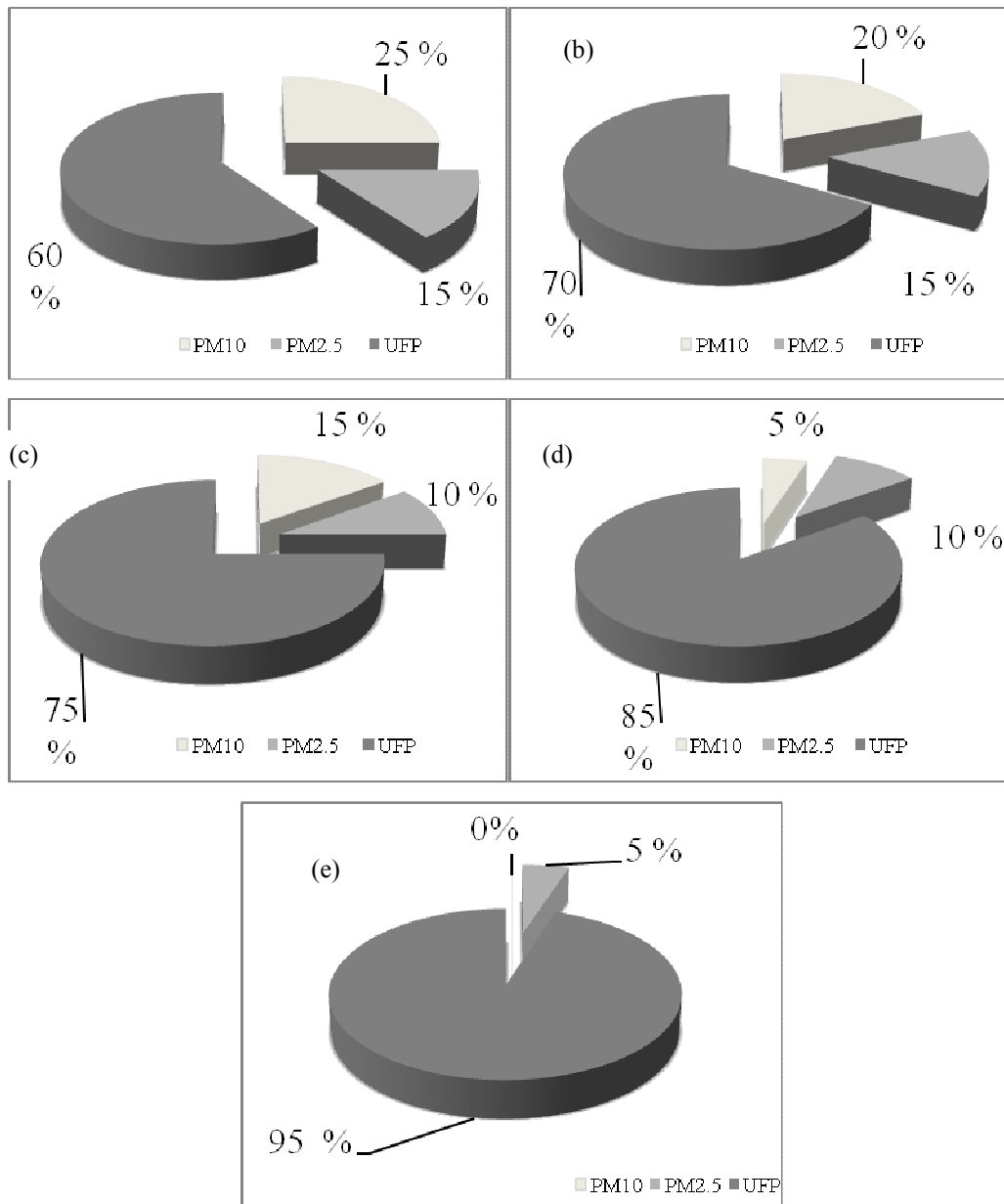


**Figura 7.14- Andamento della morfologia di particelle nelle aree canyon e open**

Sono state individuate due diverse morfologie per le  $PM_1$ : la prima morfologia appare sferica e isolata, la seconda appare con una struttura a grappolo ramificata in cui le particelle primarie sono di dimensioni nanometriche. Le strutture a grappolo hanno una veloce evoluzione nel tempo. Nella prima fascia sono individuabili molte particelle ultrafini la cui aggregazione a grappolo è difficilmente misurabile, nell'ultima fascia si osserva una molteplicità di UFP con estensioni che possono raggiungere 1-2.5  $\mu m$ . Queste strutture ramificate sono costituite da migliaia di particelle primarie che si addensano dando luogo a strutture complesse di maggiori dimensioni a elevata frattalità.

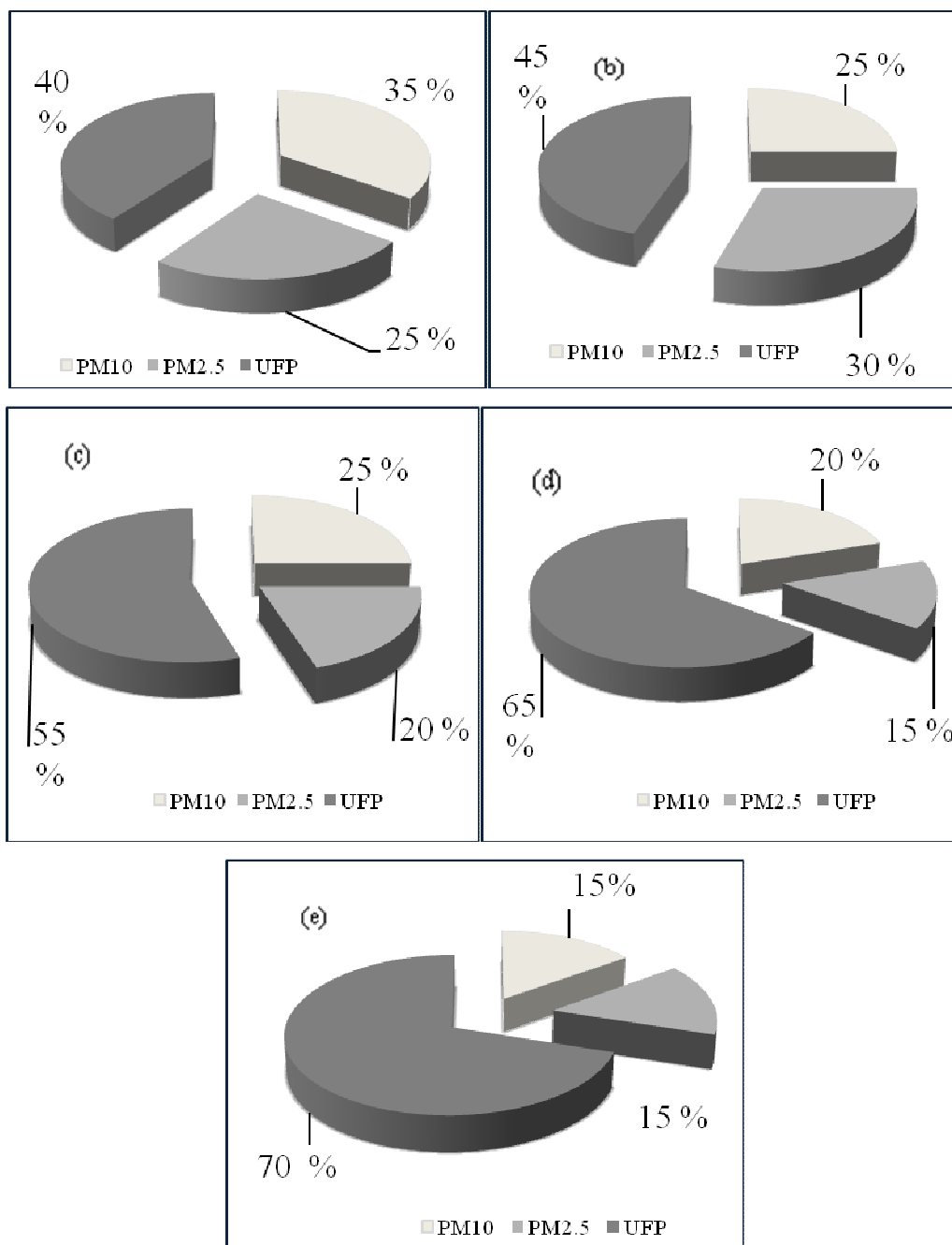
L'analisi della densità superficiale, finalizzata alla valutazione del ruolo delle particelle ultrafini, mostra la presenza sporadica di particelle con un diametro compreso tra 1-2.5  $\mu m$  disposte su un fitto strato di particelle inferiori a 1  $\mu m$ . Mentre le  $PM_{2.5}$  mostrano un comportamento costante nelle cinque fasce di prelievo, diverso è il comportamento delle  $PM_{10}$  e  $PM_1$ . Le prime tendono a diminuire, con un comportamento proporzionale ai flussi di traffico, le ultime tendono ad aumentare fino a occupare la quasi totalità della superficie del filtro (Figura 7.15). Nella open street è stata osservata una differente tendenza, con costanza di particelle coarse e debole aumento di particelle ultrafini (Figura 7.16).

All'interno di una *canyon street* è stato osservato che esiste una relazione inversamente proporzionale tra concentrazione di  $PM_{10}$  e numero di veicoli transitanti, mentre esiste una relazione direttamente proporzionale tra due concentrazioni orarie consecutive. Come risultati di queste due azioni congiunte anche la totale assenza di veicoli, in una fascia di campionamento intermedia, non diventa sinonimo di salubrità dell'aria.



**Figura 7.15 – Distribuzione percentuale di particelle sulla superficie del filtro. Fascia oraria 08:30-09:30 ( a), fascia oraria 09:30-10:30 (b), fascia oraria 10:30-11:30 (c), fascia oraria 11:30-12:30 (d), fascia oraria 12:30-13:30 (e) (Filice et al., 2007(b)).**

Alla luce di queste osservazioni il diverso comportamento delle due frazioni estreme  $PM_{10}$  e UFP è stata la chiave di lettura proposta per l'interpretazione della relazione concentrazione-sorgente. Alla tendenza riducente delle particelle con diametro compreso fra 2,5 e 10  $\mu m$ , si contrappone la tendenza ad aumentare delle particelle UFP. Si è osservato che le UFP hanno un maggiore tempo di permanenza nell'area canyon durante il quale sono sottoposte a processi di coagulazione e agglomerazione che hanno dato luogo a strutture complesse, ramificate ed estese tra 1-2.5  $\mu m$ .



**Figura 7.16- Distribuzione percentuale di particelle sulla superficie del filtro. Fascia oraria 08:30-09:30 ( a), fascia oraria 09:30-10:30 (b), fascia oraria 10:30-11:30 (c), fascia oraria 11:30-12:30 (d), fascia oraria 12:30-13:30 (e).**

Questo risultato suggerisce la necessità di azioni rivolte allo studio delle UFP, alla valutazione dei tempi di residenza in atmosfera, dei processi di trasporto e dei fenomeni di crescita che ne regolano l'evoluzione. L'osservazione che non esiste una relazione diretta *numero veicoli-qualità dell'aria* suggerisce l'adozione di misure rivolte allo

studio dei processi *gas to particle*, la cui interpretazione spazio-temporale potrebbe essere d'ausilio alle scelte gestionali ed economiche per la riduzione dell'inquinamento urbano. La tabella seguente mostra la variazione chimica elementare rilevata nei campioni totali rilevati nelle due aree. Si osserva la presenza di elementi di origine crostale, come Fe, K e Mg, imputabili all'azione degli spray marini Na e all'azione antropica Cu, Ni, Zn e Ca.

**Tabella 7.9- Composizione chimica percentuale. Open e Canyon area**

<b>Area</b>	<b>K %</b>	<b>Na %</b>	<b>Ca %</b>	<b>Fe %</b>	<b>Co %</b>	<b>Zn %</b>	<b>Li %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Ni %</b>	<b>Altro %</b>
Canyon	7	14	24	18	0.1	11	3	5	2	15.9
Open	8	27	14	15	0.2	4	3	3	1	24.8

## Conclusioni

L'inquinamento da polveri sottili si presenta come una problematica che interessa l'ambiente urbano a causa degli effetti dannosi sulla salute dei cittadini che l'inalazione di particelle può provocare. La loro pericolosità è funzione delle proprietà chimico-fisiche della singola particella: la dimensione, che governa i processi di penetrazione nell'apparato respiratorio, e la composizione chimica, che governa i processi di assorbimento e adsorbimento delle sostanze aerodisperse. La concentrazione in area urbana non è costante, ma può dipendere da parametri locali come la distribuzione delle sorgenti territoriali, e da parametri legati alle caratteristiche dell'ambiente come la meteorologia e l'orografia.

Il presente studio, rivolto ad un'area urbana del Sud Italia durante il triennio 2004-2006, è stato focalizzato sulla valutazione delle relazioni tra caratteristiche dell'ambiente urbano e proprietà chimico-fisiche delle polveri sottili al fine di valutare l'esposizione locale del cittadino. Il principale obiettivo è stato quello di individuare il ruolo del tessuto urbano, inteso come distribuzione spaziale, clima tipologia di sorgenti, sulle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle aerodisperse al fine di valutare l'impatto sulla popolazione.

La definizione di una metodologia di campionamento a *fascia oraria* ha permesso di valutare la concentrazione di PM giornaliera, di determinare la presenza di fluttuazioni giorno-notte e valutare il grado di esposizione della popolazione. I risultati di questa metodologia mostrano che il campionamento a 24 ore rischia di sottostimare il grado di inquinamento di un'area urbana a causa della possibile diluizione di una moderata massa di particelle (massa totale diurna) in un grande volume di aria con una bassa densità di particelle (volume d'aria notturno).

La concentrazione a 24 ore in area urbana rientra mediamente nelle indicazioni normative ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mentre sono stati osservati picchi di concentrazione prossimi a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  riducendo il tempo di prelievo a 3 ore consecutive. La fluttuazione giorno-notte mostra una riduzione, di circa il 70% della massa totale, nella fascia di

campionamento notturna (20:00-08:00); indice di un'intensa influenza dell'attività antropica. Attraverso l'analisi chimico-fisica sono state individuate quattro *cluster* di particelle caratterizzati da una specifica morfologia e da una specifica composizione chimica elementare: aggregate, agglomerate a catena, pollini e compatte. L'analisi dimensionale ha mostrato la presenza di tutte le frazioni PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>1</sub>, rispettivamente particelle con un diametro aerodinamico inferiore a 10, 2.5 e 1 µm. È stata osservata una prevalenza di particelle con diametro aerodinamico inferiore 1µm indice di un elevato grado di esposizione per i cittadini. L'analisi dei dati ha mostrato una distribuzione di frequenza in classi gravimetriche con due mode, corrispondenti ai contributi stagionali del periodo invernale (55 µg/m<sup>3</sup>) e del periodo estivo (25 µg/m<sup>3</sup>).

Tutte le informazioni relative alle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle, ai flussi di traffico, alle variabili meteorologiche e alle caratteristiche geometriche dell'area di campionamento sono state utilizzate per la costruzione di un *database* da cui sono state estratte informazioni utili alla risoluzione dei quesiti inizialmente posti e finalizzati alla valutazione dell'esposizione del cittadino.

✚ *Esiste una relazione tra collocazione spaziale e caratteristiche chimico-fisiche delle particelle?*

Il monitoraggio di tre aree con differente densità abitativa (urbana, suburbana e rurale) mostra che esiste una relazione tra le caratteristiche dell'area di campionamento e le proprietà chimico-fisiche delle particelle. È stato osservato che la concentrazione di PM varia in modo inversamente proporzionale con la distanza dal centro urbano principale, individuando un effetto-gradino che mette in luce il contributo antropico.

Questa tendenza trova conferma nelle differenti proprietà delle particelle, la cui distribuzione percentuale varia in funzione dell'area di campionamento. Da un punto di vista di morfologia particellare è stata osservata un'elevata presenza di strutture aggregate e a catena in area urbana, mentre particelle biologiche e strutture compatte sono prevalenti in area rurale. Da un punto di vista chimico è stata osservata la presenza di molteplici elementi, la cui dispersione spaziale in seguito a processi di trasporto permette l'osservazione di elementi antropici come Fe, Mn e Ni anche in area rurale.

✚ *Esiste una relazione tra processi meteorologici e caratteristiche chimico-fisiche delle particelle?*

L'analisi meteorologica mostra una differente tendenza stagionale e annuale. In scala annuale è stata osservata una debole relazione lineare tra la concentrazione di particelle e la temperatura giornaliera, in scala stagionale è stata osservata una relazione lineare moderata. Attraverso l'introduzione della funzione scarto di temperatura, differenza tra la temperatura massima e minima giornaliera, è stato analizzato il ruolo della meteorologia nei processi di accumulo e dispersione delle particelle. In particolare la concentrazione di polveri sottili rilevabile in giorni secchi consecutivi è regolata dal valore assunto dallo scarto di temperatura con una relazione direttamente proporzionale: maggiore è lo scarto maggiore è la concentrazione urbana.

✚ *Esiste una relazione tra i combustibili dai mezzi di trasporto e la qualità dell'aria in ambiente urbano?*

Le caratteristiche morfologiche delle particelle emesse dai diversi combustibili sono state utilizzate come chiave di lettura della qualità dell'aria in ambiente urbano individuando un sistema di misura basato sull'*image analysis* per la valutazione del contributo delle sorgenti. Il confronto fra le emissioni veicolari e l'inquinamento ha permesso di valutare che almeno la metà delle particelle presenti sono il risultato delle emissioni diesel che contribuiscono con i tipici aggregati a catena, la cui dimensione primaria subisce processi di accrescimento in atmosfera.

✚ *Esiste una relazione tra le caratteristiche del tessuto urbano e le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle?*

La riduzione del tempo di prelievo da 24 a 1 ora è stata finalizzata alla valutazione dell'esposizione dei cittadini e all'analisi del ruolo della dislocazione urbana nei processi di accumulo e dispersione delle particelle. Sono state messe a confronto due realtà urbane adiacenti: un *canyon street* e un *open street*, differenti sia per geometria di strada che per flussi di traffico orari. All'interno del *canyon street* è stato osservato che esiste una relazione inversamente proporzionale tra concentrazione di PM e numero di veicoli transitanti, mentre esiste una relazione direttamente proporzionale tra due concentrazioni orarie consecutive. All'interno dell'*open street* è stato osservato che non

esiste una specifica relazione tra numero di veicoli e concentrazione di PM, nè tra concentrazioni orarie consecutive. La prima area mostra una tendenza alla saturazione, mentre per la seconda area non si evince una specifica tendenza. L'analisi delle proprietà chimico-fisiche è stata la chiave di lettura per l'interpretazione di questa differente relazione concentrazione-strada attraverso il diverso comportamento delle frazioni estreme PM<sub>10</sub> e UFP (particelle ultrafini). Nel canyon street è stata osservata una riduzione oraria del numero di particelle con diametro compreso fra 2,5 e 10 µm, a cui si contrappone un incremento del numero di particelle UFP. Nell'open street è stata osservata una distribuzione numerica costante per tutte le frazioni di particelle considerate. Questo risultato mette in luce come *l'area open* non influenza le proprietà delle particelle, che subiscono i naturali processi di dispersione; mentre l'area canyon effettua un'azione di saturazione ostacolando la dispersione temporale delle UFP.

L'analisi mostra che l'inquinamento locale risente delle caratteristiche geometriche dell'area di campionamento, questo risultato suggerisce che l'esposizione oraria del cittadino è funzione sia dei flussi di traffico che delle caratteristiche geometriche dell'area. L'esposizione oraria è stata determinata come risultato dell'azione congiunta di tre parametri: il numero di veicoli, le condizioni meteorologiche e il fattore forma o *shape* dell'area monitorata.

E' in questo *shape* che è racchiuso il potenziale contributo della pianificazione urbana alla riduzione dell'inquinamento urbano. La pianificazione urbana, intervenendo sulle indicazioni tecniche per l'edificazione delle nuove aree, potrebbe favorire la costruzione di ampi corridoi per la dispersione degli inquinanti: un'unione tra *urban design* e progettazione tecnica in un'azione integrata alla riduzione dell'inquinamento.



## Bibliografia

- Abbey D.E., Nishino N., McDonnell W.F., Burchette R.J., Knutsen S.F., Beeson W.L., Yang J.X.**,(1999), “*Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers*”, Am. J. Respir. Crit. Care Med. **159**, 373– 382.
- Abdul-Khalek I., Kittelson D., Brear F.**,(1999) *The influence of dilution conditions on diesel exhaust particle size distribution measurements*, SAE Technical papers series 1999-01-1142
- Accetta G., Baccini M., Bicceri A., Lagazio C.**,(2000),“*Stime degli effetti a breve termine degli inquinanti atmosferici in Italia*” Epidemiologia e Prevenzione, 2000
- Ahlvik, P., Ntziachristos, L., Keskinen, J., Virtanen, A.**, (1998),“*Real time measurements of diesel particle size distribution with an electrical low pressure impactor*, Society of Automotive Engineers, 980410.
- Aldrin M., Hobaek Haff I.**,(2005),“*Generalised additive modelling of air pollution, traffic volume and meteorology*”, Atmospheric Environment **39**, 2145–2155
- Alloway B.**, “*Chemical principles of environmental pollution*”, 1997 London Blackie & professional
- Amann M., Johansson M., Lukewille A., Scopp W., Apsimon H., Warren R., Gonzales T., Tarrason L., Tsyro S.**, (2001) “*An integrated assessment model for fine particulate matter in Europe*”, Water, Air, and Soil Pollution **130**, 223-228
- Andrews, G.E., Clarke, A.G., Rojas, N.Y.**, (2002), “*Diesel particle size distribution: the conversion of particle number size distribution to mass distribution*,. SAE Technical papers series 2001-01-1946.
- Annesi I., Oryszczyn MP.**,(1994) “*L’apport de l’épidémiologique dans l’étude de la réponse allergique infantile*”, Rev Mal Respir **1**, 325-44
- ApSimon H.M., Gonzales del Campo M.T., Adams H.S.**, (2001) “*Modelling long-range transport of primary particulate material over Europe*”, Atmospheric Environment **35**, 343-352
- Armaroli N., Claudio P.**(2003), “*Centrali termoelettriche a gas naturale: Produzione di particolato primario e secondario*”, Chimica e Ambiente **85**,45-51.
- Attico A.**, (2000), “*Environmental factors and allergic airway diseases*”, Agrobiologia **16**, 321-329
- Aunan K., Pan X.C.**,(2004), “*Exposure-response functions for health effects of ambient air pollution applicable for China—a meta-analysis*”, Science of the Total Environment **329**, 3–16
- Baeza-Squiban A., Bonvallot V., Boland S., Marano F.**, (1999)“*Airborne particles evoke an inflammatory response in human airway epithelium. Activation of transcription factors*”, Cell Biology and Toxology
- Beauford W., Barber J., Barringer W.**,(1977), *Release of particles contain in metals from vegetation into the atmosphere*, Science, **195**, 571-573
- Beyersmann D.** (2002),“*Effects of carcinogenic metals on gene expression*”, Toxicology Letters **127**, 63-68
- Bhatti J.S., Lal R., Apps M.J., Price M.A.**, (2006), “*Climate change and managed ecosystem*”,CRC Press
- Borrego C., Martins H., Tchepel O., Salmin L., Monteiro A. e Miranda A.I.** (2006),“*How urban structure can affect city sustainability from an air quality perspective*”, Environmental Modelling & Software n.21,pp. 461-467

- Brauer M., Ebel S. T., Fisher T. V., Brumm J., Petkau A. J., Vedal S.,** (2001), “*Exposure of chronic obstructive pulmonary disease patients to particles: respiratory and cardiovascular health effects*” *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* **11**: 490–500.
- Brunekreef, B.,** (1999) “*Effects of ambient air pollution on upper and lower respiratory symptoms and peak respiratory flow in children*”, *The Lancet*, Vol 353.
- Burnett R.T., Dewanji A., Dominici F., Goldberg M.S., Cohen A., Krewski D.,** *On the relationship between time-series studies, dynamic population studies, and estimating loss of life due to short-term exposure to environmental risks* (2003). *Environ. Health Perspect.* **111**: 1170–1174.
- Burtsher H.** *Physical Characterization of particulate emissions from diesel engines: a review.* (2005). *Aerosol Science* **36** :896-932.
- Castle J. E., Zhdan P. A.,**(1997), “*Characterization of surface topography by SEM and SFM: problems and solutions*”, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **30**, 722-740
- Casuccio G.S., Schlaegle S.F., Lersch T.L., Huffman G.P., Chen Y., Shah N.,** *Measurement of fine particulate matter using electron microscopy techniques*, *Fuel Processing Technology* **85**, 763– 779, 2004
- Chan L.Y., Kwok W.S.,**(2000), “*Vertical dispersion of suspended particulates in urban area of Hong Kong*”, *Atmospheric Environment* **34**, 4403-4412
- Chao Z.,**(1991) “*Urban climate and air pollution in Shanghai*”, *Energy Build.*, **15-16**, 647-656
- Clarke A.G., Robertson L.A., Hamilton R.S., Gorbunov B.,** (2004) “*A lagrangian model of the evolution of the particulate size distribution of vehicular emissions*” *Science of the Total Environment* 334-335, 197-206
- Cohen B.S.,**(2005), “*Health effects of ambient ultrafine particles*, *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry and health effects*, CRC Press
- De Berardis L., Paoletti L.,**(2001), “*Caratterizzazione della frazione toracica (PM10) di un particolato aerodisperso in un sito urbano ed in un ambiente indoor limitrofo*”, *Med. Lav.* **92**, 206-214
- Dick C.A.J. et al.,**(2000), “*Toxic and inflammatory effects of filters frequently used for the collection of airborne particulate matter*”, *Atmospheric Environment* **34**,2587-2592
- Diociaiuti M, Balduzzi M, De Berardis B, Cattani G, Stacchini G, Ziemacki G, Marconi A, Paoletti L.**(2001), “*The two PM2.5 (fine) and PM2.5-10 (coarse) fractions: evidence of different biological activity*”, *Environ. Res.* **86**,254-62.
- DM n°60, 2/4/2002**
- Dockery., D.W. and Pope., C.A., III.,**(1999), “*Acute respiratory effects of particle air pollution*”, *Ann. Rev. Public Health* **15**, 107-132
- Dordevic, D., Mihajlidi-Zelic, A., Relic, D.,**(2005), “*Differentiation of the contribution of local resuspension from that of regional and remote sources on trace elements content in the atmospheric aerosol in the Mediterranean area*”, *Atmospheric Environment*, 6271-6281
- Donaldson,K., Li, X.,Y., et al.,** (1998), *Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury*, *Journal of Aerosol Science*, Volume 29, Iusse 5-6
- Donaldson K., Stone V.,**(2003), “*Current hypotheses on the mechanisms of toxicity of ultrafine particles*”, *Ann Ist Super Sanità.* **39**, 405-410
- Donaldson K., MacNee W.,**(2001), “*Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM10)*, *Int. J.Hyg. Environ. Health.* **203**: 411-415
- Don Porto Carero A.,**(2001) “*Genotoxic Effects of Carbon Black Particles, Diesel Exhaust Particles, and Urban Air Particulates and Their Extract on a Human Alveolar Epithelial Cell Line*”, *Environmental and Molecular Mutagenis* **37**,155-163

- Duhme H., Weiland S.K., Keil U.**,(1998), “*Epidemiological analyses of the relationship between environmental pollution and asthma*”, Toxicology Letters **102** – **103**, 307 – 316
- Elias G., Siniscalco F.**, “*L'inquinamento dell'aria*”, Milano 1972
- Englert, N.**,(1999), *Time-series analyses and cohort studies to investigate relationships between particulate matter and mortality – two approaches to one end point*, Journal of Environmental Medicine, 1.
- Englert N.**,(2004)“*Fine particles and human health a review of epidemiological studies*”, Toxicology Letters **149**, 235–242.
- European Council Daughter Directive 99/30/EC**
- Escourrou G.**, (1990/91), “*Climate and pollution in Paris*”, Energy Building **15-16**, 673-676
- Fuzzi S.**, “*Atmospheric aerosol and global change*”, (2006), Advanced Atmospheric Aerosol Symposium, ATTI, 15-21
- Fehrenbach U., Scherer D. e Parlow E.** (2001),“*Automated classification of planning objectives for the consideration of climate and air quality in urban and regional planning for the example of the region of Basel/Switzerland*”, Atmospheric Environment **35**, 5605-5615
- Filice M., Vuono D., De Luca P., Nastro A.**, “*Le polveri sottili: monitoraggio e tutela dei cittadini.*”, Atti "9a International Trade Fair on Material & Energy Recovery and Sustainable Development (Ecomondo2005)", Rimini, 26/29 Ottobre 2005, A cura di Morselli L., Maggioli Editore
- Filice M., De Luca P., Vuono D., Nastro A., (a)** (2006) “*Particulate Matter: one name, many faces*”, Atti Advanced Atmospheric Aerosol Symposium, Milano 12-15 Novembre
- Filice M., De Luca P., Vuono D., Nastro A., (b)** (2006) “*Particulate matter: Comparison between two bus fuels*”, Environmental and Management Journal, Vol 6, pp. 1341-1350
- Filice M., Watts W.F., Kittelson D. B. (a)**, “*Near-real time ash measurement. A preliminary study*”, Atti del convegno "11a International Trade Fair on Material & Energy Recovery and Sustainable Development (Ecomondo2007)", Rimini, 7/10 novembre, 2007, A cura di Morselli L., Maggioli Editore: Santarcangelo di Romagna (RN), 2007
- Filice M. , De Luca P., (b)** (2007) “*Evoluzione temporale di particelle ultrafini in un area urbana del Sud Italia*”, Atti "11a International Trade Fair on Material & Energy Recovery and Sustainable Development (Ecomondo2007)", Rimini, 7/10 novembre, 2007, A cura di Morselli L., Maggioli Editore: Santarcangelo di Romagna (RN), 2007
- Filice M. , De Luca P. (c)**, (2007) “*Diesel exhaust particles in public transport: a microscopic evaluation*”. Atti del convegno "Sixth Symposium "Towards Clean Diesel Engines", Ischia (Naples)- Italy, 20-22 giugno
- Fischer P.H., Hoek G. Et al.**,(2000), “*Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam*”, Atmospheric Environment **34**, 3713-3722
- Gentry J.**, *Aspects of health related aerosol*, Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry and health effects, CRC Press-2005
- Gehui W., Liming H., et al.**,(2002), “*Characterization of water soluble species of PM10 and PM2.5 aerosols in urban area in Nanjing China*”, Atmospheric Environmental **36**, 1299-1307
- Gertler A.**,(2005),“*Diesel vs. gasoline emissions: Does PM from diesel or gasoline vehicles dominate in the US?*” Atmospheric Environment. **39**, 2349–2355

- Ghimire, H. Sakurai, P. H. McMurry**, 2005, "The chemical composition of atmospheric nanoparticles during nucleation events," *Journal of Geophysics Research*, **110**
- Giuliaci M.**,(2005), "Qualità dell'aria: Le metropoli del Nord Italia le più penalizzate d'Europa dal clima", Centro Epson Meteo
- Gold D. R., Litonjua A., Schwartz J., Lovett E., Larson A., Nearing B., Allen G., Verrier M., Cherry R., Verrier R.**,(2000),"Ambient Pollution and Heart Rate Variability", *Circulation* **101**, 1267–1273.
- Gonzalez-Flecha B.**,(2004),"Oxidant mechanisms in response to ambient air particles" *Molecular Aspects of Medicine*, **25**, 169-182."
- Grantza D.A., Garnerb J.H.B., Johnson D.W.**(2003),"Ecological effects of particulate matter", *Environment International* **29**,213– 239.
- Gramsch E., Cereceda-Balic F., Oyola P., von Baer D.**, (2006) *Examination of pollution trends in Santiago de Chile with cluster analysis of PM10 and Ozone data* *Atmospheric Environment* **40** 5464–5475
- Greenberg M., Crossney K.** (2006), "The changing face of public concern about pollution in the United States: A case of study of New Jersey", *Environmentalist* **26**, 255-268
- Grose, M., Sakurai H., Savstrom J., Stolzenburg M. R., Watts W. F., Morgan C. G., Murray I. P., Twigg M. V., Kittelson D. B., McMurry P. H.**, (2006) "Chemical and Physical Properties of Ultrafine Diesel Exhaust Particles Sampled Downstream of a Catalytic Trap," *Environ. Sci. Technol.* **40**(17), 5502 – 5507.
- Harris S.J.**(2001),"Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter" *J. Aerosol Science* **32** , 749-764
- Heejung J., Kittelson D.B., Zachariah M.R.**, (2006), "The Characteristics of SME Biodiesel-Fueled Diesel Particle Emissions and the Kinetics of Oxidation," *Environmental Science and Technology* **40**, 4949-4956.
- Heejung J., Kittelson, D.B.** (2005) "Characterization of Aerosol Surface Instruments in Transition Regime," *Aerosol Science and Technology* **39**,902–911
- Hinds W.**(2005) "Aerosol properties", In *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry, and Health Effects*, CRC Press.
- Hiena P.D., Bac V.T., Tham H.C., Nhan D.D., Vinh L.D.**,*Influence of meteorological conditions on PM2.5 and PM 2.5\_10 concentrations during the monsoon season in Hanoi, Vietnam*, *Atmospheric Environment* **36** (2002) 3473–3484
- Hopke P.K.**,"Advanced monitoring methods for airborne particles" *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry and health effects*, CRC Press-2005
- Hrsak J., Sisovic H A., Skrbec A., Sega K.**, *Seasonal differences in the levels of suspended particulate matter and heavy metals in the vicinity of a waste dump*, *Atmospheric Environment* **35** (2001) 3543}3546
- Isaacs K., Rosati J.A., Martonen T. B.**, *Mechanisms of particle deposition*, *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry and health effects*, CRC Press-2005
- Izzotti A., Parodi S., Quaglia A., Farè C., Vercelli M.**,(2000),"The relationship between urban airborne pollution and short-term mortality: Quantitative and qualitative aspects", *European Journal of Epidemiology* **16**, 1027-1034
- Jacobson, M. Z., D. B. Kittelson, and W. F. Watts**, (2005). "Enhanced Coagulation Due to Evaporation and its Effect on Nanoparticle Evolution," *Environmental Science and Technology* **39**, 9486-9492
- Jaecker-Voirol A., Pelt P.**(2000),"PM10 emission inventory in Ile de France for transport and industrial sources: PM10 re-suspension, a key factor for air quality" *Environmental Modelling & Software* **15**, 575–581

- Jedrychowski W., and Flak E.,**(1998),“*Effects of air quality on chronic respiratory symptoms adjusted for allergy among preadolescent children*”,*Eur. Respir.J* **11**,1312-1318
- Jedrychowski W., Maugeri U., and Iwona Jedrychowska B.,**(2002),“*Body Growth Rate in Preadolescent Children and Outdoor Air Quality*”,*Environmental Research Section A* **90**,12-20
- Jedrychowski., Flak E., and Mroz E.,** (1999),“*The adverse effects of low levels of ambient air pollutants on lung function growth in preadolescent children*”, *Environ. Health Perspect* **107**,699
- Jenkin M.E., Klemitchaw K.C.,**(2000),“*Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer*”, *Atmospheric Environment* **34**,2499.
- Johnson J.P., Kittelson D.B., Watts W.F.,** (2005),“*Source apportionment of diesel and spark ignition exhaust aerosol using on-road data from the Minneapolis metropolitan area*”, *Atmospheric Environment* **39**, 2111-2121
- Joumard R., Lamure C., Lambert J. e Tripiana F.** (1996) "*Air quality and urban space management*", *The Science of the Total Environment* **189/190**, 57-67
- Kappos A. D., Bruckmann P., Eikmann T., Englert N., Heinriche U., Hoppe P., Koch E, Krause G. H. M., Kreyling W. G., Raufuss K., Rombouti P., Schulz-Klemp V., Thielk W. R., Wichmann H.-E.,**(2004), “*Health effects of particles in ambient air*”, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* **207**: 399 – 407
- Karanasiou, A., Thomaidis, N., S., Eleftheriadis, K., Siskos, P., A.,** (2005), “*Comparative study of pre-treatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Talanta* **65**, 1196-1202
- Karatzas K.D.** (2002), "*Theoretical investigation of urban air quality management system performance towards simplified strategic environmental planning*", *Water, Air and Soil Pollution: Focus* **2**, 669-676
- Kasper, A., H. Burtscher, J. P. Johnson, D. B. Kittelson, W. F. Watts, U. Baltensperger, and E. Weingartner** 2005. “*Particle Emissions from SI-Engines During Steady State and Transient Operating Conditions*,” SAE paper number 2005-01-3136.
- Kittelson D.B.** (1998), "*Engines and nanoparticles : a review*", *Journal of Aerosol Science* **29**, 575-588
- Kittelson D.B., Watts W.F., Johnson J.P.,**“*Ultrafine and nanoparticle emissions: A new challenge for internal combustion engine designers*”, *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry and health effects*, CRC Press-2005
- Kittelson, D. B., Swanson J., and Dallas A.,** (2007), “*An Alternative Method for Generating Ultra-Clean Dilution Air for Engine Emissions Measurements*”, SAE paper number: 2007-01-1111.
- Konstantin S., Li, X., Lippmann, M.,** (2004) “*Effect of nickel and iron co-exposure on human cells*”, *Toxicology and Applied Pharmacology* **196**, 258-265
- Khuns H.D., Mazzoleni C., Moosmuller H., Nikolic D., Keislar R.E., Barber P.W., Li Z., Etyemezian V., Watson J.G.,** ( 2003) “*Remote sensing of PM, NO, CO and HC emission factors for on-road gasoline and diesel engine vehicles in Las Vegas, NV*”, *Science of the Total Environment* **322**, 123-137
- Ku, B. K., Emery M. S., Maynard A. D., Stolzenburg M., McMurry P. H.,** (2006), “*In situ structure characterization of airborne carbon nanofibers by a tandem mobility-mass analysis*,” *Nanotechnology*, **17**:3613-3621

- Kuntson E.O., Whitby K.T.**, (1975) "*Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications*", *Journal of Aerosol Science* 6, 443-451
- Künzli N., Medina S., Kaiser R., Querel P., Horak Jr. F., Studnicka M.**,(2001), "*Assessment of deaths attributable to air pollution: should we use risk estimates based on time series or on cohort studies?*", *Am. J. Epidemiol.* **153**, 1050–1055.
- Lall R., Kendall M., Thurston K, Ito G. D.**(2004), "*Estimation of historical annual PM2.5 exposures for health effects assessment*", *Atmospheric Environment* **38**, 5217–5226
- Lanni T.** (2003) "*Fine urban precursor emissions control for diesel urban transit buses*", *Environmental Pollution* 123, 427-437
- Lee, D.S., Kingdon, R.,D.,Pacyna, J.,M.,Bouwman, A.,F.,Tegen, I.**,(1999), "*Modelling base cations in Europe-source, transport and deposition of calcium*", *Atmospheric Environment* **33**, 2241-2256
- Lenschow P., Abraham H.-J., Kutzner K., Lutz M., Preu J.-D., Reichenbacher W.**, (2001), "*Some ideas about the source of PM10*". *Atmospheric Environment* **35**, S23–S33.
- Lepore L., Brocco D., Avino D.**(2003), "*Carbonio organico e carbonio elementare nelle particelle atmosferiche*", *Ann. Ist. Super. Sanità.* **39(3)**, 365-369
- Linares C., Diaz J., Tobias A. e De Miguel J.M.** (2006) "*Impact of urban air pollutants and noise levels over daily admissions in children in Madrid: a time series analysis*", *Int. Arch Occup Environ Health* **79**, 143-152
- Lingard J.J.N., Tomlin A.S., Clarke A.G., Healey K., Hay A.W.M., Wild C.P., Routledge M.N.** "*A study of trace metal concentration of urban airborne particulate matter and its role in free radical activity as measured by plasmid strand break assay*", *Atmospheric Environment* **39**, 2377- 2384.
- Le Roux P.**( 1999), "*Allergie respiratoire et pollution atmospherique en pediatrie*" *Arch Pediatr.* **1** :39-47
- Lippmann M., Ito K., Nadas A., Burnett R.T.**,(2000), "*Association of Particulate Matter Components with Daily Mortality and Morbidity in Urban Populations*",*Health Effects Institute* **72**, 73-82
- Liu, Z. Gerald, Victoria N. Vasys, Thaddeus Swor, and David B. Kittelson**, 2007. "*Significance of Fuel Sulfur Content and Dilution Conditions on Particle Emissions from a Heavily-Used Diesel Engine During Transient Operation*", SAE paper number: 2007-01-0319.
- Maggiolo S.,Prandi S.,Scagliola A.**, "*Applicazione in campo ambientale della Microscopia Elettronica a Scansione*", Arpal 1999
- Manuale Microscopio Elettronico a Scansione Jeol Stereoscan 360.**
- Manuale Assorbimento Atomico A.A.6300. Shimadzu.**
- Manuale CF 20 SQ**
- Manahan S.E.**, *Environmental chemistry*,CRC Press-2000
- Marcazzan G.M., Valli G.Vecchi R.** (2002), "*Factors influencing mass concentration and chemical composition of fine aerosols during a PM high pollution episode*", *The Science of the Total Environment* **298**, 65–79
- Marcazzan G. M., Vaccaro S., Valli G., Vecchi R.**, "*Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)*", *Atmospheric Environment* 35 (2001) 4639-4650

- Marcer G., Gemignani C., Berardino L., Giuffreda F., Da Dalt L & Mastrangelo G.**, “*The Effects of Air Pollution on Children*”, *Aerobiologia* 16:35 – 37, 2000
- Marconi A.**, (2003), “*Materiale particellare aerodisperso: definizioni, effetti sanitari, misura e sintesi delle indagini ambientali effettuate a Roma*”, *Ann. Ist. Sup. Sanità.* **39**: 329-342.
- Marquez L.O. e Smith N.** (1999), “*A framework for linking urban form and air quality*”, *Environmental Modelling & Software* n.14, pp. 541-548
- Marshall J. D., McKone T. E. e Deakin E.** (2005), “*Inhalation of motor vehicle emissions: effects of urban population and land area*”, *Atmospheric Environment* n.39, pp. 283-295
- Martonen T. B., Schroeter J. D.**, (2003), “*Risk assessment dosimetry model for inhaled particulate matter: I. Human subjects*”, *Toxicology Letters* **138**: 119-132
- Martonen T.B., Rosati J.A., Isaacs K.K.**, *Modeling deposition of inhaled particles*, *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry and health effects*, CRC Press-2005
- Mathias W. R.** (2001) “*Simulation of urban-scale dispersion using a lagrangian stochastic dispersion model*” *Boundary-Layer Meteorology* 99, 379-410
- McMurry P.H.**, A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmospheric Environment* 34 (2000) 1959-1999
- McMurry P.H., Shepherd M.F., Vickery J.S.**, (2003), “*Particulate matter science for policy markers*”
- McMurry P. H., WanhX., Park K., Ehara K.**, (2007), “*The relationship between mass and mobility for atmospheric particles: a new technique for measuring particle density*”, *J. of Aerosol Science* **36**, 226-238
- Merlise C.**, (2000), “*Model uncertainty and health effect studies for particulate matter*”, *Environmetrics*
- Micallef A., Colls J.**, (1999) “*Measuring and modelling the airborne particulate matter mass concentration field in the street environment: model overview and evaluation*, *The Science of the Total Environment* 235, 199-210.
- Miller F.J., Anjilvel S., Ménache M., Asgharian B., Gerrity T.**, (1995), “*Dosimetric issues relating to particulate toxicity*”, *Inhal Toxicol* 7, 615-32.
- Miller A., Ma H., Kittelson D.** (2007), “*Comparing Measurements of Carbon in Diesel Exhaust Aerosols Using the Aethalometer, NIOSH Method 5040, and SMPS*”, SAE paper number: 2007-01-0334.
- Mitchell, W.J., Bruffery, C.L.**, (1984). *Effect of sampling temperature, filter material, and sampling treatment on combustion source emission test results.* *Environmental Science and Technology* 18, 803–808.
- Moshhammer H., Neuberger M.**, (2003), “*The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children*” *Atmospheric Environment* **37**, 1737–1744
- Morawska L., Thomas S, Jamriska M, Johnson G.**, (1999), “*The modality of particle size distributions of environmental aerosols*” *Atmospheric Environment* **33**, 4401-4411.
- Morawska L., Zhang J.**, (2002), “*Combustion sources of particles. Health relevance and source signatures*”, *Chemosphere* **49**, 1045–1058.
- Moreno T., Jones T. P., Richard R. J.**, (2004), “*Characterization of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Pot Talbot, South West, UK*”, *Science of the total Environment* **334-335**, 337-346.
- Murr L.E., Esquivel E.V. e Bang J.J.** (2004), “*Characterization of nanostructure phenomena in airborne particulate aggregates and their potential for respiratory health effects*”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **15**, 237-247

- Murr L.E., Bang J.J.,(2003)**, “*Electron microscope comparisons of fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, airborne particulates*”, Atmospheric Environment **37**, 4795–4806.
- Naresh R., Shyam S., Shukla J.B.(2007)**, “*Modeling the removal of gaseous pollutants and particulate matters from the atmosphere of a city*”, Nonlinear Analysis: RealWorld Applications **8**, 337– 344
- Neas, L.M.,(2000)**, “*Fine particulate matter and cardiovascular disease*”, Fuel Processing Technology **65-66**, 55-67
- Nyberg B.F., Pershagen G.,(2000)**,“*Epidemiologic studies on the health effects of ambient particulate air pollution*, Scandinavian Journal of Work Environment and Health. **26**, S1, 49-89.
- Oberdörster G. (2001)**“*Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles*” International Archives of Occupational and Environmental Health,**74**,1-8
- Oberdörster G., Utell M. J., (2002)**,“*Ultrafine Particles in the Urban Air: To the Respiratory Tract—And Beyond?*”,Environmental Health Perspective **110**(8), A440-A441
- Olfert J.S., Symonds J.P.R., Collings N.,(2007)**“*The effective density and fractal dimension of particle emitted from a light-duty diesel vehicle with a diesel oxidation catalyst*”, Aerosol Science **38**, 69-82
- Oftedal B., et al.,(2003)**,”*Traffic related air pollution an acute hospital admission for respiratory diseases in Drammen, Norway 1995-2000*”, European Journal of Epidemiology **18**, 671-675
- Ooki, A., Uematsu, M., Miura, K., Nakae, S.,(2002)**,“*Sources of sodium in atmospheric fine Particles*”, Atmospheric Environment **36**, 4367-4374
- Pacyna J.M., In: Nriagu J.O., Davison C.I., “Toxic metals in the atmosphere”, New York, Wiley, 1986 1-52,**
- Paoletti L., De Berardis B., Diociaiuti M. (2002)**,, “*Physico-chemical characterisation of the inhalable particulate matter (PM10) in an urban area: an analysis of the seasonal trend*”, The Science of the Total Environment **292**,265–275
- Paoletti L., De Berardis B., Arrizza L., Passacantando M., Inglessis M., Mosca M. (2003)**, *Seasonal effects on the physico-chemical characteristic on PM2.5 in Rome: a study by SEM and XPS*, Atmospheric Environment. **37**: 4869-4879
- Park K., Kittelson D.B., McMurry P.H., (2003)**, “*A closure study of aerosol mass concentration measurements: comparison of values obtained with filters and by direct measurements of mass distributions*”, Atmospheric Environment **37**,1223–1230
- Park K., Kittelson D. B., McMurry P. H. (2004)** “*Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (TEM): Relationships to particle mass and mobility*”, Aerosol Science Technology
- Park, Seung S., Kim, Young J., (2005)**, *Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere*, Chemosphere **59**, Iusse 2
- Pekkanen J., Timonen K.L., Ruuskanen J., Reponen A., Mirme A. (1997)**, “*Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms*”, Environmental Research **74**, 24-33
- Pekney, N.,J., Davidson, C.I., (2005)**, *Determination of trace elements in ambient aerosol samples*, Analytica Chimica Acta **540**, 269-277
- Peled, R.; Friger M.; Bolotin, A.; Bibi, H.; Epstein, L.; Pilpel, D.; Scharf, S. (2005)** “*Fine particles and meteorological conditions are associated with lung function in children with asthma living near two power plants*”, Public Health **119**, Iusse 5, 418-425



- Penard-Morand, C.; Charpin, D.; et. al.**, (2005)“*Long-term exposure to background air pollution related to respiratory and allergic health in schoolchildren*”, *Clinical&Experimental Allergy* **35**, Issue 10, 1279-1287
- Perez P, Reyes J.**,(2002) “*Prediction of maximum of 24-h average of PM10 concentrations 30 h in advance in Santiago, Chile*”, *Atmospheric Environment* **36**, 4555-4561
- Peters A., Liu E., Verrier R. L., Schwartz J., Gold D. Mittleman M., Baliff J., Oh J. A., Allen G., Monahan K., Dockery D.W.**, (2000), “*Air pollution and incidence of cardiac arrhythmia*”, *Epidemiol.***11**, 11–17.
- Pohjola M., Pirjola L., Kukkonen J., Kulmala M.**,(2003) “*Modelling of the influence of aerosol processes for the dispersion of vehicular exhaust plumes in the street environment*”*Atmospheric Environment* **37**, 339-351
- Pope III C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D.**. “*Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution* (2002). *Journal of the American Medical Association.* **287**: 1132–1141.
- Pope C. A.**, (2000), “*Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: biologic mechanisms and Who’s at risk?*”. *Environ. Health Perspect.*. Suppl 4 **108**:713–723.
- Prescott G. J., Lee R. J., Cohen G. R., Elton R. A., Lee A. J., Fowkes F. G., Agius R. M.**, (2000), “*Investigation of factors which might indicate susceptibility to particulate air pollution*”, *Occup. Environ. Med.*, **57**, 53–57
- Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud Jean-Philippe, Seinfeld J., Adams P.**, (2000), “*Formation and cycling of aerosols in the global troposphere*”,*Atmospheric Environment* **34**, 4215-4240
- Rapporto APAT**, Qualità dell’ambiente urbano, III edizione-2006
- Restelli G. e Zanderighi G.**, *Chimica dell’atmosfera e dell’inquinamento atmosferico* , Ed. Unicopli-2001
- Rizzio E., Cucca L., Profumo A., Rolla A., Gallorini M.**, (1998),“*Studio delle concentrazioni degli elementi in tracce e della loro distribuzione granulometria nel particolato atmosferico*”, *Acqua-Aria*
- Rizzio E., Giaveri G., Gallorini M.**, (2000),“*Some analytical problems encountered for trace elements determination in the airborne particulate matter of urban and rural areas*”, *The Science of the Total Environment* **256**, 11-22
- Rizzio,E.; Giavieri, G.; Arginelli, D.; ini, L.; Profumo, A.; Gallorini, M.**, (1999), “*Trace elements total content and particle sizes distribution in the air particulate matter of a rural-residential area in north Italy investigated by instrumental neutron activation analysis,*”, *The Science of the total Environment* **226**, 47-56
- Roberts S.,Martin M.A.**,(2006),“*Investigating the mixture of air pollutants associated with adverse health outcomes*”, *Atmospheric Environment* **40**, 984-991
- Roy M., Harrison U, Jianxin Yin.** (2000), “*Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?*”, *Science of the Total Environment* **249**, 85-101
- Ruzer L.S., Apte M., Sextro G.R.**, “*Aerosol dose*”, *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry and health effects*, CRC Press-2005
- Sanchez-Ccoyllo O.R., de Fatima A.**, (2002), “*The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in Sao Paulo, Brazil*”, *Environmental Pollution* **116**, 257-263
- Saldiva P. H., Lichtenfels, A. J., Paiva, P. S., Barone I. A., Martins M. A., Massad E., Pereira J. C., Xavier V. P., Singer J. M., Bohm G. M.**, (1994), “*Association*

*between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in San Paulo, Brazil: a preliminary report*” *Environmental Research* **65**,218–225.

**Samet J. M.**, “*Diesel exhaust*”, *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry and health effects*, CRC Press-2005

**Sappok A.G. and Wong V.W.**,(2007), “*Detailed chemical and physical characterization of ash species in diesel exhaust entering aftertreatment system*”, SAE 2007-01-0318

**Scarlett J.F., Abbott K.J., Peacock J.L., Strachan D.P., Anderson H.R.**, (1996), “*Acute Effects of Summer Air Pollution on Respiratory Function in Primary School Children in Southern England*” *Thorax* **51**, 1109-1114

**Schiffner K., C.**, (2002) *Air pollution control equipment selection guide*, CRC Press

**Sègala C.**,(1999), “*Health effect of Urban Outdoor Air Pollution in children. Current Epidemiological Data*”, *Pediatric Pulmonology, Supplement* **18**, 6-8

**Semb A., Hanssen J.E., François F., Maenhaut W. and Pacyna J.M.** *Long range transport and deposition of mineral matter as a source for base cations* (1995). In *Water, Air, Soil Pollution*. **85**: 1933-1940.

**Sih T.**, (1999) , “*Correlation between respiratory alterations and respiratory diseases due to urban pollution*”, *International Journal of Pediatric Otorhinolaryngology* **49**, Suppl. 1 S261-S267

**Shore S.,Kobzik L., Long N. C., Skornik W., Van Staden C. J., Boulet L.; Rodger I. W., Pon D. J.**, (1995), “*Increased airway responsiveness to inhaled methacholine in a rat model of chronic bronchitis*”, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **151**,1931–1938.

**Smith, J. N., K. F. Moore, F. L. Eisele, A. Sullivan, R. J. Weber, D. Voisin, A. K.**

**Tager I.B.**, “*Health effects of aerosols: Mechanisms and epidemiology*”, *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry and health effects*, CRC Press-2005

**Squadrito G. L.,Cueto R., Dellinger B., Pryor W. A.**,(2001), “*Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter*”, *Free Radic. Biol. Med.* **31**, 1132–1138.

**Sram R., Benes I., Blanka B., J Dejmek., Horstman D., Kotesovec F.,Otto D., Perreault S., Rubes J., and Selevan S.**, (1996), “*Teplice Program –The impact of air pollution on human health*”, *Environmental Health Perspective* **104**, 699-714

**Sweet C. W., Gatz D.F.**,(1998), Summary and analysis of available PM2.5 “*Measurements in Illinois*”, *Atmospheric Environment* **32**,1129-1133

**Stoker H.S., Seager S.L.**, “*Inquinamento dell’aria e dell’acqua*”, 1972 Isedi

**Stern A.C.**, “*Air Pollution*” New York, 1968

**Tao F., Gonzales B., F., L. Kobzik**, (2003), “*Reactive oxygen species in pulmonary inflammation by ambient particulates*” *Free Radical Biology & Medicine.* **35**:327–340.

**Tirabassi T., Fortezza F., Vandini W.**,(1990), “*Wind circulation and air pollutant concentration in the coastal city of Ravenna*”, *Energy Build.* **15-16** , 699-704

**Toro P., Cortés E.** (1997) “*Assessment of the chemical characteristics and sources of airborne particulate matter in Santiago, Chile*”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **221**, 127-136

**Trasande L., Thurston G.**, (2005), “*The role of air pollution in asthma and other pediatric morbidities*”, *J. Allergy Clin. Immunol.* **115**,

**van der Wal J.T., Janssen L.H.J.M.** (1999) “*Analysis of spatal and temporal variations of PM10 in the Netherlands using Kalman filtering.*, *Atmospheric Environment* **34**, 3675-3687

**Van Dingenen R., Raes F., Putaud JP, Baltensperger U., Charron A., Facchini M.C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harrison R.M., H. Uglin C.H., Jones A.M., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Palmgren F., Querol X,**

- Rodriguez S., Schneider J.U., ten Brink H., Tunved P., Trsethm K., Wehnern B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wahlin P.,** (2004), “*A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe*”, *Atmospheric Environment* **38**, 2561–2577
- Van Gulijk C., Marijnissen J.C.M., Makke M., Moulijn J.A., Schmidt-Ott A.,** “*Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor: performance assessment with a model for fractal-like agglomerates*”, *Aerosol Science* **35**, 633-655
- Var F., Marita Y., Tanaka S.,** (2000), “*The concentration, trend and seasonal variation of metal in the atmosphere in 16 Japanese cities shown by the results of national air surveillance network (NASN) from 1974 to 1996*”, *Atmospheric Environment* **34**, 2755–2770.
- Von Haaren C., Reich M.,**(2006) *The german way to greenways and habitat networks, Landscape and Urban Planning* n.76, pp. 7-22
- Wallach R,** “*La strada elemento costitutivo della qualità urbana*” Gangemi Editore, 1998\_Luisella
- Wang, X., P. H. McMurry,** (2006), “*A design tool for aerodynamic lens systems,*” *Aerosol Science Technology*, **40**, 320-334.
- Wang, X., A. Gidwani, S. L. Girshick, P. H. McMurry,** 2005, “*Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: II. Numerical Simulation of Particle Trajectories through Aerodynamic Lenses,*” *Aerosol Science Technology* **39**, 624-636.
- Wellenius G.A., Schwartz J. e Mittleman M.A.** (2006) “*Particulate air pollution and hospital admissions for congestive heart failure*”, *The American journal of cardiology* **97**, 404-408
- Wilson WE., Suh HF.,**( 1997), “*Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies*”, *J Air Waste Manage Association* **47**, 1238-1249
- Wise E., Comrie A.,**(2005), “*Meteorologically adjusted urban air quality trends in the Southwestern United States*”, *Atmospheric Environment* **39**, 2969–2980
- Ziemacki G., Cattani G., Cusano M.C., Stacchini G. Marconi A.,** (2003), “*Contenuto di metalli nelle varie frazioni dimensionali di materiale particellare*”, *Ann Istituto Superiore Sanità* **39**, 371-379.
- Ziemacki G., Viviano G., Merli F.,**(1989), “*Heavy metals: sources and environmental presence*”, *Ann Istituto Superiore Sanità* **25**, 531-536.