

MODELLI DESCRITTIVI DELLA DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA DEL PARTICOLATO FINE E ULTRAFINE A MILANO

Nel presente lavoro di tesi è stata condotta un'analisi relativamente alla distribuzione dimensionale degli aerosol in termini di concentrazione numerica nell'intervallo dimensionale compreso tra 12 nm e 20000 nm, sulla base di misure effettuate in una stazione di rilevamento situata nel centro di Milano.

Le misure sono state effettuate contemporaneamente con due strumenti a diversa risoluzione granulometrica, al fine di descrivere la concentrazione numerica su un intervallo dimensionale più ampio possibile. Nello specifico è stato utilizzato un DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) per la frazione di particolato avente dimensione compresa tra 12 nm e 800 nm, e un OPC (Optical Particle Counter) in grado di rilevare particelle con diametro compreso tra 300 nm e 20000 nm.

I dati disponibili si riferiscono ad un intervallo temporale piuttosto esteso, compreso tra il 27 novembre 2003 e il 31 agosto 2004, che ha pertanto consentito di sviluppare le analisi separatamente per la stagione invernale e per il periodo estivo. L'ampia base di dati ha inoltre permesso di effettuare ulteriori valutazioni di dettaglio, confrontando le distribuzioni rilevate nei giorni feriali e festivi delle due stagioni. Infine, la risoluzione temporale oraria dei dati ha consentito di valutare anche l'andamento giornaliero delle distribuzioni granulometriche.

L'analisi preliminare delle serie temporali dei valori orari di numero di particelle forniti dai due strumenti di misura ha consentito di individuare 6 fasce orarie (ore-tipo) significative nell'arco della giornata (ore 0-2, 4-5, 8-10, 14-16, 17-19 e 21-23) su cui condurre le successive analisi.

E' stata quindi verificata la possibilità di riassumere le distribuzioni osservate attraverso una combinazione di modelli teorici di distribuzione caratterizzati da un numero limitato di parametri. In particolare, in letteratura si riporta l'utilizzo di una combinazione lineare di distribuzioni lognormali per

descrivere la distribuzione granulometrica in numero del particolato atmosferico. Tale approccio, che normalmente fa utilizzo di tre distinte distribuzioni, consente di sintetizzare in 9 parametri (3 per ciascuna distribuzione) l'informazione complessiva sulla distribuzione osservata. A tale scopo si rende necessaria l'individuazione del numero di distribuzioni teoriche da utilizzare (mediante l'ausilio di tecniche di analisi fattoriale) e, successivamente, l'operazione di adattamento (*fitting*) del modello teorico ai dati osservati che, per la particolare formulazione della distribuzione lognormale, assume le caratteristiche di un problema ai minimi quadrati non lineari.

Con questo approccio è stato possibile evidenziare che per la base di dati in esame sono normalmente sufficienti tre distribuzioni lognormali, rispettivamente centrate attorno a tre mode - la moda di nucleazione (D_p inferiore a 100 nm), quella di accumulazione ($D_p = 100$ nm–2000 nm) e quella grossolana (D_p superiore a 2000 nm) – che complessivamente contribuiscono alla descrizione della distribuzione granulometrica del numero di particelle.

Oltre che a riassumere l'informazione di base, la caratterizzazione delle concentrazioni numeriche di particolato come combinazione di più distribuzioni lognormali può aiutare nell'identificazione dei possibili fenomeni chimico-fisici coinvolti nella formazione delle particelle appartenenti alla frazione ultrafine, alla definizione del ruolo delle sorgenti di emissione (combustione fissa e mobile) e delle variabili meteorologiche nella determinazione delle elevate concentrazioni numeriche di particolato registrate in un'area urbana.

Nel Capitolo 2 del presente lavoro si riassumono le problematiche emergenti in termini di effetti negativi indotti sull'ambiente e sulla salute umana dalla frazione ultrafine degli aerosol. In seguito si procede con una breve descrizione delle principali caratteristiche chimico-fisiche del particolato atmosferico e dei meccanismi di formazione primari e secondari coinvolti. Infine, si presentano gli aspetti generali relativi alla natura multimodale del particolato atmosferico, evidenziando il contributo delle singole mode nella determinazione della distribuzione granulometrica complessiva degli aerosol.

Nel Capitolo 3 è esposto il principio di funzionamento degli strumenti di misura (DMPS e OPC) utilizzati nelle campagne di misura per rilevare la concentrazione numerica di particelle; successivamente si procede alla definizione delle principali proprietà della distribuzione lognormale e della sua applicazione per la caratterizzazione degli aerosol atmosferici. Inoltre sono brevemente richiamate alcune tecniche statistiche adoperate nel corso dello studio, quali l'analisi fattoriale, il test di Kruskal-Wallis e quello di Cramer-Smirnov-Von Mises.

Dal momento che l'elaborazione dei dati è stata piuttosto articolata, nel Capitolo 4 si espongono i risultati delle analisi preliminari alla procedura di fitting (studio delle serie temporali del numero di particelle rilevate, identificazione di intervalli di tempo di interesse nel corso della giornata (ore tipo), individuazione delle principali mode mediante analisi fattoriale) e la descrizione dei criteri di effettuazione della procedura di fitting stessa applicata ai dati misurati.

Infine, nel Capitolo 5 sono presentati e discussi i principali risultati ottenuti ed in particolare quelli relativi all'analisi dell'evoluzione temporale delle componenti lognormali individuate, in termini di diametro modale medio geometrico, deviazione geometrica standard e numero di particelle. Le analisi fanno riferimento a dati orari relativi a ore-tipo rappresentative di scenari ambientali ed emissivi significativi (ore notturne, ore di punta mattutine e serali, ore pomeridiane), precedentemente individuate sulla base degli andamenti giornalieri delle diverse frazioni granulometriche.

E' stato quindi effettuato lo studio della variazione del numero complessivo di particelle a livello orario e stagionale, separatamente per i giorni feriali e festivi, al fine di evidenziare il ruolo delle sorgenti di emissione e dei fenomeni di formazione secondaria nella determinazione delle concentrazioni numeriche di particolato atmosferico.

Per quanto concerne l'evoluzione stagionale del numero di particelle, sono stati registrati valori di concentrazione sempre superiori in inverno rispetto all'estate. Ciò può essere spiegato considerando sia la differente meteorologia, sia il regime emissivo che caratterizzano queste due stagioni.

Per quanto riguarda gli andamenti giornalieri relativi ai giorni feriali della stagione invernale ed estiva, si è rilevata la presenza di picchi di concentrazione numerica di particelle in corrispondenza delle ore tipo 8-10 e 17-19, sebbene i valori registrati relativamente al massimo mattutino risultino decisamente superiori a quelli serali. Ciò può essere giustificato considerando l'evoluzione dell'altezza dello strato di rimescolamento nel corso della giornata; infatti le prime ore della mattina sono ancora caratterizzate dall'inversione termica (tipica delle ore notturne) e quindi da un minor volume di diluizione degli inquinanti.

I minimi di concentrazione si registrano invece in corrispondenza dell'ora tipo 4-5 e le prime due mode presentano un numero complessivo di particelle del tutto comparabile. Ciò risulta notevolmente differente a quanto rilevato nelle ore di punta, nel senso che sebbene la moda di nucleazione e accumulazione presentino massimi di concentrazione alle ore 8-10 e 17-19, confrontando le due curve relative a una stessa fascia oraria, è possibile notare che il numero di particelle che le caratterizza è considerevolmente diverso. In queste fasce orarie si rilevano infatti concentrazioni numeriche notevolmente superiori per la moda di nucleazione rispetto a quella di accumulazione e ciò fa supporre che le emissioni associate al traffico urbano, particolarmente significative in questi intervalli temporali, contribuiscano in modo decisivo alla formazione del particolato ultrafine e in misura minore a quello appartenente alla moda di accumulazione.

Inoltre è stata rilevata l'esistenza di un picco di concentrazione, caratterizzato tuttavia da valori inferiori rispetto a quelli registrati nelle ore di punta del traffico, in corrispondenza delle ore 14-16, probabilmente attribuibile non tanto a sorgenti di emissione e meccanismi di formazione primari, quanto piuttosto a reazioni fotochimiche secondarie in atmosfera che coinvolgono gas precursori, particolarmente significative durante la stagione estiva.

Per quanto concerne invece la terza moda, essa risulta caratterizzata da valori di numero di particelle decisamente inferiori a quelli rilevati per le altre due mode (pari a un migliaio di cm^{-3} rispetto a valori dell'ordine di 10^4 cm^{-3}) e piuttosto costanti nel corso della giornata. Ciò è giustificabile considerando i

differenti meccanismi di formazione ed emissione associati al particolato di dimensioni maggiori rispetto alle precedenti due mode (per le quali sono attive anche reazioni secondarie in atmosfera).

Infine è stata analizzata l'evoluzione giornaliera del numero di particelle relativamente ai giorni festivi, in quanto caratterizzati da contesti emissivi e attività differenti rispetto ai giorni feriali. E' stata quindi rilevata l'assenza del picco mattutino sia per la moda di nucleazione che accumulazione, che risulta invece presente in corrispondenza delle ore 14-16 (soprattutto per quanto riguarda il periodo estivo, in quanto associato anche alla formazione fotochimica di aerosol in atmosfera) che culmina nel massimo di concentrazione numerica di particelle rilevato nelle ore serali.

Considerando una domenica tipo invernale, si evidenzia un numero totale di particelle piuttosto costante, caratterizzato tuttavia da un'evoluzione della moda di nucleazione in quella di accumulazione e viceversa nel corso della giornata. Ciò potrebbe essere giustificato in base ai fenomeni di condensazione ed evaporazione attivi nelle diverse ore del giorno e mediante l'analisi dei principali parametri meteorologici coi quali è possibile descrivere lo stato dell'atmosfera.

Infine l'applicazione di test statistici (Kruskal-Wallis) ha evidenziato la possibilità di utilizzare un unico modello teorico di distribuzione per ciascuna ora-tipo considerata: a tale scopo il modello teorico risultante utilizza i valori medi dei 9 parametri che sintetizzano le distribuzioni granulometriche osservate per ogni ora-tipo. La capacità descrittiva del modello teorico individuato è stata verificata con il test statistico non parametrico di Cramer-Smirnov-Von-Mises: l'utilizzo di test statistici per verificare la bontà dell'adattamento e l'utilizzo di questo test in particolare risultano piuttosto innovativi rispetto ad analoghi studi presenti in letteratura.

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi consentono quindi di descrivere la distribuzione complessiva del numero di particelle fini ed ultrafini nell'area di Milano in funzione della granulometria, di valutarne l'evoluzione temporale nelle diverse ore del giorno, separatamente per i giorni feriali e festivi (sia per la stagione invernale che per quella estiva). Questi risultati sono certamente

rilevanti dal momento che in letteratura sono disponibili un numero limitato di studi (essenzialmente localizzati in contesti emissivi, geografici e meteorologici notevolmente differenti da quelli del nord Italia) che forniscono valori dei parametri di diametro modale medio geometrico, deviazione geometrica standard e numero totale di particelle con cui descrivere la distribuzione granulometrica del particolato.