



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

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



**Progetto**

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

**(2° FASE)**

**RELAZIONE TECNICA FINALE**

Ottobre 2005

*Abstract*

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

## Progetto

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

## Gli autori

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

### Gli autori delle relazioni:

**Valeria Biancolini** - ARPA – Sezione Provinciale di Reggio Emilia  
**Clara Bocchi** - ARPA – Sezione Provinciale di Parma  
**Francesca Cassoni** - ARPA – Sezione Provinciale di Parma  
**Mariaelena Gambini** - ARPA – Epidemiologia Ambientale – Modena  
**Davide Paniello** - ARPA – Sezione Provinciale di Ravenna  
**Ivan Scaroni** - ARPA – Sezione Provinciale di Ravenna  
**Fabiana Scotto** - ARPA – Epidemiologia Ambientale – Modena  
**Milena Stracquadanio** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”  
**Laura Tositti** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”  
**Stefano Zauli** - ARPA – Epidemiologia Ambientale – Modena

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

**Monica Ascanelli** - ARPA – Sezione Provinciale di Ferrara  
**Marco Ballabeni** - ARPA – Sezione Provinciale di Reggio Emilia  
**Elisabetta Foresti** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”  
**Giorgio Lesci** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”  
**Roberta Maltoni** - ARPA – Sezione Provinciale di Forlì-Cesena  
**Cristina Mariotti** - ARPA – Sezione Provinciale di Forlì-Cesena  
**Silvia Parmeggiani** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”  
**Giovanni Pecchini** - ARPA – Sezione Provinciale di Reggio Emilia  
**Vanes Poluzzi** - ARPA – Sezione Provinciale di Bologna  
**Mauro Rossi** - ARPA – Sezione Provinciale di Rimini  
**Norberto Roveri** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”  
**Sara Tamburini** - Università degli Studi di Bologna – Dipartimento “G. Ciamician”

## **PREMESSE**

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

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

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

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

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

- Campionamento settimanale delle frazioni granulometriche mediante separatore multistadio collocato nel centro urbano di Bologna;
- Analisi e caratterizzazione delle singole componenti granulometriche del campionamento settimanale ritenuto caratteristico per ogni mese dell'anno;
- Valutazione del rischio mutageno associabile alle varie frazioni granulometriche del materiale particellare;
- Predisposizione di un piano di campionamento emissioni significative di impianti produttivi e impianti di combustione per la determinazione al microscopio elettronico a scansione delle classi granulometriche delle polveri emesse;
- Ricerca delle origini più probabili del materiale particellare;
- Determinazione dell'influenza dello spray marino sul PM10 rilevato nelle centraline soggette a tale fenomeno;
- Comparazione dei dati ottenuti dal campionamento settimanale con i dati rilevati dalla rete di monitoraggio;
- Verificare la possibilità di estendere i risultati del progetto ad altre aree della Regione;
- Stesura relazione finale.

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

Il progetto “Caratterizzazione chimico – fisica del materiale particellare atmosferico nelle classi dimensionali tra 10 e 0.4  $\mu\text{m}$  (2° fase)” è stato seguito da molteplici figure organizzate nelle diverse unità operative elencate di seguito:

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

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

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

<b>GRUPPO 1</b>	<b>Caratterizzazione chimico-fisica del materiale particolare aerodisperso</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	U01	ARPARE
	U02	UNIBO
<b>Unità Operative coinvolte</b>	U02	UNIBO
	U03	ARPAFE
	U04	ARPARA
	U05	ARPAFC
	U08	ARPARM
<b>GRUPPO 2</b>	<b>Mutagenesi</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	U06	ARPAPR
<b>Unità Operative coinvolte</b>	U06	ARPAPR
<b>GRUPPO 3</b>	<b>Indagine emissioni significative</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	U01	ARPARE
<b>Unità Operative coinvolte</b>	U01	ARPARE
<b>GRUPPO 4</b>	<b>Variabili meteorologiche e concentrazione di PM10: analisi dei dati di Rimini</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	U07	EPAM
	U01	ARPARE
<b>Unità Operative coinvolte</b>	U07	EPAM
	U08	ARPARM
<b>GRUPPO 5</b>	<b>Variabilità spazio – temporale delle concentrazioni di PM10 in Emilia - Romagna</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	U07	EPAM
<b>Unità Operative coinvolte</b>	U07	EPAM
<b>GRUPPO 6</b>	<b>Il campionamento del PM<sub>10</sub> nel sito di speciazione chimica e la rete di monitoraggio della qualità dell'aria di ARPA Emilia-Romagna: dati a confronto</b>	
<b>Unità Operative responsabili</b>	U07	EPAM
<b>Unità Operative coinvolte</b>	U07	EPAM

# CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE PARTICELLARE AERODISPERSO

(GRUPPO di LAVORO 1 – UO1, UO2, UO3, UO4, UO5, UO8)

## Obiettivi

1. Campionamento settimanale delle polveri aerodisperse con raccolta del materiale particellare suddiviso in 6 stadi dimensionali (durata 12 mesi);
2. Determinazioni gravimetriche su tutti i campionamenti effettuati;
3. Individuazione della settimana più significativa nell'arco del mese (campione/mese) su cui determinare:
  - Metalli
  - Componente Inorganica Solubile
  - Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

## Descrizione del lavoro

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

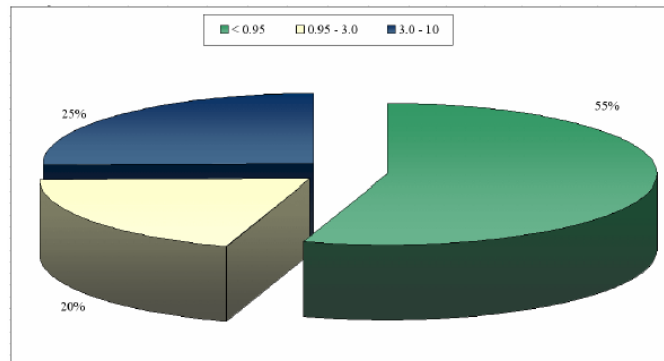
## Risultati

### Analisi gravimetrica:

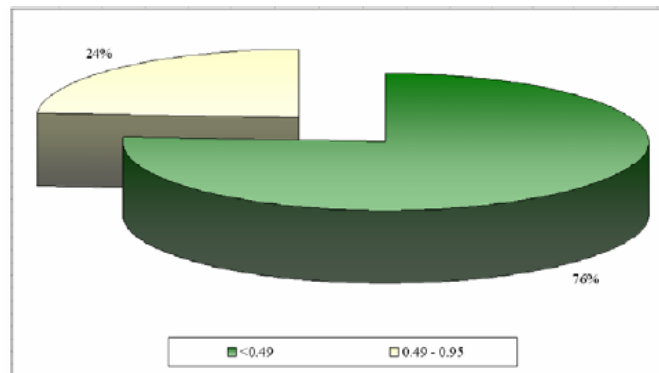
- L'andamento del PM10 conferma l'ormai ben noto andamento tipo del materiale particellare, con concentrazioni maggiori registrate in autunno e in inverno e una netta diminuzione in primavera ed in estate (il valore limite annuale per la protezione della salute umana previsto dal DM n.60 del 02/04/2002 è di  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , confronto puramente indicativo poiché il campionamento è avvenuto con modalità differenti da quanto previsto dal decreto)

Periodo	Concentrazione (valore medio espresso in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Intero periodo (1 anno)	37
Autunno	43
Inverno	45
Primavera	28
Estate	27

- Sia il PM3 che il PM<1 rappresentano nel sito in esame una frazione molto importante del PM10 raccolto: il PM3 incide per circa il 76% mentre la frazione Submicronica, (PM<1) per il 55% (sua volta costituita per un 76 % di materiale particellare con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$ )



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



Scomposizione della classe “submicronica” nelle frazioni <math>< 0.49 \mu\text{m}</math> e 0.49-0.95 $\mu\text{m}$

### Metalli:

- Metalli presi in considerazione: **Berillio, Vanadio, Cromo, Manganese, Cobalto, Nichel, Rame, Arsenico, Cadmio, Stagno, Antimonio, Platino, Mercurio, Piombo e Ferro**. Non vengono però discussi i risultati ottenuti per Berillio, Platino e Mercurio infatti con la tecnica di analisi utilizzata, le concentrazioni di tali metalli non sono risultate determinabili nelle frazioni di materiale particellare comprese tra 0.49÷10  $\mu\text{m}$ .
- Osservazioni: un netto andamento stagionale si può individuare solo per **Manganese, Cobalto, Nichel, Piombo**.
- Sono individuabili tre tipi di “comportamento”: alcuni metalli mostrano concentrazioni maggiori nelle frazioni con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$  (**Arsenico, Cadmio e Piombo**), altri invece con  $d_a$  maggiori (**Manganese, Rame e Ferro**), altri ancora sono presenti con contributi importanti sia nelle frazioni fini, sia in quelle grossolane (**Vanadio, Cromo, Nichel, Stagno e Cobalto**)

- Il valore medio di concentrazione registrato per il **Piombo** di  $18 \text{ ng/m}^3$  è risultato circa 30 volte inferiore rispetto al valore limite di  $500 \text{ ng/m}^3$  ( $0.5 \mu\text{g/m}^3$ ) previsto dal DM n.60 (confronto puramente indicativo).
- I valori medi di **Arsenico** ( $1.4 \text{ ng/m}^3$ ), **Cadmio** ( $0.61 \text{ ng/m}^3$ ) e **Nichel** ( $4.0 \text{ ng/m}^3$ ) sono risultati inferiori ai valori obiettivo previsti dalla direttiva Europea 2004/107/CE del 15/12/04 (rispettivamente  $6 \text{ ng/m}^3$ ,  $5 \text{ ng/m}^3$ ,  $20 \text{ ng/m}^3$ ).

#### Componente inorganica solubile:

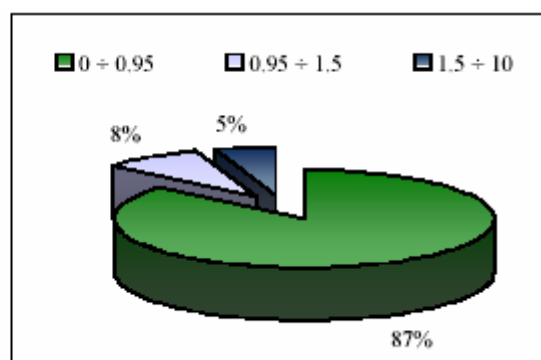
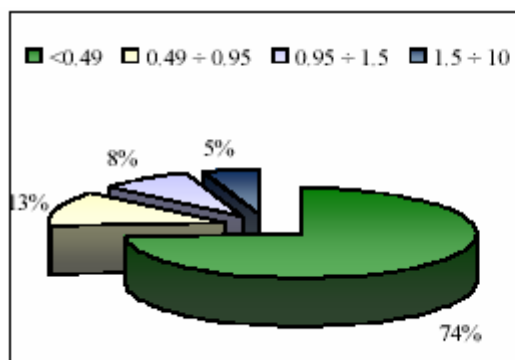
- Gli ioni inorganici (a eccezione di **calcio**, **magnesio** e **solfo**) mostrano per lo più un andamento stagionale molto simile a quello osservato per le concentrazioni di PM10 e di PM3, con minimi estivi e massimi invernali.
- Il **calcio** è presente sia nella frazione fine che in quella grossolana, importante nei mesi estivi (al contrario degli altri ioni). Anche il **magnesio**, analogo chimico e geochimico del calcio, mostra un simile comportamento; la loro presenza è significativa e tipica dell'assetto geologico e pedologico regionale.
- Il maggiore contributo alla massa del materiale particolato atmosferico di **nitrati**, **solfo** e **ammonio** rispetto agli altri ioni testimonia l'importanza della componente secondaria nell'aerosol analizzato a seguito di processi ossidativi su NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub> e successiva reazione di neutralizzazione (generalmente non stechiometrica) dei rispettivi acidi forti nitrico e solforico da parte di NH<sub>3</sub> gassosa presente in atmosfera a livello di tracce
- La predominanza di **nitrati**, **solfo** e **ammonio** nelle frazioni a intervallo dimensionale inferiore risulta essere un comportamento tipico di un'area continentale fortemente antropizzata in relazione a processi di formazione di aerosol secondario a partire da precursori gassosi. I nitrati tuttavia mostrano anche discrete frazioni anche nelle frazioni con intervallo poco superiore al micron in relazione al ben documentato comportamento di questa specie oltre ad eventuali processi di invecchiamento del PM, tanto più probabile quanto più piccole sono le dimensioni delle particelle.
- L'**ammonio** è risultato sistematicamente in quantità inferiori alle concentrazioni richieste per la condizione di neutralizzazione: ciò dimostra che l'aerosol di Bologna presenta un notevole carattere acido. Questo dato riveste particolare importanza dal punto di vista sanitario, dato che l'acidità da acido forte liberata all'interno degli alveoli polmonari assieme alla presenza di ossidanti energici (ozono), sostanze tossiche come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e la coppia Fe(II)/Fe(III) sono indicate tra quelle ritenute responsabili degli effetti avversi

sull'apparato respiratorio, anche se il meccanismo d'azione ed il sinergismo ipotizzato risulta ancora assai poco delucidato.

- Sia i **cloruri** che i **bromuri** sono ugualmente dominanti nella frazione  $< 0.49 \mu\text{m}$  e proprio questa caratteristica suggerisce ancora sorgenti di natura antropica, in particolare per il cloro si ipotizza una probabile sorgente ad alta temperatura, mentre per il bromo (a livelli molto bassi di concentrazione) si può pensare sia all'influenza del traffico veicolare (additivo nei lubrificanti) sia ad un'origine da pratiche agricole. Il cloro mostra discreti aumenti nelle frazioni grossolane nei mesi invernali (vedi anche andamenti nel confronto tra PM10 e PM3) potrebbe essere messo in relazione con l'impiego di sale, sul fondo stradale in occasione delle nevicate.

#### Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

- Gli IPA a 2 e 3 anelli (Naftalene, Acenaftilene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene) sono presenti prevalentemente in fase gas e non nel particolato atmosferico. Il sistema di campionamento utilizzato in questo progetto non ha consentito di raccogliergli completamente e pertanto non sono stati presi in considerazione nella trattazione dei dati.
- Gli IPA sono risultati associati in modo prevalente (74 %) alla frazione con  $d_a < 0.49 \mu\text{m}$ , le frazioni comprese tra  $1.5 \div 10 \mu\text{m}$  sono invece responsabili in media solo per un 5% degli IPA totali rilevati nel PM10 nel sito considerato. Se si considera poi il materiale particellare con  $d_a < 1 \mu\text{m}$ , questo contribuisce per circa il 90% alla concentrazione degli IPA rilevati nel PM10.



- Si può notare il marcato andamento stagionale, con valori di concentrazione minori, a volte anche prossimi ai limiti di rilevabilità, nei mesi estivi (giugno – settembre) e primaverili (marzo – maggio), e un picco nei mesi autunnali e invernali, con valori fino a due ordini di grandezza superiori (campionamento di gennaio) rispetto ai valori rilevati in estate (giugno, luglio). La diminuzione delle concentrazioni rilevate nei mesi primaverili ed estivi è legata in parte alle reazioni di fotolisi diretta, con specie radicaliche (OH, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>) biradicaliche (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) o altre molecole reattive presenti in atmosfera, che contribuiscono a diminuirne il tempo di

permanenza, alla diversa ripartizione degli IPA tra la fase gas e il materiale particellare causata dalla elevata temperatura ambiente, ed in misura minore dalla maggiore altezza e turbolenza dello strato di rimescolamento.

- Dall'analisi dei dati raccolti non è stato possibile identificare singoli composti marker specifici di sorgenti di emissione e l'analisi dei profili degli IPA e l'uso di rapporti diagnostici, che possono fornire indicazioni sulle possibili sorgenti di emissione, non consentono di identificarne in modo univoco in quanto, a causa della diversa reattività di questi composti in atmosfera e sovente della molteplicità delle sorgenti di emissione, la composizione della miscela degli IPA potrebbe risultare diversa rispetto a quella associata alle singole sorgenti. Gli IPA associati al materiale particellare che presentano in questo studio le maggiori concentrazioni (Benzo(b)fluorantene, benzo(ghi)perilene e indeno(1,2,3,cd)pirene) in letteratura sono stati associati alle emissioni da traffico veicolare; altri indicatori fanno ritenere non trascurabile il contributo dovuto agli impianti di riscaldamento.
- Nell'ambito di questo progetto non è stato possibile effettuare l'analisi di nessun nitro-derivato poiché il quantitativo di materiale raccolto, le tecniche di analisi e la strumentazione disponibili non ne hanno permesso la rivelazione.

#### Componente organica ed elementare

- Si riscontrano maggiori concentrazioni di **OC (carbonio organico)** in inverno, mentre una diminuzione dei valori si riscontra in primavera, e, in misura minore, in estate. I maggiori valori di concentrazione registrati in inverno potrebbero essere legati in parte alla bassa temperatura atmosferica che favorisce i processi di condensazione, adsorbimento e assorbimento dei composti organici semi-volatili emessi in fase gas, ed in parte all'incremento derivante dal riscaldamento domestico.
- Per quanto riguarda la frazione di **EC (carbonio elementare)** non si individua un vero e proprio andamento stagionale cosa che potrebbe confermare il traffico autoveicolare come la sorgente principale di questo parametro.
- Per quanto riguarda il rapporto tra la frazione organica e quella elementare (OC/EC) questo è risultato in media di 3.5 (3.4 in inverno, 3.5 in primavera e 3.5 in estate). Questo dato individua, così come affermato (Giugliano *et al.*, 2005), il traffico veicolare come sorgente di emissione prevalente del materiale carbonioso, ed inoltre un contributo del SOA alla massa di PM raccolto. Nelle diverse stagioni la media del rapporto non varia, risultando di, sebbene risulti variata la distribuzione dei dati in risposta probabilmente ai diversi trend stagionali del OC e EC.



- MUTAGENESI

(GRUPPO di LAVORO 2 - UO6 )

**Obiettivi**

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

**Descrizione del lavoro**

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

**Risultati:**

Tutti i campioni sono risultati negativi in tutti i test eseguiti con l'unica eccezione dell'estratto della frazione 0,49 – 0,0  $\mu\text{m}$ , campionata nella settimana di gennaio 2005 (camp. n° 22), che è risultata al limite della positività (rapporto trattato/controllo = 2) nel test condotto sul ceppo TA98 in assenza di attivazione metabolica esogena. La negatività, riscontrata anche nei periodi più freddi, degli estratti dei campioni di materiale particellare atmosferico, prelevati a Bologna per questo progetto, si contrappone a quanto si evidenzia nella serie storica dei dati relativi al monitoraggio della mutagenicità del  $\text{PM}_{2,5}$  campionato nelle diverse città della nostra Regione (vedi sito web: [http://www.arpa.emr.it/parma/ecc\\_mutag.htm](http://www.arpa.emr.it/parma/ecc_mutag.htm) dove è riportata l'attività della rete regionale di monitoraggio della mutagenicità del materiale particellare atmosferico urbano) ove si riscontra cioè una presenza costante di sostanze mutagene associate al  $\text{PM}_{2,5}$  con un tipico andamento stagionale, caratterizzato da valori più elevati nel periodo autunno-invernale e minimi nei periodi più caldi.



## **INDAGINE EMISSIONI SIGNIFICATIVE**

(GRUPPO di LAVORO 3 – UO1 )

### **Obiettivi**

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

### **Descrizione del lavoro**

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

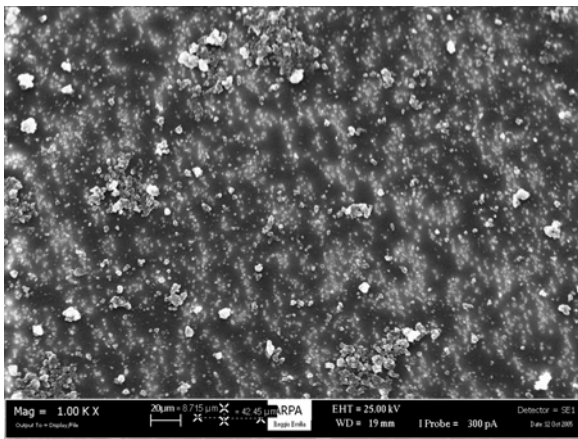
### **Risultati:**

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

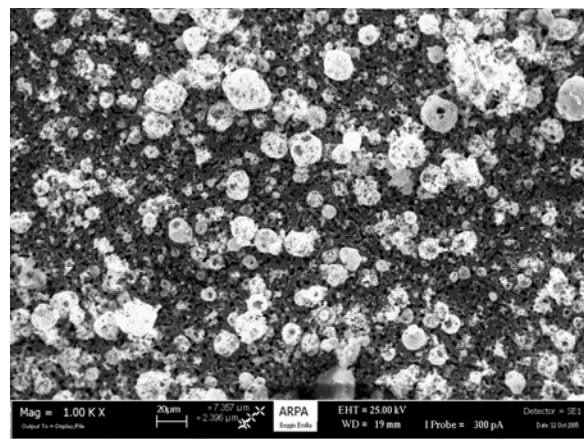
1. il contributo antropico fornito alla formazione di materiale particellare atmosferico incide prevalentemente sulle frazioni fini con particelle aventi diametro aerodinamico prevalentemente inferiore a 5  $\mu\text{m}$  nei processi produttivi e a 2  $\mu\text{m}$  nei processi di combustione con ulteriore diminuzione per le emissioni di autoveicoli,
2. la composizione delle particelle generate da fenomeni di combustione risulta essere prevalentemente di matrice carboniosa, mentre nelle emissioni di processi industriali si riscontrano particelle aventi composizione caratteristica del ciclo produttivo (Fe e Zn per la fonderia, Silicati per la ceramica),
3. per quanto riguarda il traffico veicolare si sottolinea come l'emissione di particelle dipenda principalmente
  - dal livello tecnologico del mezzo,

- dal tipo di combustibile indicando una diminuzione delle PM emesse passando da gasolio a benzina a metano,
- dal percorso e ciclo di guida (criticità degli “stop and go” e delle fasi di accelerazione tipici del ciclo urbano)

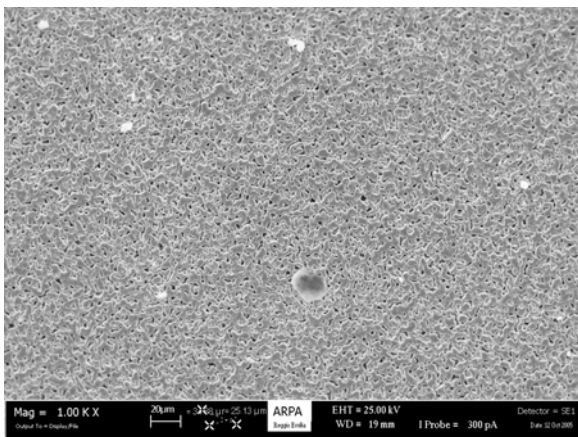
4. si evidenzia inoltre come combustibili alternativi quali biodiesel o emulsioni non apportino miglioramenti significativi.



combustione del sughero



combustione del gasolio



combustione del metano

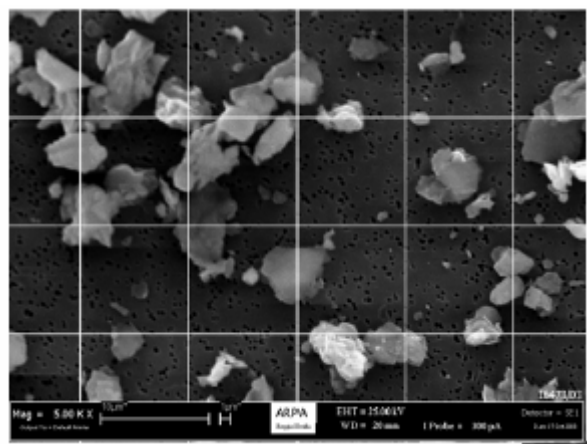


Immagine al SEM di materiale particellare proveniente da emissioni di ceramica

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

(GRUPPO di LAVORO 4 – UO7 )

## **Obiettivi**

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

## **Descrizione del lavoro**

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

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

## **Risultati:**

### **Effetto delle precipitazioni sulle concentrazioni di PM10**

La pioggia è risultata produrre un abbattimento dei livelli di PM<sub>10</sub>. Si è valutata la variazione della concentrazione media di PM<sub>10</sub> del giorno in cui è piovuto e del successivo, rispetto alla concentrazione del giorno prima che piovesse. La media di tali variazioni, calcolata per tutti i primi giorni di pioggia, è risultata pari a 7,6 µg/m<sup>3</sup> in termini assoluti e a 20,1% in termini percentuali.

Tale stima complessiva va tuttavia valutata alla luce del fatto che l'effetto delle precipitazioni è molto più marcato in presenza di livelli elevati di concentrazione di polveri nel giorno antecedente il giorno di pioggia. La riduzione assoluta di concentrazione di polveri indotta dalla pioggia è infatti per esempio di circa 50 µg/m<sup>3</sup> in condizioni di livelli di PM<sub>10</sub> pari a 100 µg/m<sup>3</sup>.

La quantità di pioggia caduta è risultata in media legata all'entità della riduzione di concentrazione di PM<sub>10</sub>. In corrispondenza a precipitazioni giornaliere superiori a 10 mm, non si sono mai riscontrate concentrazioni di polveri superiori a 50 µg/m<sup>3</sup>.

### Effetto del vento sulle concentrazioni di PM10

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

### Effetto del vento di bora sulle concentrazioni di PM10

#### *Definizione di bora*

Rigorosamente, le condizioni di bora andrebbero definite caso per caso analizzando il quadro meteorologico sinottico. Non essendo utilizzabile un simile approccio nell'analisi di una serie storica di notevole lunghezza, si è dapprima definito *giorno di bora* un giorno caratterizzato per almeno 4 ore da vento con velocità maggiore o uguale a 5 m/s e direzione compresa tra 1 e 110°.

Verificata però l'inadeguatezza di tale definizione che portava a considerare come giorni di bora giorni con brezza estiva sostenuta da venti dominanti da nord-est, si è deciso di adottare un criterio di selezione più restrittivo considerando come giorni di bora solo quelli in cui anche a Trieste fossero presenti condizioni di bora; su questa selezione sono state eseguite le analisi relative al PM10.

#### *Effetti*

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

L'analisi di alcuni episodi di bora di entità eccezionale hanno fatto supporre che in tali occasioni l'effetto sulle concentrazioni di polveri possa estendersi spazialmente fino ad interessare tutte le stazioni di monitoraggio.

### *Differenze emerse negli effetti tra bora chiara e bora scura*

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

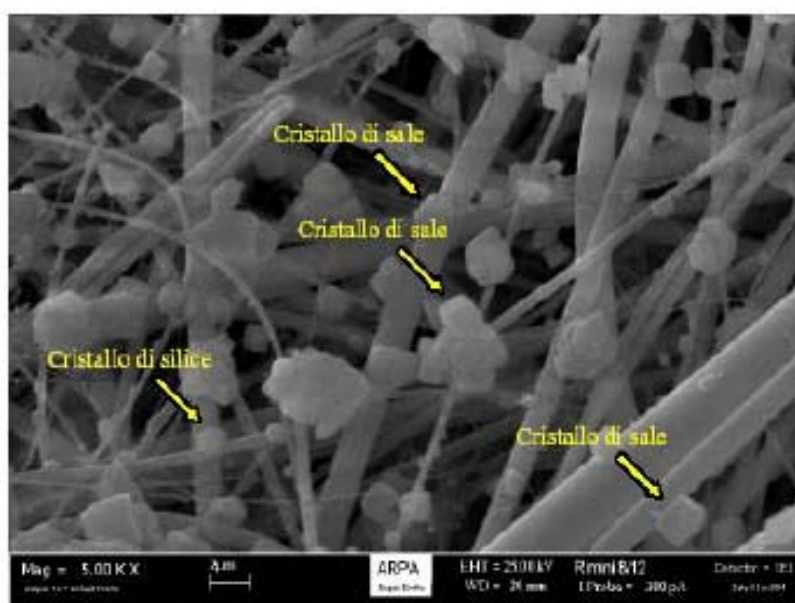


Immagine al microscopio di filtri per la rilevazione del particolato nell'area di Rimini



# **VARIABILITÀ SPAZIO-TEMPORALE DELLE CONCENTRAZIONI DI PM10 IN EMILIA-ROMAGNA**

*(GRUPPO di LAVORO 5 – U07 )*

## **Obiettivi**

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

## **Descrizione del lavoro**

Con questo studio si intende fornire, oltre ad una descrizione dei livelli di inquinamento da polveri fini nella regione, una analisi della loro variabilità spaziale. Si è voluto verificare quindi l'esistenza di gruppi di centraline considerabili "simili" negli andamenti e nei livelli e, al contrario, individuare gruppi di centraline che presentassero un comportamento peculiare.

I dati di PM10 analizzati sono quelli rilevati dalla rete di monitoraggio negli anni 2000-2003.

Particolare attenzione è stata dedicata ai dati del 2003, anno in cui erano attive 32 centraline (contro le 17 attive, per esempio, nel 2000). Delle centraline analizzate, 27 sono collocate in ambiti urbani di varie dimensioni, 2 sono centraline di fondo rurale e 1 è di tipo industriale.

## **Risultati**

### **Importanza dei sistemi di misura**

Il metodo di riferimento per la misura del PM10 individuato dalla legislazione è quello gravimetrico. A causa della natura in gran parte manuale di tale tipo di misura, un numero elevato di enti preposti al monitoraggio, sia in ambito nazionale che internazionale, ha privilegiato tipi di misure in automatico, che permettono, a parità di risorse, una più capillare copertura del territorio sia in termini di risoluzione spaziale che temporale. Questo è stato l'approccio adottato anche da ARPA Emilia-Romagna. Delle 32 centraline analizzate nello studio, 18 sono equipaggiate con campionatori di tipo ADAM (ad assorbimento radiazione beta), 9 con MP101M (ad assorbimento radiazione beta), 4 con TEOM (a bilancia oscillante), 1 con LSPM10 (a nefelometria ortogonale). Non essendo disponibili dati di intercomparazione sistematica e rigorosa dei diversi sistemi di misura con il metodo di riferimento e pur non essendo questo l'oggetto dello studio, si è ritenuto opportuno effettuare alcune analisi esplorative per verificare l'influenza della tipologia di strumento. Coerentemente con quanto riportato in letteratura, è emersa una non trascurabile influenza della tipologia di campionatore, sia in termini di livelli che di correlazioni tra gli andamenti. In particolare, i più coerenti nelle rilevazioni sono risultati i campionatori di tipo ADAM ed MP101M. Ipotizzando una presumibile piccola entità delle differenze potenzialmente oggetto di

aggregazioni tra centraline, si è ritenuto opportuno eliminare il più possibile il confondente legato alla tipologia di strumento, non considerando in alcune analisi quelle equipaggiate con analizzatori TEOM o LSPM10.

#### Variazione dei livelli di PM<sub>10</sub> nel territorio regionale

La concentrazione media annua (2003) minima si riscontra nella centralina di Monte Cuccolino (25 µg/m<sup>3</sup>), un po' atipica in quanto collocata su una altura in prossimità dell'area urbana di Bologna. Su livelli immediatamente prossimi a questi si colloca la stazione Gherardi in provincia di Ferrara (26 µg/m<sup>3</sup>), l'unica propriamente di fondo rurale sul territorio regionale. Tali livelli evidenziano l'esistenza di un inquinamento di fondo abbastanza elevati anche se su valori inferiori a quelli presenti all'interno delle aree urbanizzate. Occorre tuttavia tenere presente che in tali stazioni sono presenti campionatori di tipo TEOM che, come già detto, tendono a sottostimare le concentrazioni reali, tanto che il valore riportato dovrebbe probabilmente essere incrementato di almeno un 10-20%.

I livelli medi di PM<sub>10</sub> più elevati a livello regionale si riscontrano nella centralina SAPIR in provincia di Ravenna (66 µg/m<sup>3</sup>), l'unica propriamente industriale facente parte della rete ARPA. Limitandosi al confronto tra centraline collocate all'interno di aree urbanizzate e equipaggiate con i soli campionatori ADAM ed MP101M, la concentrazione media minima si riscontra nella stazione di Caorle a Ravenna (34 µg/m<sup>3</sup>) e la massima nella stazione Fiera a Bologna (55 µg/m<sup>3</sup>). L'80% delle centraline hanno tuttavia concentrazioni molto prossime, comprese tra 40 e 50 µg/m<sup>3</sup>.

#### Differenze tra le tipologie di classificazione delle centraline (A, B, C)

La classificazione per tipologia utilizzata nello studio è quella tradizionale in tre categorie (A,B,C), che, seppure non più in vigore e con tutte le ambiguità da cui è affetta, rappresenta l'unica disponibile. Le centraline di tipo A e B rivelano una certa concordanza sia negli andamenti che nei livelli. Talvolta le centraline di tipo A si differenziano in modo più marcato nel periodo estivo. Leggermente più consistenti appaiono le differenze tra gli andamenti delle centraline di tipo C e quelle di altra tipologia. Ricordiamo che sebbene le maggiori ambiguità nella classificazione utilizzata riguardino le tipologie B e C, è tuttavia plausibile che l'influsso maggiore rispetto agli andamenti delle concentrazioni di PM<sub>10</sub> sia legato proprio alla eventuale collocazione della centraline in zone ad elevato traffico. Le differenze che emergono paiono tuttavia di entità molto limitata (< 10% nelle concentrazioni medie tra le diverse tipologie) e non sempre coerenti nei diversi ambiti urbani (tale limitata influenza della prossimità agli archi stradali suggerisce la preponderanza nella componente secondaria nella formazione del PM<sub>10</sub>). Analisi più rigorose rispetto all'influenza della collocazione della centralina necessiterebbero di una più dettagliata ed

univoca caratterizzazione/classificazione delle centraline (sia rispetto alla specifica collocazione che alla tipologia ed entità delle sorgenti di emissione ad esse più prossime).

### Aggregazioni spaziali tra centraline nel territorio regionale

Non emergono con evidenza aggregazioni per città o province o trend spaziali ben definiti, fatta eccezione per la peculiarità delle centraline collocate in aree rurali o in prossimità di impianti industriali. Sebbene la variabilità spaziale in termini di medie annue in contesto urbano non possa essere ritenuta trascurabile, non emergono tuttavia con chiarezza aggregazioni tra centraline che possano fornire una chiave di lettura ed un convincente criterio interpretativo. Di non facile lettura sono anche i risultati dell'analisi dei legami spazio-temporali tra le diverse centraline. L'unico elemento che emerge con chiarezza è un ben definito decremento spaziale della forza di tale legame. Il decremento è tuttavia, soprattutto in termini di coefficiente di correlazione di Pearson, di lieve entità (la correlazione media passa da circa 0,9 per centraline della stessa città a circa 0,7 per centraline distanti circa 270 Km). Il decadimento spaziale appare in buona approssimazione lineare. Il decadimento spaziale delle correlazioni pare quindi essere il principale (o l'unico) possibile criterio di aggregazione delle centraline. Aggregando per esempio le centraline della parte Est ed Ovest della regione, i legami all'interno di ogni gruppo si rafforzano. Si ritiene che qualsiasi altra aggregazione che conservi o riduca la distanza media intra-gruppo fornisca risultati analoghi o migliori. Si ritiene possibile che alcune delle differenze più marcate in termini di livelli medi e/o di correlazioni spazio-temporali tra centraline analoghe possano essere giustificate da malfunzionamenti delle centraline non facilmente evidenziabili in termini di controllo di qualità dei dati.

### Conclusioni generali

La generalmente buona correlazione e le forti analogie nei livelli medi tra le varie centraline che costituiscono la rete di monitoraggio del PM10 dell'Emilia Romagna suggeriscono un buon funzionamento dei campionatori automatici e un qualitativamente soddisfacente controllo di qualità dei dati. Allo stato attuale essa permette di accedere ad un quadro affidabile dei livelli di inquinamento da polveri fini nel territorio regionale; non permette però, probabilmente, di cogliere eventuali piccole differenze esistenti tra i livelli di PM10 all'interno delle singole aree urbane o a scale spaziali maggiori. L'applicazione di procedure rigorose di qualità al monitoraggio della qualità dell'aria, attualmente in corso, potrebbe permettere in futuro un affinamento della conoscenza della distribuzione dell'inquinamento da polveri fini. In tale contesto andrebbe anche valutata una più stringente applicazione delle proprietà di correlazione tra le diverse centraline nel controllo stesso di qualità dei dati.



# **IL CAMPIONAMENTO DEL PM10 NEL SITO DI SPECIAZIONE CHIMICA E LA RETE DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA DI ARPA EMILIA-ROMAGNA: DATI A CONFRONTO**

*(GRUPPO di LAVORO 6 – UO7 )*

## **Obiettivi**

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

## **Descrizione del lavoro**

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

## **Risultati**

Eventuali similarità esistenti tra la centralina dell'Università e alcune centraline della rete di monitoraggio di ARPA Emilia-Romagna sono state indagate sia in termini di uguaglianza nei livelli delle concentrazioni sia in termini di correlazione tra gli andamenti. Entrambi gli aspetti hanno richiesto l'utilizzo di più indicatori.

I risultati ottenuti rispetto agli indicatori scelti si sono rivelati spesso non coerenti tra loro e nemmeno facilmente interpretabili secondo criteri diffusamente utilizzati in letteratura o in altri studi (distanza tra i siti, tipologia di centralina, ecc...).

Dal punto di vista delle concentrazioni, le centraline: Castenaso, Flaminia, S. Giovanni, Castellarano, Isonzo, Cortemaggiore, Azienda Marani, S. Ilario, Risorgimento, Cotignola, Vittoria, Timavo, Zalamella, Piazza XXSettembre-mo, Marecchia non risultano statisticamente differenti dall'Università (livelli medi registrati negli stessi periodi).

Per quanto riguarda la composizione chimica, gli indicatori utilizzati nello studio sono stati proposti dapprima separatamente, anche perché nessuno dei criteri usati può probabilmente essere, a priori e in assoluto, ritenuto il migliore per definire le similarità tra centraline in termini di composizione chimica. Ciò nonostante, il legame spazio temporale, indagato tramite correlazioni, è stato

presentato come forse il più indicativo tra quelli proposti, in quanto ragionevolmente legato all'andamento delle sorgenti di emissione (ritenuto analogo l'effetto della meteorologia sul territorio regionale).

E' comunque opportuna una discussione per valutare i risultati alla luce delle osservazioni emerse, in termini di scelta degli indicatori migliori oppure per assegnare un peso a ciascuno degli indicatori proposti nell'ottica della definizione di un criterio oggettivo di similarità.

In tale contesto, sarà opportuno il coinvolgimento di competenze e professionalità di tipo diverso (chimico, fisico, statistico), vista la complessità e la molteplicità delle variabili che concorrono a determinare gli andamenti nei diversi siti.

	<b>PROVINCIA</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>
CERAMICHE	Ravenna	28	55,68
ROCCA BRANCALEONE	Ravenna	26	54,47
NONANTOLANA	Modena	30	53,86
AMUNDTSEN	Modena	28	53,06
VIA GIARDINI	Modena	21	52,12
BECCARIA	Forli Cesena	20	48,77
ZALAMELLA	Ravenna	23	48,69
S. FELICE	Bologna	33	47,13
MONTEBELLO	Parma	33	46,86
CITTADELLA	Parma	35	46,46
FIERA	Bologna	35	45,87
FIORANO	Modena	27	45,74
VIA CENO	Piacenza	38	45,59
COTIGNOLA	Ravenna	21	45,10
MARECCHIA	Rimini	33	43,59
AZIENDA MARANI	Ravenna	30	42,65
S. GIOVANNI	Ferrara	32	42,49
CASTELLARANO	Reggio Emilia	24	42,38
CORTEMAGGIORE	Piacenza	38	42,20
VITTORIA	Parma	29	40,97
CASTENASO	Bologna	36	40,44
TIMAVO	Reggio Emilia	26	40,39
<b>UNIVERSITA'</b>	<b>Bologna</b>	<b>39</b>	<b>40,37</b>
S. ILARIO	Reggio Emilia	29	40,25
FLAMINIA	Rimini	36	40,19
ISONZO	Ferrara	35	39,58
RISORGIMENTO	Reggio Emilia	35	38,96
DE AMICIS	Bologna	37	38,33
AGIP	Ravenna	30	38,02
SAPIR	Ravenna	29	37,81
RICCIONE	Rimini	6	37,38
PIAZZA XX SETTEMBRE	Modena	32	37,27
PUBBLICO PASSEGGIO	Piacenza	26	36,95
GERMANI	Ravenna	30	36,17
CARPI	Modena	39	34,25
CAORLE	Ravenna	30	28,17
GIARDINI	Forli Cesena	18	27,85
S. LAZZARO	Reggio Emilia	20	26,94
MONTE CUCCOLINO	Bologna	37	22,99
GHERARDI	Ferrara	27	22,65

Valori medi di concentrazione del periodo, per tutte le centraline della regione ed Università, ordinati in senso decrescente.

