



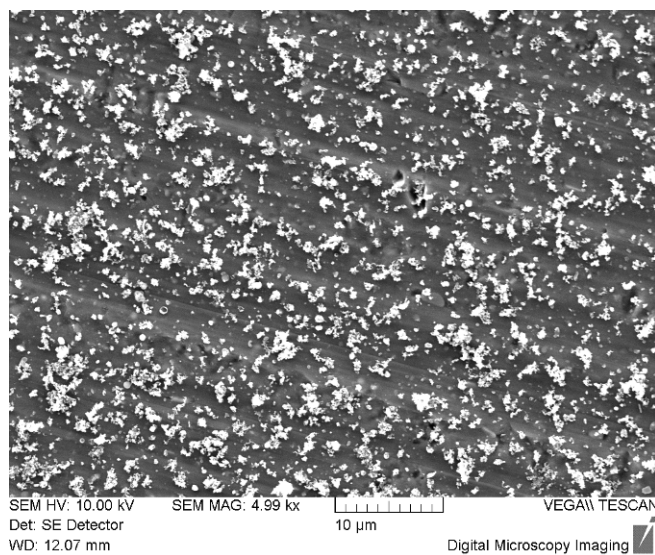
Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto



REGIONE DEL VENETO

COLLABORAZIONE IN AMBITO TECNICO-SCIENTIFICO TRA ARPAV E DISTRETTO TECNOLOGICO PER LE NANOTECNOLOGIE

Relazione finale



Marzo 2014

Realizzazione a cura di:

- **A.R.P.A.V**

Dipartimento Provinciale di Venezia

Renzo Biancotto (Direttore)

Servizio Stato dell'Ambiente

Dr.ssa Luisa Vianello (Dirigente Responsabile)

Dr.ssa Eva Zane

Dr. Enzo Tarabotti

Dr. Luca Coraluppi

- **CIVEN -Veneto Nanotech**

Dr.ssa Laura Manodori

Dr. Andrea Pigozzo

Redatto da:

ARPAV

Luisa Vianello

CIVEN-Veneto Nanotech

Laura Manodori, Andrea Pigozzo

Supervisione:

Renzo Biancotto

Collaborazione:

Dr. Giammaria Formenton Dipartimento Laboratori ARPAV-Laboratorio di PD

NOTA: *La presente Relazione può essere riprodotta solo integralmente. L'utilizzo parziale richiede l'approvazione scritta del Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia, di CIVEN e Veneto Nanotech e la citazione della fonte stessa.*

INDICE

PREMESSA	4
✓ Obiettivi e programmazione.....	5
✓ Attività sperimentali	7
Strumentazione per l'esecuzione del campionamento per polveri ultrafini e nanoparticelle	7
Valutazione della fattibilità del campionamento.....	8
Esecuzione delle campagne di monitoraggio.....	10
Caratterizzazione della distribuzione in massa del particolato atmosferico raccolto	13
Caratterizzazione morfologica del particolato atmosferico raccolto.....	13
Caratterizzazione con analisi chimica del particolato atmosferico raccolto.....	13
✓ Elaborazione dei dati ottenuti	16
Valutazione dei dati gravimetrici e degli andamenti stagionali	16
Distribuzione dimensionale del particolato	17
Medie stagionali percentuali del particolato totale.....	19
Distribuzione dimensionale della concentrazione degli IPA	21
Frazionamento di ciascun IPA	22
Studio morfologico.....	25
Correlazione con dati e parametri meteorologici	27
Correlazione con dati e parametri meteorologici.....	28
Analisi della letteratura	30
Valutazione degli andamenti spaziali e temporali	32
Comparazione con riferimenti bibliografici.....	32
Riferimenti bibliografici.....	33
Allegati.....	34

PREMESSA

In relazione alla DDG n. 568 del 16-10-2009 è stata avviata la collaborazione tra ARPAV, CIVEN e Veneto Nanotech al fine di realizzare, come previsto dall'art. 11 della specifica Convenzione, il campionamento di nanoparticelle in alcune zone della Provincia di Venezia, diversificate tra di loro per la presenza di differenti attività antropiche. Detta collaborazione si è proposta di sviluppare un'ideale metodologia di indagine per la determinazione in termini di massa di particelle ultrafini¹ e di nanoparticolato, con successiva caratterizzazione morfologica e chimica, e di identificare valori di fondo in relazione alla presenza di tale particolato in aria ambiente, partendo dall'inquadramento e dalla valutazione di tre aree caratteristiche del territorio in Provincia di Venezia.

La suddetta attività si è posta l'obiettivo più ampio di contribuire allo studio della distribuzione dimensionale del particolato atmosferico (da PTS a 30 nm) nelle diverse aree della provincia di Venezia, valutandone anche il relativo contenuto di idrocarburi policiclici aromatici e di materiale carbonaceo.

Si evidenzia che gli attuali riferimenti normativi non prendono in considerazione le polveri nano/ultrafini e che ad oggi si riscontra una scarsità di dati di riferimento per tali parametri; infatti mentre sono disponibili molte informazioni relative alla presenza di PM₁₀ e PM_{2,5} in aria ambiente, che permettono di caratterizzare il territorio esaminato, molto scarsi sono invece i dati riscontrabili in letteratura relativi alle particelle nano ed ultrafini, a fronte anche della loro riconosciuta rilevanza igienico-sanitaria.

Infatti le recenti evidenze di possibili effetti sulla salute umana delle polveri ultrafini [1] suggeriscono alla comunità scientifica la necessità di incrementarne il loro studio in diverse tipologie di ambienti, anche a supporto di studi epidemiologici.

Con il presente lavoro, pur riconoscendo che la concentrazione in termini di massa non è il parametro più adeguato per rappresentare gli effetti della componente nano/ultrafine, che agisce in proporzione al numero ed alla superficie specifica, si è cercato di dare un contributo per colmare la lacuna informativa riscontrata, ritenendo che anche i dati relativi alla massa permettono in ogni caso di caratterizzare il territorio esaminato.

¹ Particelle Ultrafini (PU)= agglomerati solidi o liquidi di dimensione < 100 nm; Nanoparticelle (NP)= agglomerati di dimensione < 50 nm.

√ OBIETTIVI E PROGRAMMAZIONE

Per quanto detto sono stati individuati i seguenti obiettivi iniziali:

- stabilire una metodologia per l'esecuzione del campionamento per polveri ultrafini e nanoparticelle;
- individuare i valori di fondo ambientali e la rispettiva classificazione delle aree studiate (area urbana, area rurale, area da traffico), con eventuale identificazione di quadri ambientali differenziati;
- individuare gli andamenti stagionali, con valutazione meteorologica;
- valutare il contenuto degli IPA nelle diverse frazioni del particolato atmosferico studiato e le caratteristiche delle variazioni spazio-temporali della loro distribuzione dimensionale nelle tre aree del territorio nella provincia di Venezia;
- valutare il contenuto della componente carboniosa nelle diverse frazioni del particolato atmosferico studiato, differenziando le due tipologie di Carbonio Organico (OC) e di Carbonio elementare (EC).

Sono stati quindi effettuati numerosi incontri tra le Parti al fine di vagliare concretamente gli obiettivi da raggiungere, delineare le tempistiche di attuazione ed individuare il personale da coinvolgere; è stato pertanto elaborato un protocollo operativo "Studio dei livelli ambientali di particelle ultrafini /nanoparticelle", il cui art. 4 riporta e definisce l'attività sperimentale di dettaglio, come di seguito specificato:

- validazione della sessione di screening, già effettuata presso la stazione di traffico di via Lissa (Mestre) per valutare la fattibilità del campionamento (*partecipazione di tutte le parti*);
- esecuzione di campagne di monitoraggio presso le stazioni elencate, valutate idonee per l'obiettivo da raggiungere (*partecipazione di ARPAV*):
 - zona di traffico urbano: via Lissa – Mestre (VE);
 - zona rurale: Concordia Sagittaria (VE);
 - zona industriale: Malcontenta (VE);
- caratterizzazione del particolato raccolto attraverso analisi gravimetrica (*partecipazione di tutte le parti*);
- caratterizzazione del particolato raccolto attraverso analisi morfologica e chimica mediante SEM-EDX (*partecipazione di CIVEN e Veneto Nanotech*);
- caratterizzazione del particolato raccolto attraverso analisi chimica: IPA, carbonio elementare, carbonio organico (*partecipazione di ARPAV*);
- elaborazione dei dati ottenuti con valutazione degli andamenti temporali e comparazione con riferimenti bibliografici (*partecipazione di tutte le parti*).

Sono stati quindi approfonditi e validati i differenti aspetti operativi, che di seguito si riportano.

DEFINIZIONE DELLA METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO, in particolare per i seguenti aspetti:

- Accertamento dello spettro dimensionale campionabile con la strumentazione a disposizione;
- Vaglio della Procedura di prelievo;
- Validazione della durata dei rilevamenti;
- Conservazione e stoccaggio del campione;
- Rilevamento delle problematiche riscontrate nel trasporto e nel trattamento del materiale campionato;
- Presa d'atto dei Metodi di analisi (IPA).

DEFINIZIONE DELLE AREE DA INDAGARE:

- Urbana: individuazione della posizione di monitoraggio e delle relative specifiche;
- Rurale: individuazione della posizione di monitoraggio e delle relative specifiche;
- Industriale: individuazione della posizione di monitoraggio e delle relative specifiche.

ASPETTI METODOLOGICI DA CONSIDERARE:

- Cartografia dei siti e loro descrizione;
- Criteri di scelta delle postazioni (es. disponibilità energia elettrica, protezione per la strumentazione, ecc.);
- Elenco delle probabili fonti di emissione (puntiformi o diffuse);
- Descrizione delle attività presenti nelle aree scelte;
- Valutazione della densità abitativa e delle aree di eventuale ricaduta;
- Metodologia di elaborazione e restituzione del dato;
- Correlazione tra risultati e posizione dei siti;
- Analisi meteorologica;
- Analisi dei dati di letteratura.

Dal momento che i comportamenti ambientali del particolato ultrafine e nano risultano influenzati da numerosi fattori quali le fonti di emissione, i processi chimico-fisici in atmosfera, le condizioni meteorologiche (umidità, temperatura, velocità e direzione del vento, mm pioggia) è stato ritenuto di sicura rilevanza prenderli in opportuna considerazione nella fase di elaborazione dati.

√ ATTIVITÀ SPERIMENTALI

I diversi aspetti operativi hanno subito, durante le molteplici fasi di lavoro, alcune modifiche in relazione all'esperienza mano a mano maturata, al fine di ottimizzare il raggiungimento degli obiettivi prefissati.

Di seguito si riporta l'attività effettuata nell'espletamento della collaborazione citata e se ne evidenziano in particolare gli aspetti operativi adottati.

Strumentazione per l'esecuzione del campionamento per polveri ultrafini e nanoparticelle

La strumentazione impiegata per la misura della concentrazione in massa e del contenuto di IPA e Carbone delle polveri ultrafini e nanoparticelle consiste in:

- impattore a cascata (DLPI di Dekati Ltd. Finland) – CIVEN (Fig. 1)
- Pompa Dekati Ltd. Finland - ARPAV

L'impattore a cascata a bassa pressione ha permesso il frazionamento dell'aerosol atmosferico e quindi la misura della distribuzione dimensionale del particolato nel range 0,03-10 μm con 13 stadi di impatto.



Figura 1 - Impattore DLPI (Dekati, Finlandia)

PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

L'impattore a cascata è costituito da 13 stadi di impatto, ciascuno composto da 2 piatti paralleli: il primo funge da superficie di campionamento mentre il secondo dispone di uno o più fori per il controllo della velocità dei flussi d'aria (Fig. 2).

Il principio di funzionamento è basato sulla classificazione inerziale delle particelle, in funzione del loro diametro aerodinamico (d_{ae}). Dopo che il campione di aria passa attraverso gli ugelli, il flusso subisce una brusca deviazione prima della piastra di raccolta; in questo modo, le particelle più grandi del cut-off non riescono più a seguire le linee di flusso, ma subiscono l'impatto sulla piastra di raccolta; le particelle più piccole del cut-off invece proseguono verso i successivi stadi di impatto in cui sono ulteriormente classificati o raccolti. L'aerosol frazionato è raccolto su substrati di impatto in Alluminio, dal diametro di 25 mm, per le successive analisi gravimetriche o morfologiche.

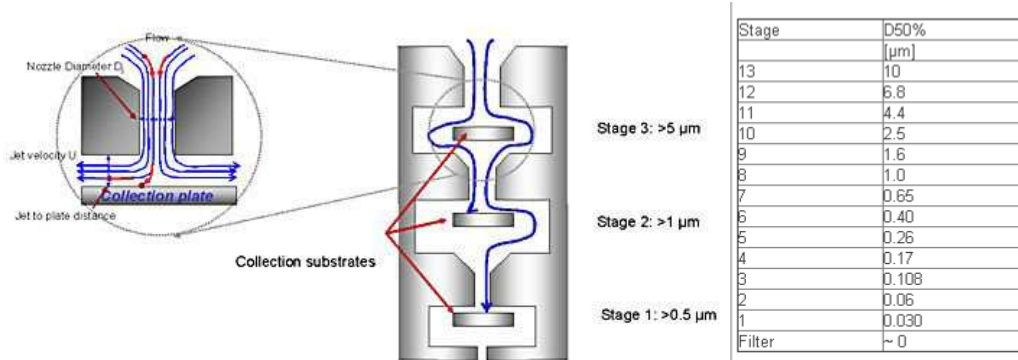


Figura 2 - Schema di funzionamento dell'impattore DLPI (Dekati, Finlandia). A destra sono riportati i cut-off nominali (D50%) dei 13 stadi di impatto.

Il flusso attraverso il dispositivo viene generato da un'apposita pompa, con portata di 30 lpm, e regolato dal differenziale di pressione tra l'ultimo stadio e l'esterno, che rappresenta il parametro significativo e deve essere impostato ad una pressione di 100 mbar.

Valutazione della fattibilità del campionamento

L'avvio delle attività sperimentali ha previsto, come definito dal protocollo operativo, la validazione dell'esperienza di screening effettuata nella prima metà dell'anno 2009, consistente in alcune prove di campionamento utili a valutare le modalità più opportune di svolgimento dei campionamenti. Tale sessione ha incluso cinque campionamenti, di durata confacente alle successive analisi SEM-EDX e chimico-analitiche, compiuti in condizioni ripetibili tra maggio/giugno 2009 e marzo 2010, ed effettuati in via Lissa – Mestre presso la sede del Dipartimento Provinciale ARPAV di Venezia (Tabella 1).

Data	Attività	Durata
13/05/2009	Campionamento per analisi SEM	30 min
	Campionamento per gravimetria	4 h
20/05/2009	Campionamento per analisi SEM	15 min
	Campionamento per gravimetria	8 ore
28/05/2009	Campionamento per gravimetria	9,30 h
10/06/2009	Campionamento per gravimetria	8 h
15/03/2010	Campionamento per analisi chimiche	50 h

Tabella 1 - Attività svolte nell'ambito della valutazione di fattibilità delle attività pianificate.

I dati ottenuti dal primo campionamento per il particolato ultrafine sono risultati essere di un ordine di grandezza superiore rispetto a quelli riportati in letteratura, così come le concentrazioni delle polveri PM_{10} rispetto a quelle rilevate da ARPAV presso la stazione di riferimento della Rete Regionale della Qualità

dell'Aria. I risultati non congrui sono stati attribuiti ad un non del tutto idoneo condizionamento dei filtri, applicato inizialmente in modo sperimentale in base ad esperienze di attività simili.

Si è preso atto quindi della necessità di permettere ai supporti di campionamento di raggiungere l'equilibrio di temperatura ed umidità attraverso una fase di condizionamento di 24 ore con l'ambiente di pesata. La procedura di campionamento così modificata è stata validata da entrambe le Parti.

Il grafico che segue (Fig. 3) riporta il confronto delle concentrazioni in massa delle polveri ultrafini rilevate nelle tre campagne sperimentali validate.

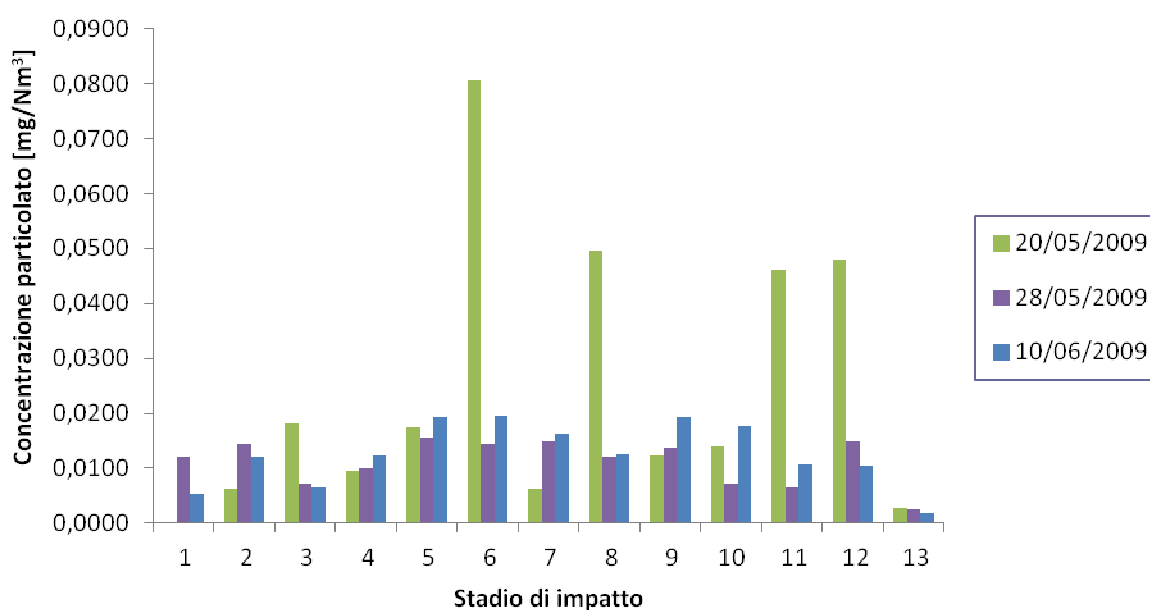


Figura 3 - Risultati ottenuti dalle analisi gravimetriche delle prove sperimentali validate, utili alla valutazione della fattibilità dei campionamenti.

Per la valutazione della fattibilità della caratterizzazione chimica, è stato svolto un campionamento di prova della durata di 50 ore (15-17 marzo 2010) presso la stazione di via Lissa. L'organizzazione di questo primo campionamento di prova per la caratterizzazione chimica ha richiesto l'allestimento di un apposito cabinet per l'alloggiamento della pompa. I risultati ottenuti dalle analisi degli IPA sono riportati in Fig. 4.

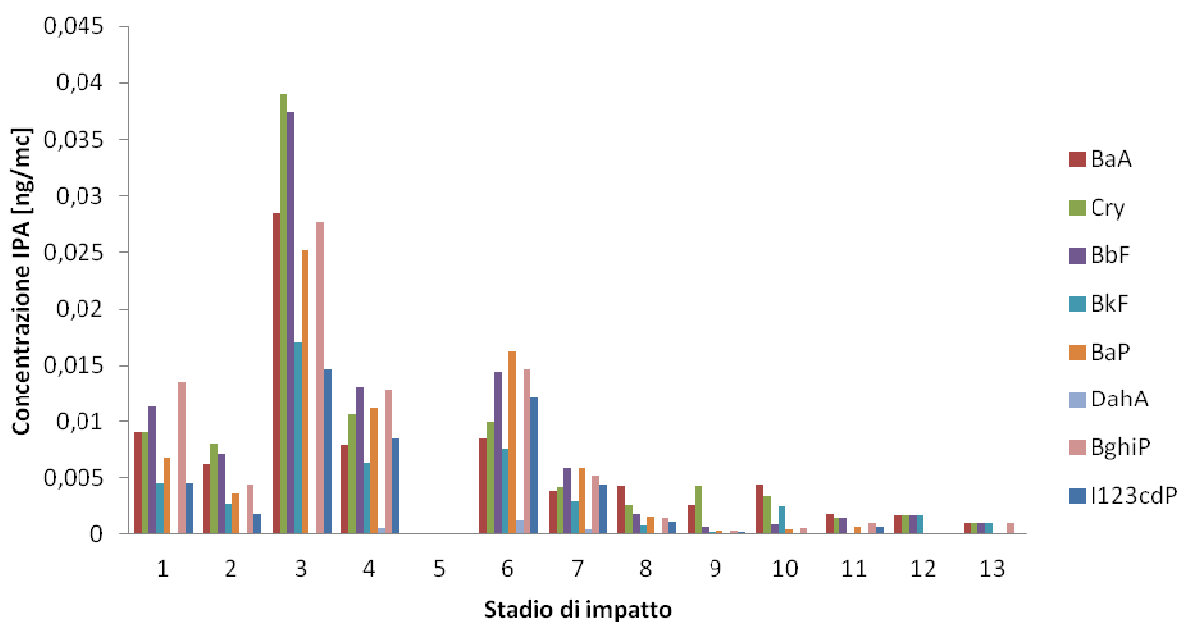


Figura 4 - Risultati ottenuti dalle analisi chimiche della prova sperimentale (15-17/03/2010).

Le distribuzioni ottenute nei diversi stadi di selezione sono risultate concordi con quelli riportati nella letteratura di riferimento.

In relazione quindi alla valutazione della fattibilità del campionamento le modalità di campionamento adottate nell'esperienza di screening, opportunamente modificate secondo le evidenze rilevate, sono state ritenute idonee per gli obiettivi da raggiungere e validate da entrambe le Parti.

Esecuzione delle campagne di monitoraggio

Le attività di monitoraggio sono iniziate nell'estate del 2010 e sono state completate nel febbraio del 2012. L'organizzazione delle campagne di monitoraggio ha tenuto conto dei cicli stagionali caratteristici dell'anno, con una scelta specifica dei mesi in cui effettuare il monitoraggio, e di una durata media di campagna pluri giornaliera.

I campionamenti sono stati svolti presso le seguenti stazioni di campionamento, individuate come quelle maggiormente rappresentative di situazioni ambientali diversificate del territorio provinciale:

- zona di traffico urbano : Mestre – via Lissa
- zona rurale : Concordia Sagittaria
- zona industriale : Malcontenta

di cui si riportano le posizioni in mappa (Fig. 5).

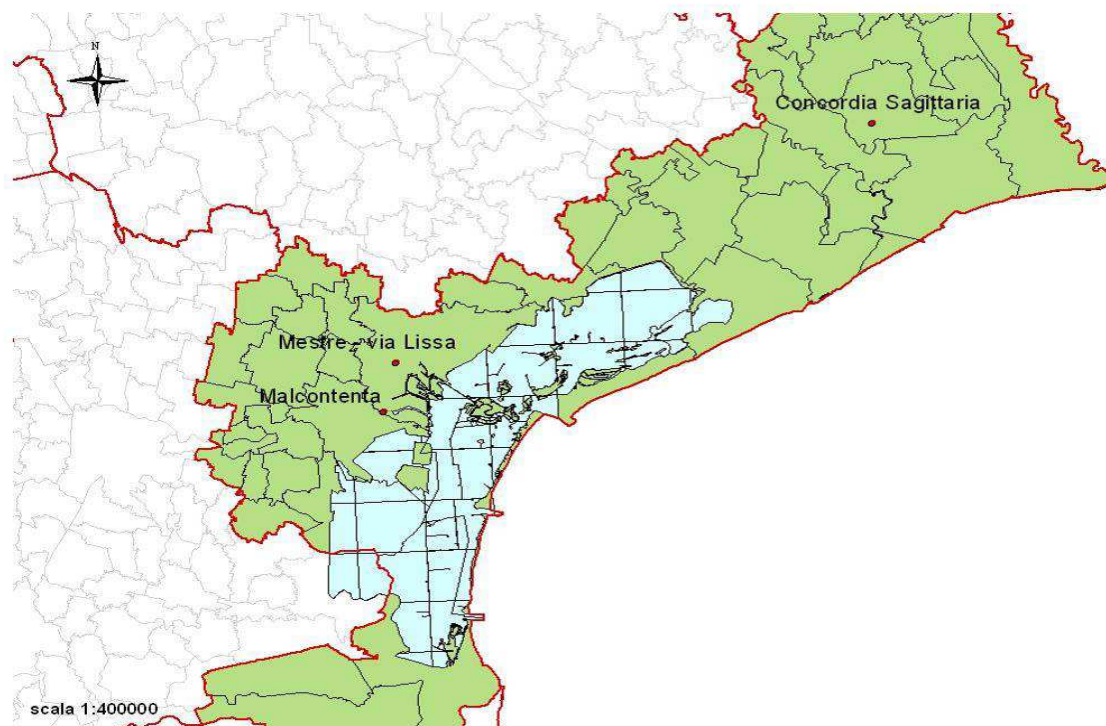


Figura 5 - Inquadramento geografico delle stazioni di monitoraggio prescelte.

Per quanto riguarda la raccolta di campioni per le analisi gravimetriche e chimiche, la metodologia messa a punto dopo la sessione di screening ha previsto l'esecuzione di campagne di monitoraggio settimanali, consistenti in due ripetizioni consecutive della durata di 48 h ciascuna nei siti di Via Lissa e Malcontenta, e di una campagna settimanale, della durata di 96 h, presso la stazione di Concordia Sagittaria, sito di background rurale della Rete Regionale ARPAV della Qualità dell'Aria (Tabella 2).

Nell'anno 2012 detto protocollo è stato ulteriormente modificato, in base alle evidenze di seguito riportate, con riduzione delle campagne a 36 ore sui siti di via Lissa e di Malcontenta.

La raccolta di campioni per le analisi morfologiche al microscopio elettronico a scansione ha previsto il campionamento, con la stessa configurazione strumentale dei campionamenti precedentemente descritti, per un tempo di 20 minuti. La raccolta di campioni per dette indagini ha previsto la raccolta di 5 set di campioni a Malcontenta e Via Lissa e 3 set a Concordia Sagittaria.

	Gennaio	Febbraio	Aprile	Maggio	Giugno	Luglio	Settembre	Ottobre	Novembre
2010				1 x Via Lissa	1 x Via Lissa 2x Malcontenta 1 x Concordia	1 x Via Lissa 1x Malcontenta ta 1 x Concordia	2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia	2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia	
2011	2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia	2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia	2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia	2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia	Interruzione strumentale		2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia	3 x Via Lissa 3 x Malcontenta ta 1 x Concordia	2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia
2012	2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia	2 x Via Lissa 2 x Malcontenta ta 1 x Concordia							

Tabella 2 - Calendario delle attività di campionamento. Evidenziate in verde le sessioni con la raccolta di campioni SEM. In grassetto le sessioni di campionamento effettuate a 36 h anziché 48 h.

Quale spiegazione di quanto sopra detto è da riportare che, durante la campagna di monitoraggio primaverile (aprile-maggio 2011), si sono verificati diversi inconvenienti strumentali legati ad un malfunzionamento della pompa dovuto a perdite di olio che, in alcuni casi, hanno portato all'interruzione dei campionamenti. Le sessioni di monitoraggio programmate per Giugno e Luglio 2011 sono state quindi cancellate per permettere la riparazione della pompa.

L'elaborazione dei dati gravimetrici relativi al periodo invernale 2011, in particolare al mese di febbraio, ha invece messo in luce come i tempi di campionamento prescelti portassero ad un sovraccarico degli stadi di impatto che, secondo le indicazioni della casa costruttrice, garantiscono una certa efficienza del campionamento fino ad 1 mg di campione per stadio. Il superamento di tale limite può portare al verificarsi di eventi di saltellamento del particolato tra i diversi stadi con la conseguente compromissione della classificazione dimensionale dell'aerosol, come riportato in letteratura [2]. Sulla base di quanto osservato si è quindi ridotto, come già detto, il tempo di campionamento a 36 h nel medesimo periodo dell'anno successivo (gennaio-febbraio 2012), durante il quale le sorgenti ambientali di particolato risultano più importanti.

Nel complesso sono stati raccolti 26 set di campioni nei siti di traffico urbano ed industriale e di 13 set di campioni nel sito rurale, appunto per garantire una sufficiente quantità di materiale da sottoporre ad analisi.

La raccolta di campioni per le indagini morfologiche ha previsto invece la raccolta di 5 set di campioni a Malcontenta e Via Lissa e 3 set a Concordia Sagittaria.

In allegato si riportano le sessioni di campionamento effettuate (Allegato 1).

Caratterizzazione della distribuzione in massa del particolato atmosferico raccolto

Lo studio della distribuzione dimensionale dell'aerosol è stato effettuato tramite la misura gravimetrica del materiale raccolto su ciascun substrato di campionamento. Preventivamente al campionamento i filtri in alluminio (diam. 25 mm) sono stati trattati ad alta temperatura (500 °C) in muffola per 4 ore, al fine di eliminare eventuali tracce di materiale organico presente in grado di interferire con la successiva determinazione degli IPA. La procedura di determinazione gravimetrica, svolta sia prima (tara) che dopo il campionamento (lordo), in quest'ultimo caso in seguito ad una fase di condizionamento dei filtri in camera climatizzata per 24 ore, consiste nella pesata in doppio con microbilancia analitica ($\pm 0,1 \mu\text{g}$, Sartorius). In caso di difformità tra le due pesate superiore a $\pm 2,5 \mu\text{g}$, è stata eseguita una terza pesata.

Caratterizzazione morfologica del particolato atmosferico raccolto

Le indagini morfologiche sono state eseguite mediante microscopia elettronica a scansione SEM (Scanning Electron Microscope). Il microscopio elettronico non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni che colpiscono il campione, effettuandone una scansione in condizioni di vuoto. Dal campione vengono emesse numerose particelle tra cui gli elettroni secondari, che vengono rilevati e convertiti in impulsi elettrici da opportuni rivelatori. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. L'accoppiamento con un rivelatore EDX permette di effettuare indagini spettroscopiche per la analisi elementare e la caratterizzazione chimica di un campione. Tale tecnica sfrutta l'emissione di raggi-X caratteristici, generati da un fascio elettronico incidente su un campione.

Lo strumento, come in genere la microscopia elettronica, ha diversa risoluzione a seconda del segnale che viene considerato. In riferimento al segnale EDX la migliore risoluzione possibile dello strumento, nel caso di una semplice indagine di *imaging*, il limite di risoluzione arriva a 1-10 nm; questo significa che lo strumento, inteso come microscopio elettronico a scansione, permette di distinguere particelle con una distanza minima compresa tra 1 e 10 nm.

Caratterizzazione con analisi chimica del particolato atmosferico raccolto

Nell'ambito del presente studio è stata valutata la quantificazione degli IPA che comunemente sono presenti nelle matrici ambientali e che sono classificati dalla IARC (1987) come "probabili" o "possibili cancerogeni per l'uomo", di cui si riporta l'elenco:

- Crisene
- Benzo[a]antracene
- Benzo[b]fluorantene
- Benzo[k]fluorantene
- Benzo[a]pirene
- Indeno[1,2,3-cd]pirene
- Dibenzo[a,h]antracene
- Benzo[ghi]perilene

Si ricorda che nel 2008 il benzo(a)pirene è stato riclassificato in categoria 1 come "cancerogeno per l'uomo".

Detti composti si formano principalmente durante la combustione incompleta dei materiali a base di carbonio come il carbone, il petrolio, il legno ed il gas. Le sorgenti principali di IPA includono il riscaldamento domestico, le combustioni all'aperto, i processi industriali; le centrali energetiche possono inoltre risultare delle fonti rilevanti, per la grande quantità di combustibile fossile utilizzato, così come gli inceneritori di rifiuti ed i depositi di sostanze tossiche possono rappresentare delle sorgenti di importanza primaria. Infine le emissioni dovute al traffico stradale rappresentano una componente dominante nelle emissioni di IPA ed in particolare di B(a)P nelle aree urbane.

Dal momento che la maggior parte degli IPA (70-90%) [1] sono adesi sul particolato presente in atmosfera, in particolare sulla frazione ultrafine, uno degli obiettivi di questo studio è stato quello di valutare le caratteristiche delle variazioni spazio-temporali della distribuzione dimensionale degli IPA nelle tre aree del territorio nella provincia di Venezia per accrescere, come detto, le conoscenze sul destino ambientale di tali inquinanti, che dipende in parte dalla loro distribuzione nelle diverse frazioni dimensionali dell'aerosol. Associare quindi le concentrazioni dei diversi IPA con le frazioni dimensionali dell'aerosol è importante non solo per conoscere il destino ambientale di questi composti ma anche per evidenziare le principali vie di esposizione, che rappresentano una conoscenza importante per poter attivare specifici studi sulle eventuali implicazioni sulla salute umana e per definire idonee azioni preventive.

Il metodo che è stato applicato per la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) su nano particolato utilizza come tecnica analitica la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC), abbinata ad un rivelatore spettrofluorimetrico (FLD), le cui operazioni analitiche sono state effettuate da personale abilitato all'esecuzione della prova.

Ogni filtro in alluminio, per ciascun stadio dell'impianto, carico di particolato, è stato desorbito con 0.5 ml di solvente (acetonitrile) mediante tecnica ad ultrasuoni ed iniettato, dopo filtrazione con filtro da 0.2 µm in PTFE, direttamente per l'analisi HPLC su colonna cromatografica a fase inversa ed eluito mediante gradiente di una soluzione acquosa di acetonitrile. Il metodo adottato segue le indicazioni di qualità contenute nelle seguenti norme: ISO 16362:2005 (*Ambient air-Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography*) ed UNI EN15549:2008 (*Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pirene in ambient air*).

Il campo di applicazione della tecnica seguita consente di avere un limite di quantificazione di 0.001 ng/m³. La quantificazione avviene mediante confronto del segnale ottenuto con una retta di taratura (in ciascuna sessione di misura viene inserito uno standard di controllo).

La valutazione dei recuperi dei diversi IPA è avvenuta per confronto con materiali certificati: NIST 1648 e ERM®-CZ100, la cui efficienza è stata compresa tra 80-120%.

Negli obiettivi iniziali dello studio è stata considerata anche la valutazione del contenuto della componente carboniosa nelle diverse frazioni del particolato atmosferico.

Si ricorda che il materiale carbonaceo è un'importante costituente del particolato atmosferico e rappresenta una delle componenti fondamentali per la comprensione delle conseguenze dell'inquinamento atmosferico sulla salute umana e sui processi atmosferici indotti.

La componente carboniosa del particolato include tre differenti tipologie di carbonio: OC (Organic Carbon), EC (Elemental Carbon) e CC (Carbonatic Carbon).

L'OC è una miscela di idrocarburi e di complessi ossigenati ed ha sia origine primaria che secondaria.

Il EC è la frazione del carbonio totale resistente all'ossidazione ad una temperatura al di sotto dei 400°C.

Se questa frazione viene vista non in funzione delle sue caratteristiche termiche, ma di quelle ottiche, viene chiamata Black Carbon. EC e BC in realtà definiscono la stessa frazione di materiale carbonioso, ma in alcuni casi possono presentare differenze di comportamento termico, ottico e chimico in dipendenza della natura delle sorgenti e della vetustà del particolato. L'EC è essenzialmente un inquinante primario legato alla combustione incompleta di differenti combustibili.

Il CC rappresenta al massimo il 5% del carbonio totale ed è principalmente costituito da composti di origine crostale.

La misura del carbonio nel particolato atmosferico è stata introdotta recentemente nella legislazione specifica. La direttiva 2008/50/CE chiede agli stati membri di raccogliere informazioni circa le concentrazioni di OC ed EC presenti nel PM_{2,5} in siti di fondo rurali.

Queste informazioni sono giudicate essenziali per stabilire il contributo di inquinanti trasportati da lunghe distanze sui valori di fondo medi di una regione così come è ricca di interesse la valutazione dei tenori di carbonio nelle varie frazioni granulometriche, comprese tra la frazione micrometrica e nanometrica.

√ ELABORAZIONE DEI DATI OTTENUTI

Valutazione dei dati gravimetrici e degli andamenti stagionali

Ogni sessione di campionamento ha permesso di ricavare una distribuzione dimensionale del particolato misurato, in termini di concentrazione di massa. È da mettere in rilievo che, essendo stati i campionamenti in linea di massima pluri-giornalieri, la distribuzione dimensionale può aver risentito notevolmente di particolari situazioni meteorologiche e/o attività antropiche puntuali.

A fronte di ciò è stato ritenuto più utile impostare le elaborazioni su medie stagionali e non sui singoli aspetti puntuali, che potranno essere approfonditi in sedi specifiche; in questo modo, oltre a mediare il contributo anomalo dovuto a situazioni specifiche, si è lavorato su una idonea quantità di dati, poi opportunamente sintetizzati da descrittori statistici.

In particolare è stato ritenuto conveniente, per una migliore interpretazione della distribuzione granulometrica considerando che i *range* dimensionali spaziano tra diversi ordini di grandezza, esprimere la massa, come:

$$M(d_p) = \frac{dM}{d \log d_p}$$

dove

$M(d_p)$ = distribuzione dimensionale di massa

dM = massa delle particelle

$d \log d_p$ = ampiezza di classificazione (logaritmo della classe dimensionale delle particelle)

Questo tipo di elaborazione, che corrisponde ad una sorta di normalizzazione del dato di massa rispetto alla classe granulometrica, è utile per effettuare un confronto tra quelle situazioni in cui le concentrazioni differiscono notevolmente mentre la distribuzione risulta simile.

I dati gravimetrici elaborati, riportati in Fig. 6, mostrano un andamento stagionale generale concorde con quanto rivelato dalle campagne di monitoraggio PM10 nelle aree esaminate, con valori maggiori durante il periodo invernale e con una prevalenza nel sito industriale.

Inoltre, la distribuzione dimensionale della massa dell'aerosol mostra andamenti stagionali simili nei tre siti indagati.

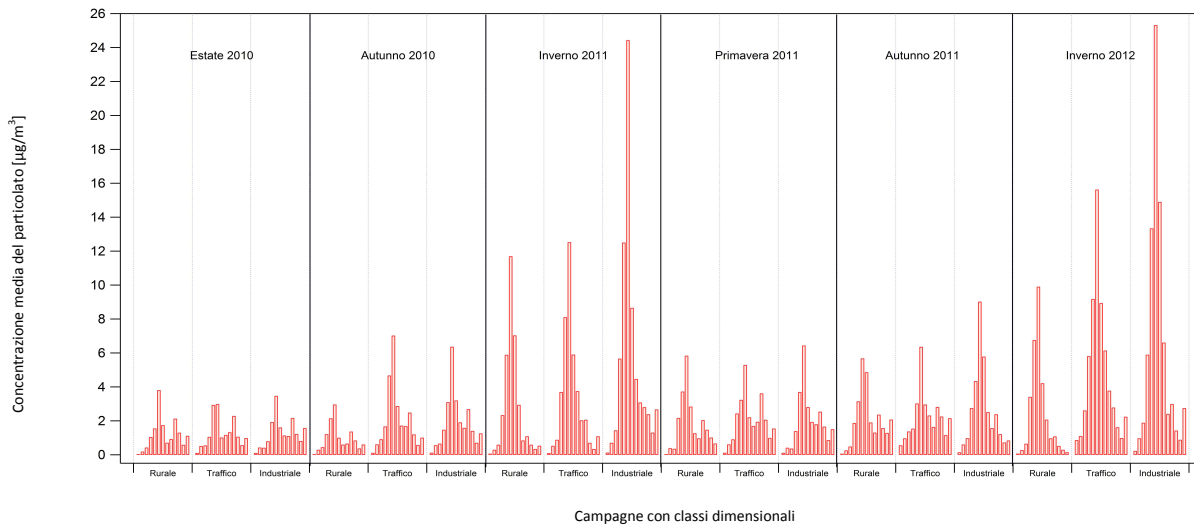


Figura 6 - Medie stagionali della concentrazione in massa del particolato atmosferico per i campionamenti effettuati presso ciascun sito.

Analizzando i dati da un punto di vista delle concentrazioni di massa non si osservano differenze rilevanti, soprattutto in considerazione della tipologia ambientale dei siti prescelti. Sarebbe infatti ipotizzabile che la stazione rurale presenti concentrazioni significativamente inferiori. Al contrario, dai dati ottenuti risulta che i livelli di concentrazione sono significativamente confrontabili in tutti i periodi di campionamento ad eccezione della campagna autunno 2010. È risultato quindi fondamentale comparare i dati di queste campagne con i dati di PM10 e meteo-climatici per poter “normalizzare” rispetto a queste variabili i dati dei campionamenti.

Distribuzione dimensionale del particolato

Tra le diverse aree territoriali monitorate non sono state riscontrate rilevanti differenze, sia in termini di concentrazione assoluta sia in termini di modalità prevalenti nella distribuzione di massa del particolato. In Fig. 7 si riportano gli andamenti normalizzati ($dm/d\log D_p$) delle distribuzioni dimensionali.

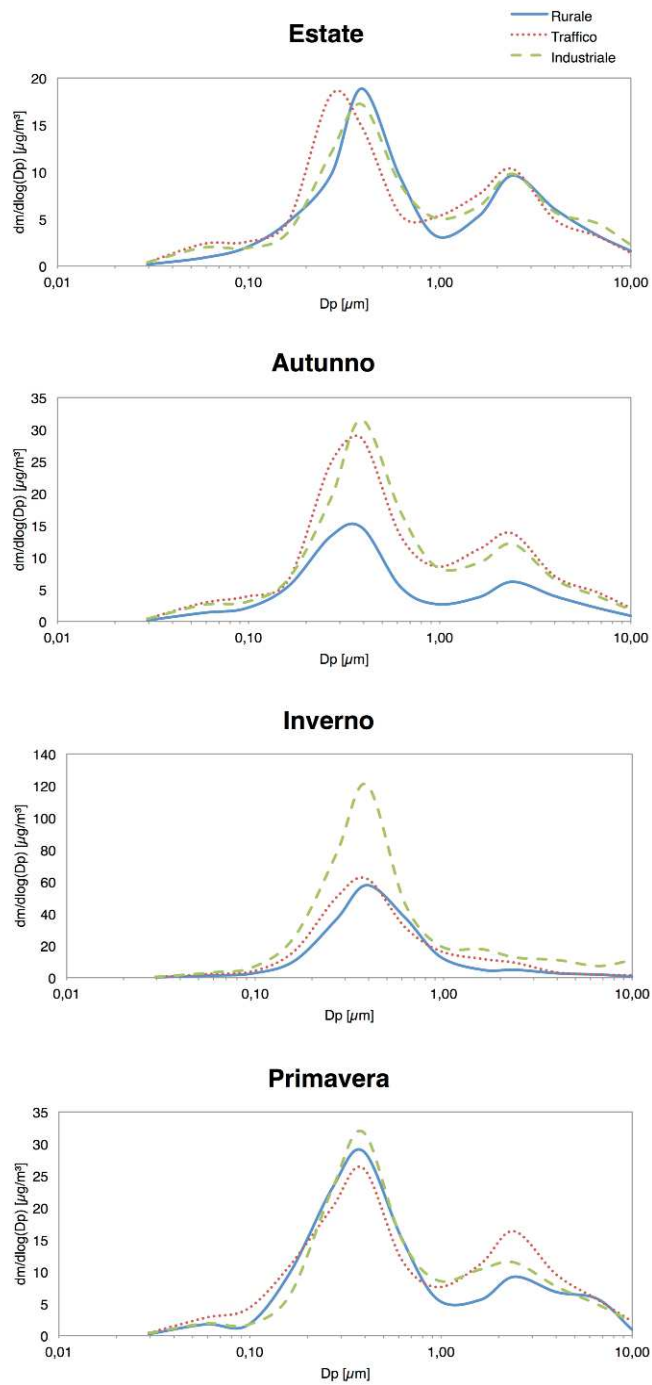


Figura 7- Andamenti normalizzati medi della concentrazione in massa del particolato. I periodi di riferimento sono, dall'alto: Estate 2010, Autunno 2010/2011, Inverno 2011/2012, Primavera 2011.

In tutti e tre gli ambienti indagati è stata riscontrata una monomodalità durante la stagione invernale, localizzata in corrispondenza della frazione granulometrica 0,4 μm e una bimodalità nel periodo estivo con il primo massimo localizzato nella frazione granulometrica 0,4 μm , corrispondente alla frazione fine, ed un

secondo a $2,39 \mu\text{m}$, corrispondente alla frazione grossolana. Detta bimodalità si conserva in autunno ed in primavera, pur con intensità differenti. Tale modalità è stata riscontrata anche in altri lavori relativi allo studio della distribuzione granulometrica del particolato atmosferico.

Medie stagionali percentuali del particolato totale

Le medie stagionali percentuali del particolato totale, classificate in particelle ultrafini ($\text{PM} < 0,1 \mu\text{m}$), fini ($\text{PM} 0,1-1 \mu\text{m}$) e grossolane ($\text{PM} > 1 \mu\text{m}$), e misurate nei due anni di campionamento, sono riportate, per ciascun sito, in Fig. 8. Gli andamenti sono simili nei tre siti con la componente fine prevalente con valore minimo del 53% nella stagione estiva fino ad un massimo del 87% nella stagione invernale. Come evidente in figura tale incremento della frazione fine avviene a scapito della frazione grossolana. Al contrario la frazione ultrafine presenta una variabilità minore e compresa tra 3 e 10% lungo tutto il periodo di campionamento. Tali risultati sono in forte accordo con lavori analoghi riportati in letteratura [3, 4].

La componente submicrometrica prevalente della distribuzione di massa deriva principalmente dalla coagulazione delle particelle in seguito all'emissione primaria degli inquinanti che subiscono reazioni di conversione fotochimica nell'atmosfera. Differentemente, la frazione grossolana dipende principalmente da fenomeni di risospensione e *long-distance transport*. Ne deriva che durante la stagione invernale le condizioni atmosferiche più stabili ed una maggiore quantità di emissioni primarie porti ad un incremento della frazione fine mentre, nelle stagioni più calde, si osserva un maggior contributo dei fenomeni di risospensione e trasporto con conseguente aumento della frazione grossolana che raggiunge valori fino al 40% durante la stagione estiva.

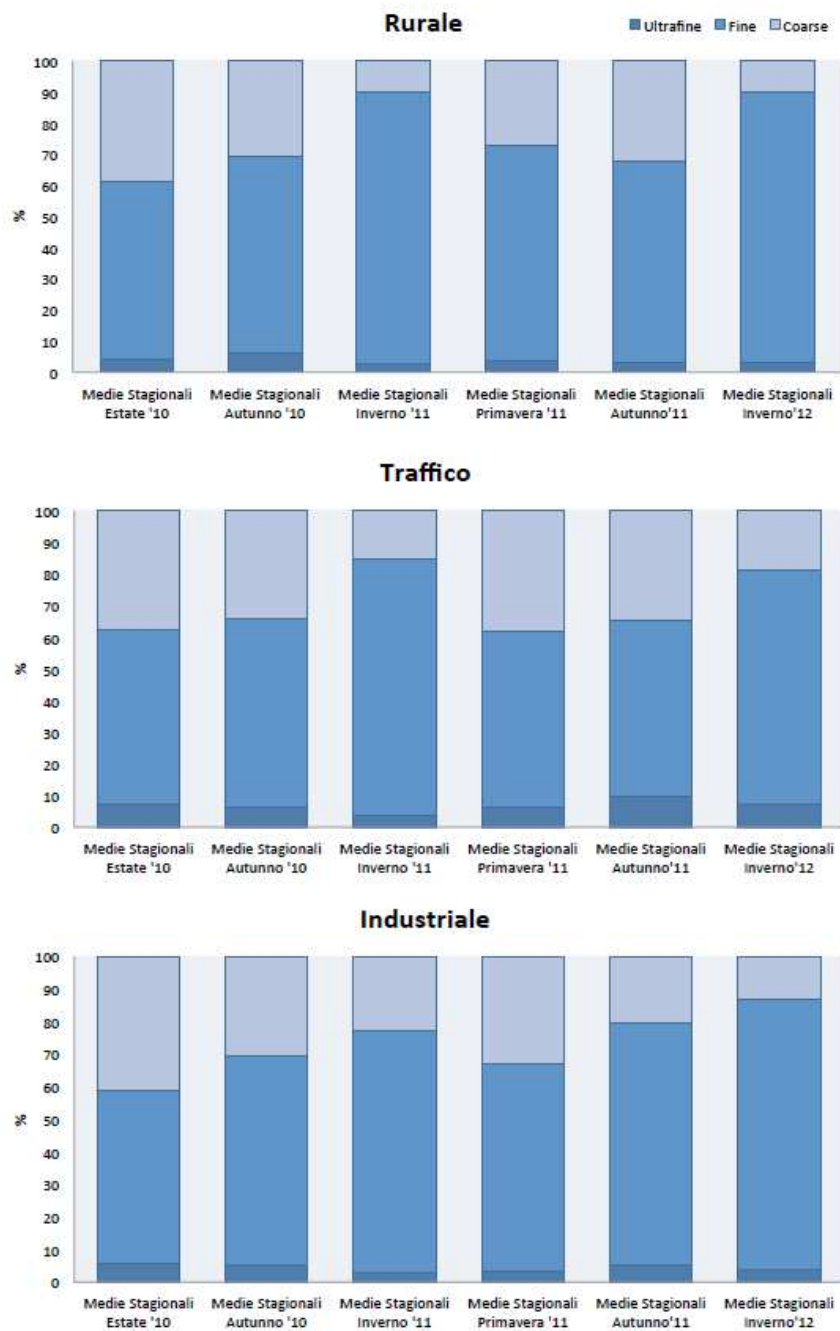


Figura 8 - Frazione percentuale della massa di aerosol per ciascun sito e stagione di campionamento.

Distribuzione dimensionale della concentrazione degli IPA

In Fig. 9 si riporta la distribuzione normalizzata della somma delle diverse specie di IPA analizzate.

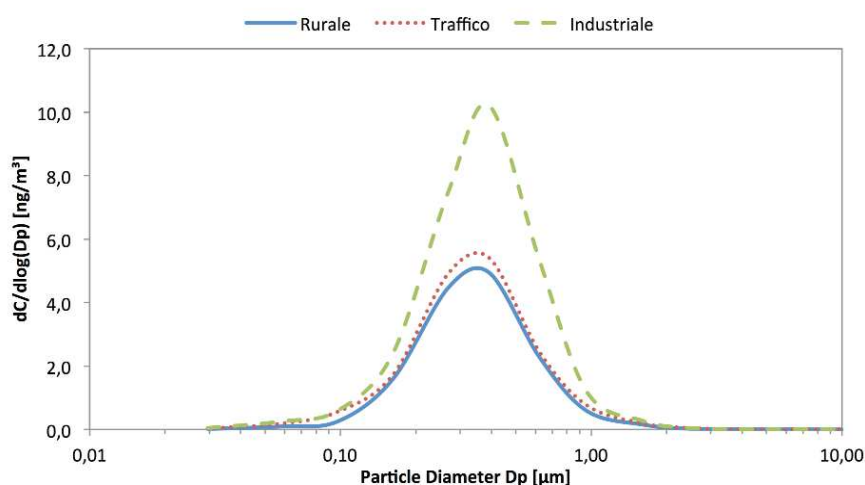


Figura 9 - Distribuzione annuale normalizzata del $B(a)P$.

La distribuzione è monomodale, centrata sulla classe dimensione $0,4 \mu\text{m}$ per tutti e tre i siti e per tutte e le stagioni. È importante ricordare che le specie IPA analizzate rientrano tutte nella categoria degli “IPA pesanti”, con piccole differenze dal punto di vista del peso molecolare dei composti analizzati. In tali termini, sebbene il comportamento chimico e tossicologico di differenti strutture molecolari possa essere anche notevolmente differente, a livello fisico e termodinamico non si osservano significative differenze, conducendo a comportamenti simili in termini di ripartizione tra fasi, processi di condensazione/evaporazione e, di conseguenza, distribuzione dimensionale sulla fase particolata.

Questa mancanza di differenziazione tra siti, che apparivano significativamente diversi in termini di impatto antropico, è stata già individuata in altri confronti di siti con la medesima caratterizzazione ambientale di questo studio [5]. La modalità rilevata da detta indagine sperimentale sembra essere indice del fatto che nei siti urbani l’aerosol è dominato dall’emissione di nuove particelle e che i processi di *aging* non sono sufficientemente lunghi per portare ad una significativa variazione della distribuzione dimensionale nel sito rurale.

Sebbene lo studio della concentrazione degli idrocarburi policiclici aromatici esuli dagli obiettivi di questo studio, a scopo indicativo, si riportano in Fig. 10 le concentrazioni nominali medie degli IPA confrontate con la massa di particolato. Si noti come le due stagioni invernali monitorate, caratterizzate da una differenza piuttosto significativa nelle condizioni meteorologiche, pur mantenendo la stessa distribuzione dimensionale, siano caratterizzate da valori di concentrazione molto maggiori nella seconda stagione. Notevoli differenze sono state riscontrate anche per le due stagioni autunnali dove, nella sessione di campionamento 2010 sono state rilevati valori di concentrazione significativi mentre, nella stagione 2011, gli stessi

parametri si sono rilevati molto più bassi e quasi al limite di rilevabilità della tecnica analitica impiegata. Inoltre, si sottolinea che nel periodo autunnale 2010, presso il sito rurale di Concordia Sagittaria, si è verificato un aumento anomalo della concentrazione di IPA, probabilmente dovuto a pratiche agricole temporanee.

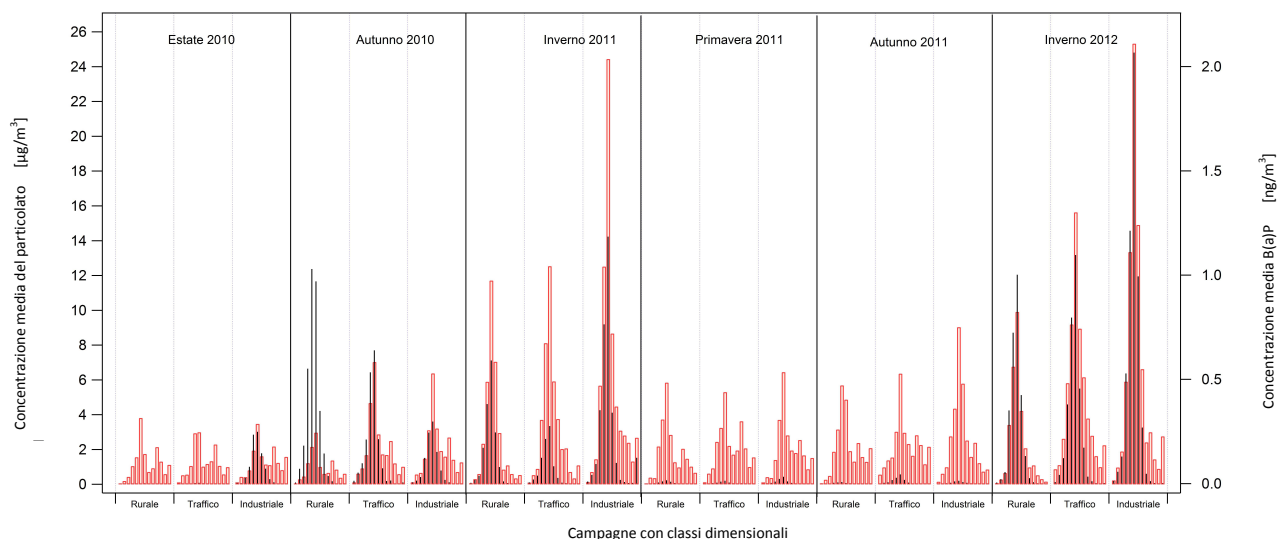


Figura 10 - Sovrapposizione della distribuzione media di concentrazione della massa di particolato (barre rosse) e del contenuto di IPA associato (linee nere).

Frazionamento di ciascun IPA

Dal confronto del frazionamento di ciascun IPA analizzato durante le stagioni primaverile e invernale, emerge una maggiore differenziazione per i singoli IPA nella prima stagione, potenzialmente correlata ad una maggiore velocità del vento, causa di un maggiore risollevarimento della frazione grossolana, ed a temperature ambientali medie più elevate che potrebbero favorire la ridistribuzione delle specie organiche adsorbite sulla fase particolata.

Gli IPA analizzati presentano concentrazioni vicine al limite di rilevabilità della tecnica impiegata nel periodo estivo mentre, nel periodo invernale si rilevano le concentrazioni massime.

Le condizioni meteorologiche, come temperatura ed umidità, influenzano pesantemente la ripartizione degli inquinanti nelle diverse frazioni granulometriche che caratterizzano la fase particolata degli aerosol urbani. Alte temperature, bassa umidità e forte rimescolamento, o diluizione dell'inquinamento, rappresentano condizioni che sfavoriscono la coagulazione di nuclei provenienti dai processi di combustione e, conseguentemente, questi processi comportano solamente fenomeni di nucleazione. Differentemente una maggiore quantità di inquinanti, alta umidità e basse temperature favoriscono la coagulazione ed il conseguente accumulo degli inquinanti nella frazione fine.

In Fig. 11 si riporta il confronto tra il frazionamento percentuale di tutti gli IPA analizzati nella stagione primaverile ed invernale presso la stazione di traffico individuata per questo studio (Via Lissa).

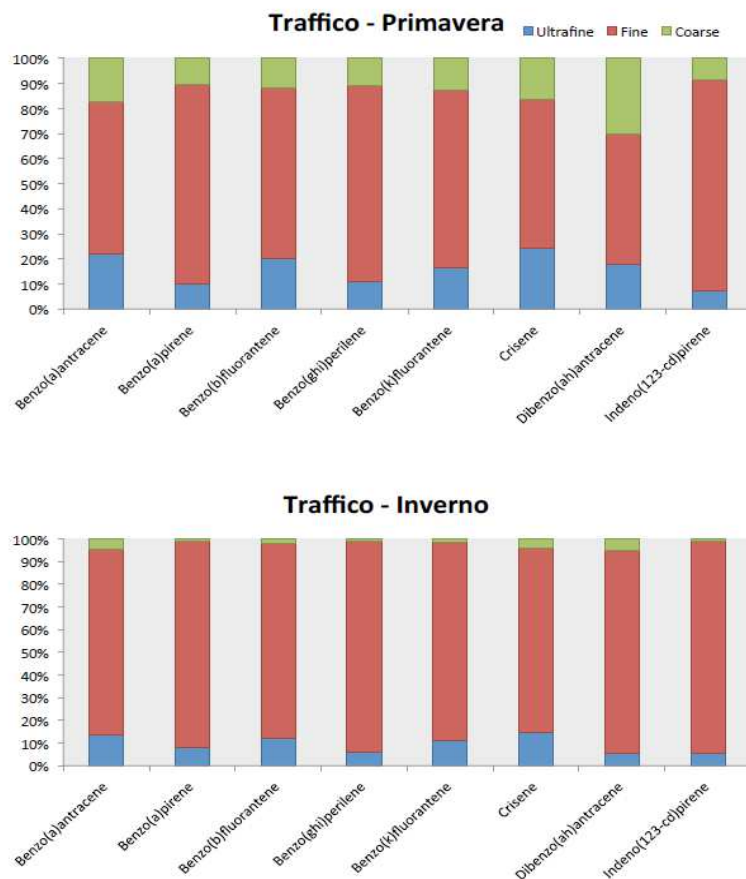


Figura 11 - Frazionamento percentuale dei diversi IPA analizzati per il sito di traffico durante il periodo primaverile ed invernale.

Come già accennato, le caratteristiche termodinamiche degli IPA analizzati non sono significativamente differenti. La tensione di vapore, che è uno dei parametri chiave per interpretare la ripartizione tra le diverse classi dimensionali del particolato, varia di circa 2 ordini di grandezza tra le varie specie chimiche analizzate: da $1.3 \cdot 10^{-11}$ fino a $1.5 \cdot 10^{-8}$. Tale minima differenza non consente di spiegare la ripartizione tra classi dimensionali degli IPA analizzati.

Frazionamento del B(a)P

Per la sua riconosciuta pericolosità e rappresentando il riferimento normativo per la valutazione della Qualità dell'Aria, si è indagato come approfondimento il frazionamento del B(a)P nelle tre classificazioni dimensionali. La ripartizione (Fig. 12) si verifica con percentuale maggiore nella frazione fine, come d'altronde atteso [3, 4, 5], con una presenza superiore all'80% in tutte le stagioni e siti. È meno evidente una variabilità stagionale nel frazionamento come invece è stato rilevato nella massa, con la frazione

grossolana sempre inferiore al 5%, ad eccezione della campagna primaverile probabilmente per un aumento sia dei processi di mescolamento tra sorgenti locali che per processi di redistribuzione e condensazione. La frazione ultrafine, legata a sorgenti di emissione particolarmente ravvicinate al sito di campionamento, si attesta costantemente su percentuali pari al 10% circa.

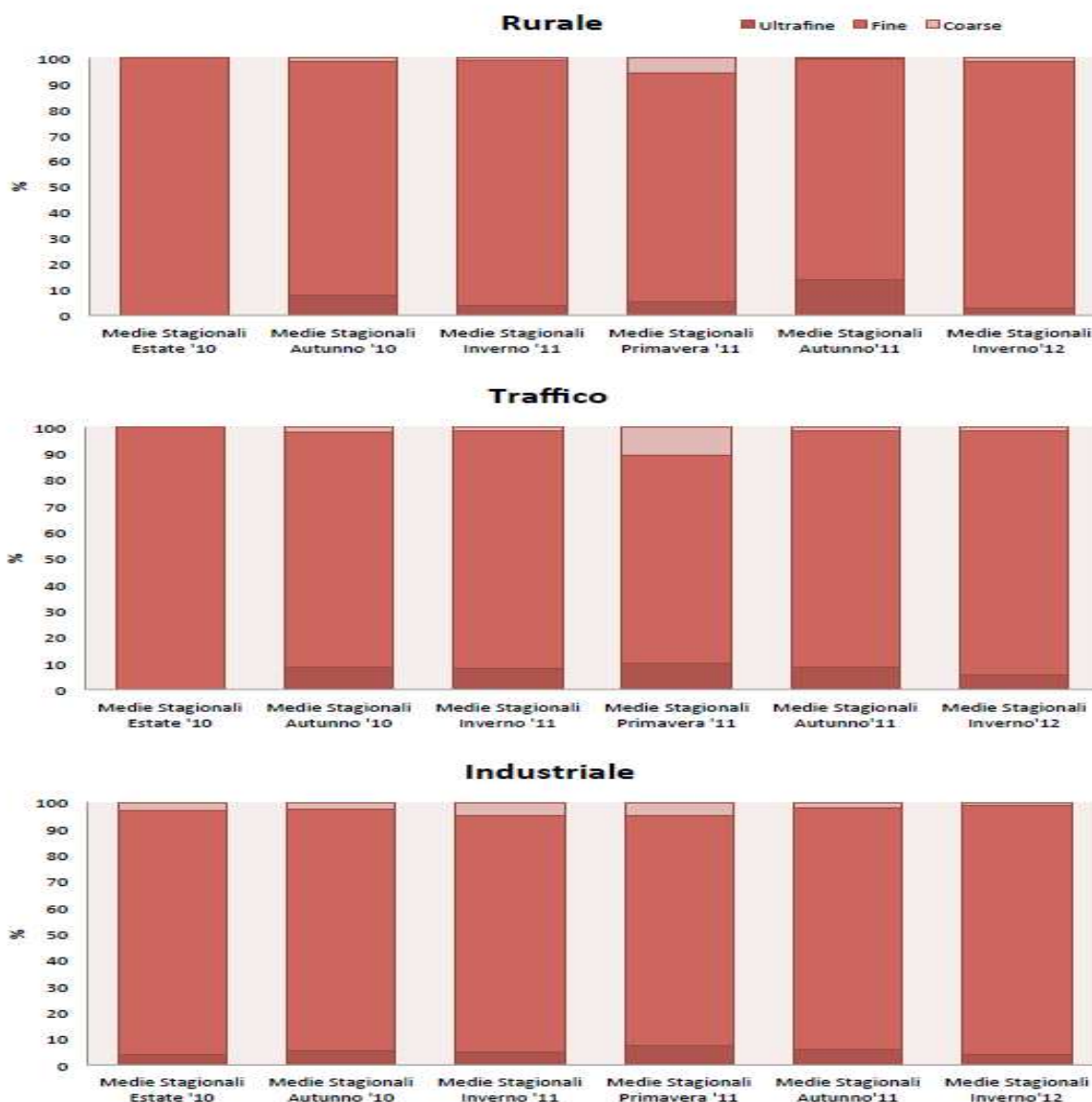


Figura 12 - Frazionamento percentuale del B(a)P per ciascun sito e stagione di campionamento.

Analisi chimica del carbonio elementare ed organico

La ricerca del contenuto in carbonio nelle diverse frazioni granulometriche del particolato è sicuramente un lavoro innovativo che necessita di un'accurata fase sperimentale.

Si ricorda che il monitoraggio del carbonio elementare (EC) ed organico (OC) nella frazione al di sotto dei 2.5 µm del particolato atmosferico è stato inserito all'interno della Direttiva 2008/50/EC "sulla qualità

dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa". Il controllo è stato indirizzato sulle stazioni di background rurale allo scopo di assicurare adeguate informazioni per individuare il contributo locale all'inquinamento atmosferico e differenziarlo da quello dovuto al contributo trans regionale. La quantificazione del carbonio risulta, inoltre, essenziale per adeguare i modelli sulla distribuzione dell'inquinamento atmosferico.

I metodi in uso per l'analisi dell'EC ed OC sono basati principalmente su reazioni termiche con correzioni ottiche.

Tali metodiche risultano di difficile applicazione per campioni con esigua quantità di materiale e con una distribuzione non omogenea di particolato.

Per lo studio in questione si è perciò dato l'avvio ad una sperimentazione che facesse uso di una tecnica di termo combustione e successiva analisi IR della CO₂ sviluppata dal carbonio presente nel materiale particolato.

Si è utilizzato uno strumento della ditta Shimadzu per la misura del carbonio totale su solidi.

La prima fase sperimentale, date le minime quantità di particolato presenti nelle diverse frazioni granulometriche, ha richiesto un up-grade dello strumento che potesse abbassare i limiti di quantificazione strumentali, per cui è stato inserito un settaggio di valvole opportuno che ne ha aumentato inoltre la sensibilità; in questo modo il sistema analitico è risultato adatto all'analisi del carbonio totale anche su quantità limitate di particolato atmosferico, come nelle frazioni nanometriche.

In una seconda fase sono stati esaminati i possibili interferenti dovuti alla matrice del filtro ed alle modalità di trattamento dello stesso al fine di eliminare eventuali residui carboniosi.

Si è poi arrivati alla definizione di un protocollo analitico, con la conseguente validazione del metodo mediante l'uso di materiali di riferimento certificati (NIST 1649 b).

Poiché le due fasi sopracitate hanno avuto bisogno di un periodo di sperimentazione prolungato non è stato possibile completare l'analisi sul nano particolato, non avendo a disposizione sufficiente materiale campionario che potesse dare una misura statisticamente rilevante. Il metodo è stato però successivamente utilizzato per individuare la percentuale carboniosa nel PM_{2,5}, che ha permesso di dimostrare la possibilità di applicare la metodica validata al particolato sub micronico e così avere la possibilità di valutare i tenori di carbonio nelle varie frazioni granulometriche.

Studio morfologico

Lo studio morfologico effettuato mostra, a livello generale, un passaggio da geometrie più definite e agglomerati con inclusioni, presenti negli stadi con cut-off > 1µm, verso forme più ramificate negli stadi inferiori. In Fig. 13 si riporta una miscellanea di immagini rappresentative rilevate dalle analisi eseguite, relative a diversi stadi dimensionali per ciascun sito di campionamento. Lo stadio 6, che corrisponde alla moda

della distribuzione dimensionale, è spesso caratterizzato dalla presenza di un “tappeto” di particelle apparentemente inglobate in una sorta di matrice uniforme.

L'indagine risente notevolmente della tecnologia di campionamento che può provocare la deformazione delle particelle in seguito alle forti velocità di impatto del campione sui substrati; inoltre, dato che il frazionamento avviene sulla base del diametro aerodinamico equivalente (d_{ae})² e che in campo ambientale non sempre si hanno particelle sferiche di densità unitaria, ad una indagine al microscopio le particelle spesso possono apparire di dimensioni molto maggiori rispetto a quelle corrispondenti alla classe dimensionale di selezione dello stadio, in conseguenza della loro bassissima densità che ne abbassa il diametro aerodinamico equivalente. Ciò comporta la presenza di particelle di dimensioni molto differenti rispetto a quelle attese dal diametro nominale dello stadio; particelle organiche estremamente porose o ramificate possono presentare infatti un diametro aerodinamico equivalente anche molto inferiore rispetto a quello rilevabile da un'indagine morfologica.

Nel periodo invernale, l'aumentare della quantità di umidità adsorbita sulle particelle porta ad una evidente alterazione delle morfologie, con il formarsi di strutture amorfe in conseguenza alla veloce evaporazione della fase acquosa, causata dalle operazioni di vuoto necessarie per lo studio morfologico, che comporta una cristallizzazione del materiale disciolto in strutture non identificabili.

L'indagine micro-analitica con tecnica EDX non ha permesso di ottenere informazioni rilevanti: la quantità di materiale presente sui filtri non è risultata essere sufficiente per registrare un segnale significativo; inoltre, la notevole quantità di materiale organico (bande C, N, O) comporta una possibile interferenza con il segnale di questi ultimi elementi, presenti in notevole quantità, che può così coprire eventuali altri segnali.

² Il diametro aerodinamico equivalente, d_{ae} , permette di uniformare e caratterizzare univocamente il comportamento aerodinamico delle particelle rapportando il diametro di queste col diametro di una particella sferica avente densità unitaria (1 g/cm^3) e medesimo comportamento aerodinamico nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa [9].

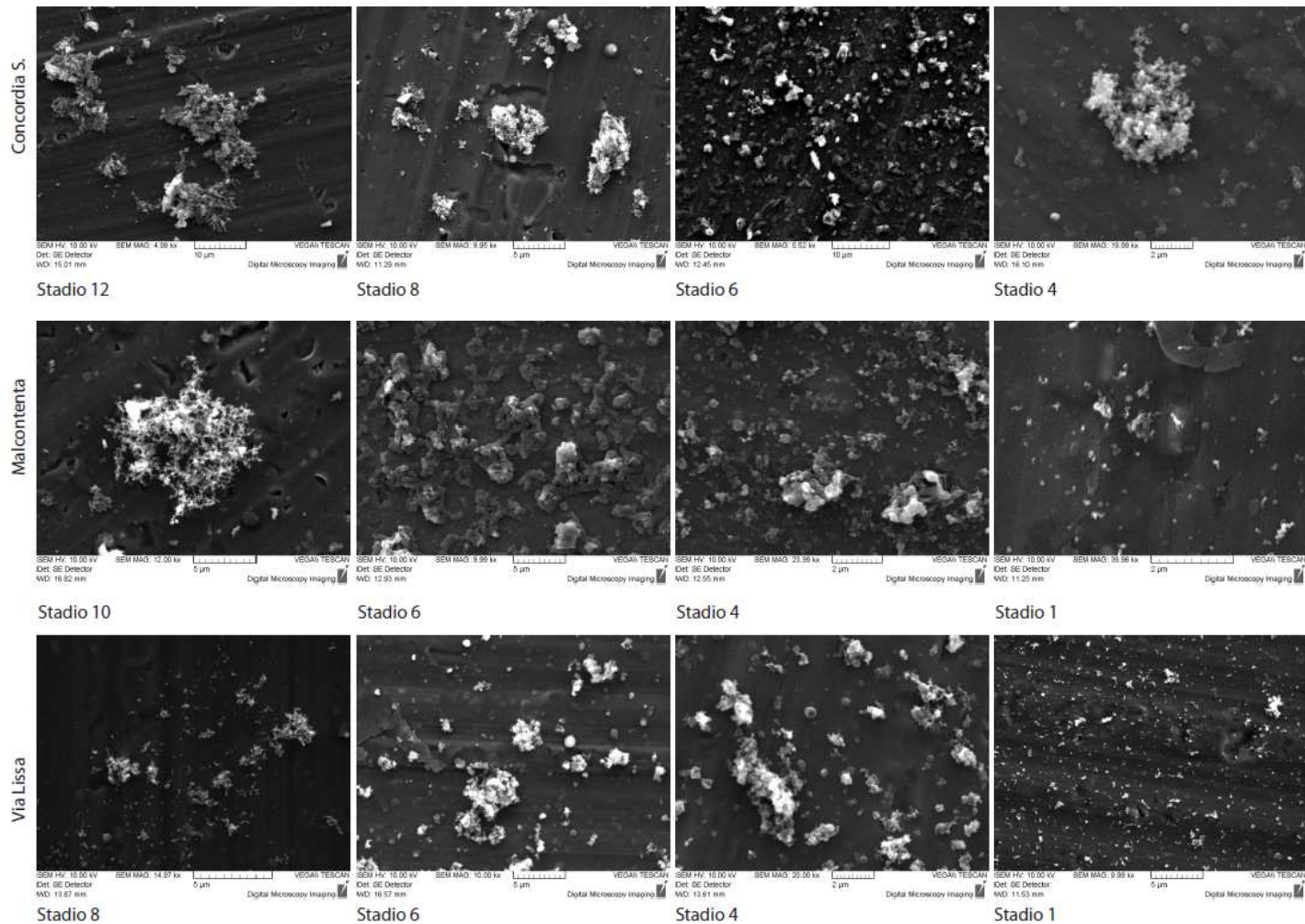


Figura 13 - Immagini ottenute mediante microscopia SEM a diversi gradi di risoluzione ed ingrandimento. Si riportano, dall'alto verso il basso, diversi stadi di impatto, dal più grossolano al più fine, per i siti di Concordia Sagittaria (rurale), Malcontenta (industriale) e Via Lissa (traffico).

Correlazione con dati e parametri meteorologici

Le caratteristiche del sistema di campionamento adottato e la pianificazione pluri-giornaliera delle attività non permettono un facile confronto con i dati meteorologici. Le conseguenze di singoli eventi meteorologici, capaci di influenzare significativamente la distribuzione dimensionale del particolato, come, ad esempio, raffiche di vento o precipitazioni consistenti, vengono, di fatto, annullate dalle ore di campionamento precedenti o successive all'evento stesso. Solo nei casi in cui particolari condizioni atmosferiche si protraggono per tutta la durata del campionamento è possibile individuare le conseguenze sulla distribuzione dimensionale del particolato.

A titolo informativo, in Fig. 14 si riportano i dati tal quali di tutti i campionamenti svolti nel sito di traffico urbano di via Lissa, sovrapposti alle medie corrispondenti agli stessi periodi dei parametri meteo (precipitazioni, temperatura, umidità relativa e velocità del vento prevalente).

La velocità prevalente del vento è uno dei parametri meteoroclimatici che, generalmente, influenza maggiormente la concentrazione di particolato atmosferico. Un incremento della velocità comporta una maggiore diluizione ed abbattimento della concentrazione delle frazioni più fini ma, allo stesso tempo, può incrementare il sollevamento delle particelle più grossolane. In Fig. 14 è possibile individuare una certa corrispondenza tra l'incremento della velocità del vento e un diverso pattern nella distribuzione dimensionale, con un maggiore contributo delle particelle più grossolane. Meno significativo sembra essere l'effetto degli altri parametri investigati.

E' tuttavia da tenere presente che il fatto che non siano individuabili particolari correlazioni tra gli andamenti delle concentrazioni assolute del particolato ed i parametri ambientali co-monitorati può essere dovuto alla durata plurigiornaliera dei campionamenti, frequenza di campionamento analoga a quella degli altri parametri considerati.

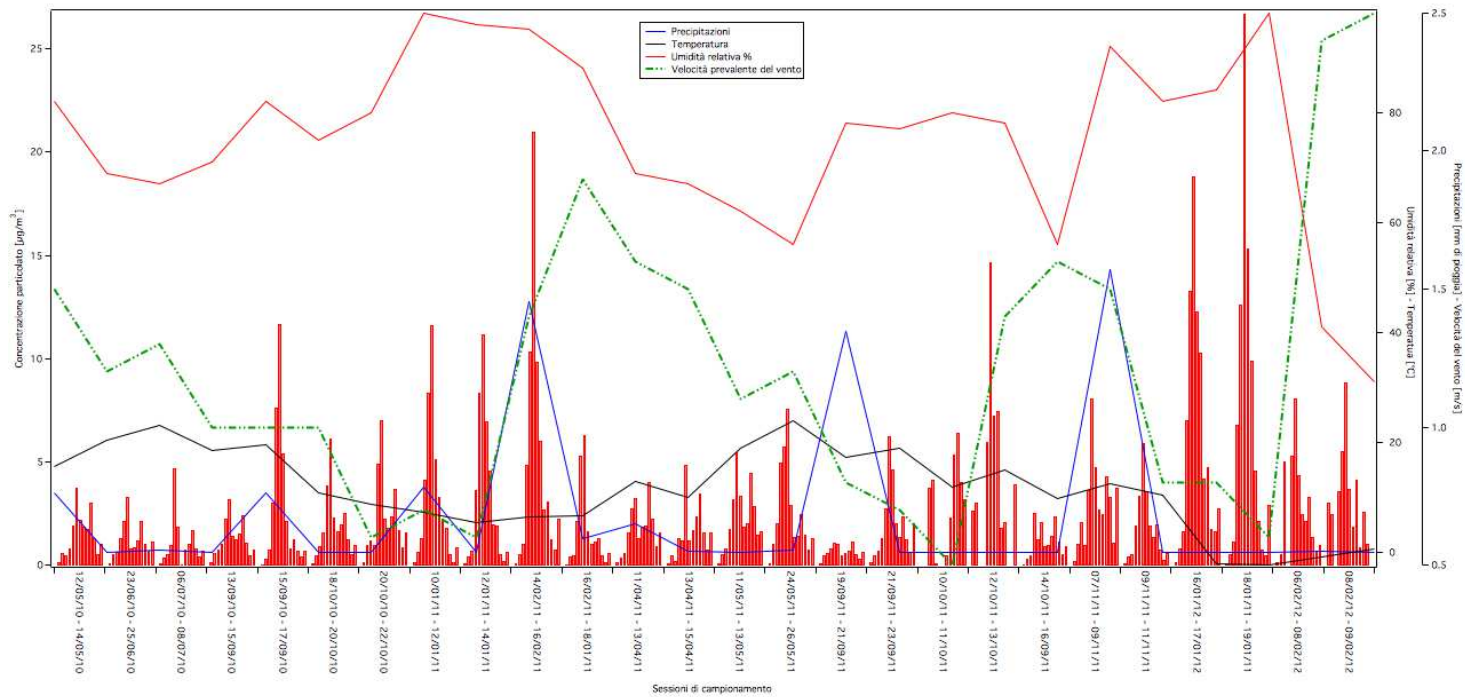


Figura 14 - Sovrapposizione dei dati meteorologici disponibili con i dati tal quali delle concentrazioni in massa del particolato (stazione di traffico urbano, via Lissa).

Analisi della letteratura

Secondo quanto previsto dalla Convenzione è stata eseguita anche un'indagine bibliografica, che ha evidenziato una significativa carenza di dati relativi ai parametri analizzati in questo studio.

Segue una sintesi dei lavori ritenuti più significativi.

- Di Filippo *et al.* [3] riporta dati relativi a delle campagne di monitoraggio svolte a Roma, estremamente concordi con quelli rilevati. Viene descritto un pattern bimodale, per quanto riguarda la distribuzione della concentrazione del particolato, con un massimo in corrispondenza della frazione $0,4 \mu\text{m}$ ed un secondo corrispondente alla frazione $6,8 \mu\text{m}$. Risultati confrontabili sono stati rilevati in altri studi citati all'interno di questo lavoro [12, 13, 14].
- Duan *et al.* [5] ha studiato la distribuzione dimensionale del particolato atmosferico e degli idrocarburi policiclici aromatici associati tra due siti urbani e rurali in una provincia cinese. La distribuzione dimensionale del particolato è simile e bimodale in tutti e tre i siti con il primo massimo tra $0,1\text{--}1,8 \mu\text{m}$ e il secondo tra $1,8\text{--}10 \mu\text{m}$.

La distribuzione dimensionale degli IPA con 5, 6 e 7 anelli è essenzialmente unimodale, con il picco principale tra $0,3\text{--}0,6 \mu\text{m}$, comportamento attribuibile alla loro bassa pressione di vapore. Il sito rurale presenta una moda leggermente shiftata verso classi dimensionali più grandi rispetto ai due siti urbani investigati. La frazione di IPA rilevata nella moda di accumulazione raggiunge il 90% per gli IPA, confrontabili con quelli determinati dallo studio qui effettuato. Lo studio di Duan *et al.* conferma quindi che IPA con pesi molecolari simili hanno una distribuzione dimensionale confrontabile e che la frazione di IPA associata a particelle di dimensioni maggiori aumenta con il diminuire del peso molecolare.

- Kawanaka *et al.* [10] riporta i risultati di una campagna di monitoraggio di medio termine durante il periodo invernale, della durata di circa 42 giorni, presso un sito suburbano della provincia di Tokyo. La distribuzione dimensionale è risultata essere bimodale con due picchi a $0,48\text{--}0,68 \mu\text{m}$ e $3,5\text{--}5,1 \mu\text{m}$. Le percentuali di particelle, suddivise nelle classi ultrafini, fini e grossolone sono risultate essere di 1,5%, 57,9% e 42,1%, rispettivamente. Analogamente al nostro studio la distribuzione dimensionale degli IPA, nonostante la concentrazione assoluta sia variabile, è risultata essere monomodale e centrata a $0,48\text{--}0,68 \mu\text{m}$.
- Allen *et al.* [11] ha confrontato la distribuzione dimensionale di IPA tra un sito urbano e rurale in Massachusetts. I risultati dello studio hanno dimostrato come l'associazione degli IPA a peso molecolare maggiore di 228 sono associati prevalentemente con le particelle della classe dimensionale fine in entrambi i siti con una leggera maggiore componente della frazione grossolana nel sito rurale.

Tali risultati sono stati spiegati ipotizzando un trasferimento di massa, per evaporazione e condensazione, molto lento.

- Hays *et al.* [6] ha studiato la distribuzione dimensionale della massa di particolato in un sito *near-road*. Lo studio, che ha previsto l'esecuzione di 12 campionamenti della durata di 24 h ciascuno, ha individuato un trend generale trimodale. La moda principale è quella di accumulazione (Fig. 15), centrata tra 500 e 800 nm ed è indice di importanti fenomeni di coagulazione e condensazione di nuclei provenienti dalla vicina sorgente autostradale. La frazione ultrafine compete per il 3% del PM totale. Approfondimenti relativi a singole campagne di monitoraggio (07-30 in Fig. 15) hanno rilevato come la combinazione di una diminuzione del traffico e una maggiore e variabile velocità del vento influenzi notevolmente la distribuzione comportando un radicale cambiamento del profilo.

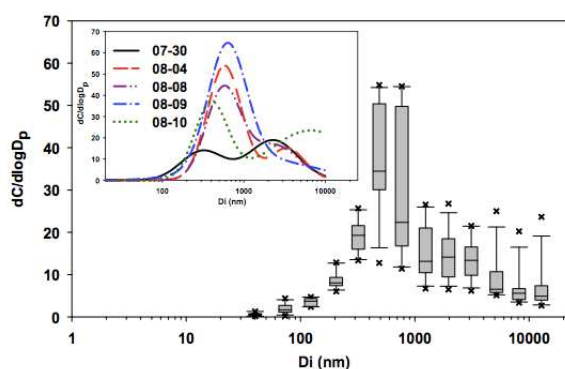


Figura 15 - Risultati della distribuzione dimensionale riportati da Hays *et al.* [4].

- Cecinato *et al.* [15] riporta i risultati di una campagna di monitoraggio atta allo studio della distribuzione dimensionale di alcuni inquinanti atmosferici, tra cui gli idrocarburi policiclici aromatici. Le attività sperimentali, sebbene abbiano previsto una risoluzione dimensionale di 2 classi, fine e grossolana, ha permesso di confermare come tutte le specie chimiche analizzate fossero accumulate nella frazione fine del particolato in entrambe le stagioni nonostante le ovvie forti differenze in termini di concentrazioni assolute con la stagione invernale caratterizzata da valori maggiori, come atteso. Nonostante questo, alcune specie di IPA hanno rivelato una significativa concentrazione nella frazione grossolana durante la stagione estiva.

√ CONCLUSIONI

Valutazione degli andamenti spaziali e temporali

Lo studio ha evidenziato come l'aerosol atmosferico sia dominato dalla frazione fine (0,1 – 1 μm , anche detta *accumulation mode*). L'aerosol compreso in questa frazione è generalmente prodotto dalla coagulazione di particelle più piccole e da processi di condensazione di vapori su particelle preesistenti [6]. Ciò consente di affermare che gli ambienti oggetto dello studio sono maggiormente interessati da aerosol di natura secondaria piuttosto che da particolato primario.

- La presenza delle particelle ultrafini in atmosfera è governata da processi molto complessi che ne determinano la variazione in numero e dimensione; nel caso di misure gravimetriche è possibile distinguere differenti andamenti stagionali come di seguito riportato:
 - nelle stagioni più calde, estate e primavera, la bimodalità è piuttosto marcata in relazione ai *cut-off* dimensionali precedentemente descritti;
 - il passaggio verso le stagioni più fredde sembra comportare una minor evidenza del contributo delle particelle grossolane, sebbene ancora individuabile in autunno, per poi sparire definitivamente nel periodo invernale.
- A differenza del dato gravimetrico, l'analisi degli IPA non mostra rilevanti differenze temporali in termini di distribuzione granulometrica presentando una mono-modalità centrata sul cut-off 0,4 μm .
- Come discusso, non sono state riscontrate differenze significative tra i diversi siti, sia in termini di distribuzioni dimensionali, sia in termini di concentrazione di massa.

Comparazione con riferimenti bibliografici

L'indagine bibliografica ha evidenziato, come detto, una significativa carenza di dati relativi ai parametri analizzati, confermando l'importanza di tale studio come significativo contributo informativo. È stato possibile comunque confrontare le distribuzioni dimensionali ottenute sperimentalmente con quanto riportato in letteratura.

Le analisi degli IPA si sono rivelate confrontabili in termini di distribuzione e concentrazione con quanto riportato in letteratura.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Oberdörster G. *et al.*, *Int Arch Occup Environ Health*, 74, 1-8 (2001).
2. Stein S.W. *et al.*, *Atmospheric Environment*, 28, 1739-1746 (1994).
3. Di Filippo P. *et al.*, *Atmospheric Environment*, 44, 2742-2749 (2010).
4. Bae S.Y. *et al.*, *Atmospheric Environment*, 36, 5491-5500 (2002).
5. Duan J. *et al.*, *Atmospheric Research*, 78, 190–203 (2005).
6. Hays M.D. *et al.*, *Atmospheric Environment*, 45, 925-934 (2011).
7. Saarnio K. *et al.*, *Atmospheric Environment*, 42, 9087-9097 (2008).
8. Chrysikou L.P. *et al.*, *Atmospheric Environment*, 43, 4557–4569 (2009).
9. Kulkarni P. *et al.*, *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 2nd edition (2005).
10. Kawanaka Y. *et al.*, *Atmospheric Environment*, 38, 2125-2132 (2004).
11. Allen J.O. *et al.*, *Environmental Science Technologies*, 30,1023-1031 (1996).
12. Venkataraman C. *et al.*, *Journal of Aerosol Science*, 30, 759-770 (1999).
13. Venkataraman C. *et al.*, *Environmental Science Technologies*, 28, 563-572. (1994).
14. Venkataraman C. *et al.*, *Environmental Science Technologies*, 28, 552-562 (1994).
15. Cecinato A. *et al.*, *Journal of Aerosol Science*, 31, S307-S308 (2000).

ALLEGATI

Allegato 1 - Calendario delle attività eseguite nell'ambito della convenzione: campionamenti per analisi gravimetrica e chimica

Stazione	Cod. Interno	Campionamento		Volume Campiona- to	Durata campionamento
		Inizio	Fine		
Mestre via Lissa	1 LI	12/5/10 10:00	14/5/10 10:00	83,493	48h
Malcontenta	1 MA	18/5/10 11:15	20/5/10 11:15	83,734	48h
Malcontenta	2 MA	16/6/10 11:45	18/6/10 11:45	84,259	48h
Mestre via Lissa	2 LI	23/6/10 11:00	25/6/10 11:00	84,355	48h
Concordia Sagittaria	1CO	28/6/10 14:20	2/7/10 14:20	169,963	96h
Mestre via Lissa	3 LI	6/7/10 10:15	8/7/10 10:15	84,683	48h
Malcontenta	3MA	12/7/10 14:00	14/7/10 14:30	87,257	48h
Concordia Sagittaria	2CO	19/7/10 11:00	23/7/10 11:00	172,256	96h
Malcontenta	4MA	6/9/10 10:00	8/9/10 10:00	83,710	48h
Malcontenta	5MA	8/9/10 10:15	10/9/10 10:15	85,057	48h
Mestre via Lissa	4 LI	13/9/10 12:30	15/9/10 12:30	85,203	48h
Mestre via Lissa	5 LI	15/9/10 12:30	17/9/10 12:30	84,141	48h
Concordia Sagittaria	3CO	20/9/10 10:30	24/9/10 10:30	167,506	96h
Malcontenta	6MA	11/10/10 10:00	13/10/10 10:00	84,253	48h
Malcontenta	7MA	13/10/10 10:00	15/10/10 10:00	83,204	48h
Mestre via Lissa	6 LI	18/10/10 10:30	20/10/10 10:30	84,939	48h
Mestre via Lissa	7 LI	20/10/10 10:35	22/10/10 10:35	82,768	48h
Concordia Sagittaria	4CO	25/10/10 10:30	29/10/10 10:30	164,661	96h
Mestre via Lissa	8 LI	10/1/11 10:45	12/1/11 10:45	83,441	48h
Mestre via Lissa	9 LI	12/1/11 10:50	14/1/11 10:50	82,037	48h
Malcontenta	8 MA	17/1/11 11:00	19/1/11 11:00	81,742	48h
Malcontenta	9 MA	19/1/11 11:05	21/1/11 11:05	82,696	48h
Concordia Sagittaria	5 CO	24/1/11 11:30	28/1/11 11:30	163,19	96h
Malcontenta	10 MA	7/2/11 0:00	9/2/11 0:00	82,696	48h
Malcontenta	11 MA	9/2/11 0:00	11/2/11 0:00	87,419	48h
Mestre via Lissa	10 LI	14/2/11 0:00	16/2/11 0:00	83,441	48h
Mestre via Lissa	11 LI	16/2/11 0:00	18/1/11 0:00	82,476	48h
Concordia Sagittaria	6 CO	21/2/11 0:00	25/2/11 0:00	166,265	96h
Malcontenta	12 MA	4/4/11 10:50	6/4/11 11:00	84,913	48h
Malcontenta	13 MA	6/4/11 11:15	8/4/11 11:15	83,638	48h
Mestre via Lissa	12 LI	11/4/11 10:45	13/4/11 10:45	84,473	48h
Mestre via Lissa	13 LI	13/4/11 10:50	15/4/11 10:50	83,059	48h
Concordia Sagittaria	7 CO	18/4/11 10:45	22/4/11 10:45	166,747	96h
Malcontenta	14MA	2/5/11 11:30	4/5/11 11:30	83,368	48h
Malcontenta	15 MA	4/5/11 11:45	6/5/11 11:45	84,577	48h
Mestre via Lissa	14 LI	9/5/11 0:00	11/5/11 0:00		
Mestre via Lissa	14 LI	11/5/11 11:45	13/5/11 11:45	84,212	48h

Stazione	Cod. Interno	Campionamento		Volume Campionato	Durata campionamento
		Inizio	Fine		
Concordia Sagittaria	8CO	16/5/11 10:30	20/5/11 0:00		
Mestre via Lissa	16 LI	24/5/11 10:30	26/5/11 10:30	84,78	48h
Mestre via Lissa	17 LI	Non eseguito	non eseguito		48h
Concordia Sagittaria	8 CO	30/5/11 0:00	3/6/11 0:00	168,71	48h
Malcontenta	16MA	Non eseguito	non eseguito		48h
Malcontenta	17 MA	Non eseguito	non eseguito		48h
Mestre via Lissa	16 LI	19/9/11 11:30	21/9/11 11:30	85,057	48h
Mestre via Lissa	17 LI	21/9/11 11:35	23/9/11 11:35	84,212	48h
Malcontenta	16 MA	26/9/11 11:35	28/9/11 11:35	85,493	48h
Malcontenta	17 MA	28/9/11 11:35	30/9/11 11:35	84,212	48h
Concordia Sagittaria	9 CO	3/10/11 9:50	7/10/11 10:20	171,001	48h
Mestre via Lissa	18 LI	10/10/11 9:45	11/10/11 21:45	63,245	36h
Mestre via Lissa	19 LI	12/10/11 9:45	13/10/11 21:45	63,62	36h
Mestre via Lissa	20 LI	14/10/11 11:35	16/9/11 11:35	84,032	48h
Malcontenta	18 MA	17/10/11 11:45	18/10/11 23:45	61,967	36h
Malcontenta	19 MA	19/10/11 11:45	20/10/11 23:45	63,024	36h
Malcontenta	20 MA	21/10/11 11:30	23/10/11 11:30	82,477	48h
Concordia Sagittaria	10 CO	24/10/11 9:50	28/10/11 10:20	168,06	48h
Mestre via Lissa	21 LI	7/11/11 9:30	9/11/11 9:30	84,18	48h
Mestre via Lissa	22 LI	9/11/11 9:35	11/11/11 9:35	82,768	48h
Malcontenta	21 MA	14/11/11 11:00	16/11/11 11:00	83,292	48h
Malcontenta	22 MA	16/11/11 11:05	18/11/11 11:05	82,037	48h
Concordia Sagittaria	11 CO	21/11/11 0:00	25/11/11 0:00	166,287	48h
Concordia Sagittaria	12 CO	9/1/12 11:00	13/1/12 10:45	165,391	48h
Mestre via Lissa	23 LI	16/1/12 10:25	17/1/12 22:25	60,863	36h
Mestre via Lissa	24 LI	18/1/11 11:10	19/1/11 23:10	61,344	36h
Malcontenta	23 MA	23/1/12 11:00	24/1/12 11:00	61,085	36h
Malcontenta	24 MA	25/1/12 11:00	26/1/12 11:05	61,085	36h
Concordia Sagittaria	13 CO	20/2/12 10:30	24/2/12 10:40	168,308	96 h
Mestre via Lissa	25 LI	6/2/12 13:00	8/2/12 1:00	61,571	36h
Mestre via Lissa	26 LI	8/2/12 9:00	9/2/12 21:00	60,974	36h
Malcontenta	25 MA	13/02/12 12.30	15/02/12 00.15	61,143	36h
Malcontenta	26 MA	15/2/12 11:20	16/2/12 23:20	61,085	36h

Allegato 2 - Attività eseguite nell'ambito della convenzione: campionamenti per analisi morfologica SEM.

Stazione	Data	Inizio	Fine
Mestre via Lissa	11/05/10	10.25.00	10.45.00
Malcontenta	03/06/10	13.00.00	13.20.00
Malcontenta	16/06/10	11.00.00	11.20.00
Mestre via Lissa	23/06/10	10.00.00	10.20.00
Concordia Sagittaria	28/06/10	13.50.00	14.10.00
Mestre via Lissa	10/01/11	9.45.00	10.15.00
Malcontenta	17/01/11	10.30.00	11.00.00
Concordia Sagittaria	24/01/11	11.00.00	11.30.00
Malcontenta	04/04/11	10.15.00	10.40.00
Mestre via Lissa	11/04/11		
Concordia Sagittaria	18/04/11	10.00.00	10.30.00
Mestre via Lissa	19/09/11	11.00.00	11.20.00
Malcontenta	26/05/11	11.20.00	11.40.00
Concordia Sagittaria	03/10/11	9.10.00	9.40.00