

Politecnico Milano 1863

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale



Il monitoraggio del Black Carbon nelle stazioni
di misura della qualità dell'aria a Milano

Relatore: Prof. Ing. Giovanni Lonati

Correlatore: dr. Umberto Dal Santo

Laureando: Tundo Gianmarco (839194)

Anno Accademico 2015/2016

INDICE

INTRODUZIONE	pag. 4
CAPITOLO 1.....	pag. 6
1.1 FRAZIONE CARBONIOSA.....	pag. 6
1.2 EFFETTI DEL BLACK CARBON.....	pag. 10
CAPITOLO 2.....	pag. 14
2.1 PRINCIPI E METODI DI MISURA DEL BLACK CARBON.....	pag. 14
2.2 THERMAL/OPTICAL TRANSMITTANCE/REFLECTANCE.....	pag. 15
2.3 ETALOMETRO.....	pag. 19
2.3.1 ALGORITMO DI CORREZIONE PER ETALOMETRO: E. WEINGARTNER ET AL.....	pag. 24
2.3.2 ALGORITMO DI CORREZIONE PER ETALOMETRO: A. VIRKKULA ET AL.....	pag.27
2.4 MULTI ANGLE ABSORPTION PHOTOMETER.....	pag.29
2.4.1 ALGORITMO DI CORREZIONE PER MAAP	pag.33
2.5 STAZIONI DI MISURA.....	pag. 35
CAPITOLO 3.....	pag. 37
3.1 APPLICAZIONE ALGORITMI DI CORREZIONE.....	pag. 37
3.2 APPLICAZIONE ALGORITMO DI CORREZIONE (E. WEINGARTNER ET AL).....	pag.42

3.3 APPLICAZIONE ALGORITMO DI CORREZIONE (A. VIRKKULA ET AL).....	pag.47
3.4 CONFRONTO ALGORITMI DI CORREZIONE.....	pag.56
CAPITOLO 4	pag. 61
4.1 ANALISI AMBIENTALI.....	pag. 61
4.2 CONFRONTO ANDAMENTI DI CONCENTRAZIONE DI BLACK CARBON NELLE STAZIONI DI MISURA.....	pag. 62
4.3 CONFRONTO CONCENTRAZIONI DI BLACK CARBON IN EUROPA.....	pag. 67
4.4 ANDAMENTI TEMPORALI DI BLACK CARBON.....	pag. 71
4.5 INDAGINI METEOROLOGICHE.....	pag. 75
4.6 RELAZIONI CON ALTRI INQUINANTI ATMOSFERICI.....	pag. 81
CONCLUSIONI	pag. 97
BIBLIOGRAFIA	pag. 99

INTRODUZIONE

L'argomento trattato in questa tesi è il black carbon (BC), una frazione carboniosa del particolato atmosferico (PM) ovvero un agglomerato dinamico di particelle solide o liquide disperse in atmosfera e che possono essere presenti per tempi sufficientemente lunghi tale da subire fenomeni di trasporto e diffusione.

Il black carbon non è attualmente soggetto a limiti di legge e le stesse misure di concentrazione in aria ambiente sono relativamente recenti. Nonostante questa frazione presenti svariati effetti negativi, che spaziano dai danni ambientali (in particolar modo ha effetti importanti sui cambiamenti climatici e sulla qualità dell'aria) alla salute dell'uomo, la comunità scientifica non è uniforme per quanto concerne la corretta definizione e la terminologia da utilizzare nei suoi confronti.

Questo comporta, ad esempio, problemi sulla scelta del principio di misura da utilizzare nella determinazione del black carbon e nella corretta progettazione degli strumenti analitici. Inoltre, alcuni strumenti di misura attualmente in commercio presentano artefatti non trascurabili, come la sottostima dei valori di concentrazione di black carbon.

In questo lavoro di tesi verranno presentate due tipologie di strumenti: il MAAP (Multi-Angle Absorption Photometer) e l'Etalometro. Verranno poi discusse le elaborazioni effettuate sulle concentrazioni di Black Carbon misurate in tre centraline (Milano Pascal, Milano Senato e Milano Marche) della Rete di Rilevamento della Qualità dell'Aria (RRQA) di ARPA Lombardia di Milano negli anni 2014 e 2015, a seguito dell'applicazione di algoritmi di correzione basati sui lavori di E. Weingartner e A. Virkkula. Sono state inoltre effettuate valutazioni circa l'eventuale correlazione tra il BC e la componente carboniosa del particolato, ovvero il Carbonio Organico (OC) ed Elementale (EC), e i vari inquinanti e parametri meteorologici misurati nelle stazioni prese a riferimento.

Infine, questa elaborazione si è svolta parallelamente al progetto “Black Cat” finalizzato proprio allo studio del black carbon a cui partecipano, oltre al CRMQA (Centro Regionale per il Monitoraggio della Qualità dell’Aria) di ARPA Lombardia, l’Università Politecnica di Milano e il CNR (Centro Nazionale di Ricerca) di Bologna, sezione ISAC (Istituto di Scienza dell’Atmosfera e del Clima).

CAPITOLO 1

1.1 FRAZIONE CARBONIOSA

La frazione carboniosa che compone il particolato atmosferico è predominante rispetto a tutti gli altri costituenti: corrisponde infatti in media al 40% del totale. Questo valore è stato ottenuto in seguito ad analisi svolte nell'area metropolitana della città di Milano.

Questa frazione è formata da differenti composti contenenti carbonio; poiché non c'è pieno accordo sulla terminologia corretta da utilizzare nella definizione delle diverse specie generalmente si fa riferimento a specifiche proprietà dei composti o al metodo di misura che è utilizzato.

Componente primaria è l'Elemental Carbon (EC) che può essere definito come una sostanza contenente solo carbonio, non legato ad altri elementi, nelle sue diverse forme allotropiche. Operativamente è la frazione carboniosa di particolato termicamente stabile, in atmosfera inerte, fino a temperature superiori ai 3.500 °C e che può essere portato in fase gassosa per ossidazione a temperature superiori a 340 °C.

L'Organic Carbon (OC) comprende un vasto insieme di composti in cui il carbonio tetravalente è chimicamente legato con altri atomi di carbonio, con l'idrogeno e altri elementi quali, a esempio, ossigeno, zolfo, azoto, fosforo, cloro, etc. Operativamente è la frazione carboniosa di particolato che evolve in atmosfera inerte a temperature inferiori ai 1.000 °C. L'OC comprende molti composti con grandi differenze di volatilità; alcuni di questi si possono trovare sia in fase vapore che in quella di particella. È un inquinante in parte primario e in parte secondario. Le principali sorgenti di OC primario sono le combustioni naturali o antropogeniche di biomassa, le combustioni di combustibili fossili (industria, trasporti, etc.) e il materiale biologico. L'OC secondario si può formare in seguito a ossidazione fotochimica di precursori volatili (VOC).

Il BC è definito come l'insieme delle particelle carboniose in grado di assorbire luce con lunghezza d'onda caratteristica nello spettro del visibile (380÷760 nm), (A. Petzold et al, 2004).

Nonostante le definizioni di EC e BC facciano riferimento a differenti proprietà (rispettivamente termiche e ottiche), la frazione carboniosa del particolato che vanno a individuare è quasi la stessa: particelle di carbonio con microstruttura simile a quella della grafite aggregate in piccole sfere con diametro indicativamente compreso tra 10 e 50 nm.

Il BC è refrattario con una temperatura di fusione sopra i 3.500 °C, è un forte agente riducente e reagisce violentemente con ossidanti e con molti altri composti. Risulta insolubile in solventi organici, in acqua e nei componenti del particolato atmosferico. Nella tabella che segue (tabella 1.1) sono riportate le caratteristiche del BC e gli effetti collegati:

<i>PROPRIETA'</i>	<i>CARATTERISRICHE</i>	<i>EFFETTI</i>
<i>Microstruttura</i>	Presenta una struttura simile alla grafite contenente una frazione ampio di atomi sp ²	Bassa reattività chimica in atmosfera; lenta rimozione con processi chimici; forte assorbimento della luce
<i>Morfologia</i>	Classica struttura a forma di sedia composta da piccoli atomi di carbonio con un diametro compreso tra 10 nm e 50 nm; presenta una superficie specifica tipicamente maggiore di 10 m ² /g ma raramente eccede il valore di 100 m ² /g.	Alta capacità di assorbimento di altre specie
<i>Stabilità termica</i>	È un composto refrattario con una temperatura di volatilizzazione intorno ai 4000 K; la gassificazione è possibile solo con un processo di ossidazione che inizia a temperature sopra i 340 °C	Alta stabilità in atmosfera e conseguente tempo di residenza elevato
<i>Solubilità</i>	Il composto risulta insolubile in qualsiasi solvente, inclusa l'acqua.	Bassa capacità di essere rimosso attraverso le nuvole o la precipitazione.
<i>Assorbimento della luce</i>	Forte capacità di assorbire la radiazione elettromagnetica nel range del visibile con un coefficiente di assorbimento tipicamente maggiore di 5 m ² /g ad una lunghezza d'onda di 550 nm.	Riduzione dell'albedo delle nubi, neve e ghiaccio; riscaldamento globale (sia dell'atmosfera che della superficie terrestre)

Tabella 1.1 – Caratteristiche ed effetti BC (Petzold et al., 2004)

Il BC inquinante emesso durante la combustione incompleta di combustibili fossili e di biomasse e può essere emesso da sorgenti naturali (ad esempio negli incendi boschivi) ed antropiche (ad esempio l'incenerimento di rifiuti, la produzione di cemento, di acciaio, di energia elettrica comprendendo anche raffinerie e cokerie).

In ambito urbano il BC può essere assunto quale tracciante delle emissioni dei motori a combustione interna. In particolare tutto il settore dei trasporti stradali

(considerando le emissioni di autovetture, veicoli commerciali leggeri e pesanti nonché cicli e motocicli) oltre che trasporti aerei e ferroviari sono considerati una sorgente importante di BC. Infine, una percentuale alta di BC, è emesso dal riscaldamento domestico.

Uno schema riassuntivo delle emissioni di BC è rappresentato in figura 1.1.



Figura 1.1 – Schema sorgenti emissive BC (R. Vecchi, 2012)

In alcune aree geografiche una sorgente emissiva importante di BC è fornita anche dal traffico navale, le cui rotte possono essere chiaramente visibili da satelliti meteorologici in quanto descrivono, con le loro emissioni, una scia di “*Polluted Cloud*” (Ship Tracks).

All’interno del particolato il carbonio può inoltre essere presente come carbonio inorganico, principalmente carbonato (CC), che rappresenta circa il 5% del Total Carbon (TC); pertanto vale la relazione:

$$(1) \quad TC = EC + OC + CC$$

Per determinare la frazione carboniosa del PM sarà utilizzata la tecnica Thermal/Optical-Transmittance/Reflectance (TOT/TOR), descritta nel capitolo seguente.

1.2 EFFETTI DEL BLACK CARBON

L'attenzione rivolta verso lo studio del BC è giustificata dai suoi effetti ambientali (cambiamenti climatici e qualità dell'aria) e dagli effetti sulla salute dell'uomo.

Per quanto riguarda l'effetto sul cambiamento climatico, essendo il BC una particella opaca che interagisce con la radiazione solare, assorbendo la radiazione elettromagnetica esercita un marcato effetto riscaldante: stime riportate nel Rapporto IPCC (Intergovernmental Panel Climate Change) del 2013 suggeriscono che l'effetto climalterante di riscaldamento globale dovuto al BC sia di $+0.7 \text{ W/m}^2$, rendendolo così una tra le forzanti radiative (la densità di corrente termica trasmessa per irraggiamento) positive di maggior rilievo, come mostrato in figura 1.2.

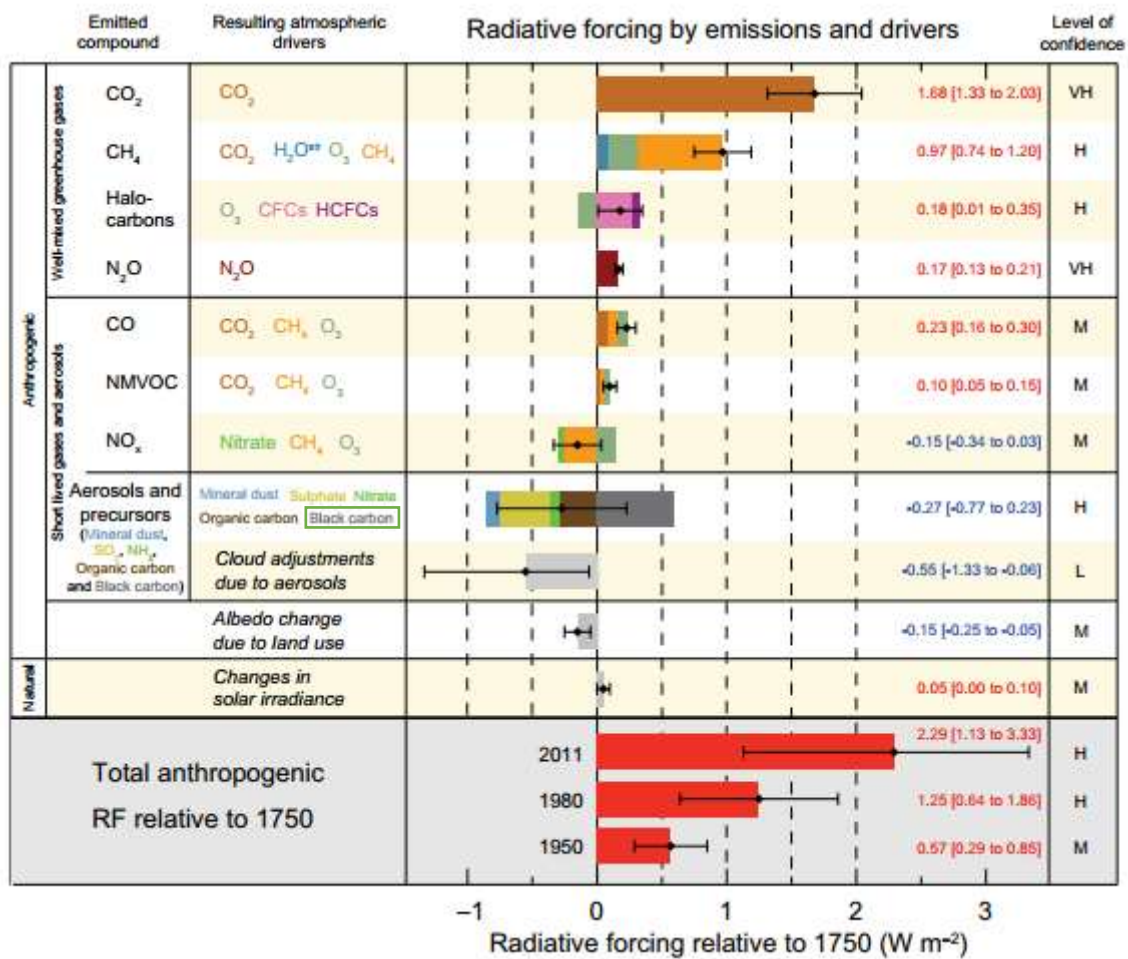


Figura 1.2 – Forzanti radiative (Intergovernmental Panel Climate Change)

Dalla tabella si evince che, oltre al BC, anche altre sostanze contribuiscono ad un effetto climalterante come il biossido di carbonio (CO₂), metano (CH₄), protossido di azoto (N₂O), ozono (O₃) e gas fluoranti come idroclorocarburi (HFC), perfluorocarburi (PFC) ed esafluoruro di zolfo (SF₆). Ci sono altre sostanze, come ossidi di azoto (NO_x), monossido di carbonio (CO), composti organici volatili non metanici (COVNM), ossidi di zolfo (SO_x) che non hanno un effetto diretto sul riscaldamento del pianeta ma influenzano indirettamente il clima in quanto precursori di O₃ e aerosols (PM) ed inoltre condizionano il tempo di vita del metano in atmosfera.

Per poter condurre una strategia efficace e integrata di lotta ai cambiamenti climatici legati alla presenza di BC è fondamentale tenere in considerazione tali sostanze altrimenti si rischia di ridurre le emissioni di BC ma a scapito di altre che invece andranno ad aumentare. È il caso della combustione di biomassa in ambito residenziale: negli ultimi anni i consumi di legna per riscaldamento sono notevolmente aumentati, anche in considerazione delle politiche di riduzione dei gas serra in quanto la combustione delle biomasse legnose non comporta emissioni aggiuntive di CO₂ in atmosfera; la legna infatti è un combustibile biogenico, ossia generato per fotosintesi a partire dal carbonio già presente in atmosfera. D'altra parte, in ragione della crescita dei consumi, la combustione di legna si è rivelata negli ultimi anni una delle fonti principali di materiale particolato (e di BC) con un incremento stimato per le emissioni di PM₁₀ per l'intero settore residenziale del 250% tra il 1990 e il 2013 in Italia (ISPRA, 2015). In questo caso, occorre pianificare azioni sinergiche in modo da mettere a punto delle strategie di intervento *win - win* che consentano vantaggi sia nell'ottica dei cambiamenti climatici sia dell'inquinamento atmosferico. Una delle soluzioni è di tipo tecnologico in quanto è dimostrato che le emissioni dei moderni sistemi di combustione (per esempio le stufe automatiche a pellets) sono molto inferiori rispetto a quelle dei caminetti tradizionali.

Sempre dal punto di vista climatico, il BC oltre a riscaldare può ridurre anche la capacità di riflettere la luce solare assorbendola in maggiore quantità quando si deposita sulla neve. In questo modo riscaldano sia l'aria che la neve accelerandone lo scioglimento.

Inoltre, se presente in atmosfera in concentrazioni elevate, il BC può essere anche responsabile della formazione di nubi inquinate (*Polluted clouds*) che possono

ulteriormente operare un'azione di filtrazione (come mostrato in figura 1.3) nei confronti della radiazione solare oltre che avere degli effetti sulla visibilità (R.Vecchi,2012).

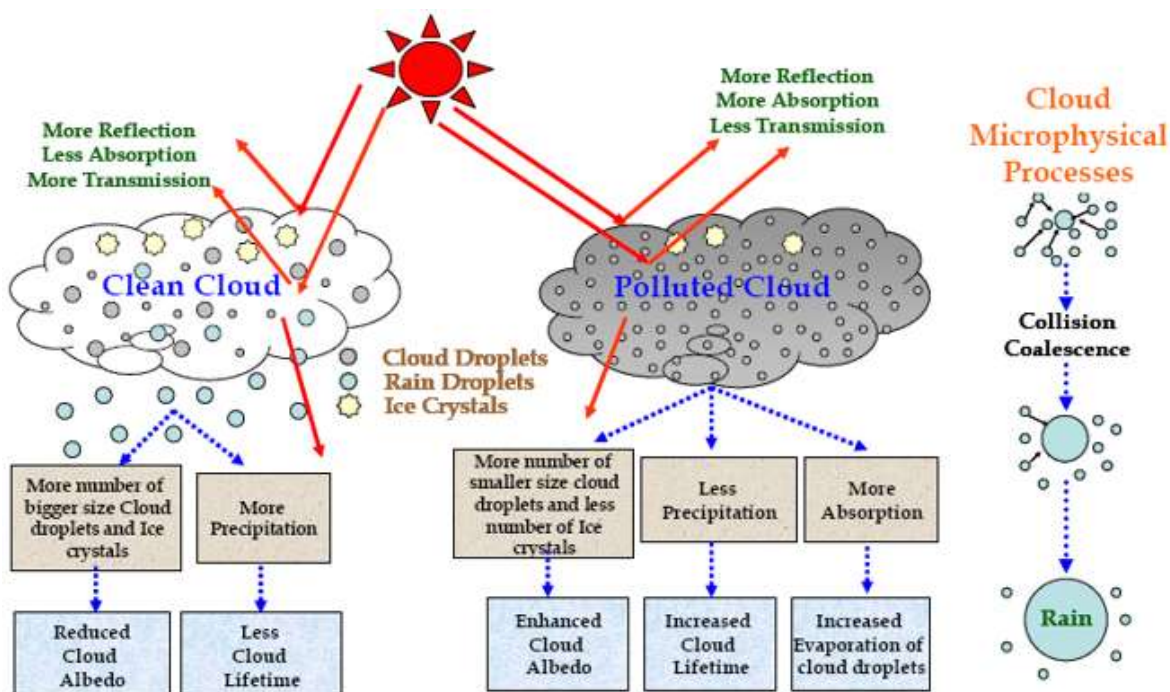


Figura 1.3 – Differenza tra una “Clean Cloud” e una “Polluted Cloud”

Una “*polluted cloud*” è caratterizzata da una maggiore riflessione e un maggiore assorbimento che, nel complesso, causa una minore trasmissione della radiazione solare a differenza di una “*clean cloud*”.

Il BC ha un forte impatto anche sul deterioramento dei beni culturali (ISPRA, 2015) contribuendo alla formazione di strati di degrado sulle pareti delle strutture dei siti urbani, danneggiandoli sia dal punto di vista estetico (figura 1.4) sia dal punto di vista chimico-fisico, favorendo la formazione di reazioni chimiche di trasformazione.



Figura 1.4 – Colosseo, Roma

Il BC presenta un forte impatto sulla salute dell'uomo, dimostrato da diversi studi epidemiologici condotti dalla Task Force on Health Aspects of Air Pollution; questi ultimi hanno anche svelato una significativa riduzione dell'aspettativa di vita dovuta, in generale, al degrado della qualità dell'aria (Health effects of particulate matter, world health organization, 2013).

Esiste una relazione tra esposizione al BC e svariate patologie. Non a caso, infatti, il BC rappresenta uno dei componenti del PM di maggiore rilevanza dal punto di vista clinico e tossicologico (Health effects of black carbon, world health organization, 2012); lo stesso è un valido indicatore addizionale per valutare il rischio per la salute in aree fortemente affette da particelle primarie da combustione: a parità infatti di concentrazione tra PM10 e BC, gli effetti provocati da quest'ultimo sono estremamente più invasivi, con una marcata evidenza nei confronti di possibili insorgenze di patologie cancerogene.

I danni maggiori sono causati da esposizioni a lungo termine: le città con un alto tasso di industrializzazione e con un fiorente traffico veicolare sono caratterizzate da una maggiore ospedalizzazione di pazienti con disturbi essenzialmente respiratori e cardiovascolari rispetto ad aree con un tasso antropico di minore impatto.

CAPITOLO 2

2.1 PRINCIPI E METODI DI MISURA DELLA FRAZIONE CARBONIOSA

Attualmente esistono differenti tipologie di strumenti che permettono di misurare la frazione carboniosa che compone il particolato atmosferico.

In questo lavoro di tesi sono stati analizzati i dati di BC misurati dal Multi Angle Absorption Photometer (MAAP) e l'Etalometro.

Entrambi questi strumenti misurano il BC ma, avendo un principio di funzionamento distinto, i valori di concentrazione misurati non possono essere direttamente confrontati; potranno però essere analizzati gli andamenti delle concentrazioni di BC tra le varie stazioni di misura che saranno considerate come riferimento per questo lavoro di tesi.

Sia l'Etalometro che il MAAP lavorano con un principio ottico di misura del BC, riprendendo la definizione operativa dello stesso. È stato osservato come questi strumenti presentano delle anomalie nel processo di misura della concentrazione del BC, sottostimandola all'aumentare del carico di PM depositato sul campione; anomalia che si evidenzia in particolar modo a cambio filtro. Per migliorare la misura è possibile ricorrere ad algoritmi di correzione studiati appositamente per i singoli strumenti.

Esistono degli strumenti che non hanno questo problema in quanto il processo di misura non avviene su un deposito di PM su filtro ma direttamente su un flusso di aria entrante nello strumento.

Nello specifico gli strumenti Etalometro e MAAP, per quanto analizzando il comportamento ottico del particolato deposto su un filtro, forniscono una misura "in continuo" mentre la misura Sunset di EC OC si configura come un'attività di campionamento (raccolta su filtro) e analisi (in laboratorio).

2.2 THERMAL/OPTICAL-TRANSMITTANCE/REFLECTANCE

La tecnica Thermal/Optical-Transmittance/Reflectance è basata su un'analisi termooptica finalizzata a determinare il contenuto della frazione carboniosa del PM. È condotta in due fasi la prima delle quali in atmosfera inerte (elio puro) mentre la seconda in atmosfera ossidante (elio e ossigeno al 10%).

Lo strumento utilizzato in ARPA Lombardia è rappresentato in figura 2.1.



Figura 2.1 – Strumento progettato da Susnset Lab.

Si preleva un punch da un campione di PM (figura 2.2); esso viene inserito nello strumento, posizionandolo all'interno del forno, formato da resistenze elettriche.

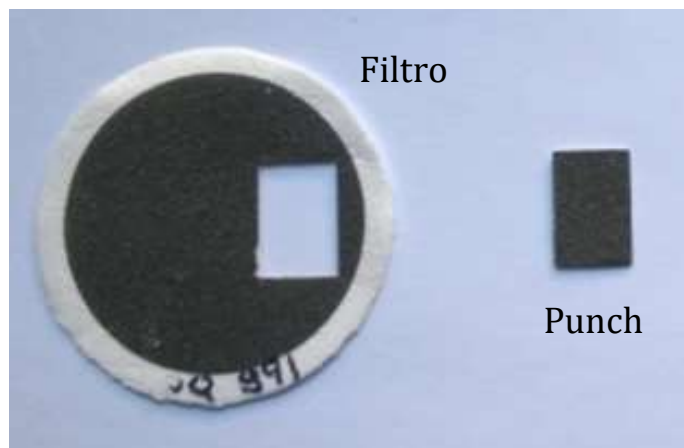


Figura 2.2 - Esempio di punch dal campione

A causa delle elevate temperature che sono richieste dal processo di analisi, la matrice del filtro è in fibra di quarzo.

Essendo anche un'analisi termica, sono stati sviluppati opportuni protocolli, ovvero delle rampe di temperatura per tempi definiti a cui è sottoposto il punch per poter eseguire la misura desiderata. Nei laboratori di ARPA Lombardia si è scelto di utilizzare il protocollo termico NIOSH LIKE, la cui evoluzione (Termogramma) è rappresentata nella seguente figura 2.3.



Figura 2.3 – Grafico del protocollo termico NIOSH LIKE

Durante la prima fase, il protocollo termico richiede il raggiungimento di una temperatura di 850 °C in cui il carbonio organico si volatilizza in presenza di una atmosfera inerte composta solo ed esclusivamente da elio in quanto è già presente l'ossigeno necessario alla combustione.

Dal momento seguente, in cui l'assorbimento diminuisce in seguito all'avanzamento del processo ed EC si volatilizza, la quantità di carbonio misurata può essere attribuita effettivamente a EC.

I prodotti volatilizzati in entrambi i passaggi sono ossidati a CO₂ facendoli fluire su un apposito catalizzatore (MnO₂) per poi essere convertiti quantitativamente in CH₄ grazie ad un metanizzatore al Nichel che ha l'ulteriore compito di accelerare la reazione; la quantità di metano viene monitorata da un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

Di fatto quello che misura il FID è una carica elettrica, proporzionale alla quantità di metano prodotta e alla concentrazione di CO₂ che, a sua volta, è proporzionale alla quantità di carbonio presente sul campione.

Sfruttando la combinazione di proprietà termiche ed ottiche del carbonio è possibile avere informazioni sulla frazione di EC e di OC presente nel punch.

Per una maggiore chiarezza del funzionamento dello strumento, in relazione alle fasi del processo di misura, è riportato lo schema di funzionamento dello strumento (figura 2.4).

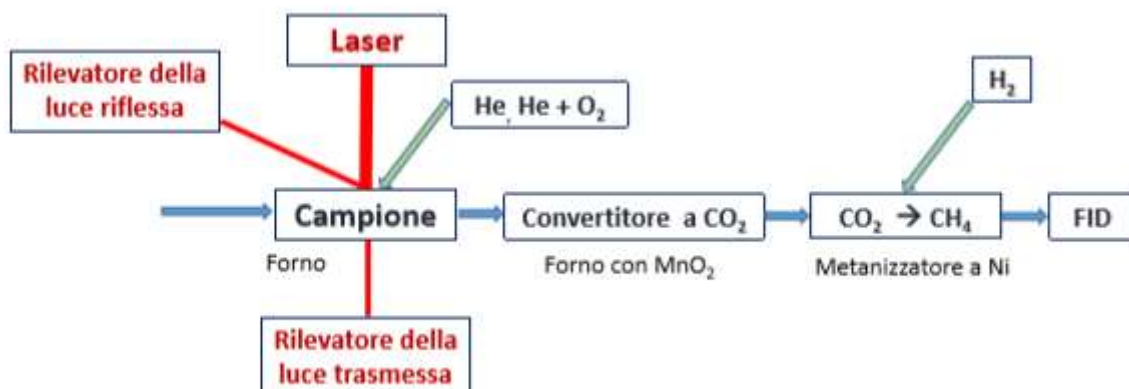


Figura 2.4 – Schema di funzionamento di Sunset

Il termogramma in uscita dallo strumento è riportato in figura 2.5.

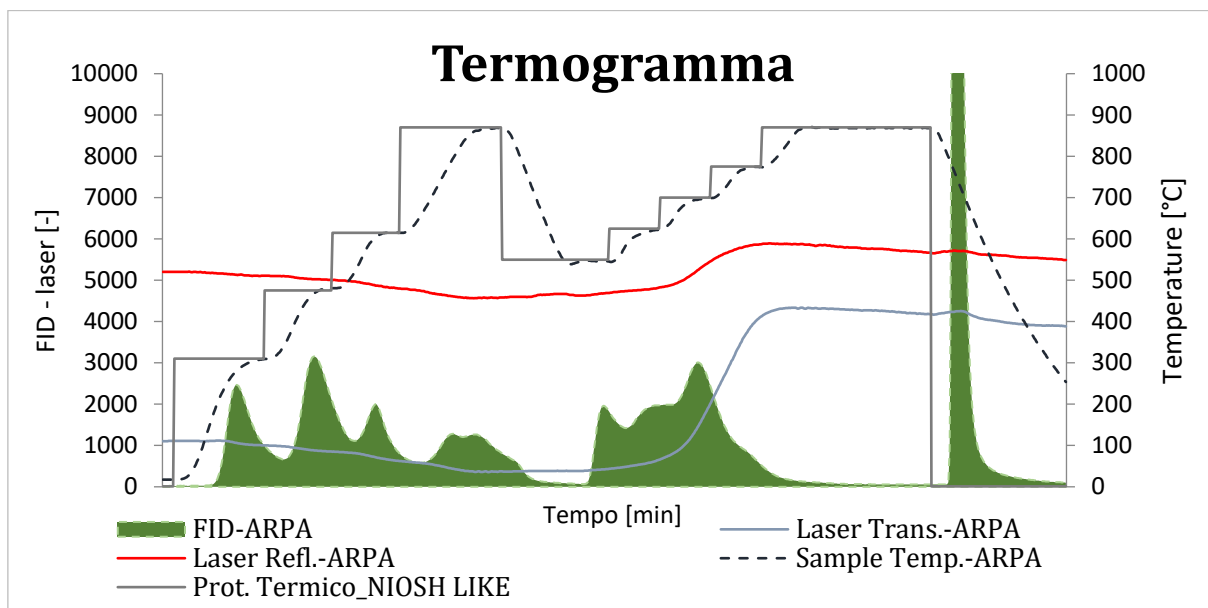


Figura 2.5 – Esempio di Termogramma

Attraverso queste analisi che sfruttano le relazioni che nascono tra le varie frazioni carboniose presenti all'interno del particolato atmosferico, sarà descritto come sia possibile collegare EC e OC con la quantità di interesse (BC) e che, attraverso una tecnica ben definita di cui verranno descritti i particolari sia possibile ottenere i valori di concentrazione (o meglio stimare i valori di concentrazione) di BC a partire da misure realizzate con lo strumento appena descritto.

2.3 ETALOMETRO

I primi esemplari di Etalometro sono stati creati durante gli anni '80 e messi in commercio negli Stati Uniti nel 1986 e solo successivamente (1995) questi strumenti fecero la loro prima comparsa nel continente europeo.

Il principio di misura dello strumento è basato sull'attenuazione della radiazione luminosa: realizzato un campione di PM su un filtro a nastro, attraverso una sorgente di fasci luminosi (che lavora a diverse lunghezze d'onda) e di rilevatori lo strumento valuta la concentrazione di BC sfruttando la sua possibilità di assorbire la luce. Attraverso la differenza tra l'intensità luminosa rilevata a nastro bianco e l'intensità passante sul campione, si determina la concentrazione di BC.

Un limite strumentale è legato al fatto che una parte della radiazione elettromagnetica è effettivamente assorbita dal campione mentre una parte è riflessa; avendo a disposizione rilevatori posti al di sotto del campione non è possibile dividere la parte di radiazione elettromagnetica che è assorbita da quella che è riflessa che non deve essere tenuta in conto nel processo di misura.

Un esempio di Etalometro (della casa costruttrice Magee Scientific) utilizzato in ARPA Lombardia è in figura 2.6:



Figura 2.6 – Etalometro (Magee Scientific)

La misura valuta il grado di assorbimento del campione: definita I_0 come l'intensità di luce trasmessa al filtro originale (bianco), I come l'intensità di luce che attraversa il campione, l'attenuazione ottica (ATN) è definita come segue (in accordo con la legge di Lambert-Beer):

$$(1) \quad ATN = 100 * \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

100 è un fattore numerico “di convenienza” nel senso che il valore di ATN è 1% a filtro bianco mentre è del 100% con la presenza di un campione particolarmente carico di BC.

In figura 2.7 si riporta lo schema di funzionamento dello strumento.

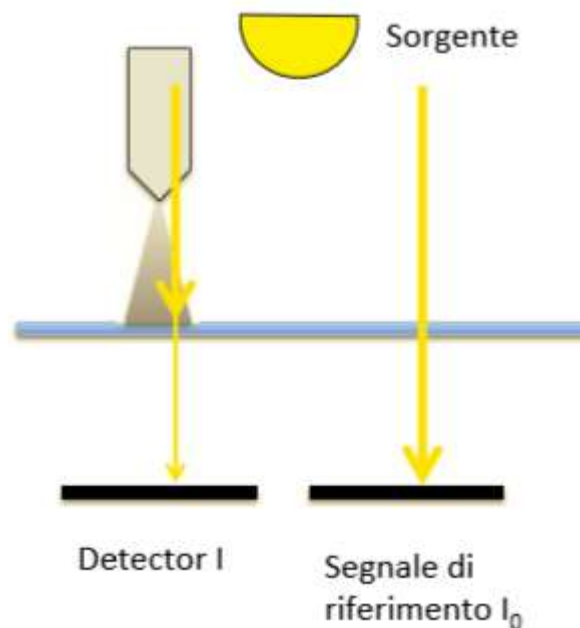


Figura 2.7 – Differenza assorbimento della sorgente LED

A partire dall'informazione di attenuazione, la sequenza di equazioni che si sfrutta per la determinazione della concentrazione di BC è la seguente:

$$(2) \quad \sigma_{abs} = \frac{ATN - \alpha \sigma_{scat}}{C * R(ATN)}$$

$$(3) \quad BC = \frac{\sigma_{abs}}{MAC}$$

Dove σ_{abs} è l'intensità di assorbimento dovuto alla quantità di BC depositata sul campione, dipendente dalla lunghezza d'onda, σ_{scat} è l'intensità di scattering (ovvero un fenomeno fisico di diffusione secondo cui le onde cambiano traiettoria in seguito ad interazione con particelle) misurato con nefelometro, α è il fattore che quantifica lo scattering (se $\alpha=1$ si ha completo scattering delle particelle mentre se $\alpha=0$ si ha completo assorbimento), C è un fattore che quantifica scattering multiplo mentre R quantifica l'assorbimento delle particelle (shadowing), legato al quantitativo di aerosol depositato sul filtro.

Il MAC (Mass Absorption Cross-section) è un fattore di conversione che permette di ottenere la concentrazione di BC a partire dalla misura di assorbimento della radiazione luminosa; è un fattore proprio dello strumento, assunto costante fissata la lunghezza d'onda. Studi recenti dimostrano come il valore di MAC sia sito-dipendente; per ottenere una misura più accurata sarebbe quindi opportuno modificare manualmente il valore di MAC a seconda del sito di misura.

Generalmente MAC assume valori compresi tra 2 e 25 m²/g.

La sorgente del fascio luminoso dello strumento che è stato utilizzato in questo lavoro di tesi lavora con due lunghezze d'onda differenti, ovvero 880 nm e 370 nm. Ad ogni lunghezza d'onda lo strumento associa una misura del campione e, a seconda della caratteristica che si preferisce misurare, si utilizzeranno le distinte lunghezze d'onda; tipicamente si utilizza la lunghezza d'onda di 880 nm per la misura del BC mentre, di 370 nm per la determinazione di una frazione carboniosa simile al BC che prende il nome di Brown Carbon.

Attualmente in commercio esistono Etalometri in grado di utilizzare fino a sette lunghezze d'onda comprese nell'intervallo tra 370 nm e 950 nm.

Lo strumento è in grado di fornire misure continue in tempo reale realizzando una misura ottica su un nastro in fibra di quarzo dove viene depositato il PM (figura 2.8).



Figura 2.8 – Spot

L'area degli spot può variare da 0.5 cm^2 a 1.67 cm^2 . La scelta della dimensione dello spot da utilizzare è a discrezione dell'utente in base alle concentrazioni attese.

Lo strumento è automatico e non necessita di particolari accorgimenti se non quella di sostituire il nastro una volta che si esaurisce; non richiede una calibrazione ma una verifica periodica sul funzionamento della pompa che preleva il flusso d'aria in ingresso (generalmente compreso tra i 2 ai 6 litri/minuto) nonostante il flusso sia costantemente monitorato da sistemi di controllo e di stabilizzazione elettronici collegati direttamente alle impostazioni stabilite.

La misura ottica avviene a nastro fermo e si ha un cambio automatico dello stesso (con una successiva misura) nel momento in cui sul filtro si presentano elevati valori di concentrazione, evitando la saturazione del campione: tipicamente, in un ambiente urbano il nastro può avanzare $3/4$ volte al giorno (considerando una media su base annua) ed un nastro nuovo contiene 1500 spot in totale. Nella seguente figura 2.9 è possibile osservare la struttura interna dello strumento con la presenza del nastro:



Figura 2.9 – Nastro interno allo strumento Etalometro

In figura si notano due box in cui è avvolto lo stesso nastro: da un lato si ha il nastro bianco mentre nell'altro si hanno i campioni analizzati dallo strumento.

Le misure sono scandite nel tempo: sarà l'utente a poter scegliere la scala temporale, con intervalli di 1 o 5 minuti; generalmente per un monitoraggio di un ambiente urbano si può utilizzare una scala temporale di 5 minuti mentre per particolari studi, è solito preferire una risoluzione di maggiore dettaglio.

2.3.1 ALGORITMO DI CORREZIONE PER ETALOMETRO: E. WEINGARTNER ET AL.

Questo algoritmo di correzione per le misure dello strumento Etalometro, pubblicato da E. Weingartner et al, nel Novembre del 2002 (Weingartner et al, 2003) ha l'obiettivo di ridurre la tendenza alla sottostima della concentrazione di BC all'aumentare del carico di particolato atmosferico presente sul filtro. Questo effetto è attribuito allo shadowing delle particelle che generalmente si trovano in atmosfera da tempi più recenti (effetto infatti trascurabile nel momento in cui si ha a che fare con aerosol invecchiato).

L'algoritmo corregge la sottostima di BC applicando la seguente formula:

$$(4) \quad BC = \frac{BC_{NC}}{\left(\frac{1}{f}-1\right) * \left(\frac{\ln(ATN)-\ln(10)}{\ln(50)-\ln(10)}\right) + 1}$$

Dove:

ATN è il valore di attenuazione

f è un coefficiente che tende a stimare l'errore strumentale che si ha nel momento in cui si verificano fenomeni di shadowing del particolato presente sul filtro.

I valori di f dipendono sia dalla natura del particolato che dalla lunghezza d'onda utilizzata dallo strumento. Esistono sia formule che approcci grafici che permettono di ottenere il valore di f ; una formula proposta da E. Weingartner è la seguente:

$$(5) \quad f = a * (1 - \omega_0) + 1$$

Dove

a è una costante fissata la lunghezza d'onda

<i>Lunghezza d'onda λ (nm)</i>	F
UV - 370	1.319
Blu - 470	1.288
Verde - 520	1.244
Giallo - 590	1.213
Rosso - 660	1.213
Infrarosso vicino - 880	1.203
Infrarosso lontano - 950	1.203

Tabella 2.1 – Valori del coefficiente f (Weingartner et al., 2011)

Lo strumento utilizzato per l'acquisizione dei dati di BC in questa tesi lavora in ultravioletto ed infrarosso vicino dunque i valori di f che sono stati utilizzati nell'applicazione dell'algoritmo sono rispettivamente 1.319 e 1.203 per le due lunghezze d'onda.

2.3.2 ALGORITMO DI CORREZIONE PER ETALOMETRO:

A. VIRKKULA ET AL.

Questo algoritmo di correzione proposto da A. Virkkula nel 2007 (A. Virkkula et al, 2007), così come quello presentato nel paragrafo precedente, intende correggere l'effetto della sottostima della misura di BC all'aumentare della concentrazione di PM depositato sul filtro.

La formula che è stata messa a punto è la seguente:

$$(6) \quad BC_{\text{corretto}} = (1 + k * ATN) * BC_{\text{originale}}$$

Dove:

ATN rappresenta l'attenuazione della radiazione elettromagnetica che attraversa il filtro rispetto all'intensità a filtro bianco

k rappresenta un fattore correttivo moltiplicativo dell'attenuazione.

Il fattore k può assumere un intervallo di valori molto ampio con valori sia positivi che negativi: nel caso di un valore negativo l'effetto si traduce in un incremento della sottostima della concentrazione di BC, viceversa con un valore del fattore k positivo, l'effetto è un miglioramento dell'anomalia.

Il fattore k gioca dunque un ruolo fondamentale nell'algoritmo; l'entità e le caratteristiche della correzione infatti dipendono praticamente dal valore che assume. Il fattore k assume valori distinti ogni volta che si ha un cambio del filtro ed è calcolato in funzione del valore di attenuazione e concentrazione di BC immediatamente precedente e successivo al cambio filtro e questo valore è utilizzato per "correggere" tutte le misure di concentrazioni di BC che precedono il cambio dello specifico spot.

La formula proposta per il calcolo di k è la seguente:

$$(7) \quad k_i = \frac{BC_0(t_{i+1}) - BC_0(t_i)}{ATN(t_i) * BC_0(t_i) - ATN(t_{i+1}) * BC_0(t_{i+1})}$$

Dove:

i rappresenta il tempo immediatamente precedente il cambio filtro

$i+1$ rappresenta il tempo immediatamente seguente il cambio filtro

La formula (7) può essere semplificata, ipotizzando un valore nullo di attenuazione a cambio filtro ottenendo la seguente espressione:

$$(8) \quad k_i \approx \frac{1}{ATN(t_i)} * \left(\frac{BC_0(t_{i+1})}{BC_0(t_i)} - 1 \right)$$

Questa è una semplificazione in quanto, anche a filtro bianco non si misura mai un valore di attenuazione nullo perché è sempre presente una quantità minima di PM depositata sul filtro e anche perché il filtro stesso tende ad assorbire una percentuale di radiazione elettromagnetica.

2.4 MULTI ANGLE ABSORPTION PHOTOMETER

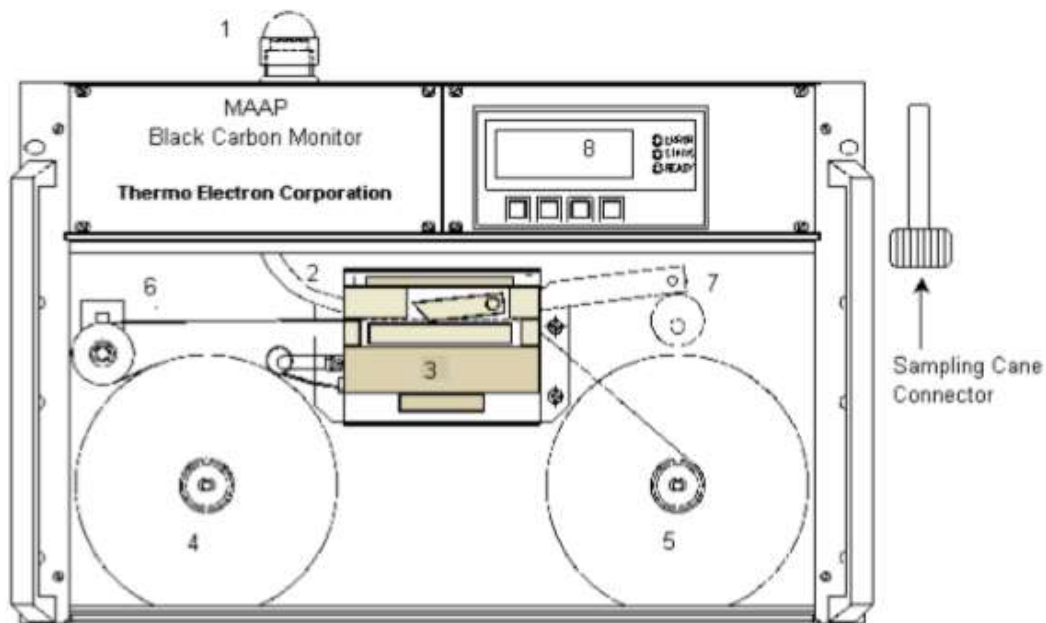


Figura 2.11 - MAAP

Il Multi Angle Absorption Photometer (MAAP, figura 2.11) è uno strumento capace di determinare la concentrazione di BC sfruttando le proprietà ottiche che lo caratterizzano, nello specifico la capacità di assorbire la radiazione luminosa.

Lo strumento in questione infatti usa una sorgente LED che emana un fascio luminoso con una lunghezza d'onda di 670 nm ed una serie di rilevatori posizionati come mostrato in figura 2.12: al di sotto del filtro è installato un unico rilevatore che misura la trasmissione del fascio luminoso che attraversa il filtro, al di sopra invece sono installati quattro rilevatori (posti due ad un'inclinazione di 135° e due a 165° rispetto al rilevatore posizionato sotto il campione) che misurano la riflessione del fascio luminoso derivante dal campione.

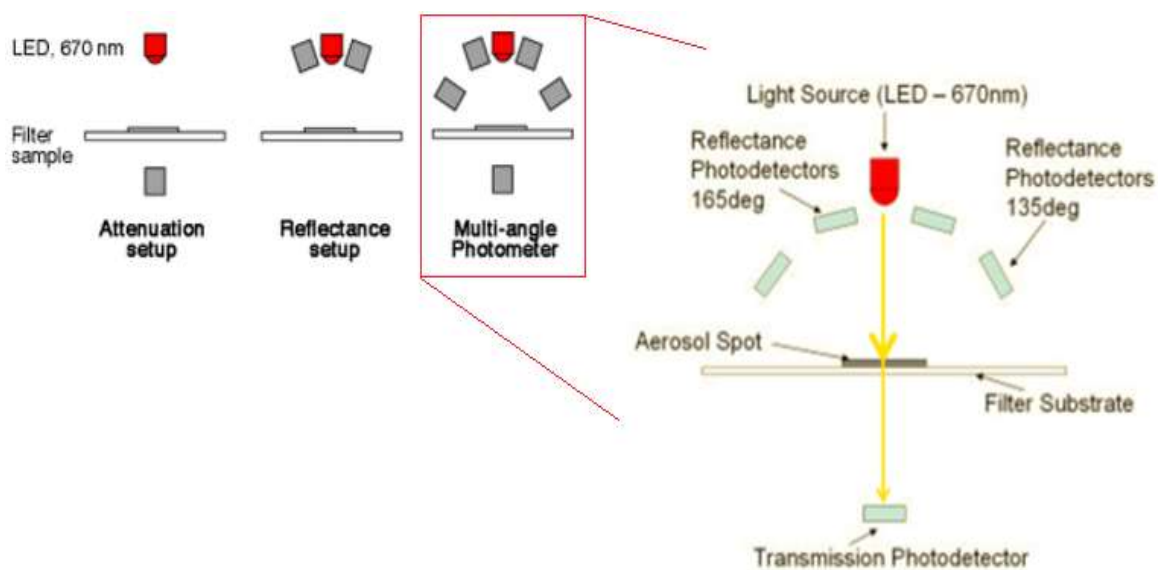


Figura 2.12 – Schema del set-up ottico di MAAP

Fondamentale è la presenza dei rilevatori posizionati sopra il campione in quanto, in combinazione con l'informazione dell'attenuazione che si ottiene grazie al rilevatore posto sotto, è possibile valutare il quantitativo di radiazione elettromagnetica riflessa per risalire effettivamente alla quantità di radiazione assorbita.

Il principio di funzionamento dello strumento sembrerebbe modellarsi meglio se si considera la definizione operativa di BC (Capitolo 1) ma lo strumento lavora ad una lunghezza d'onda che non è la solita utilizzata per la determinazione di BC: questo perché 670 nm è una lunghezza d'onda che rappresenta un giusto compromesso tra la misura di BC e lo studio dei fenomeni di riflessione.

In figura 2.13 è possibile osservare lo schema interno dello strumento in questione:

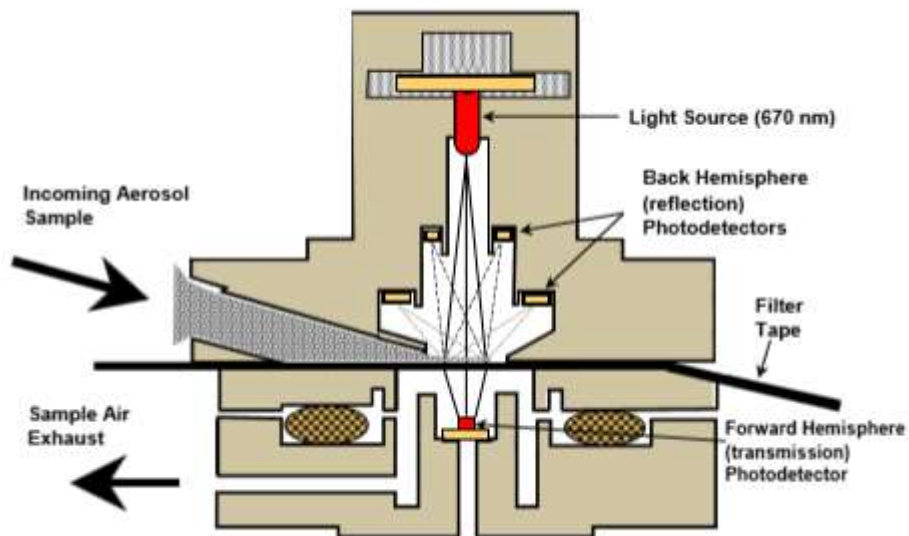


Figura 2.13 – Camera di rilevamento

La modalità di realizzazione del campione è analoga allo strumento descritto in precedenza: una pompa con un flusso compreso tra 0.5 e 1.4 m³/h (con tolleranza del $\pm 5\%$), interna allo strumento, convoglia un flusso di aria atmosferica su un nastro su cui si deposita il PM.

Nel momento in cui lo strumento realizza la misura il nastro è fermo in posizione centrale rispetto alla camera di rilevamento ma quando la quantità di PM depositata sul filtro raggiunge valori elevati, in maniera automatica lo strumento farà scorrere il nastro e realizzerà un altro campione, in modo tale da evitare fenomeni di saturazione. Il MAAP, prima di essere messo all'opera, necessita di una fase di calibrazione: questa è direttamente svolta da un sistema di diagnostica elettronica interna che realizza una calibrazione dei rilevatori, della pompa di aria, dei sensori di temperatura (sono presenti tre sensori che misurano la temperatura esterna, della testa del sensore e della camera ottica) e della pressione (anche in questo caso lo strumento è dotato di tre sensori atti a misurare la pressione in punti differenti dello strumento).

Per giungere all'informazione cercata (ovvero la concentrazione di BC) la sequenza di equazioni che si sfruttano è analoga a quella descritta in precedenza: avendo disposizione di più rilevatori, i coefficienti a , σ_{scat} e C presenti nell'equazione (2) sono trascurabili in quanto è valutata la parte riflessa. A partire da valori di attenuazione si

calcola l'intensità dell'assorbimento (σ_{abs}) e dividendo per il valore di MAC (pari a 6.6 m^2/g , per la lunghezza d'onda di funzionamento dello strumento) si ottiene la concentrazione di BC.

2.4.1 ALGORITMO DI CORREZIONE PER MAAP:

P. HYVÄRINEN ET AL.

L' algoritmo di correzione per il Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) è stato pubblicato da P. Hyvärinen nel 2012 (P. Hyvärinen et al, 2012) con l'obiettivo di compensare un'alterazione della misura di concentrazione di BC legata al processo del cambio filtro, soprattutto in presenza di elevate concentrazioni di PM depositate sul campione.

Da test di laboratorio realizzati dagli stessi studiosi che hanno messo a punto l'algoritmo è emerso che lo strumento inizia ad avere problemi di sottostima per concentrazioni maggiori di $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (con un flusso d'aria di $16.7 \text{ l}/\text{min}$) e che questo problema aumenta all'aumentare dei valori di concentrazione di BC fino a raggiungere il 30% di sottostima per concentrazioni maggiori di $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Questo problema di sottostima dipende dalla risposta del rilevatore che misura la radiazione luminosa trasmessa attraverso il filtro e dipende sia dalla concentrazione di BC presente sullo spot sia dal flusso di aria (Q) che circola nello strumento. È possibile analizzare tre casi distinti:

1. Moderata massa di accumulo ($0.04 \mu\text{g}/\text{min} < \text{BC} \cdot \text{Q} < 0.08 \mu\text{g}/\text{min}$): i dati che risentono della sottostima si riferiscono esclusivamente ai primi minuti in seguito al cambio del filtro mentre ad un Δt sufficientemente alto le concentrazioni non necessitano dell'applicazione di un algoritmo di correzione apposito.
2. Alta massa di accumulo ($0.08 \mu\text{g}/\text{min} < \text{BC} \cdot \text{Q} < 0.14 \mu\text{g}/\text{min}$): la sottostima inizia ad essere più evidente ma si riescono ancora a distinguere quali siano i valori di concentrazione di BC che necessitano di una correzione e quali no.
3. Altissima massa di accumulo ($\text{BC} \cdot \text{Q} > 0.14 \mu\text{g}/\text{min}$): la sottostima diventa eccessiva e i valori di concentrazioni devono essere corretti tramite l'algoritmo.

In seguito all'applicazione dell'algoritmo si otterrà come risultato il valore del prodotto tra la concentrazione di BC e la portata utilizzata dallo strumento, come si nota dalla formula (9):

$$(9) \quad BC_{CORRETTO} * Q = 5.665 \pm 0.25(BC_{smooth} * Q)^3 + 0.203 \pm 0.113(BC_{smooth} * Q)^2 + 0.9363 \pm 0.0116(BC_{smooth} * Q)$$

Dove BC_{smooth} è la concentrazione di BC precedente al cambio filtro; per una definizione di maggiore precisione, il BC_{smooth} può essere calcolato come segue:

$$(10) \quad BC_{smooth} = BC_{ini} + (BC_{meas} - BC_{artifact})$$

Dove:

BC_{ini} è la concentrazione prima del cambio filtro

BC_{meas} è la concentrazione misurata dallo strumento con la sottostima

$BC_{artifact}$ è la concentrazione di BC dipendente dalle concentrazioni iniziali ed è calcolato attraverso la seguente formula 11:

$$(11) \quad BC_{artifact} * Q = BC_{max} * Q * \left(\frac{m^n}{m^n + k^n}\right)$$

Dove:

m rappresenta il numero di cambio filtri realizzati fino al tempo di interesse

k, n sono dei parametri strumentali calcolati attraverso le seguenti formule:

$$(12) \quad k = 1.6623 * (BC_{ini} * Q) + 0.0462$$

$$(13) \quad n = 20.02 * (BC_{ini} * Q)^2 - 4.6454 * (BC_{ini} * Q) + 1.428$$

L'ultima informazione di cui si ha necessità è il calcolo di BC_{max} (espresso direttamente come prodotto con la portata di aria) descritta dalla seguente formula:

$$(14) \quad BC_{max} * Q = 0.8792 * (BC_{ini} * Q) + 0.0347$$

2.5 STAZIONI DI MISURA

Gli strumenti descritti sono in uso in ARPA Lombardia (CRMQA) sia in stazioni di misura fisse presenti sul territorio del capoluogo lombardo sia su mezzi mobili nel caso di specifici studi.

Per le seguenti analisi è stato scelto di utilizzare i dati di concentrazione di BC provenienti da stazioni di misura fisse: Milano via Senato, Milano viale Marche ed il supersito nazionale (secondo il DM del 29 novembre 2012) di Milano via Pascal di cui verranno descritte alcune delle caratteristiche principali.

Nell'immagine seguente è possibile osservare la collocazione sul territorio milanese e la struttura della stazione di misura attualmente installata:



Figura 2.14 – Collocazione delle stazioni di misura in Milano

Sono stati selezionati questi tre siti per l'installazione degli strumenti di misura del BC per la loro strategica posizione in relazione alla natura dell'inquinante stesso: essendo

il BC un inquinante derivato da processi di combustione incompleta (dunque fortemente da traffico) fondamentali nello studio sono i siti di Milano Senato e Milano Marche. Entrambe infatti sono stazioni di misura da traffico ma nonostante ciò, presentano una fondamentale differenza: mentre la stazione di Milano Senato è inserita in una zona a traffico regolato (Aria C), quella di Milano Marche si colloca esternamente a questa restrizione; questa differenza è evidente nel momento in cui si confrontano le concentrazioni di BC nei due siti. Milano Pascal, invece, è una stazione di misura di fondo urbano, quindi non particolarmente influenzata dal traffico veicolare. Nella stazione di Milano Senato e di Milano Marche è installato un Etalometro della casa costruttrice Magee Scientific mentre nella stazione di Milano Pascal è presente un MAAP prodotto da Thermo Scientific. In questa stazione di misura, a partire dal 2016, oltre al MAAP (Thermo Scientific) è stato installato un Etalometro (Magee Scientific) per poter avere un confronto diretto delle misure realizzate dagli strumenti.

Nelle tre stazioni di misura considerate, oltre a strumenti per la misura di BC è installata anche altra strumentazione per il monitoraggio di vari inquinanti atmosferici. Tra tutti gli inquinanti monitorati, sono stati scelti gli quelli che potrebbero avere una similitudine con il BC considerando analogie in termini di sorgenti emissive. Un riassunto degli inquinanti misurati nelle stazioni con il tipo di campionamento è nella seguente tabella 2:

Inquinante	Milano Senato	Milano Pascal	Milano Marche	Campionamento
EC	Verde	Verde	Rosso	orario
OC	Verde	Verde	Rosso	orario
NO	Verde	Verde	Verde	orario
NO ₂	Verde	Verde	Verde	orario
NO _x	Verde	Verde	Verde	orario
CO	Verde	Rosso	Verde	orario
BENZENE	Verde	Verde	Verde	orario
PM10	Verde	Verde	Rosso	giornaliero
PM2.5	Verde	Verde	Rosso	giornaliero

Tabella 2.2 – Inquinanti monitorati nelle stazioni di misura

In tabella 2 in verde sono stati riportati i dati misurati a disposizione mentre viceversa, in rosso, i dati assenti per le singole stazioni di misura.

Si riporta nel Capitolo 4 di questa tesi le elaborazioni che sono state fatte con lo scopo di valutare eventuali relazioni tra il BC ed i vari inquinanti.

CAPITOLO 3

3.1 APPLICAZIONE ALGORITMI DI CORREZIONE

In questo terzo capitolo sarà effettuata l'applicazione degli algoritmi descritti nel Capitolo 2 per la correzione delle anomalie relative alla misura di concentrazione di BC.

Il database a disposizione per gli anni 2014 e 2015, costituito da dati con risoluzione temporale di 30 minuti, non ha una risoluzione temporale sufficientemente elevata.

L'applicazione degli algoritmi studiati per l'Etalometro si è potuta realizzare grazie al fatto che il database utilizzato in questo caso ha una risoluzione temporale di 5 minuti, idonea per lo scopo.

Sono stati applicati gli algoritmi di A. Virkkula (et al.) e di E. Weingartner (et al.) nel sito di Milano Senato, inizialmente applicati a solo due giorni di cui uno relativo al semestre invernale mentre l'altro al semestre estivo di cui si riportano gli andamenti originali (figura 3.1 A e B giorno del semestre invernale e figura 3.2 A e B giorno del semestre estivo per le due lunghezze d'onda utilizzate dallo strumento):

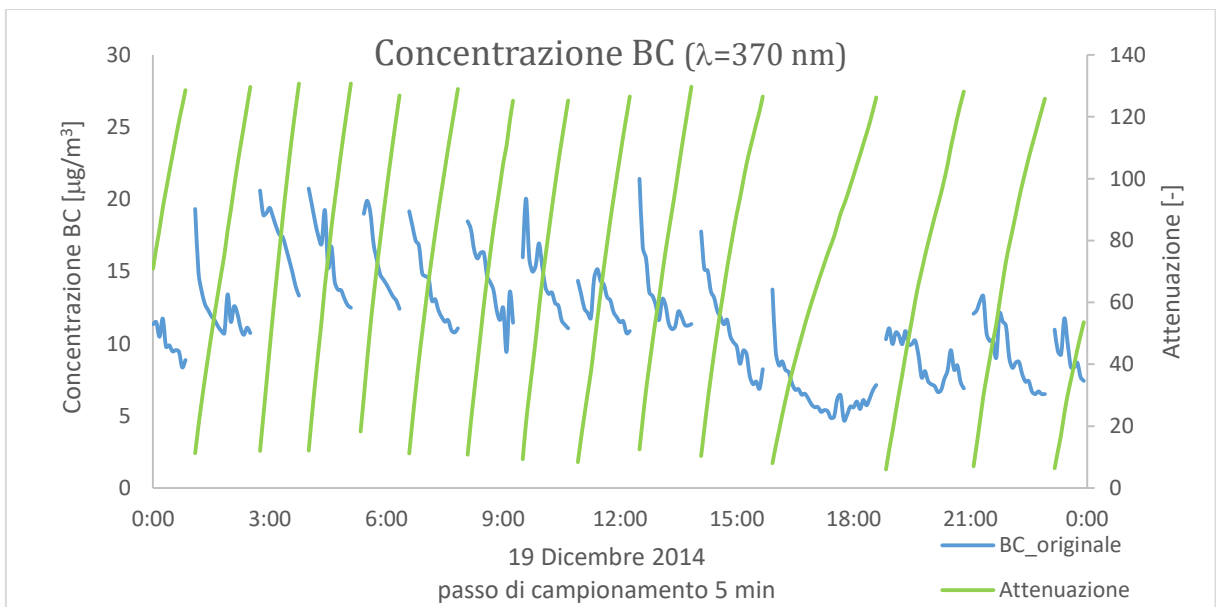
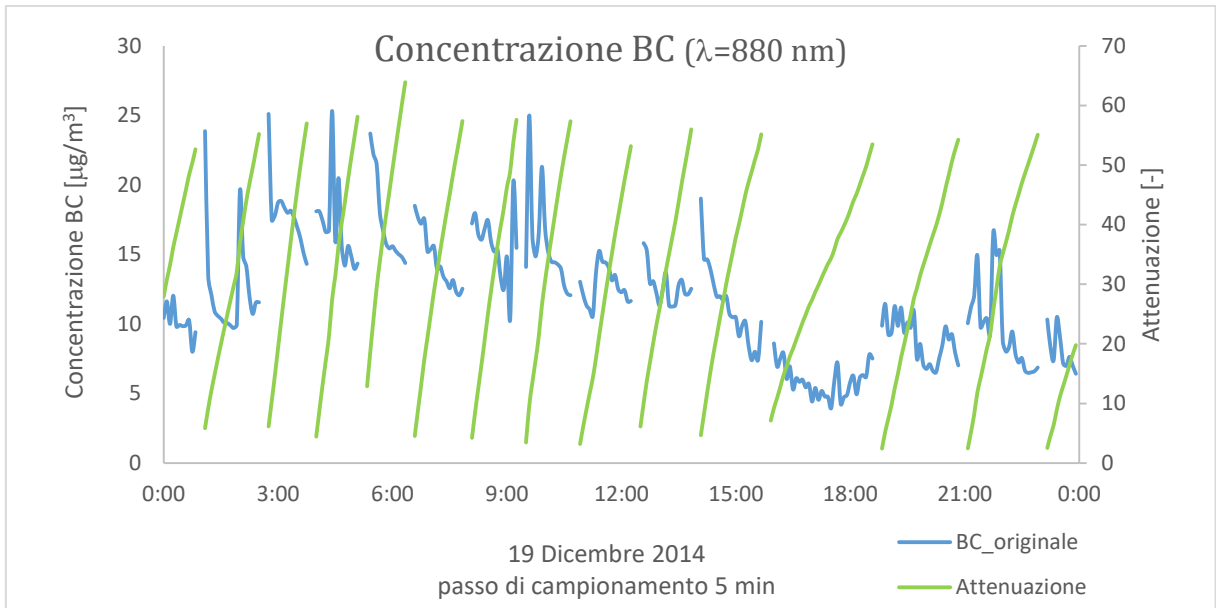


Figura 3.1 (A e B) – Andamento della concentrazione di BC ed attenuazione del semestre freddo

In figura 3.2 A e B è riportato l'andamento delle concentrazioni, per entrambe le lunghezze d'onda, del giorno selezionato del semestre estivo:

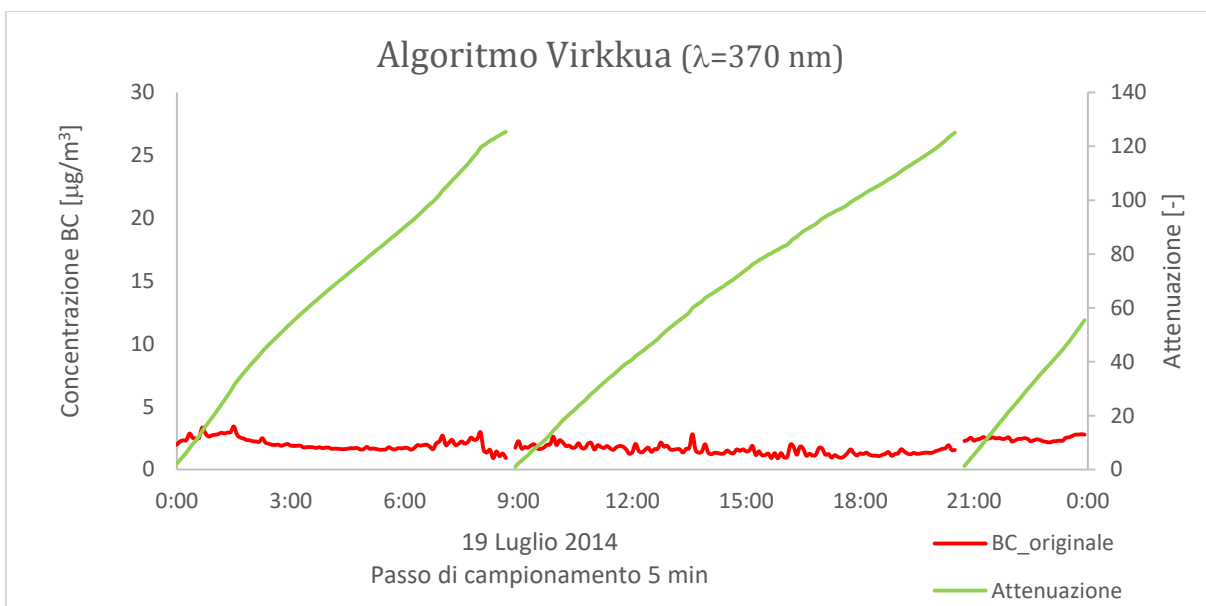
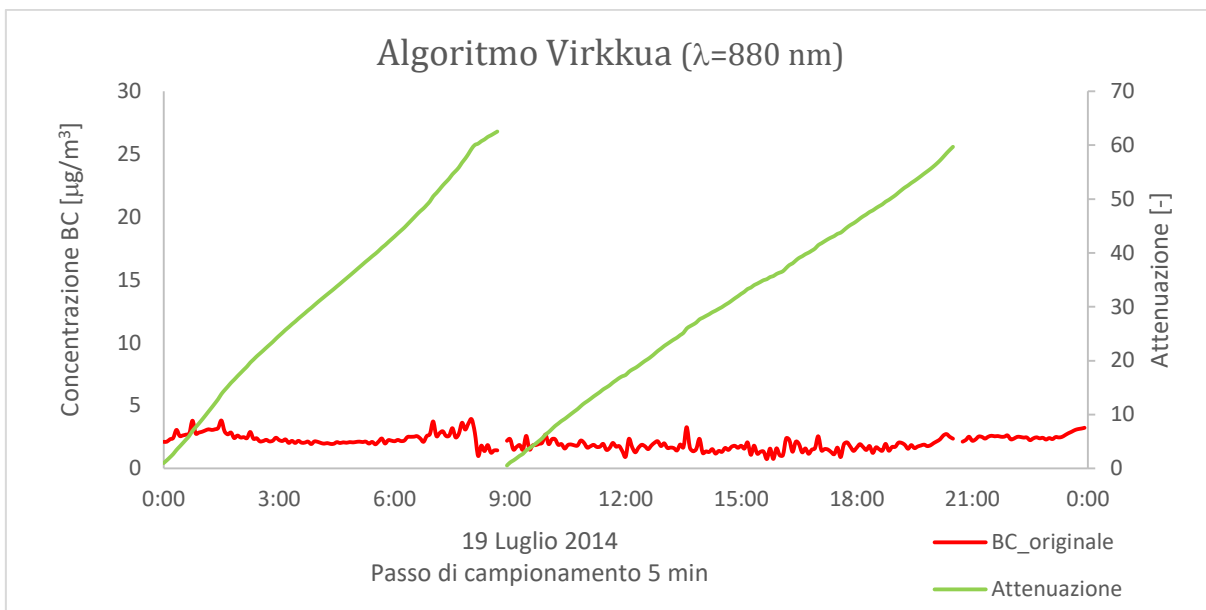


Figura 3.2 A e B – Andamento della concentrazione di BC ed attenuazione del semestre caldo

Per il semestre invernale è stato scelto il giorno 19 Dicembre 2014 in quanto si è misurata una concentrazione elevata di BC e le condizioni meteorologiche sono state favorevoli per l'accumulo dell'inquinante.

Per quanto riguarda il giorno del semestre estivo è stato scelto il 19 Luglio 2014 per opposte considerazioni rispetto a quelle scritte in precedenza.

Nella seguente tabella si riportano i valori di BC dei due giorni considerati per le lunghezze d'onda utilizzate dallo strumento.

	$\lambda=880\text{ nm}$		$\lambda=370\text{ nm}$		
	19-lug-14	19-dic-14	19-lug-14	19-dic-14	
Media BC	2.10	12.26	1.84	11.74	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Deviazione standard BC	0.56	5.17	0.51	3.97	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Primo quartile	1.70	8.73	1.47	8.70	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Terzo quartile	2.46	15.11	2.24	13.94	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Minimo	0.74	3.94	0.89	4.70	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Massimo	3.91	26.51	3.43	31.32	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabella 3.1- Valori di BC medi (tempo di campionamento 5 minuti)

Osservando i valori in tabella 3.1 non si apprezza una marcata differenza tra le due lunghezze d'onda con cui lo strumento lavora; differenza che è presente invece tra i valori di concentrazione di BC nei due giorni considerati analizzando un qualsiasi valore caratterizzante. Nel giorno del semestre invernale le concentrazioni sono sempre più elevate rispetto al semestre estivo; questo è legato al fatto che, durante il periodo invernale, la radiazione solare è meno intensa (dunque anche le temperature) e questo causa una riduzione dello strato rimescolato, strato dell'atmosfera in cui gli inquinanti dispersi in essa si possono diluire: avendo uno spessore minore, le concentrazioni saranno maggiori. Oltre a questo, nel semestre invernale, sono presenti sorgenti emissive aggiuntive come, ad esempio, il riscaldamento domestico e/o da biomassa.

Si osservano discontinuità negli andamenti a causa del cambio filtro.

Analizzando il numero di cambi è possibile notare come questo è maggiore durante il 19 Dicembre rispetto al 19 Luglio, con 15 cambi filtro in un arco temporale di sole 24 ore, a scapito di una media giornaliera di 3/4 cambi su scala annuale, dovuto al maggiore carico di PM depositato sul campione.

Il valore dell'attenuazione aumenta fino al raggiungimento del valore limite (65-70 per λ pari a 880 nm mentre 140-150 per λ pari a 370 nm.) per poi ricominciare al cambio filtro.

Oltre all'applicazione da letteratura degli algoritmi, è stata messa a punto una modifica all'algoritmo di correzione di A. Virkkula (et al.) che ha portato un miglioramento rispetto all'applicazione originale.

Realizzato questo, il passo successivo è stato cercare un confronto tra i risultati dei due algoritmi di correzione e valutarne il più opportuno in modo tale da estendere l'algoritmo scelto a tutto il database di BC a disposizione (anno 2014 e 2015, per le due stazioni di misura in cui è installato l'Etalometro).

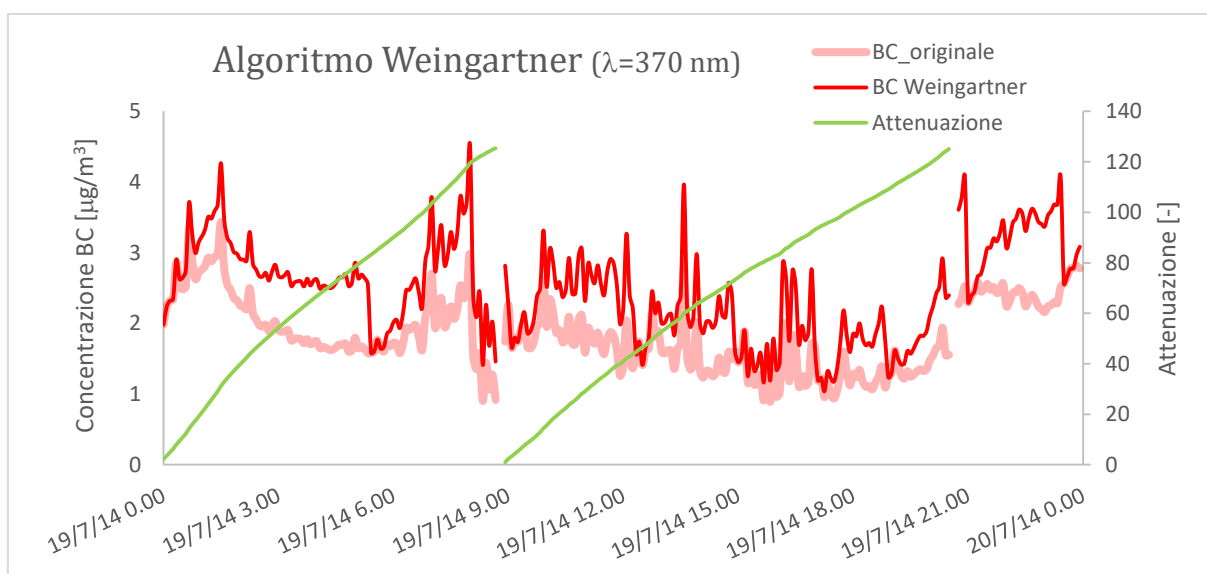
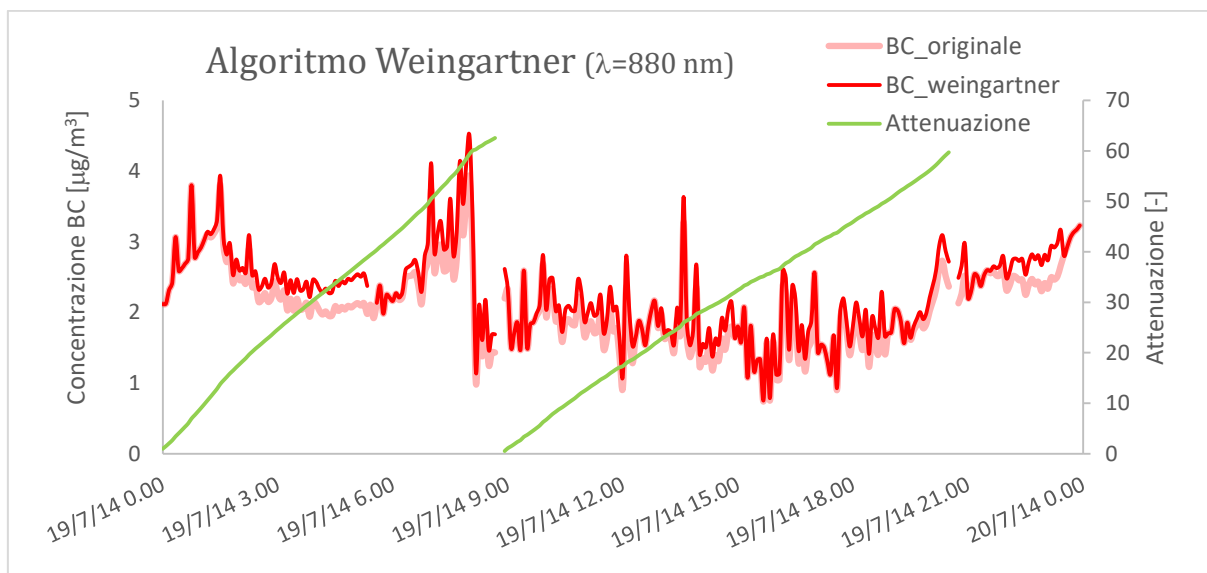
Non essendoci un riferimento normativo, l'applicazione degli algoritmi di correzione è a discrezione dell'utente che lo applica e alle caratteristiche del database.

Proprio per questa situazione non definita, non si scarta la possibilità di sviluppare altri algoritmi le cui prestazioni siano migliori rispetto a quelli che attualmente sono utilizzati o, ancora più opportuno, cercare di risolvere il problema della sottostima di misura a livello strumentale in modo tale da rendere superfluo l'applicazione degli algoritmi stessi.

3.2 APPLICAZIONE ALGORITMO DI CORREZIONE (E. WEINGARTNER ET AL.)

L' algoritmo di correzione di E. Weingartner (et al.) è stato applicato ai valori di concentrazione di BC della stazione di Milano Senato nei due giorni selezionati, descritti in precedenza.

È possibile osservare il risultato dell'algoritmo nella seguente immagine:



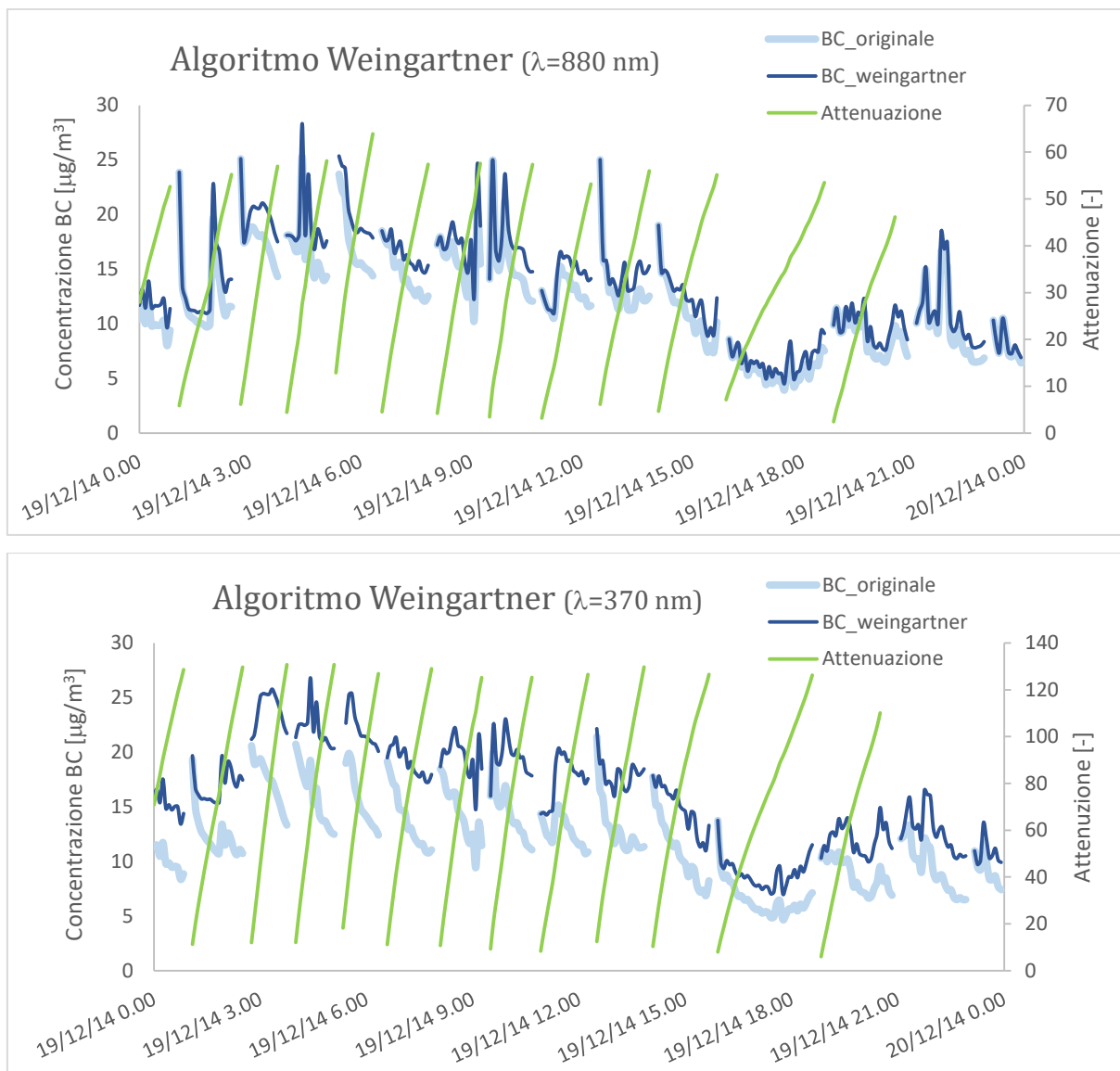


Figura 3.3 A, B, C e D – Correzione BC con algoritmo di E. Weingartner et. al

Dai grafici è possibile osservare l'effetto della correzione dell'algoritmo a cui sono stati sovrapposti gli andamenti di concentrazione originale del BC.

In tabella 3.2 sono stati riassunti gli stessi valori descritti in tabella 3.1 per il BC originale ma, in questo caso, relativi alla correzione con algoritmo per poter apprezzare le differenze e poter fare un confronto con i valori originali.

$\lambda=370 \text{ nm}$				
	19-lug-14		19-dic-14	
Media BC	1.84	2.46	11.74	16.10
Dev.st BC	0.51	0.69	3.97	4.83
Primo quartile	1.47	1.90	8.70	12.05
Terzo quartile	2.24	2.89	13.94	19.69
Minimo	0.89	1.04	4.70	7.02
Massimo	3.43	4.52	31.32	34.44
Algoritmo	Originale	Weingartner	Originale	Weingartner
$\lambda=880 \text{ nm}$				
	19-lug-14		19-dic-14	
Media BC	2.10	2.27	12.26	13.54
Dev.st BC	0.56	0.61	5.17	4.88
Primo quartile	1.70	1.82	8.73	9.75
Terzo quartile	2.46	2.65	15.11	17.12
Minimo	0.74	0.76	3.94	4.53
Massimo	3.91	4.50	26.51	26.92
Algoritmo	Originale	Weingartner	Originale	Weingartner

Tabella 3.2 – Valori caratteristici di BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, tempo di campionamento 5 minuti)

Dal confronto dei valori di BC originali e corretti tramite algoritmo si nota come i valori di concentrazione di BC sono maggiori, a conferma del fatto che l'algoritmo tende a migliorare la sottostima strumentale. Nel caso dei valori medi (come anche per il valore massimo misurato), per il giorno del semestre estivo, le differenze non sono marcate, in particolare per la lunghezza d'onda di 880 nm; l'algoritmo risulta essere di maggiore importanza nel caso della lunghezza d'onda di 370 nm per entrambi i giorni selezionati. In figura 3.4 è rappresentato la percentuale di correzione sul singolo dato relativamente al giorno del semestre estivo per le due lunghezze d'onda:

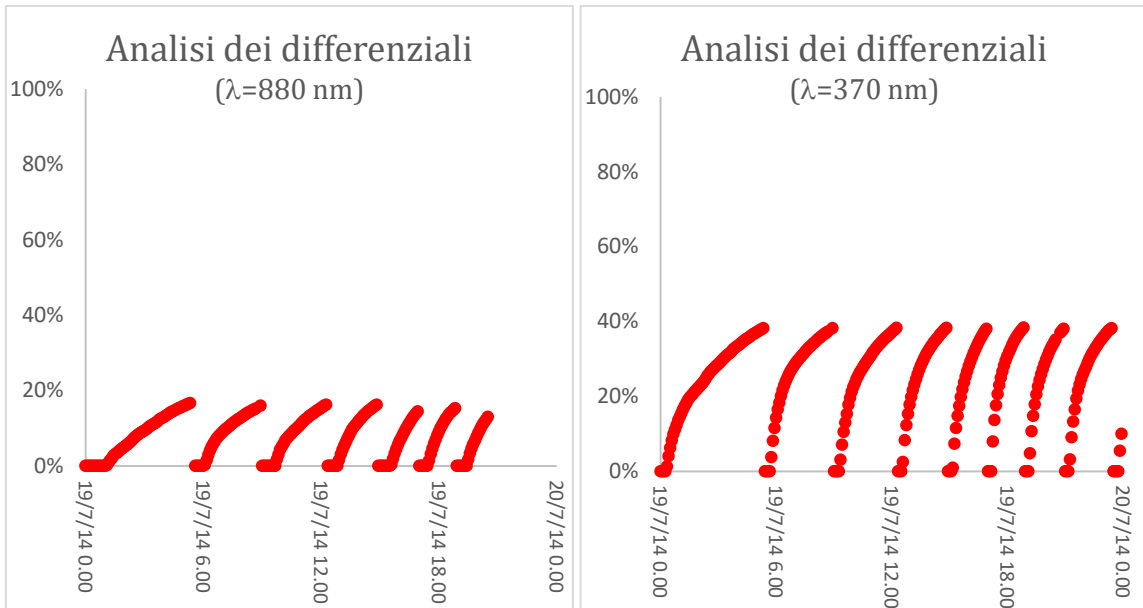


Figura 3.4 A e B – Grafici andamento differenziali di correzione

L'andamento dei differenziali di correzione conferma quanto scritto in precedenza: nel caso del giorno del semestre caldo la correzione per la lunghezza d'onda a 880 nm è meno evidente (con valori inferiori al 20%) se confrontata con la rispettiva correzione per la lunghezza d'onda di 370 nm, nella quale si raggiunge anche il 40%. Stessa procedura per il giorno del semestre freddo mostrata figura 3.5.

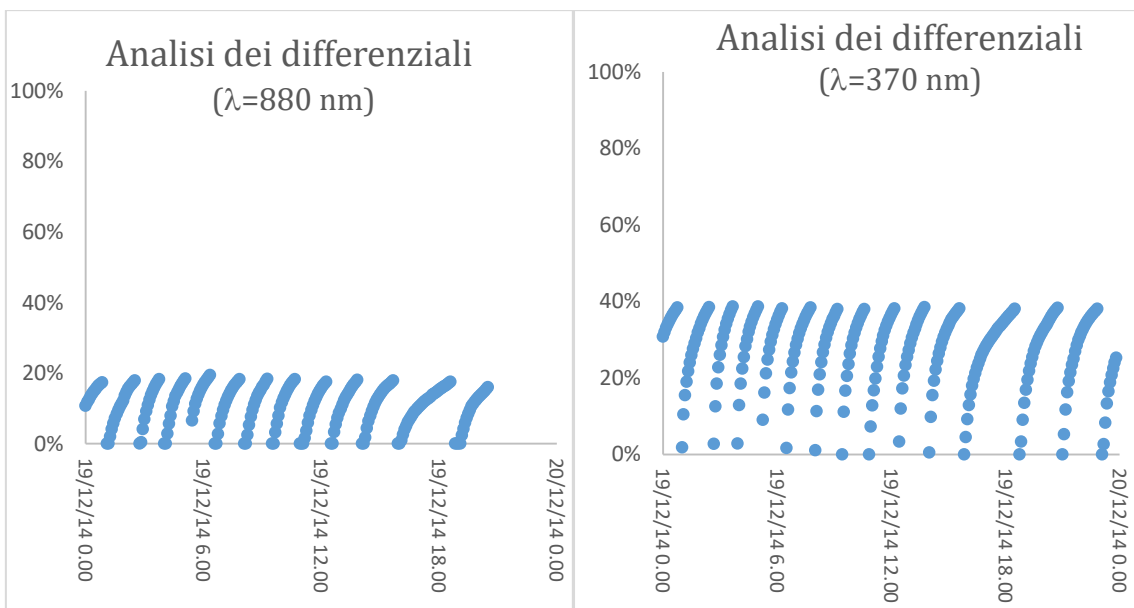


Figura 3.5 A e B – Grafici andamento differenziali di correzione

Anche in questo caso con λ pari a 880 nm la correzione massima sul dato si spinge poco oltre il 15 %, con una correzione maggiore del doppio con l'utilizzo della lunghezza d'onda più corta.

Con questi dati non sembrerebbe essere necessario applicare una correzione in particolare per il caso della lunghezza d'onda maggiore mentre sembrerebbe opportuna nel caso di λ pari a 370 nm.

3.3 APPLICAZIONE ALGORITMO DI CORREZIONE (A. VIRKKULA ET AL.)

In questo paragrafo è presentata l'applicazione dell'algoritmo di correzione di A. Virkkula et al. applicato al medesimo database utilizzato con l'algoritmo di E. Weingartner allo scopo di effettuare un confronto tra i due metodi.

Per la correzione è stata utilizzata la formula (6) descritta nel precedente capitolo, con il calcolo del fattore k attraverso la formula (7).

A quest'ultima è stata applicata una modifica ovvero non è stato considerato un unico valore (sia di attenuazione che di concentrazione di BC) precedente e seguente il cambio filtro ma sono stati sostituiti dai valori medi calcolati con i due valori precedenti e seguenti il cambio. Questo accorgimento ha ripercussioni che possono essere determinanti come nel caso in cui, per un qualsiasi motivo, lo strumento non registra il valore σ di attenuazione o di concentrazione immediatamente prima o dopo il cambio e quindi si renderebbe impossibile il calcolo del fattore k con la conseguenza di non poter applicare la correzione.

L'algoritmo è stato inizialmente applicato per il giorno 19 Dicembre 2014, durante il semestre invernale, di cui si riportano gli andamenti in figura 3.6 A e B per le due lunghezze d'onda.

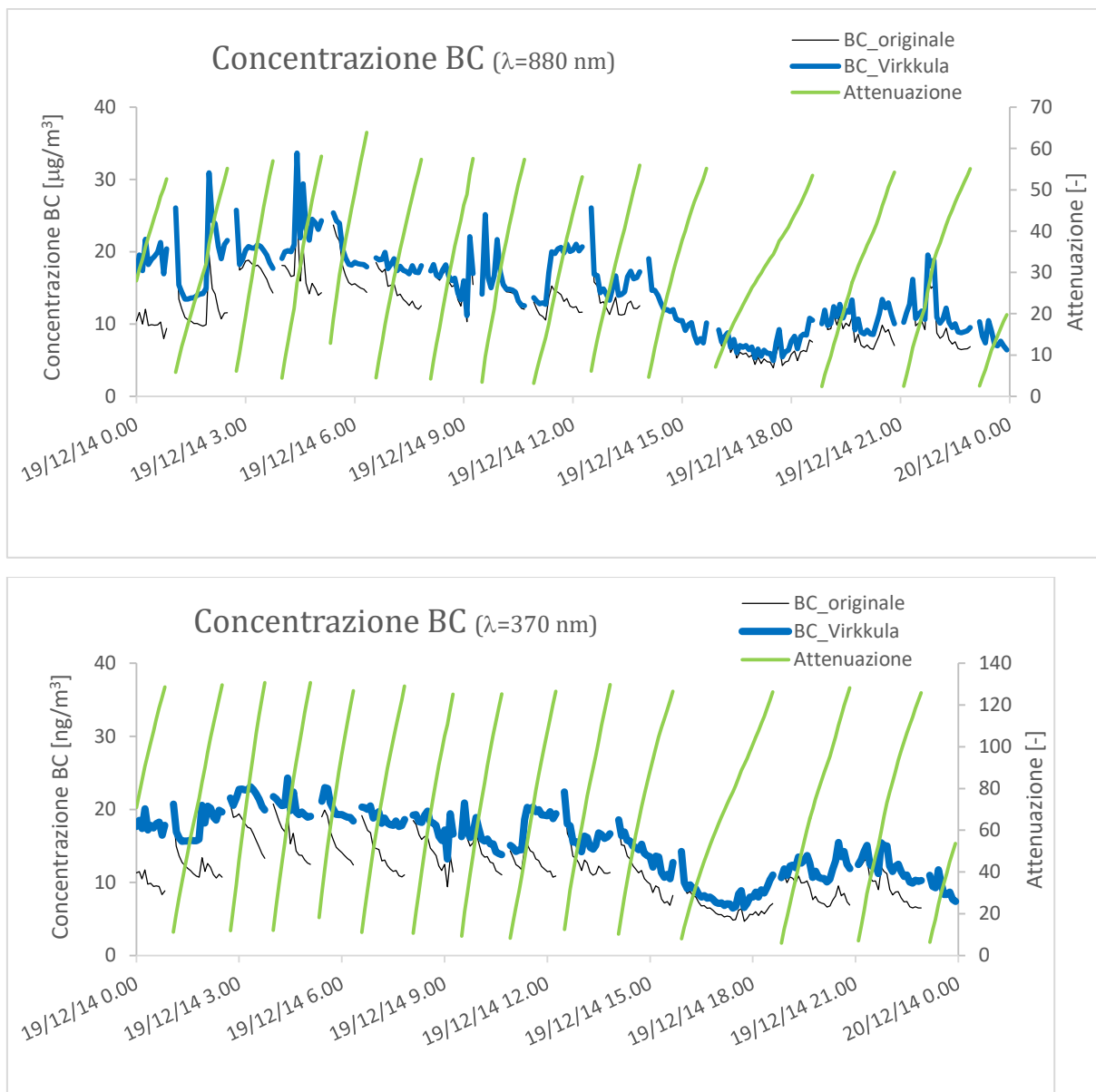


Figura 3.6 A e B – Correzione BC con algoritmo di A. Virkkula et al.

Come si può notare dai grafici in entrambi i casi si ha un incremento dei valori di concentrazione di BC che è di maggiore importanza nel caso della lunghezza d'onda di 370 nm.

Sono stati applicati ulteriori controlli sul valore del fattore k: i valori negativi potenzialmente assunti sono stati posti pari a 0 in modo tale che l'algoritmo non porti ad un peggioramento sottostimando ulteriormente i valori di concentrazione di BC.

Per quanto riguarda invece i valori positivi è stato realizzato appositamente un filtro di controllo. Questo secondo algoritmo di supporto sostituisce il valore del fattore k

ritenuto eccessivamente alto con una media calcolata con tutti i valori assunti dal fattore k, ad esclusione solo dei valori negativi che sono posti a 0.

Il valore del fattore k considerato “eccessivamente alto” è stato scelto in seguito ad una serie di diverse prove, cambiando di volta in volta il valore massimo accettabile per il fattore k e ne sono stati valutati graficamente gli andamenti, come riportato nella figura 3.7 (A e B) seguente:

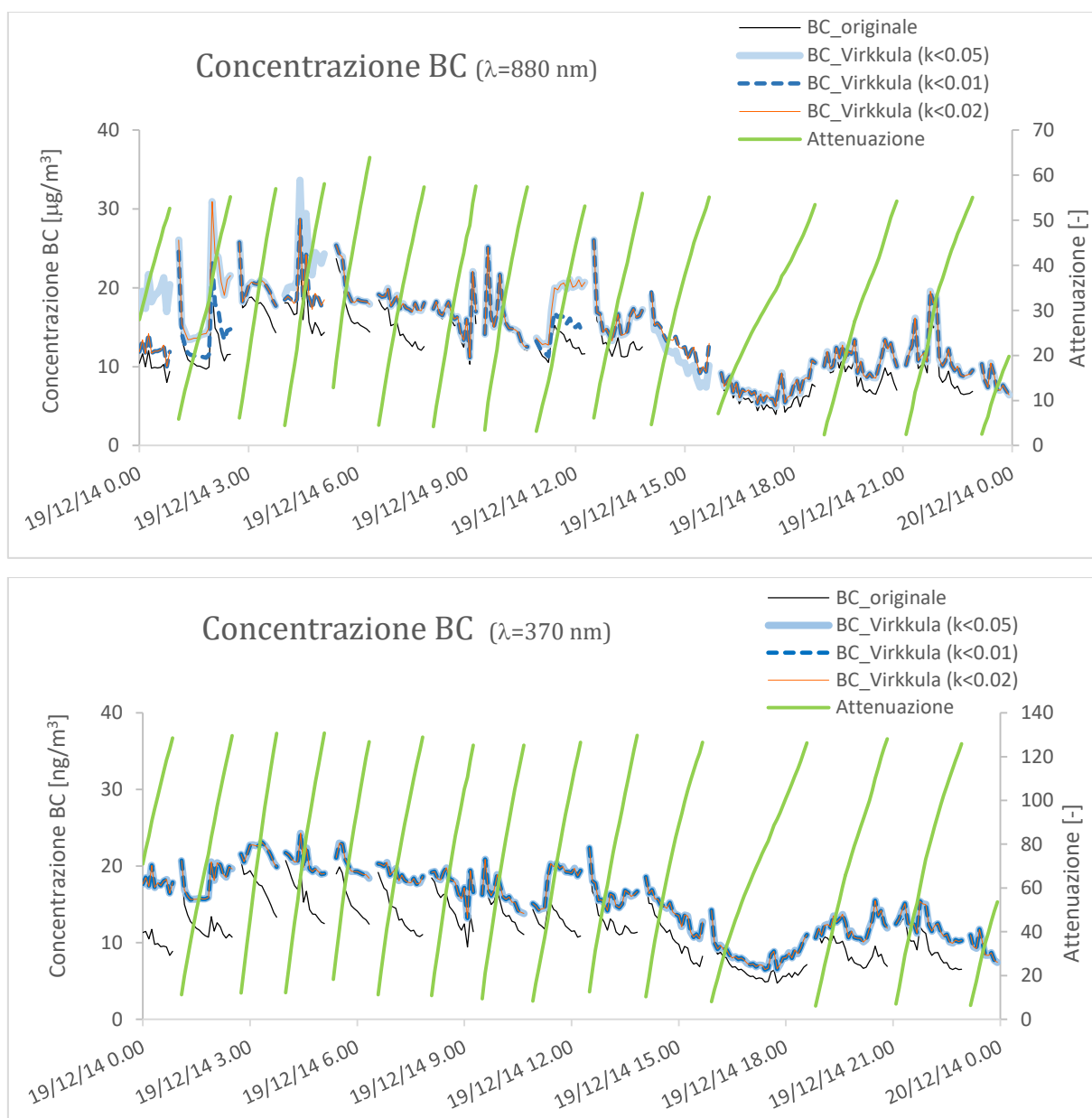


Figura 3.7 A e B – Confronto andamenti di concentrazione al variare del fattore k

Per entrambi i casi, il controllo sul valore massimo del fattore k è stato posto a 0.01, 0.02 e 0.05.

Per quanto riguarda la lunghezza d'onda pari a 370 nm si nota una perfetta sovrapposizione tra gli andamenti di BC corretti dall'algoritmo; tutti i valori del fattore k sono inferiori a 0.01 dunque i valori scelti del filtro non hanno un peso sul processo di correzione.

Diverso invece, il caso della lunghezza d'onda di 880 nm: analizzando il grafico degli andamenti di concentrazione è possibile notare differenze notevoli. I valori di $0.02 < k < 0.05$ sono stati ritenuti eccessivamente invasivi nella correzione della concentrazione di BC con un raddoppio in alcuni casi delle concentrazioni in determinate ore della giornata.

Per quanto invece riguarda i valori del fattore k con soglia pari a 0.01, al contrario, è stato ritenuto in alcuni casi poco correttivo, non soddisfacendo le aspettative di correzione; il filtro a $k < 0.02$ sembrerebbe un giusto compromesso tra una correzione necessaria senza modifiche invasive.

Il processo di correzione sostituisce, come spiegato in precedenza, il valore di un k medio ai valori di k che sono maggiori di 0.02; il valore medio però è calcolato considerando tutti i valori assunti dal fattore k dunque anche quelli maggiori del valore limite, ad esclusione solo dei valori negativi che non sono contemplati nel processo di correzione, come descritto in precedenza. Per poter risolvere questa incongruenza è stato messo a punto un'ulteriore modifica all'algoritmo di calcolo del fattore k medio. L'algoritmo lavora nello stesso modo ma il valore medio del fattore k è calcolato considerando esclusivamente i valori di k compresi tra 0 ed il valore del massimo (scelto a 0.02); in questo modo la media utilizzata andrà pienamente a rispecchiare i valori di k che sono utilizzati dall'algoritmo.

In figura 3.8 (A e B) seguente sono rappresentati gli andamenti delle concentrazioni mettendo a confronto le due modalità di calcolo della media del fattore k :

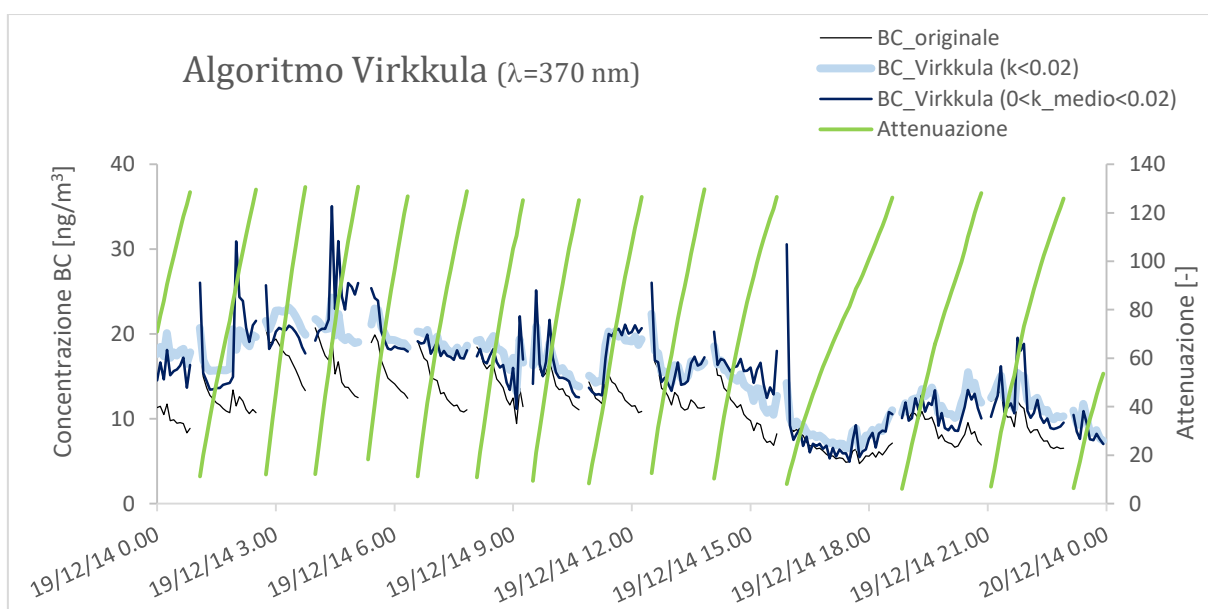
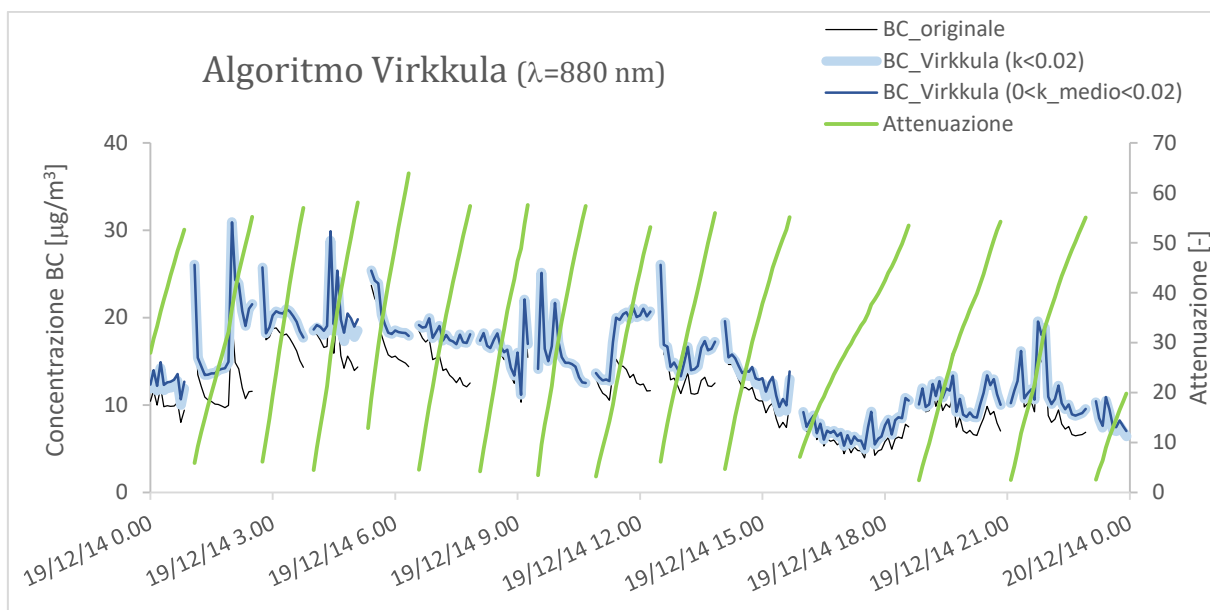


Figura 3.8 A e B – Grafici confronto andamenti di concentrazioni con media k distinta

Nel caso degli andamenti riportati in figura 3.8 A ($\lambda=880$ nm) non è possibile apprezzare alcuna differenza tra le due metodologie di calcolo a differenza della correzione effettuata sull'altra lunghezza d'onda: si nota come i valori di concentrazione corretti con il fattore k mediato con i valori compresi tra 0 e 0.02 tendono a “controllare” in modo più accurato la presenza di errori nel processo di misura della concentrazione.

Scelta questa metodologia di calcolo del fattore k, è stata estesa l'applicazione dell'algorithmo anche al giorno del semestre estivo, di cui si riportano gli andamenti in figura 3.9.

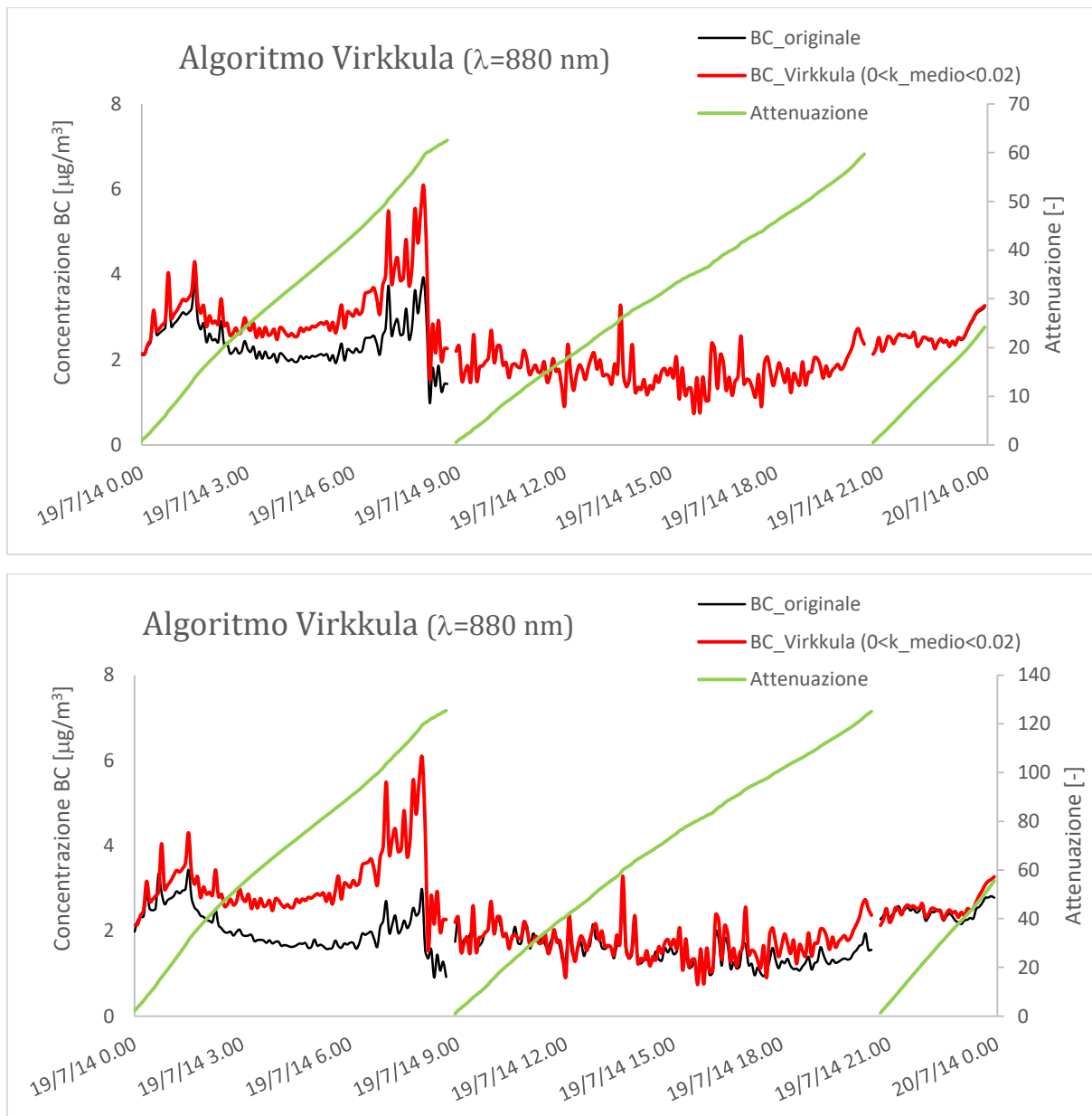


Figura 3.9 A e B – Effetto correzione algoritmo Virkkula et al.

Analizzando gli andamenti nei grafici precedenti si nota come l'algorithmo di correzione scelto lavora bene anche per il giorno del semestre estivo con un incremento dei valori di concentrazione. Misurando concentrazioni più basse rispetto al giorno invernale per

le motivazioni precedentemente descritte, la presenza dell' algoritmo è meno evidente per entrambe le lunghezze d' onda.

Di seguito è riportata la tabella riassuntiva dei valori caratteristici del BC in seguito all' applicazione dell' algoritmo precedentemente descritto insieme ai valori di BC originali:

$\lambda=370 \text{ nm}$				
	19-lug-14		19-dic-14	
Media BC	1.84	2.36	11.74	15.25
Dev.st BC	0.51	0.84	3.97	5.96
Primo quartile	1.47	1.72	8.70	10.78
Terzo quartile	2.24	2.77	13.94	18.33
Minimo	0.89	0.74	4.70	4.95
Massimo	3.43	6.05	31.32	28.17
Algoritmo	Originale	Virkkula	Originale	Virkkula
$\lambda=880 \text{ nm}$				
	19-lug-14		19-dic-14	
Media BC	2.10	2.36	12.26	14.72
Dev.st BC	0.56	0.85	5.17	5.69
Primo quartile	1.70	1.72	8.73	10.67
Terzo quartile	2.46	2.77	15.11	18.29
Minimo	0.74	0.74	3.94	4.95
Massimo	3.91	6.06	26.51	27.41
Algoritmo	Originale	Virkkula	Originale	Virkkula

Tabella 3.3 – Valori caratteristici di BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, tempo di campionamento 5 minuti)

Come anche per gli altri casi è possibile notare come la correzione maggiore (confrontando sempre con i valori originali di BC riportati in tabella 1) si ha per la lunghezza d' onda più corta raggiungendo un differenziale di correzione (figura 3.10 B) che sfiora il 70%.

Si apprezza anche una buona correzione dei valori di concentrazione sia medi che massimi misurati utilizzando la prima lunghezza d' onda, con un incremento, nei casi di correzione maggiore, fino al 35% rispetto alla misura originale.

In figura 3.10 è riportata la percentuale di correzione dell' algoritmo sul singolo dato del 19 Luglio 2014, per le due λ .

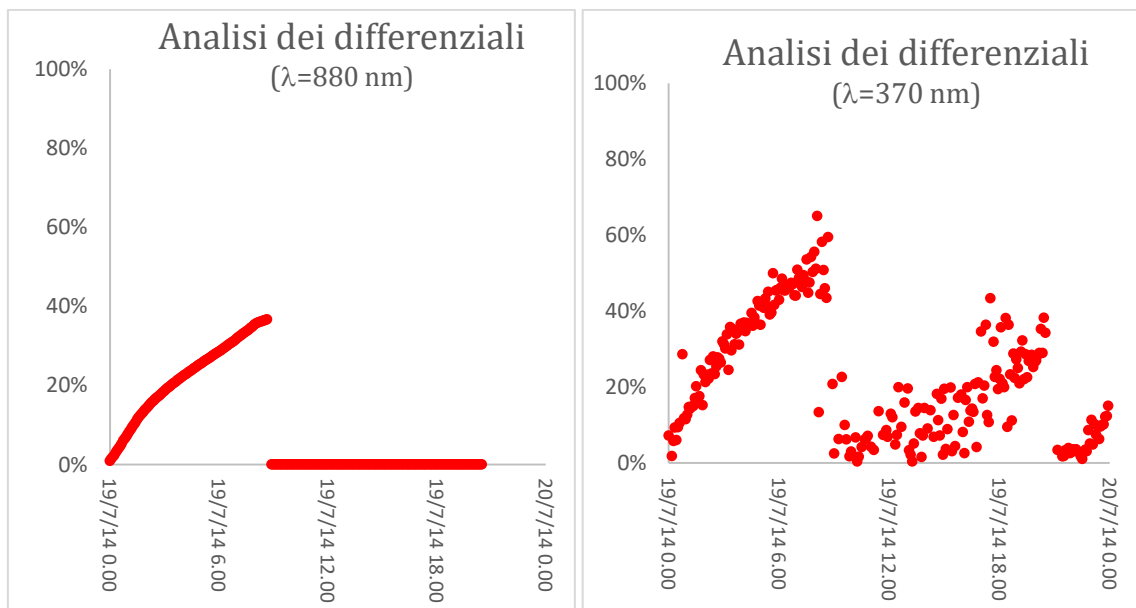


Figura 3.10 A e B – Andamento differenziali di correzione

Nella figura 3.10 A si nota una serie di valori di differenziali pari a 0% dovuto al fatto che, in quei casi, il valori del k sono minori di 0 e dunque l'algoritmo non è applicato in quanto significherebbe peggiorare la situazione sottostimando ulteriormente la concentrazione di BC. Questo lo si può notare anche dagli andamenti di concentrazione di BC in quanto, nelle ultime ore della giornata, si ha una perfetta sovrapposizione tra l'andamento originale e corretto tramite algoritmo.

Nella figura 3.11 A e B è rappresentata la medesima informazione relativa al giorno selezionato per il semestre freddo.

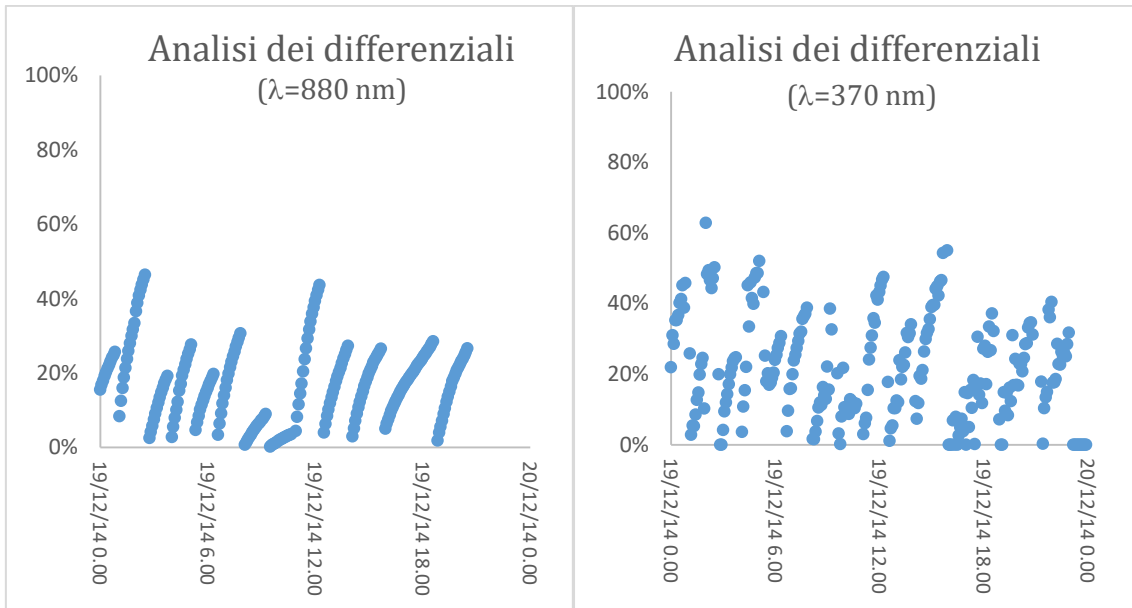


Figura 3.11 A e B - Andamento differenziali di correzione

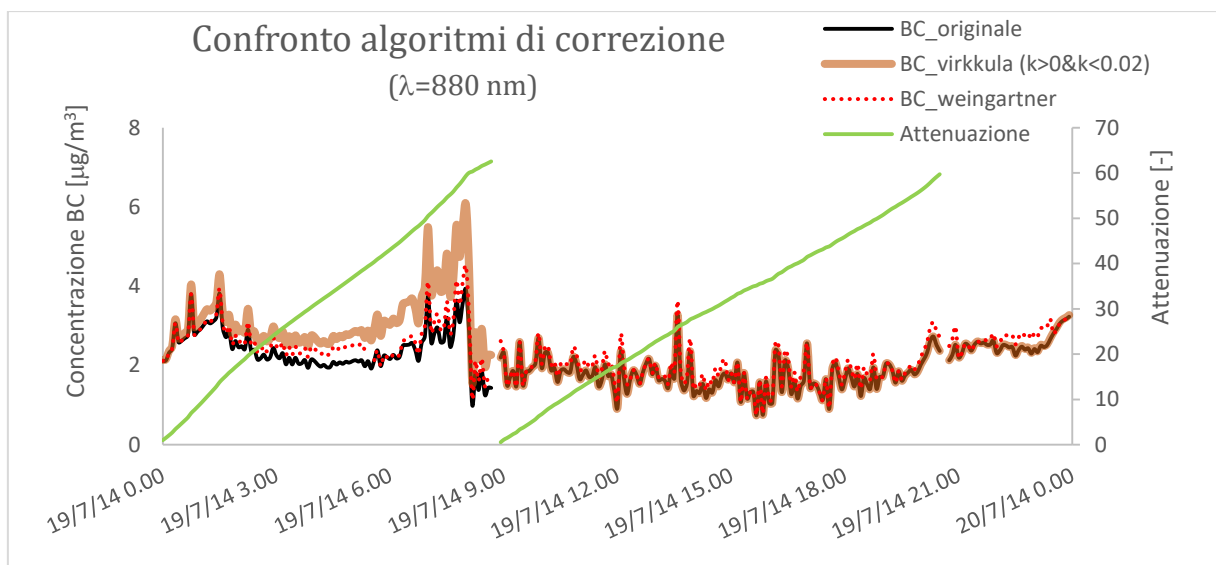
Anche nel giorno del semestre invernale si apprezza una correzione non indifferente con la solita differenza tra le due lunghezze d'onda che in questo caso non è così accentuata.

3.4 CONFRONTO ALGORITMI DI CORREZIONE

Il motivo per il quale sono stati applicati entrambi gli algoritmi di correzione allo stesso database non è solo per capire il meccanismo di funzionamento della correzione ma anche per poter instaurare una procedura di confronto tra gli stessi.

L'algoritmo di A. Virkkula et al. che verrà confrontato non sarà quello originale ma quello con le modifiche attuate.

In figura 3.12 sono riportati i grafici degli andamenti di concentrazione corretti con entrambi gli algoritmi analizzati e la concentrazione di BC originale, relativa ai due giorni analizzati con le due λ :



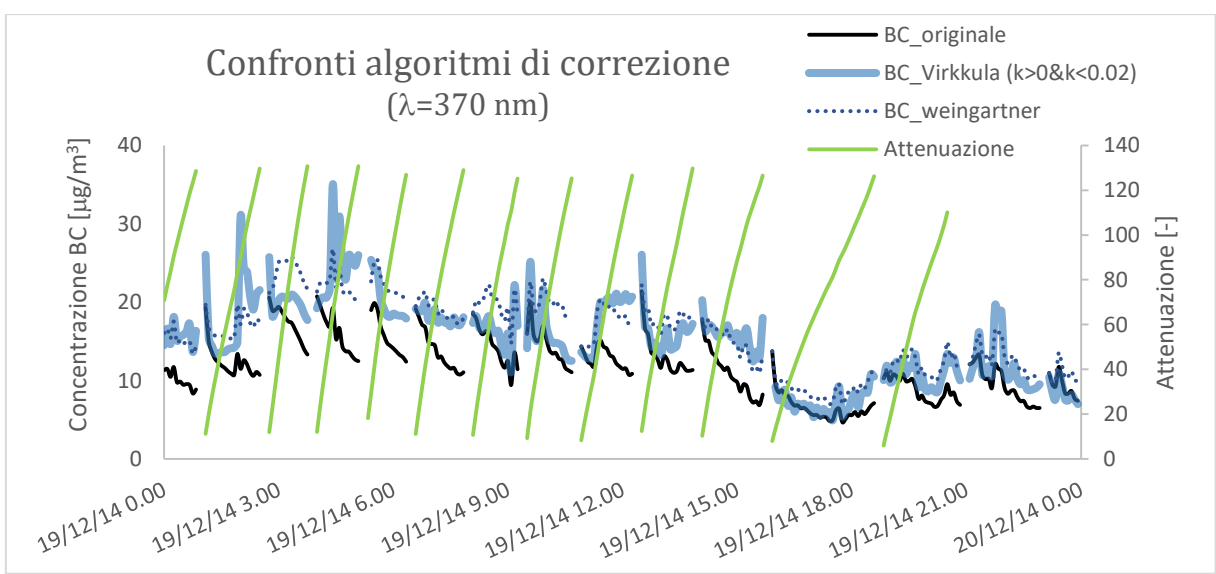
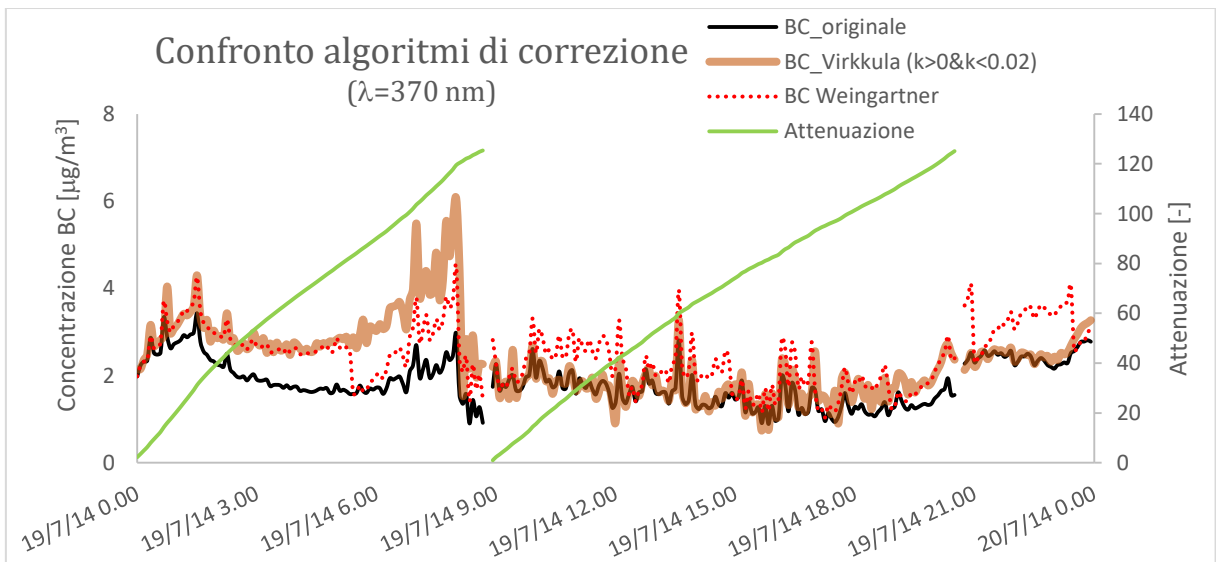
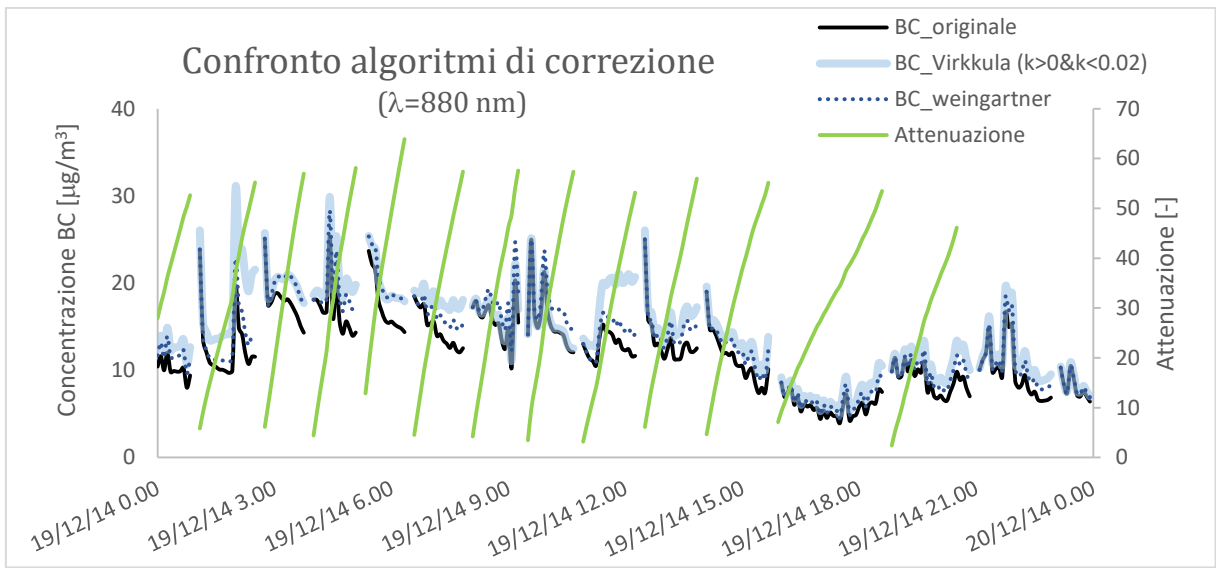


Figura 3.12 A, B, C e D – Confronto algoritmi di correzione

È possibile notare come gli algoritmi hanno un andamento molto simile ed infatti tendono anche a sovrapporsi in diverse ore della giornata mentre in altri casi le concentrazioni hanno un andamento differente applicando una correzione più o meno marcata rispetto al dato originale.

Nella tabella 3.4 sono stati riassunti i valori di BC relativi ai due algoritmi di correzione in aggiunta a quelli originali per poter avere un'idea immediata dell'effetto della correzione:

$\lambda=370 \text{ nm}$						
	19-lug-14			19-dic-14		
Media BC	1.84	2.36	2.46	11.74	15.25	16.10
Dev.st BC	0.51	0.84	0.69	3.97	5.96	4.83
Primo quartile	1.47	1.72	1.90	8.70	10.78	12.05
Terzo quartile	2.24	2.77	2.89	13.94	18.33	19.69
Minimo	0.89	0.74	1.04	4.70	4.95	7.02
Massimo	3.43	6.05	4.52	31.32	28.17	34.44
Algoritmo	-	Virkkula	Weingartner	-	Virkkula	Weingartner
$\lambda=880 \text{ nm}$						
	19-lug-14			19-dic-14		
Media BC	2.10	2.36	2.27	12.26	14.72	13.54
Dev.st BC	0.56	0.85	0.61	5.17	5.69	4.88
Primo quartile	1.70	1.72	1.82	8.73	10.67	9.75
Terzo quartile	2.46	2.77	2.65	15.11	18.29	17.12
Minimo	0.74	0.74	0.76	3.94	4.95	4.53
Massimo	3.91	6.06	4.50	26.51	27.41	26.92
Algoritmo	-	Virkkula	Weingartner	-	Virkkula	Weingartner

Tabella 3.4 - Valori caratteristici di BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, tempo di campionamento 5 minuti)

Osservando i valori riportati in tabella 6 si nota come rispetto ai dati originali si ha un incremento delle concentrazioni: entrambi gli algoritmi infatti lavorano migliorando la sottostima di BC dovuto all'incremento di carico di PM sul filtro.

Considerando inizialmente il valore medio, rispetto al valore originale di BC, la differenza tra il valore ottenuto con l'applicazione dell'algoritmo di Virkkula e di Weingartner è minima ed in entrambi i casi maggiore rispetto alla media originale.

Questo sia nel caso di λ pari a 880 nm che pari a 370 nm per i due giorni considerati.

Importanti differenze sussistono a livello puntuale tra i valori originali e corretti tramite gli algoritmi; è il caso del valore massimo in cui le correzioni si spingono fino

ad un 40-45% di incremento rispetto alla misura strumentale. Per quanto riguarda il valore minimo, questo si mantiene pressoché confrontabile rispetto ai valori originali. In seguito al confronto è stato scelto di utilizzare l’algoritmo di Virkkula (et al.) con le modifiche sui valori del fattore k in quanto permette di avere un controllo maggiore sui valori di concentrazione di BC rispetto all’algoritmo di Weingartner et al.

Scelto l’algoritmo, la correzione è stata estesa a tutto il database di BC provenienti da misure effettuate con Etalometro.

Per poter valutare al meglio l’influenza dell’algoritmo sui dati è riportata la seguente tabella 3.5:

	Periodo	BC medio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Differenziale
		Originale	Corretto	
2014	8 Gen 2014 -15 Apr 2014	3.15	5.86	86%
	16 Apr 2014-14 Ott 2014	1.74	1.81	4%
2015	15 Ott 2014-15 Apr 2015	3.70	4.29	16%
	16 Apr 2015-14 Set 2015	1.50	1.74	16%

Tabella 3.5 – Valori medi di BC

La tabella riporta i valori medi di BC misurati nella stazione di Milano Senato con la lunghezza d’onda di 880 nm, utilizzata comunemente per la misura di BC. I valori medi sono calcolati suddividendo il singolo anno rispettivamente in due periodi: uno estivo (15 Ottobre – 15 Aprile) ed uno invernale (15 Aprile – 15 Ottobre).

Per ogni periodo è stato calcolato il valore medio sia di BC originale che di BC in corretto con l’algoritmo selezionato. Quello che si osserva sono dati interessanti: durante il periodo invernale del 2014 si ha una correzione importante con una differenza dell’86% tra i rispettivi valori medi; differenza che si riduce al 4% nel periodo estivo del medesimo anno. Da questo sembrerebbe necessaria la correzione nel periodo invernale e viceversa nel periodo estivo.

Osservando i differenziali (nella precedente figura 3.1 A) calcolati per lo specifico giorno del semestre estivo (19 Luglio 2014) si osserva come si raggiungono correzioni fino a circa il 40%, informazione contrastante rispetto al differenziale estivo per il periodo 2014 riportata in tabella 7. Questa differenza può essere attribuita ad un valore di concentrazione di BC dubbio presente nel giorno 19 Luglio 2014, misurato intorno

alle ore 9:00 che influenza la prima parte di correzione che causa valori di differenziali di correzione elevati considerando che nel periodo estivo non dovrebbe esserci una marcata la correzione, come dimostrato estendendo la correzione al database del periodo estivo.

Per quanto riguarda i dati relativi al 2015, nel periodo invernale si ottiene un differenziale di correzione del 16%, particolarmente basso per il semestre di pertinenza. Questo può essere dovuto essenzialmente al fatto che, avendo introdotto un controllo sui valori del fattore k , l'algoritmo potrebbe non essere stato sufficientemente invasivo per correggere i dati in modo opportuno ma anche per il fatto che i mesi invernali tra il 2014 e il 2015 sono stati particolarmente piovosi (figura 4.11) e questo ha ridotto le concentrazioni di BC rendendo meno evidente l'effetto degli algoritmo di correzione.

Infine, per il periodo estivo del 2015 si ottiene un differenziale anche in questo caso del 16%, ritenuto un valore nella norma.

CAPITOLO 4

4.1 ANALISI AMBIENTALI

In questo ultimo capitolo saranno analizzate possibili relazioni che il BC presenta sia con altri inquinanti atmosferici (derivanti dagli stessi processi di formazione) che con altri aspetti quali, ad esempio, la meteorologia o andamenti temporali tipici del BC. Sono stati confrontati gli andamenti e, dove possibile, i valori di concentrazione di BC nelle stazioni di misura; sono stati valutati solo gli andamenti (e non i valori di concentrazione) nelle stazioni in cui sono installati strumenti di misura differenti che misurano quantità distinte, nonostante teoricamente si si parla sempre di BC. Un confronto in termini quantitativi è stato realizzato tra le stazioni di misura nelle quali è installato uno stesso strumento, dunque la stazione di Milano Senato e Milano Marche.

È stato valutato il legame tra BC, EC e OC, disponibili per la stazione di misura di Milano Senato e Milano Pascal.

Sono stati confrontati gli andamenti con la famiglia degli ossidi di azoto, tipici inquinanti da traffico veicolare oltre che Benzene e monossido di carbonio.

Infine ne sono state valutate le relazioni con il PM (nello specifico PM10 e PM2.5) misurate nelle stazioni di Milano Senato e Milano Pascal.

4.2 CONFRONTO ANDAMENTI DI CONCENTRAZIONE DI BLACK CARBON NELLE STAZIONI DI MISURA

In questo paragrafo sono analizzati gli andamenti di BC nelle tre stazioni di misura.

Per una migliore visualizzazione dei grafici è stato scelto di rappresentare il dato di BC medio giornaliero, ricostruito a partire da dati campionati ogni 5 minuti; il database di riferimento copre due anni (2014-2015) e ne sono confrontati gli andamenti (Figura 4.1 A, B e C):

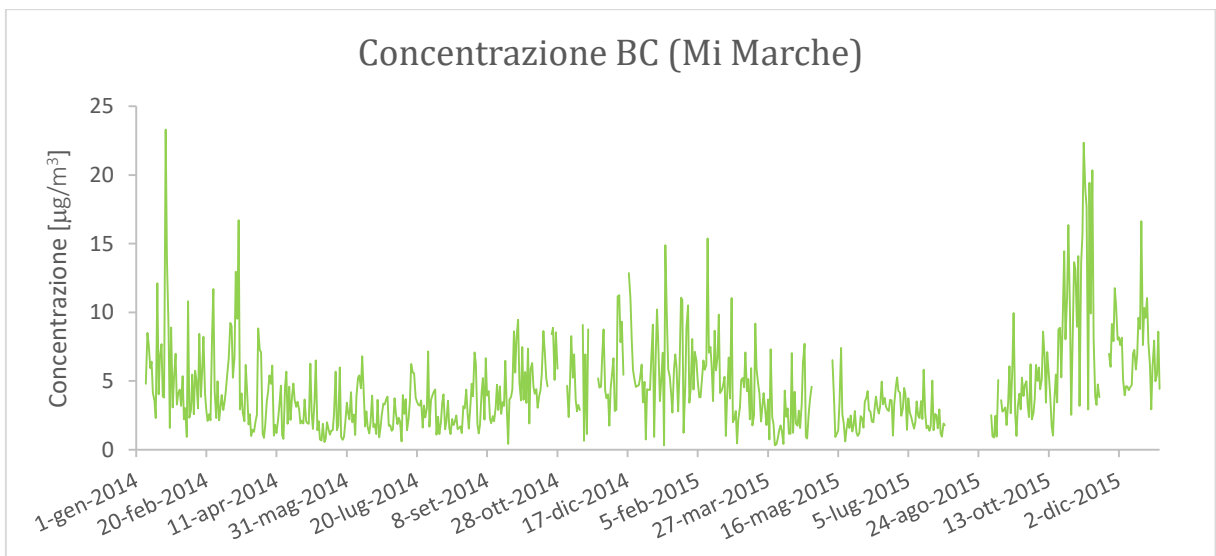
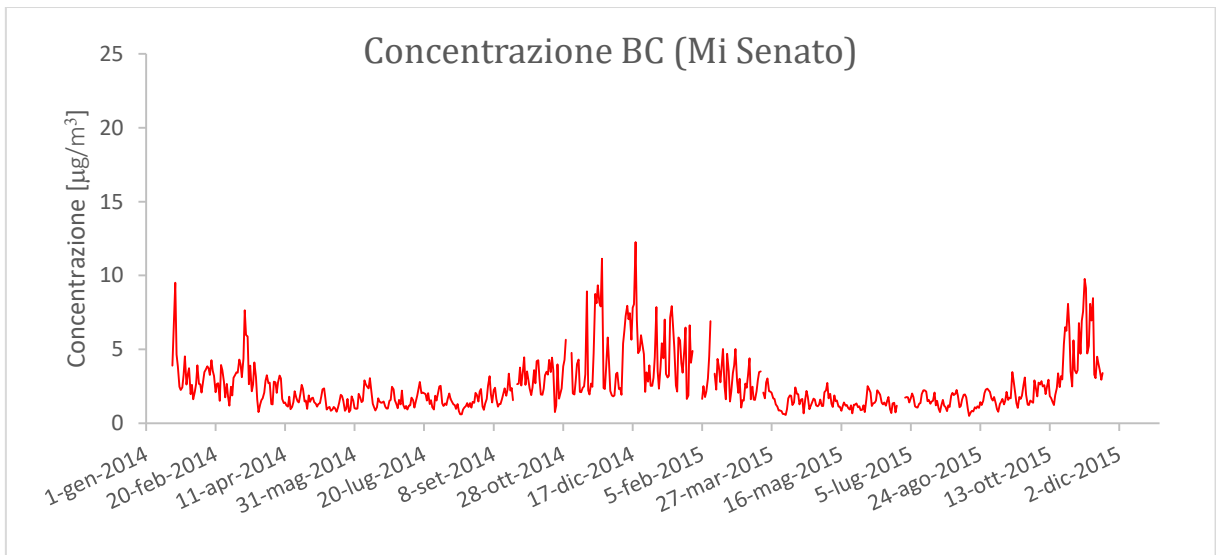
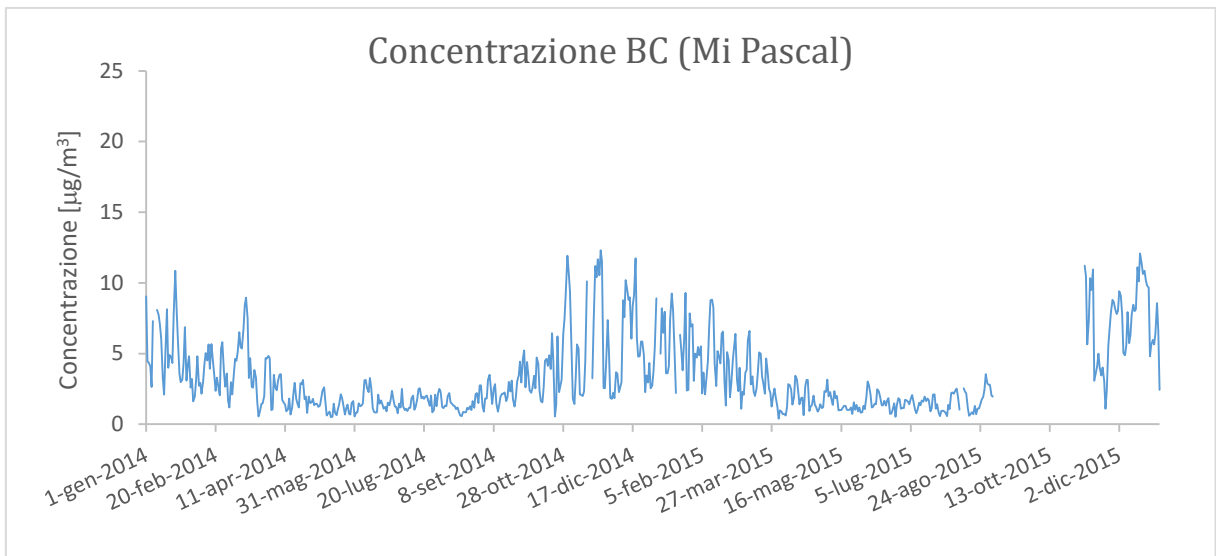


Figura 4.1 A, B e C – Andamenti di concentrazione di BC nelle stazioni di misura

Si nota come gli andamenti di concentrazione di BC sono simili nonostante la “natura” della stazione di misura sia differente: si ha un incremento dei valori di concentrazione nei mesi invernali legato ad una diminuzione dell’altezza dello strato rimescolato in concomitanza con l’aggiunta di sorgenti emissive con una diminuzione nei mesi estivi per contrarie motivazioni.

Avendo a disposizione una quantità di dati ampia, per una migliore lettura, si riporta la seguente tabella riassuntiva delle più importanti informazioni statistiche di BC relativa alle stazioni di misura:

	Mi_Pascal (MAAP)	Mi_Senato (Etalometro)	Mi_Marche (Etalometro)	
Media BC	3.3	2.5	4.5	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Minimo BC	0.4	0.5	0.3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Massimo BC	12.3	12.3	23.3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Deviazione standard	2.6	1.8	3.3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Primo quantile	1.4	1.4	2.2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Terzo quantile	4.5	3.0	5.9	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabella 4.1 – Valori di BC

La seguente figura 4.2 rappresenta graficamente i valori descritti in tabella 4.1:

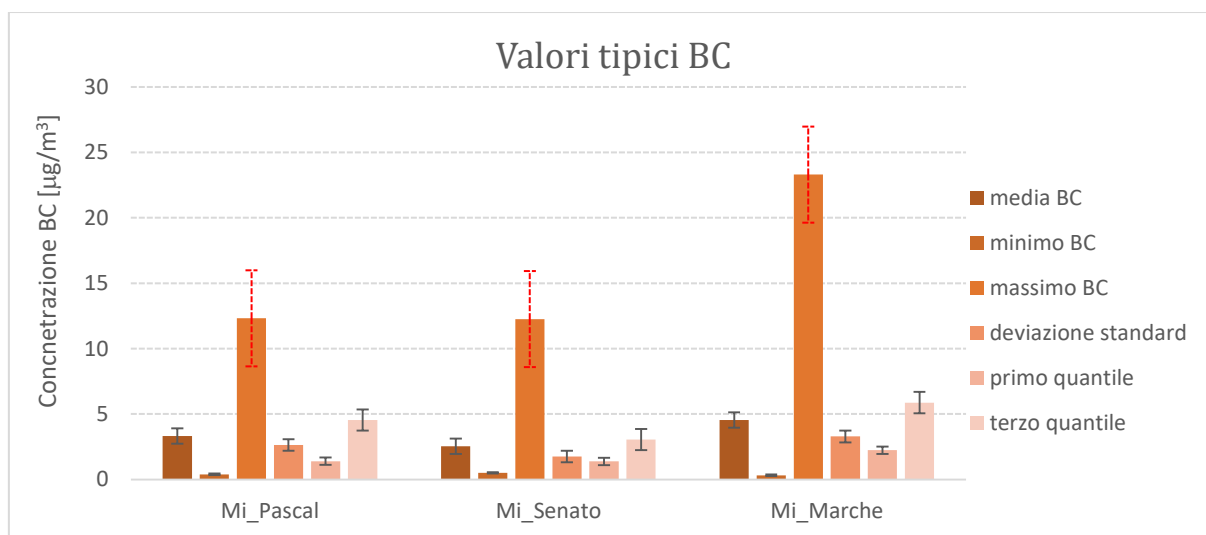


Figura 4.2 – Valori di BC nelle stazioni di misura

Come scritto in precedenza, i valori che possono essere confrontati quantitativamente sono quelli di Milano Senato e Milano Marche in quanto sono dati provenienti da uno stesso strumento (Etalometro). Si nota come nonostante siano entrambe stazioni da

traffico, i valori tipici di concentrazione di BC sono differenti: la stazione di Milano Marche presenta valori circa 40-50% maggiori rispetto a quelli registrati in Milano Senato. Questo è legato al fatto che il flusso di veicoli che transita in Viale Marche (dove è posizionata la stazione di misura) è molto maggiore rispetto a quello di Via Senato in quanto è una strada di accesso e uscita dalla città e non è inserita in una zona a traffico limitato e regolamentato.

Per un maggiore dettaglio si riportano gli andamenti di BC della stazione di Milano Senato e di Milano Marche (figura 4.3 A e B, differenziati per anno per una migliore interpretazione dei dati), dove è possibile apprezzare la differenza descritta precedentemente:

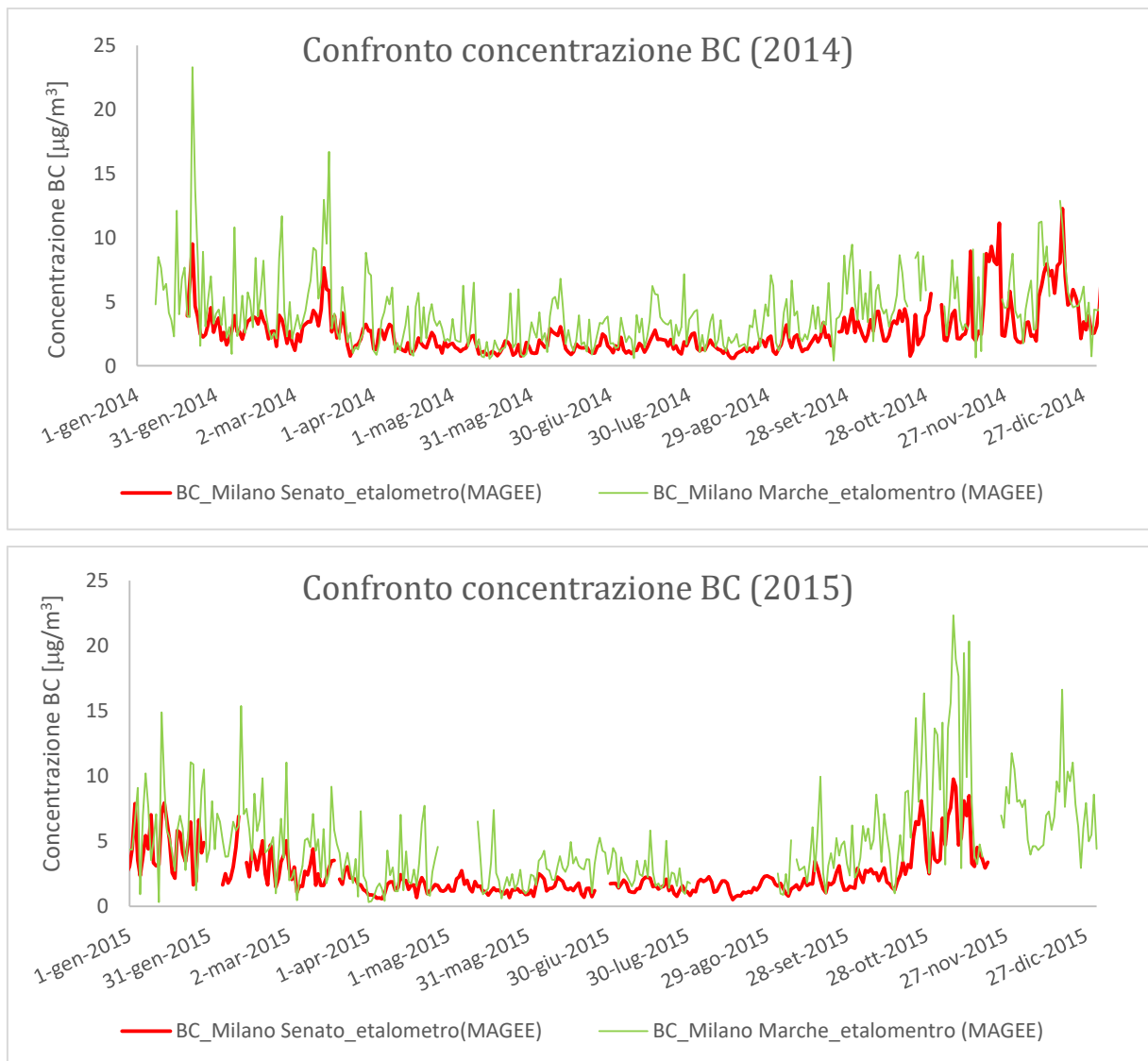


Figura 4.3 A e B – Confronto BC stazioni di misura da traffico

Bisogna fare attenzione nel confrontare le concentrazioni di BC misurate nella stazione di Milano Pascal con quelle rilevate nelle altre due stazioni di misura poiché le differenze possono essere imputate sia alla tipologia di sito sia al differente tipo di strumento utilizzato.

In figura 4.4 è riportato il grafico della sovrapposizione degli andamenti di BC nelle tre stazioni di misura, per i due anni considerati.

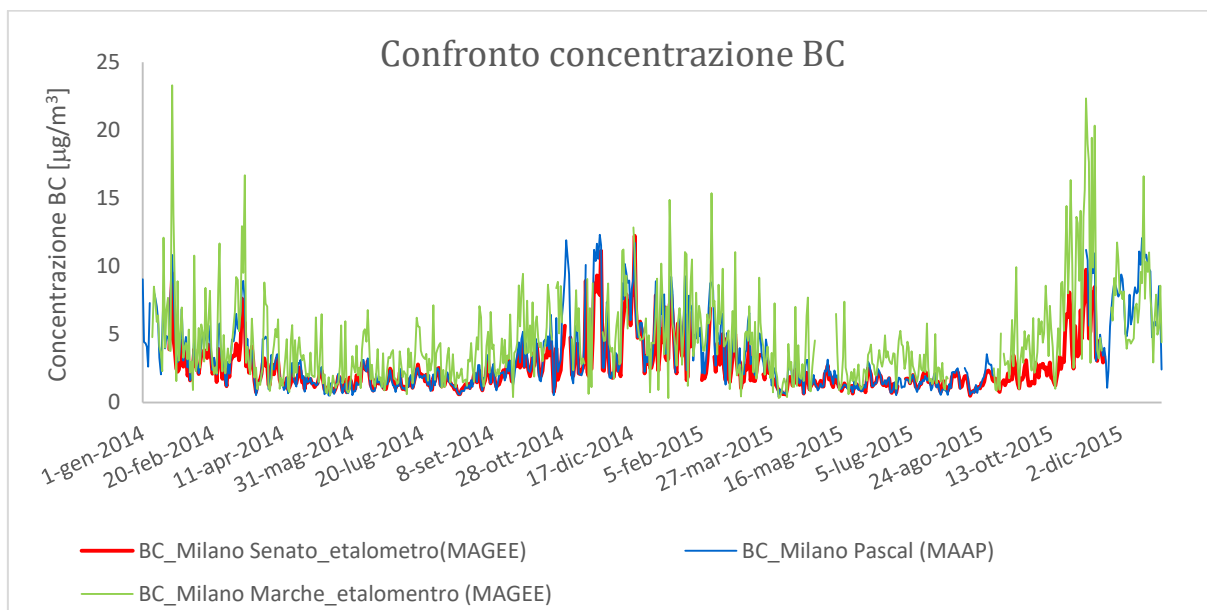


Figura 4.4 – Confronto andamenti di concentrazione

La sovrapposizione dei grafici rispecchia quanto descritto in precedenza: curve che hanno un simile andamento ma i cui valori riflettono sia il sito in cui sono posti che lo strumento utilizzato.

Avendo utilizzato strumenti differenti nei siti di misura non è stato ritenuto opportuno riportare i diagrammi a dispersione per evitare di effettuare un confronto improprio tra i valori di concentrazioni di BC.

4.3 CONFRONTO CONCENTRAZIONI DI BLACK CARBON IN EUROPA

A partire dal 2006, a livello europeo è stato definito un progetto per il monitoraggio della qualità dell'aria gestito dalla European Environment Agency (EEA) insieme ad altri partner tra i quali l'European Topic Centre for Air Pollution and Climate Change Mitigation (ETC/ACM).

Lo scopo delle campagne di misura inserite nel progetto non è solo quello di monitorare la qualità dell'aria ma anche fornire la possibilità di un confronto degli inquinanti in stazioni di misura europee.

Oltre ad una serie di inquinanti che da tempo sono contemplati in questo progetto, da alcuni anni si effettua anche un monitoraggio per il BC, fortemente suggerito dalla World Health Organization (WHO) che, come scritto in precedenza, ha dichiarato una forte evidenza tra concentrazioni elevate di BC ed elevati tassi di patologie tumorali.

Come nella legislatura italiana, anche a livello europeo non sono presenti obblighi nel monitoraggio del BC ma a partire dal 2006 molti paesi europei hanno ugualmente aderito al progetto. In figura 4.5 è possibile osservare i paesi aderenti nel corso degli anni:

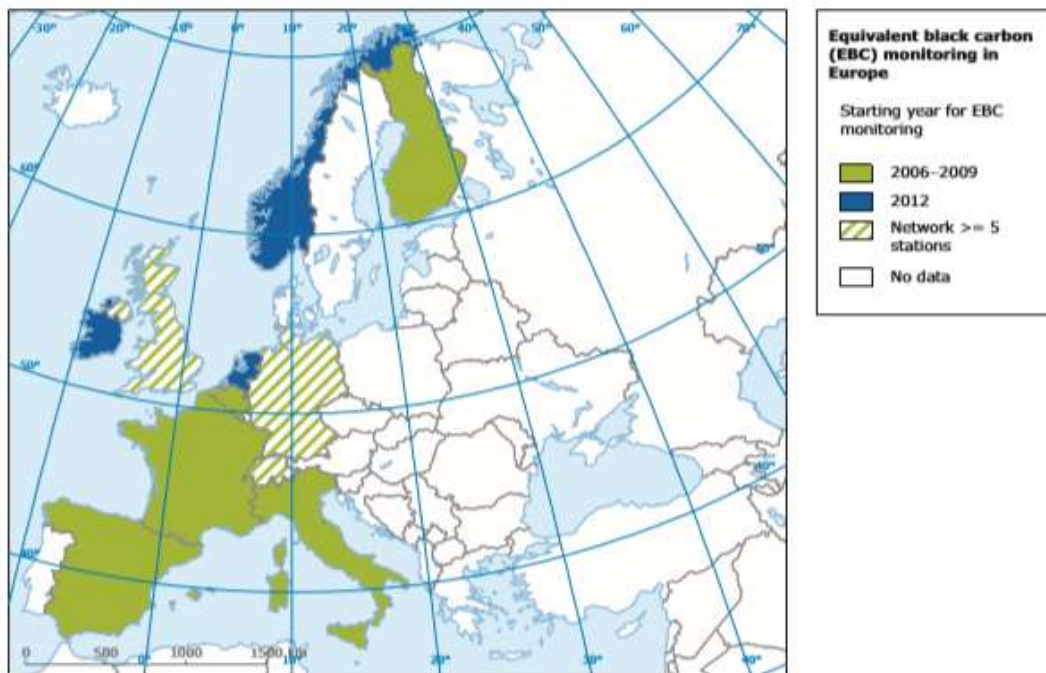


Figura 4.5 – Paesi aderenti al progetto di monitoraggio BC

Per poter effettuare una campagna di misura, non avendo un riferimento normativo, in aggiunta ad una grande variabilità di definizioni e di strumentazione da poter utilizzare, la prima cosa che è stata fatta è definire il BC e di conseguenza il principio di funzionamento dello strumento con lo scopo di uniformare i dati permettendo di effettuare un confronto.

Sono stati utilizzati in realtà due strumenti distinti: il MAAP e l'Etalometro (descritti nel Capitolo 2) per le loro caratteristiche in termini di dimensioni, robustezza e facilità di utilizzo nonostante è ritenuta necessaria l'applicazione di un algoritmo di correzione tra quelli disponibili in letteratura per il miglioramento del dato. La calibrazione strumentale è fortemente suggerita quando si hanno a disposizione i mezzi per poterla effettuare.

Inoltre, uno dei requisiti per poter realizzare un confronto dei dati è che la risoluzione temporale sia tra 1 e 10 minuti come acquisizione.

Non sono state date specifiche istruzioni sul valore del MAC; è stata data la possibilità di utilizzare il MAC strumentale oppure un MAC calcolato per lo specifico sito da un confronto tra misure ottiche di assorbimento e termiche-ottiche della frazione carboniosa del PM.

La scelta delle stazioni di misura non è stata casuale: sono tutti siti da traffico, data la natura dell'inquinante, posizionati in punti strategici delle città.

Nei seguenti grafici (figura 4.6) è riportata la concentrazione di BC e di PM10, espressi in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in alcuni dei siti aderenti al progetto sopracitato a cui è stato aggiunto l'andamento di concentrazione di BC della stazione di misura fissa di Milano Marche (non è stato inserito l'informazione relativa al PM10 in quanto si hanno a disposizione i dati con un campionamento medio giornaliero dunque con una risoluzione non conforme a quella richiesta).

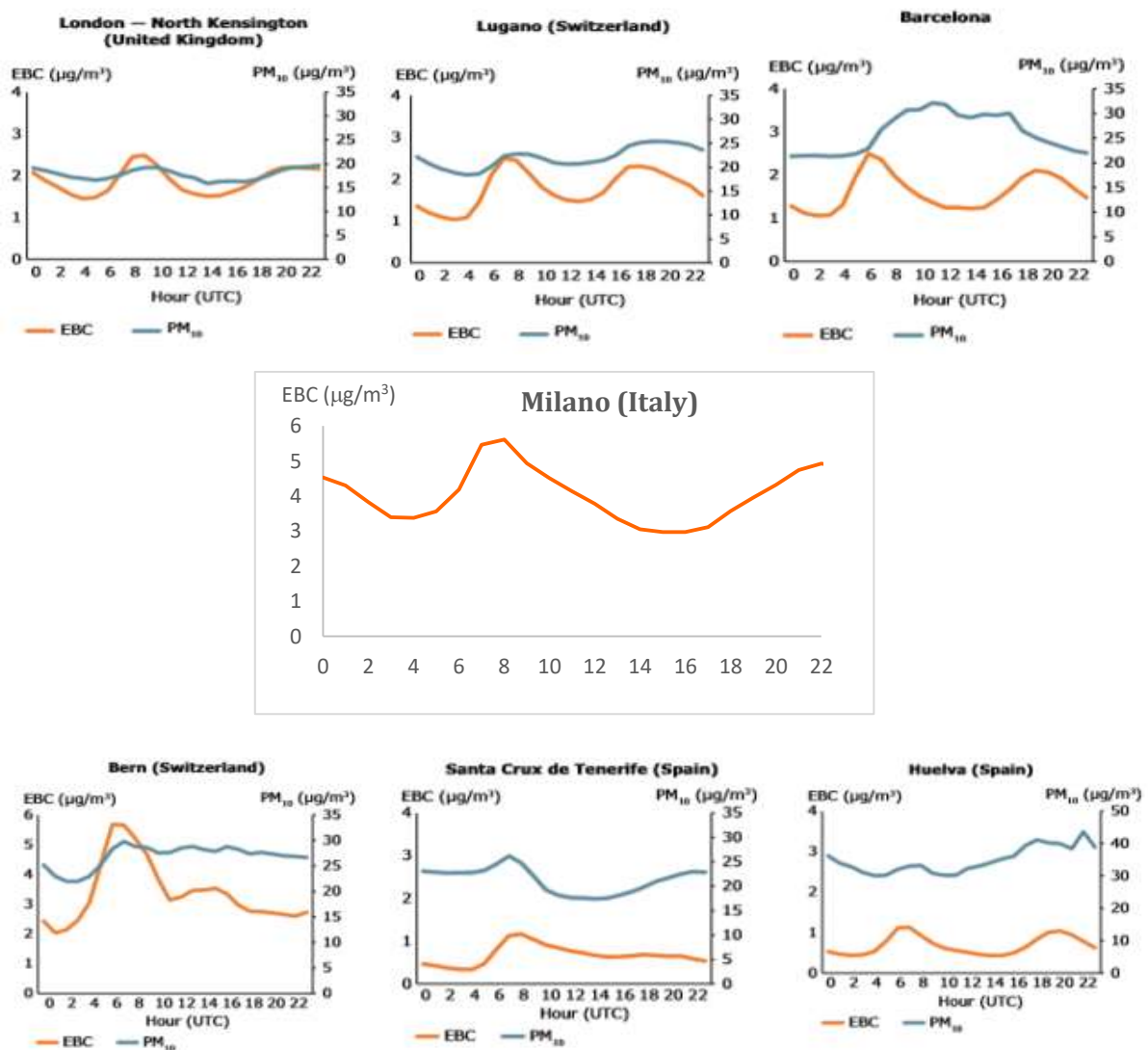


Figura 4.6 – Andamento concentrazione EBC e PM10 in Europa (EEA Technical report,2013)

I grafici descrivono l'andamento del giorno tipo in alcuni contesti europei.

Osservando i dati nel complesso si nota come tutti gli andamenti, indipendentemente dal sito, presentano un comportamento simile: un picco tra le ore 6:00 e le ore 8:00 del mattino, dovuto ad un incremento del traffico veicolare, seguito da una diminuzione della concentrazione tra le ore 12:00 e le 15:00 legato sia ad una diminuzione delle sorgenti emmissive che ad un incremento della radiazione solare che causa uno sviluppo dello strato limite planetario, con conseguente diminuzione della concentrazione. Infine si nota un incremento nelle ore serali della giornata.

Sono stati selezionati i siti in cui il dato è stato misurato con lo stesso strumento utilizzato per il sito di Milano Marche e corretti con il medesimo algoritmo per poter effettuare un confronto sia qualitativo che quantitativo.

I picchi di concentrazione misurati nel sito di Milano Marche sono più elevati rispetto a tutti gli altri siti; i valori di BC misurati a Milano sono maggiori anche di città come Barcellona o Londra (che presenta anche un clima simile a quello del capoluogo lombardo) ad eccezione del picco diurno osservato a Berna.

4.4 ANDAMENTI TEMPORALI DI BLACK CARBON

Gli andamenti temporali che sono stati calcolati sono relativi a statistiche quali giorno tipo, settimana tipo e anno tipo (considerando gli anni 2014 e 2015) e ne sono state analizzate le caratteristiche.

Nella figura seguente (figura 4.7) sono riportati gli andamenti del giorno tipo per le stazioni di misura analizzate:

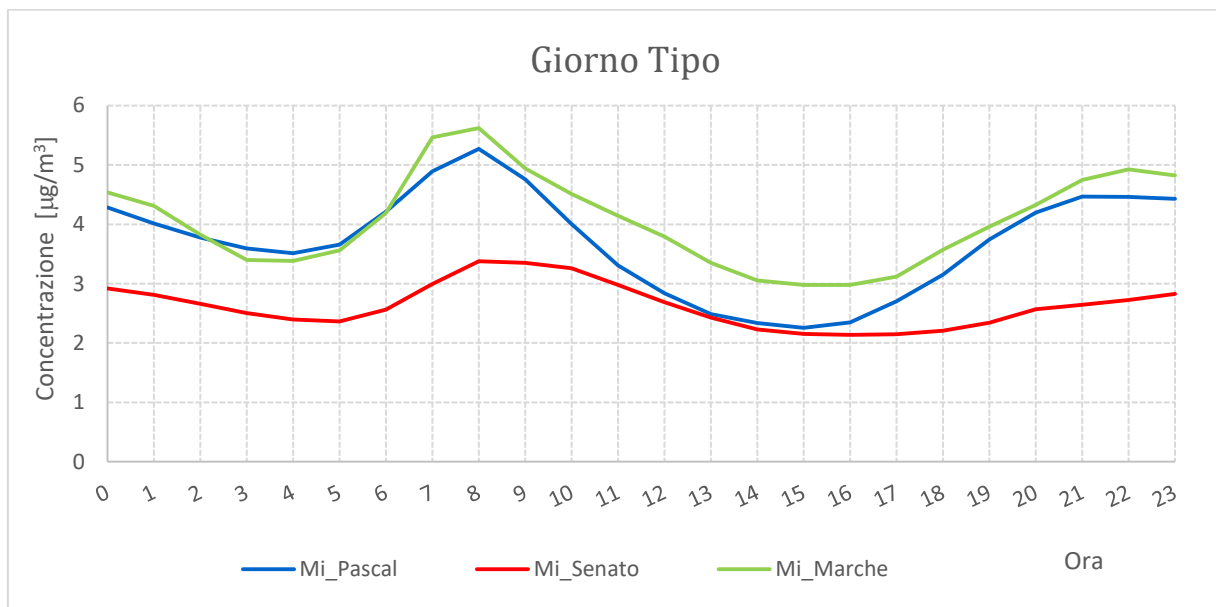


Figura 4.7 - Giorno tipo BC

Analizzando gli andamenti si nota la presenza di picchi nelle ore della giornata caratterizzate da un flusso veicolare maggiore (ovvero intorno alle ore 8:00 e alle ore 19:00) in cui si nota un forte incremento della concentrazione seguita da una diminuzione considerevole nelle ore centrali (tra le 12:00 e le 16:00), legate sia ad una riduzione delle sorgenti che ad un incremento della radiazione solare che aumenta lo strato rimescolato.

In particolare, durante le ore notturne osservando il giorno tipo di Milano Senato non si assiste ad una brusca diminuzione delle concentrazioni dovuto al fatto che, rispetto

ad altre arterie stradali, che sono di accesso e/o uscita dalla città, Via Senato è una strada che è caratterizzata da una percorrenza abbastanza uniforme, senza una differenza marcata rispetto alle ore diurne.

Alla luce di quanto è emerso, è stato anche valutato il giorno tipo di BC nei giorni festivi in cui il traffico veicolare ed in generale le attività antropiche sono ridotte al minimo (Figura 4.8).

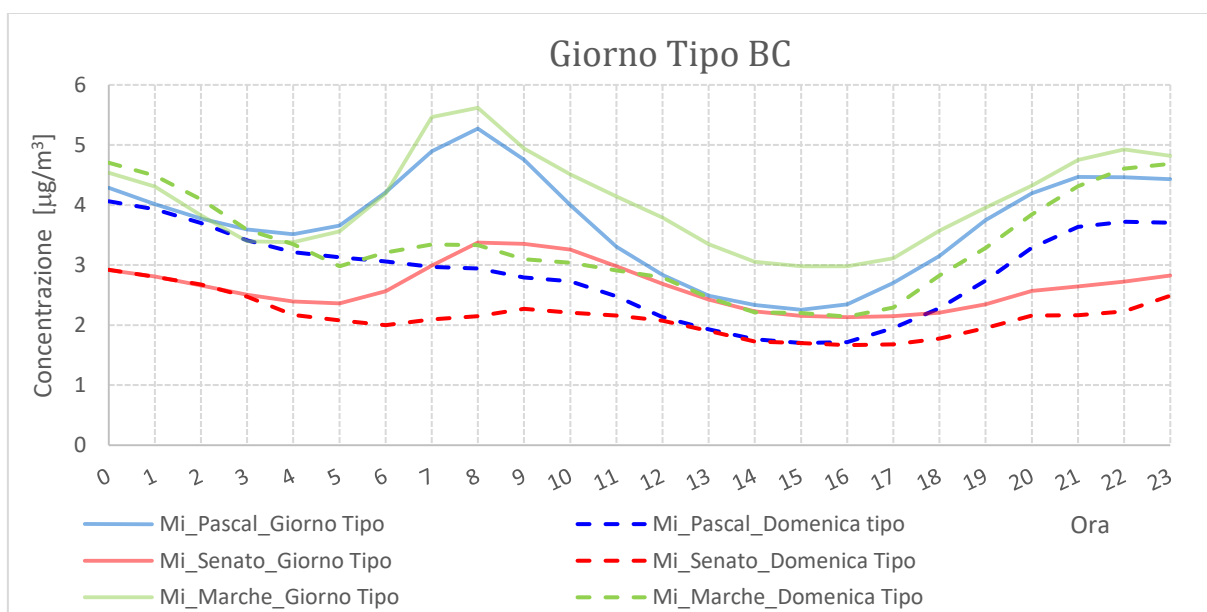


Figura 4.8 – Giorno tipo e Domenica tipo

Gli andamenti sono simili a quelli descritti in precedenza. Per quanto riguarda la domenica tipo, per tutte le stazioni di misura si ha un calo delle concentrazioni. L'effetto è particolarmente evidente nel sito di Milano Marche in cui il traffico veicolare si riduce notevolmente e le concentrazioni si abbassano in particolare nelle ore centrali della giornata (14:00 – 16:00) divenendo paragonabili a quelle di Milano Senato.

In figura 4.9 si riporta la settimana tipo per i tre siti.

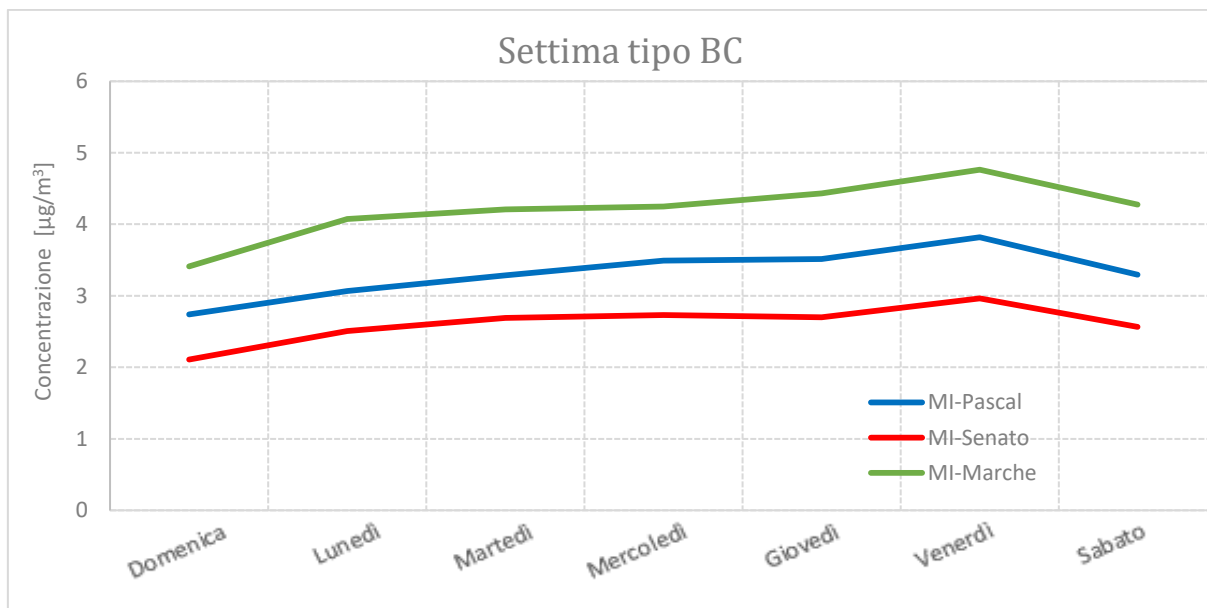


Figura 4.9 – Settimana tipo

Nel grafico è possibile apprezzare un costante aumento dei valori di concentrazione nei giorni della settimana lavorativi: generalmente a partire dal lunedì fino a venerdì (in cui si verifica il picco di concentrazione medio) le concentrazioni aumentano. Durante i giorni festivi, le concentrazioni diminuiscono con un minimo nella giornata di domenica.

Tra il venerdì (concentrazioni massime) e la domenica (valori minimi) si ha una differenza notevole in termini di concentrazioni medie per tutte le stazioni di misura, come mostrato in tabella 4.2.

BC	Venerdì	Domenica	
Mi_Pascal	2.7	3.8	µg/m ³
Mi_Senato	2.1	3	µg/m ³
Mi_Marche	3.4	4.8	µg/m ³

Tabella 4.2 – Valori massimi e minimi nelle stazioni di misura

Nella lettura dei valori è importante ricordare i dati di Milano Senato e Milano Marche con quello di Milano Pascal per la differenza strumentale.

In figura 4.10 si riporta l'andamento dell'anno tipo per i tre siti.

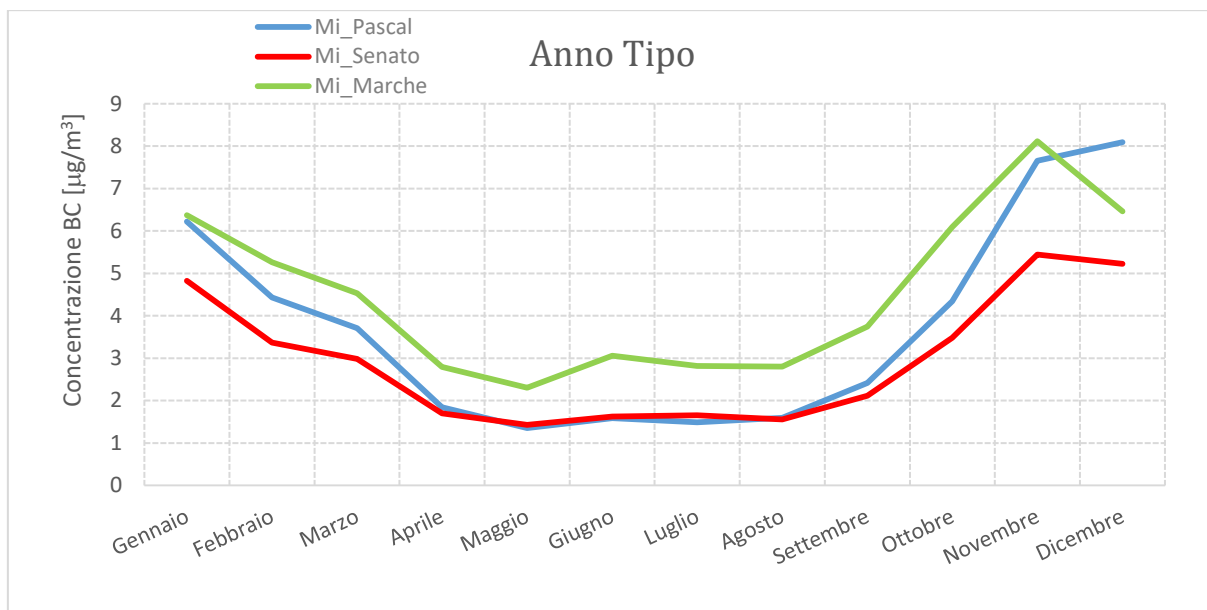


Figura 4.10 – Anno tipo

L'andamento è qualitativamente analogo nei tre siti. Si assiste ad un tipico comportamento della maggior parte degli inquinanti con una diminuzione di concentrazione nei mesi estivi (non facendo parte della famiglia di inquinanti atmosferici che sono formati da attività fotosintetiche). Da Maggio ad Agosto infatti, la radiazione solare è maggiore e come conseguenza si ha l'aumento dello strato rimescolato con una riduzione delle concentrazioni a parità di emissioni.

Si osserva un forte incremento nei mesi di Settembre e Ottobre, e un picco nel mese di Novembre; successivamente si osserva una diminuzione nei mesi di Febbraio, Marzo ed Aprile.

Nella lettura degli andamenti dell'anno tipo delle tre stazioni di misura si nota una diminuzione di concentrazione nel mese di Dicembre: questo è giustificato dal fatto che l'inverno del 2014 è stato particolarmente piovoso provocando una diminuzione delle concentrazioni. Questo lo si può notare dal grafico 4.11 seguente in cui si mostra la precipitazione cumulata giornaliera nei due anni considerati.

4.5 INDAGINI METEOROLOGICHE

In questo paragrafo saranno analizzate le relazioni che il BC presenta con alcuni parametri meteorologici. Questi ultimi fanno riferimento ai due anni oggetto di studio, ossia 2014 e 2015, e sono quelli di maggiore rilevanza: precipitazione, temperatura, radiazione solare, velocità e direzione del vento.

La stazione meteorologica che è stata scelta è in cima all'edificio di ARPA Lombardia e ASL Lombardia situato in via Filippo Juvara, inserito in un contesto urbano.

Per quanto riguarda invece la misura della velocità e direzione del vento si sono considerati i dati provenienti dalla stazione meteorologia di Milano Parco Nord.

Nella figura seguente è stato riportato il grafico contenente l'informazione relativa alla precipitazione, al quale sono stati sovrapposti gli andamenti di concentrazione di BC delle stazioni di misura:

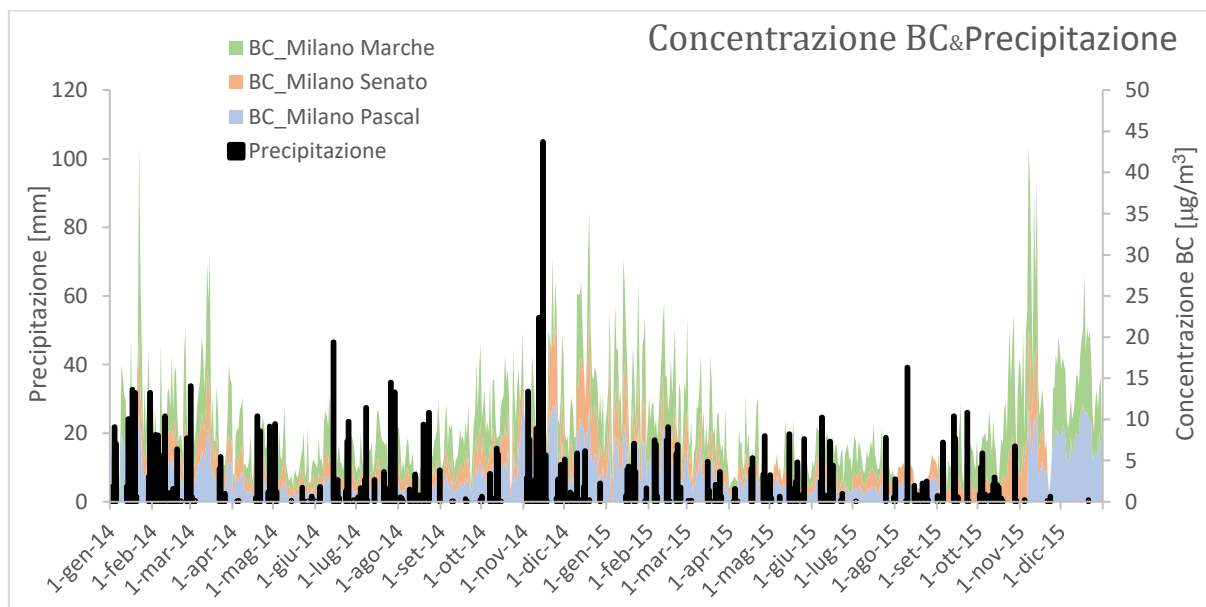


Figura 4.11 – Confronto andamento BC con Precipitazione

In questo caso sembrerebbe che le particelle non seguano questi fenomeni di rain-out o wash-out in quanto in seguito ad eventi di precipitazione le concentrazioni non si riducono.

In figura 4.12 si riportano gli andamenti della temperatura e delle concentrazioni di BC.

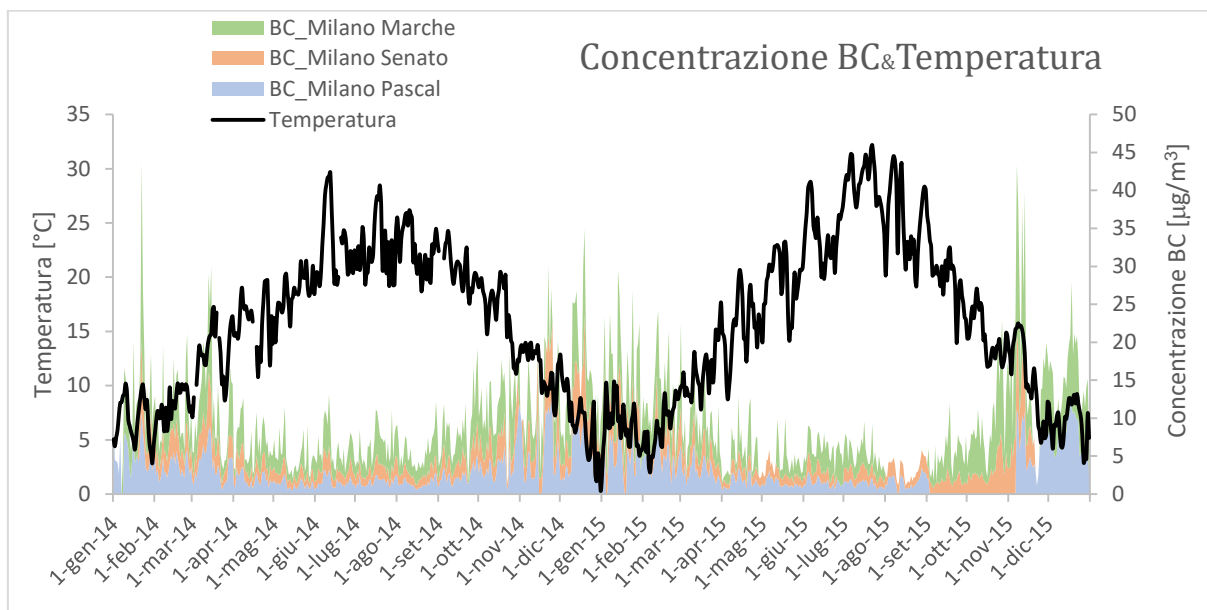


Figura 4.12 - Confronto andamento BC con Temperatura

Osservando il grafico si nota come la variazione della temperatura ha effetti sulla concentrazione dell'inquinante: l'aumento di temperatura innalza lo strato rimescolato, con la possibilità di una maggiore diluizione a parità di emissioni, riducendo le concentrazioni. Non essendo il BC un inquinante formato da processi fotosensibili, gli andamenti di BC e di temperatura hanno un rapporto inverso: una diminuzione di concentrazione nei mesi tra Maggio e Settembre (per entrambi gli anni) con aumento di temperatura ed incremento dei valori di concentrazione nei mesi invernali (Ottobre-Marzo) quando la temperatura diminuisce.

Analogo comportamento si osserva confrontando gli andamenti di concentrazione di BC con la radiazione solare, come mostrato in figura 4.13.

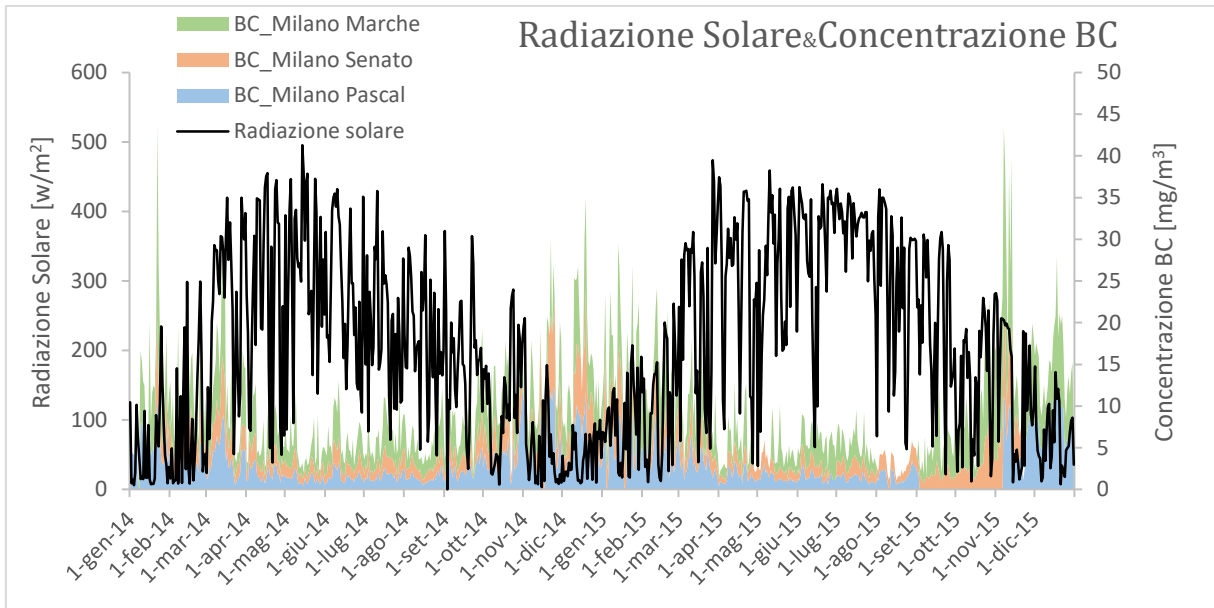


Figura 4.13 - Confronto andamento BC con Radiazione Solare

All'aumentare dell'intensità della radiazione solare le concentrazioni diminuiscono.

Nella figura 4.14 è stata riportata la rosa dei venti, riassuntiva dell'informazione di velocità e direzione del vento, per i due anni presi in considerazione.

Rosa del vento - Parco Nord di Cinisello B.

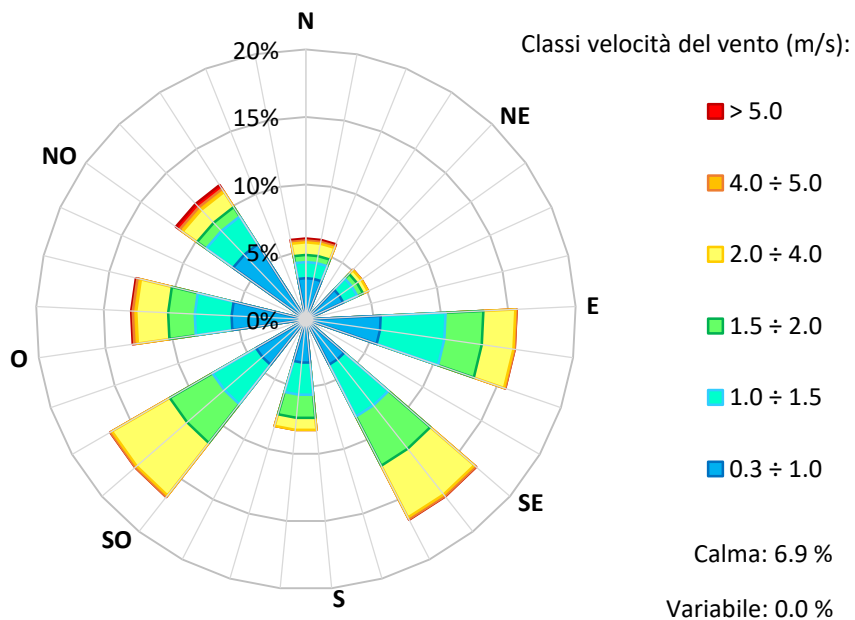
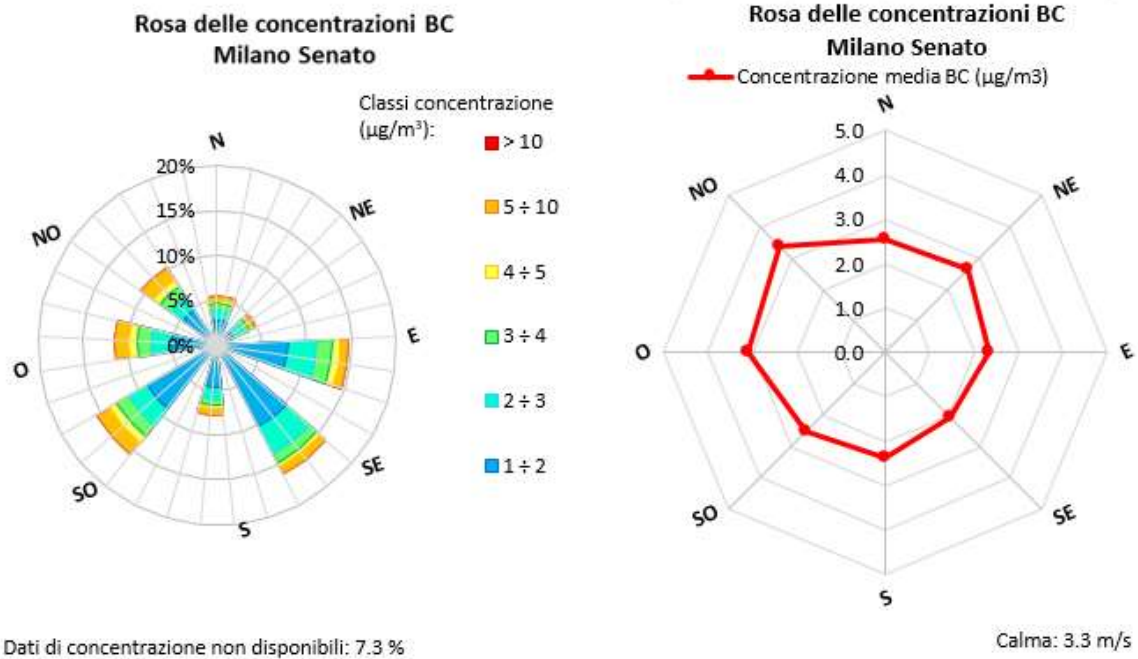


Figura 4.14- Rosa del vento di Parco Nord

Osservando il grafico riportato in figura 4.14, si nota una direzione prevalente del vento nei quadranti Sud-Est e Sud-Ovest. Inoltre, come tipicamente accade in questa area territoriale, si ha una percentuale alta di calma di vento (6.9 %) ed una percentuale molto ridotta di venti che eccedono valori maggiori di 4-5 m/s.

Sono state inoltre elaborate le rose di concentrazione (calcolate con i valori medi di concentrazione) per le tre stazioni di misura (figura 4.15 A, B e C):



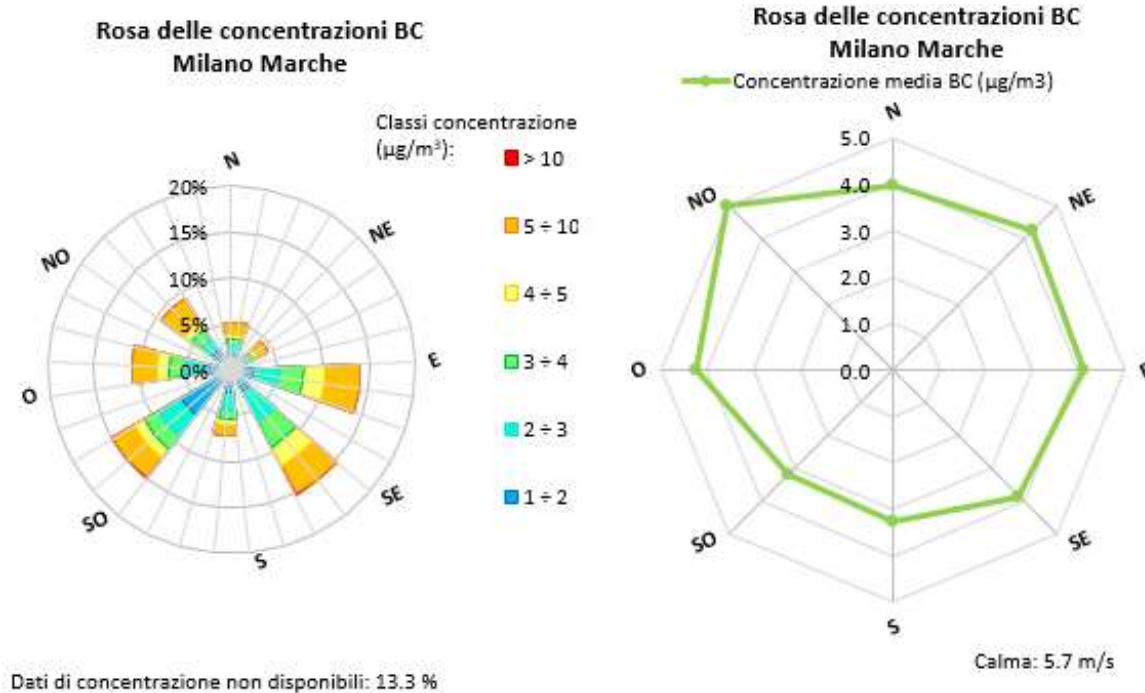
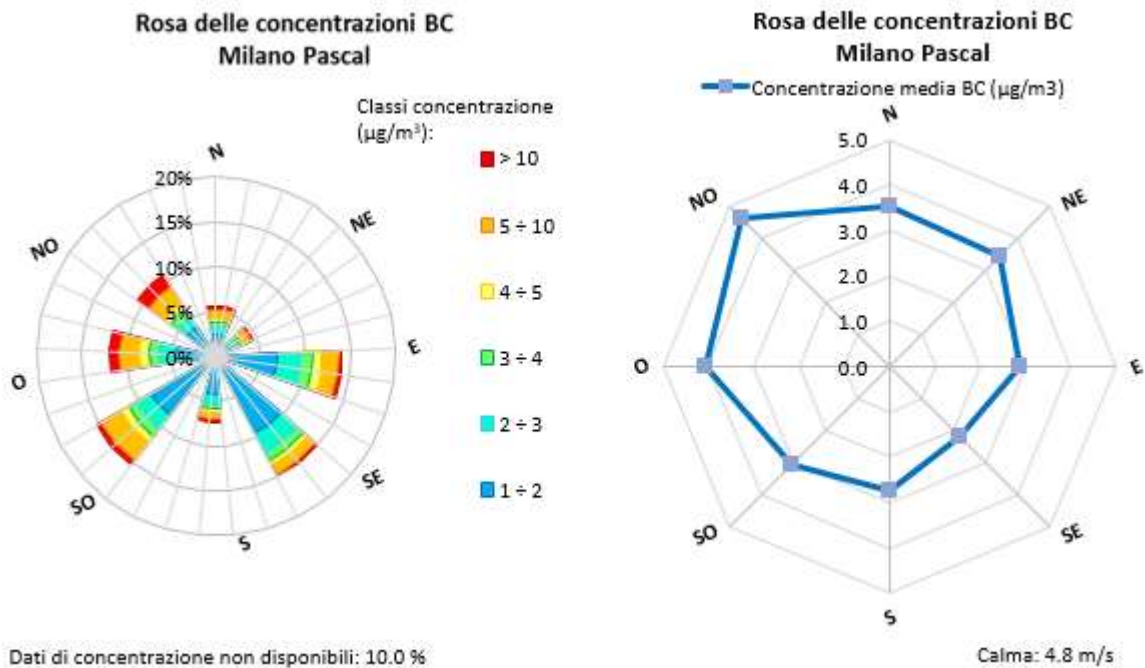


Figura 4.15 A, B e C – Rose di concentrazione

Analizzando le rose di concentrazione si nota un predominio nei quadranti Nord, Nord-Ovest ed Ovest in particolare per le stazioni di misura di Milano Marche e Milano Pascal,

in armonia con l'informazione fornita dalla rosa dei venti mostrata in figura 4.14 in cui i venti di maggiore intensità provengono dagli stessi quadranti.

È doveroso precisare il fatto che la similitudine dei risultati è anche dovuta all'utilizzo della stessa stazione meteorologia (per la velocità e direzione del vento si è utilizzata la stazione di Milano Parco Nord). Questo è un fattore abbastanza limitante se ci si focalizza esclusivamente sulle rose di concentrazione.

Questo inoltre vanifica ogni possibile considerazione sulla mutua posizione tra punto di misura e assi stradali o possibili sorgenti di BC.

Nella stazione di misura di Milano Senato invece non si osserva un quadrante predominante a causa del fatto che il BC ha una sorgente abbastanza diffusa essendo emesso da molteplici sorgenti quindi la rose di concentrazione non fornisce un dato rilevante.

4.6 RELAZIONI CON ALTRI INQUINANTI ATMOSFERICI

In questo paragrafo saranno analizzate le relazioni tra le concentrazioni osservate di BC e quelle di altri inquinanti atmosferici.

Gli inquinanti atmosferici che sono stati considerati sono EC/OC i cui dati sono disponibili per le stazioni di misura di Milano Senato e Milano Pascal, la famiglia degli ossidi di azoto (composti da NO, NO₂ ed NO_x) e Benzene (C₆H₆) per tutte le stazioni di misura, CO per la stazione di misura di Milano Senato e Milano Marche, PM₁₀ e PM_{2.5} nelle stazioni di Milano Senato e Milano Pascal, con un differente campionamento come riportato in precedenza (Capitolo 2, tabella 2.2).

Avendo a disposizione, per gli inquinanti sopracitati, una quantità di dati elevata per i due anni presi in considerazione, in tabella si riportano i valori di R² provenienti dagli scatter plots realizzati tra il BC ed i singoli inquinanti.

R ²	MILANO PASCAL	MILANO SENATO	MILANO MARCHE
CO	-	0.50	0.47
EC	0.78	0.84	-
OC	0.66	0.75	-
NO _x	0.85	0.76	0.80
C ₆ H ₆	0.81	0.66	0.72
PM ₁₀	0.74	0.66	-
PM _{2.5}	0.70	0.63	-

Tabella 4.3 – Valori R²

Nel calcolo dei valori del parametro R² si sono utilizzate medie orarie per tutte le specie inquinanti ad eccezione solo della famiglia del particolato atmosferico che invece è campionato giornalmente (quindi sono state utilizzate le medie giornaliere).

Dall'analisi dei valori di R^2 si nota come sussistono relazioni importanti con alcuni inquinanti come, ad esempio, con EC mentre leggermente meno accentuata con OC, come ci si può aspettare dalla definizione dello stesso BC.

Di seguito si riportano scatter plots e andamenti di maggior rilievo.

Il grafici seguente mostra gli andamenti dei valori di concentrazione di EC, OC e BC per le stazioni di Milano Pascal e Milano Senato, con i relativi scatter plots:

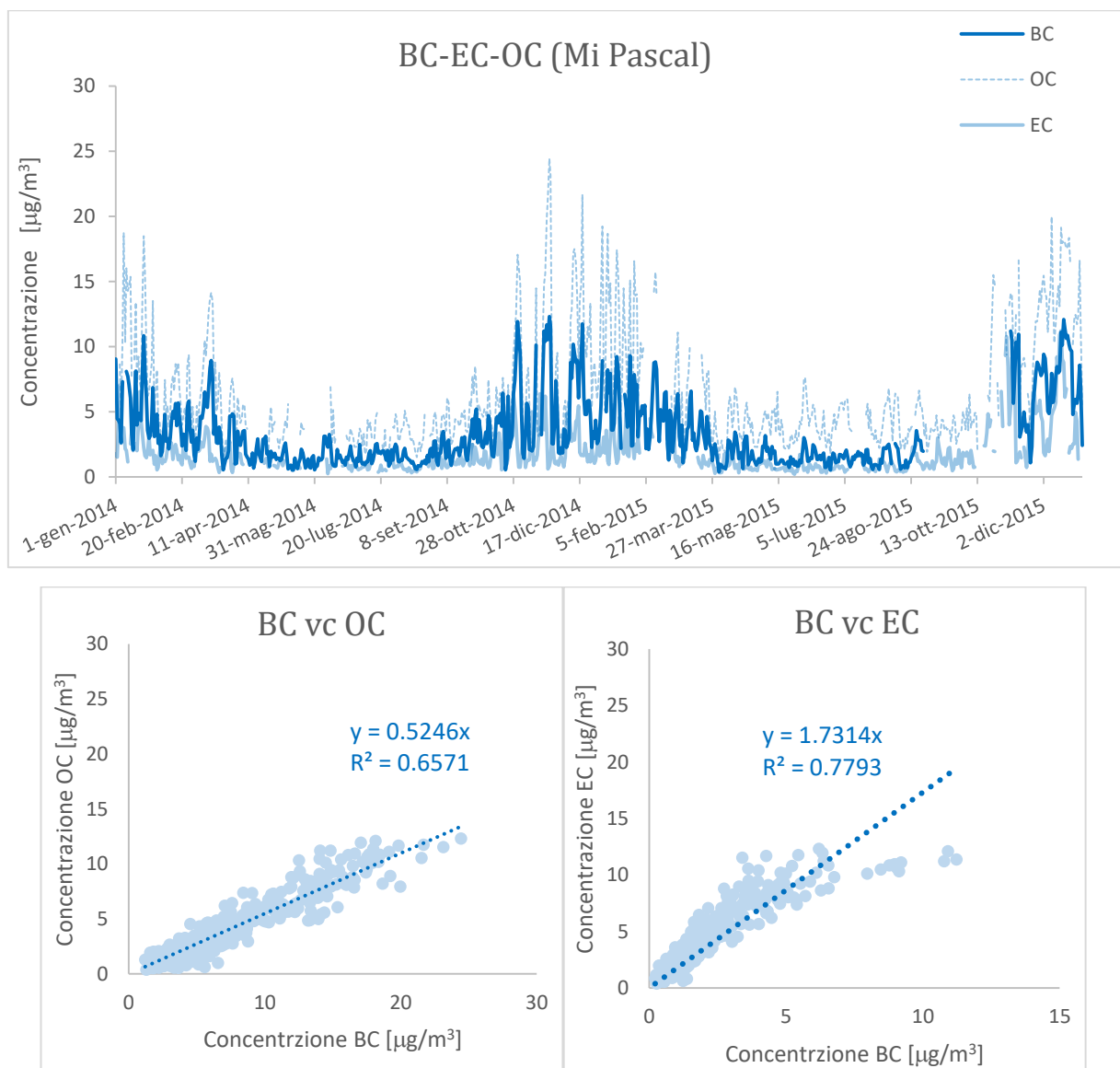


Figura 4.16 A, B e C – Confronto andamenti di concentrazione di BC (A) e con scatter plot (B e C)

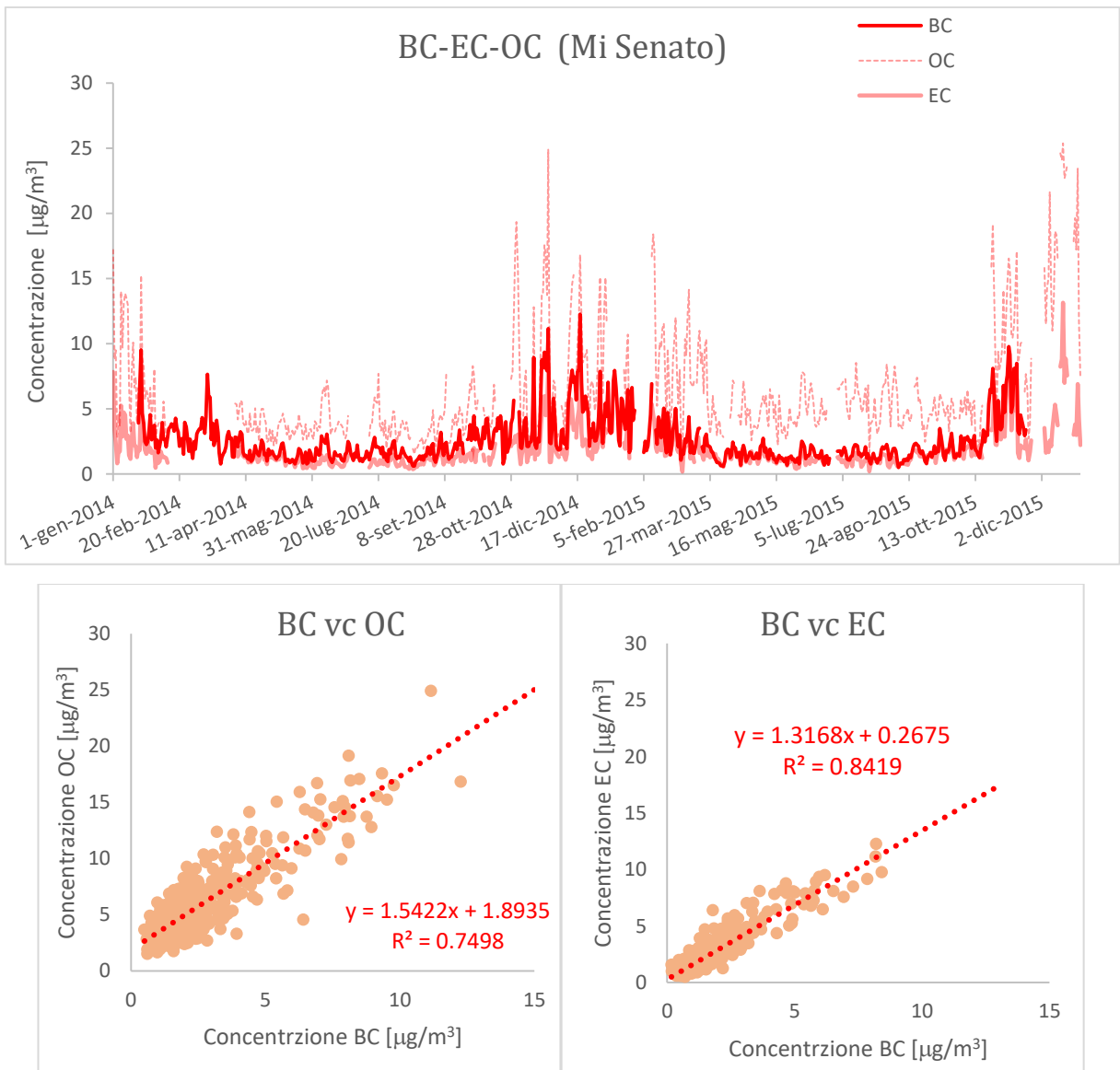


Figura 4.17 A, B e C – Confronto andamenti di concentrazione di BC (A) e con scatter plot (B e C)

Dai grafici si nota come le curve seguano gli stessi andamenti: il BC è compreso tra i valori di EC (inferiori) ed i valori di OC (maggiori) con una forte correlazione. Sfruttando le relazioni tra EC ed OC è stato sviluppato una tecnica per poter stimare i dati di BC mancanti attraverso i valori di EC ed OC. Il metodo è articolato per fasi: avendo a disposizione i valori di EC ed OC si realizza uno scatter plot che presenta in asse x i valori di concentrazione di OC, mentre in asse y la differenza dei valori di concentrazione tra BC ed EC; calcolata la linea di tendenza (lineare) si usano i valori di m e q per calcolare il BC stimato:

$$(1) \quad BC^* = EC + OC * m + q$$

Dove BC* rappresenta il black carbon stimato.

È stato applicato questo algoritmo a tutto il database delle stazioni di Milano Senato e Milano Pascal, dove appunto si hanno i dati relativi a EC ed OC per gli anni 2014 e 2015 e, per semplicità, si riporta il caso del 2014.

Nel grafico si mostrano le equazioni dal quale ottenere i valori di m e q, secondo la sequenza descritta in precedenza:

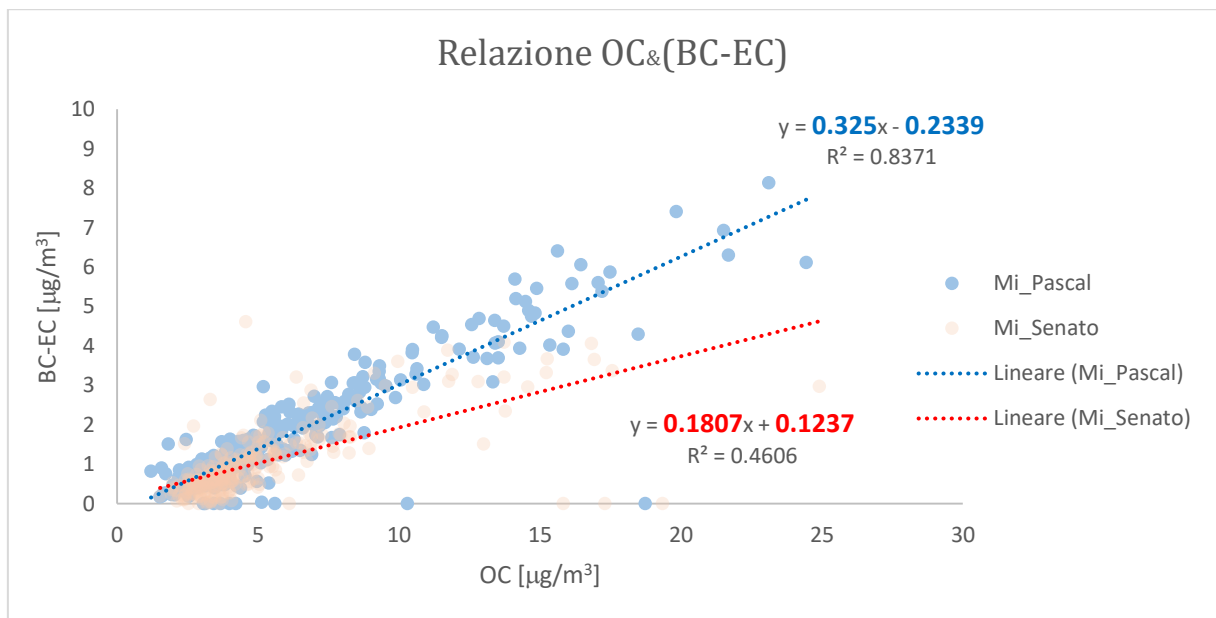


Figura 4.18– Relazione OC & (BC-EC)

I valori da utilizzare di m e q sono riassunti nella seguente tabella 4.4:

	<i>m</i>	<i>q</i>
<u>MILANO SENATO</u>	0.18	0.12
<u>MILANO PASCAL</u>	0.33	0.23

Tabella 4.4 – Valori di *m* e *q* utilizzati

Avendo a disposizione questa informazione è stato possibile applicare la formula (1) ed ottenere i valori di BC stimati (BC*) anche nei casi di un'assenza del dato.

Di seguito sono riportati i grafici relativi agli andamenti di BC confrontando l'andamento originale con quello ottenuto in seguito all'applicazione della precedente formula (1):

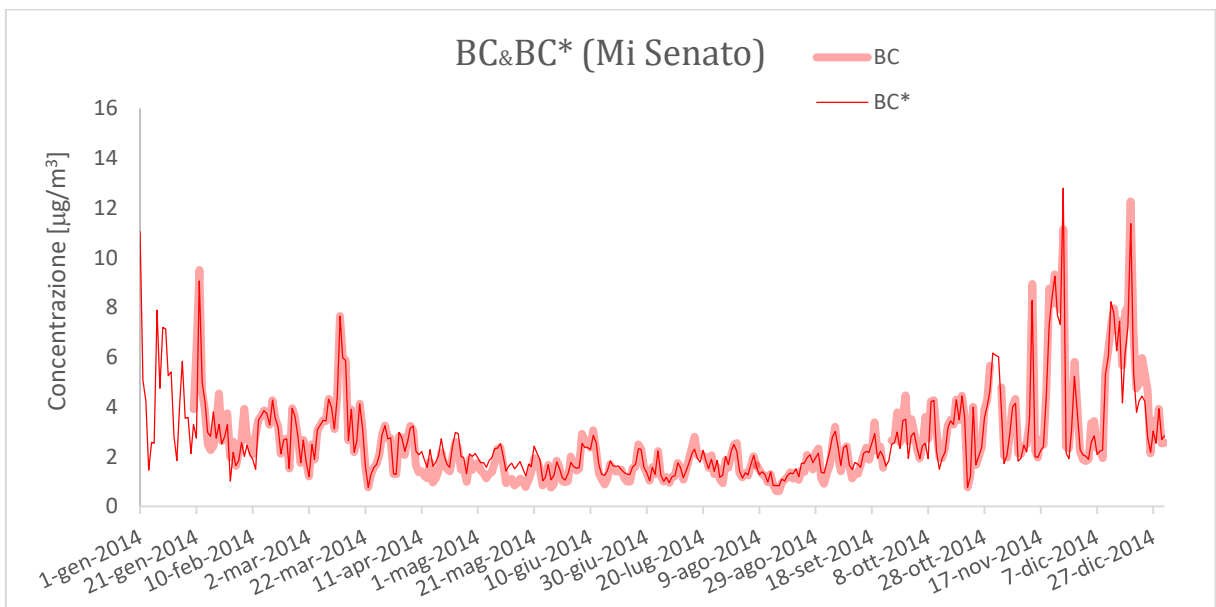
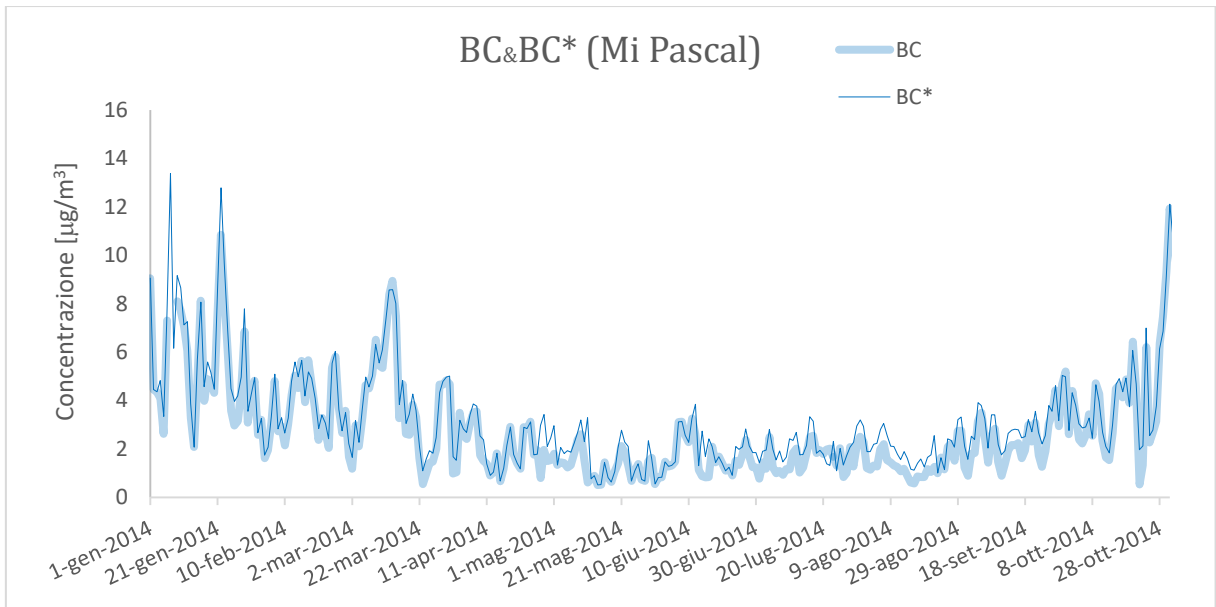


Figura 4.19 A e B– Confronto andamento di concentrazione BC

I valori di concentrazione del BC misurato e quello ricostruito a partire da EC ed OC seguono gli stessi andamenti: questo dimostra che il metodo sviluppato può essere

utilizzato con un buon grado di affidabilità per ottenere i valori di concentrazione di BC mancanti; in figura 4.20 sicurezza sono stati realizzati anche gli scatter plot tra i due valori di concentrazione di BC, per entrambe le stazioni di misura:

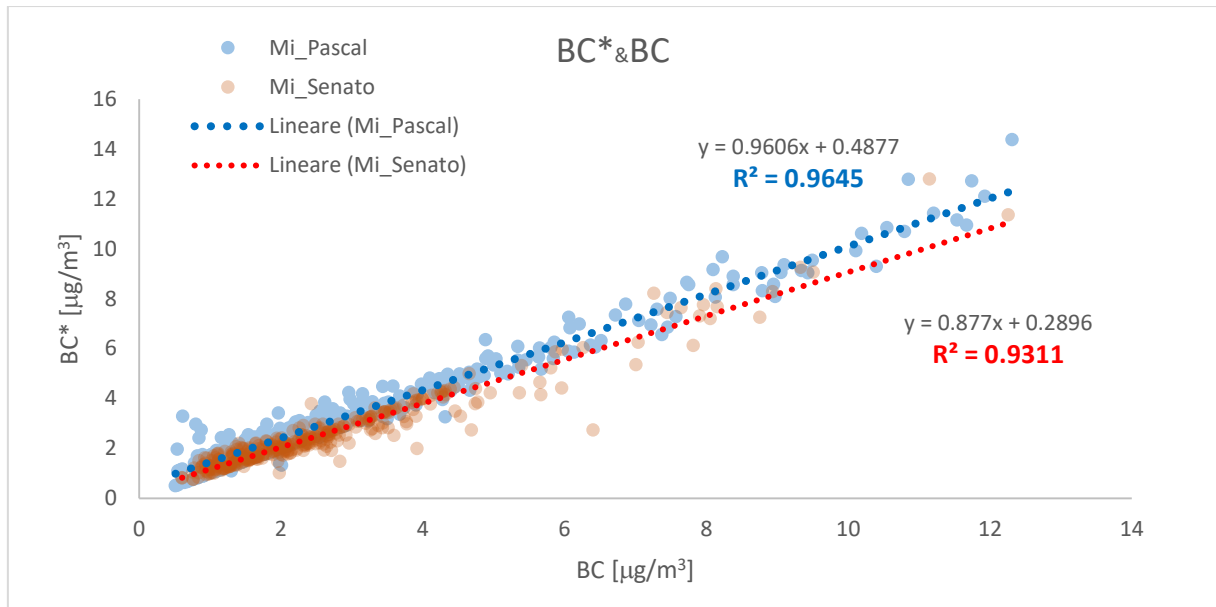


Figura 4.20– Relazione tra BC originale e BC ricostruito tramite formula (1) (BC*)

I dati seguono una relazione praticamente lineare con valori di R^2 maggiori del 90% il che dimostra ulteriormente la bontà della tecnica sviluppata.

Inoltre è stato studiato come la relazione tra il BC originale ed il BC ricostruito tramite la formula (1) risulta migliore nel caso in cui si realizza lo stesso procedimento suddividendo il database annuale nelle varie stagioni: il procedimento è più dispendioso ma a vantaggio di un risultato di migliore qualità, con valori di R^2 maggiori del 95%.

Dall'informazione riportata in tabella 1 di questo capitolo si osserva una forte relazione con la famiglia degli ossidi di azoto di cui sono riportati gli scatter plot per le stazioni di misura:

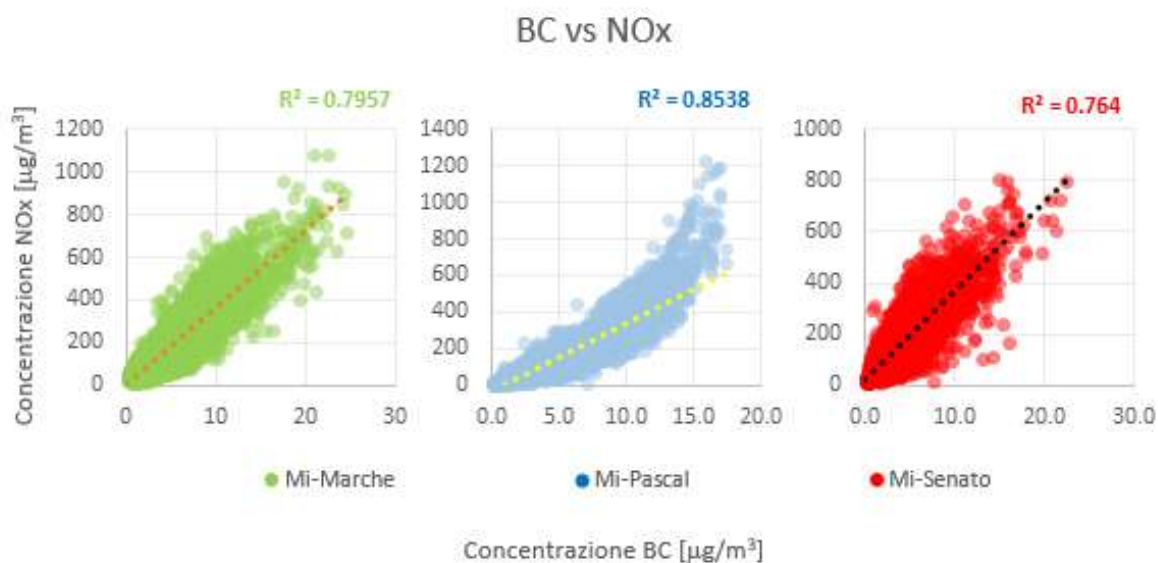


Figura 4.21 A, B e C – Relazione BC con ossidi di azoto

Osservando i grafici riportati in figura si nota un forte legame con valori di R^2 ritenuti sufficientemente alti per poter confermare la bontà della relazione tra i due inquinanti. Nello specifico, per la stazione di Milano Pascal, si nota come all'aumentare dei valori di concentrazione di NOx, la sottostima di BC aumenta proporzionalmente. Questo comportamento sembrerebbe essere legato alla tipologia di strumento installato in Milano Pascal.

È stato poi calcolato infatti il giorno tipo di NO, NO₂ ed NOx e sono sovrapposti al giorno tipo del BC, precedentemente calcolato, per il trio delle stazioni di misura:

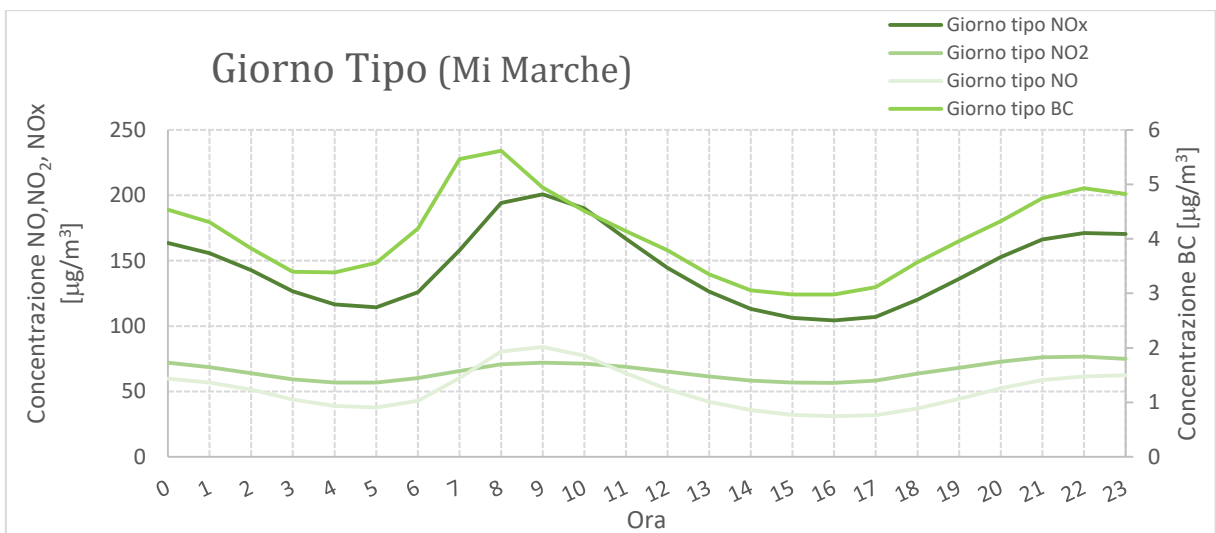
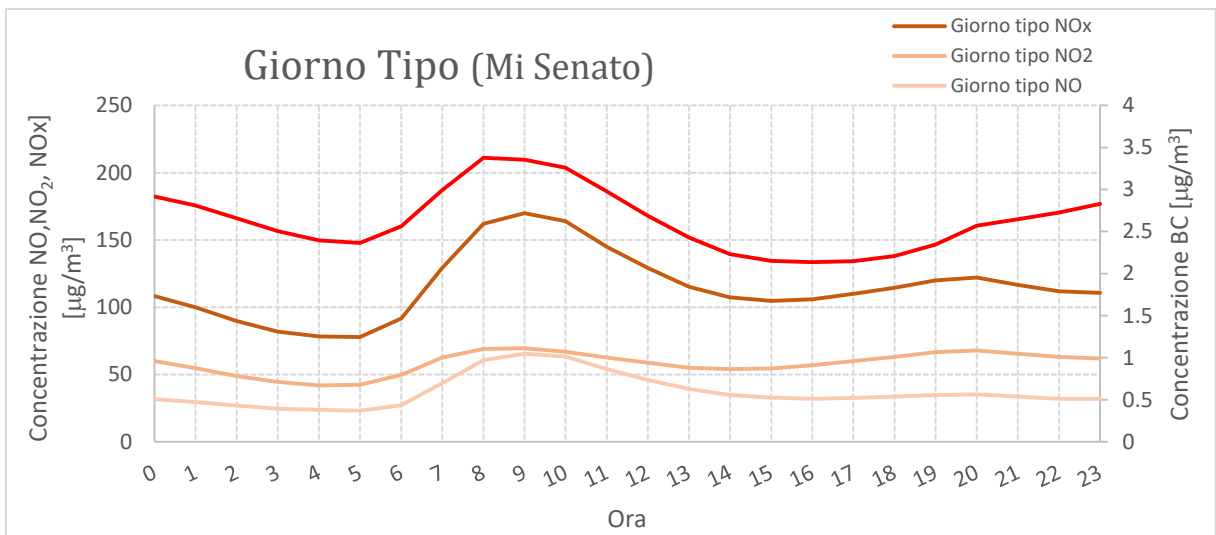
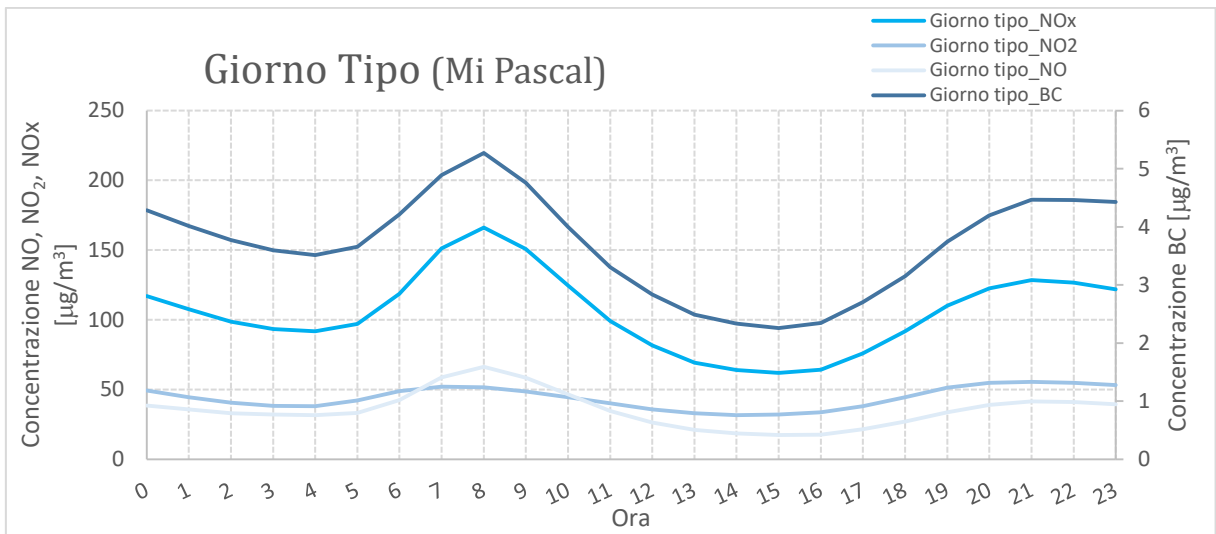


Figura 4.22 A, B e C- Confronto giorno tipo

Anche dall'informazione che è possibile trarre dal confronto del giorno tipo degli inquinanti si assiste ad una relazione che lega la famiglia degli ossidi di azoto al BC con un incremento dei valori di concentrazione nelle prime ore del mattino (circa tra le ore 7:00 alle ore 9:00) in cui il flusso di traffico è notevolmente maggiore, seguito da un calo nelle ore centrali della giornata e da un incremento intorno alle ore 20:00 e 21:00; classico comportamento di un inquinante da traffico veicolare.

Proseguendo con la lista degli inquinanti si analizza la relazione con il monossido di carbonio.

Nonostante le due specie inquinanti presentino sorgenti emissive comuni, i valori di R^2 non mostrano una relazione apprezzabile:

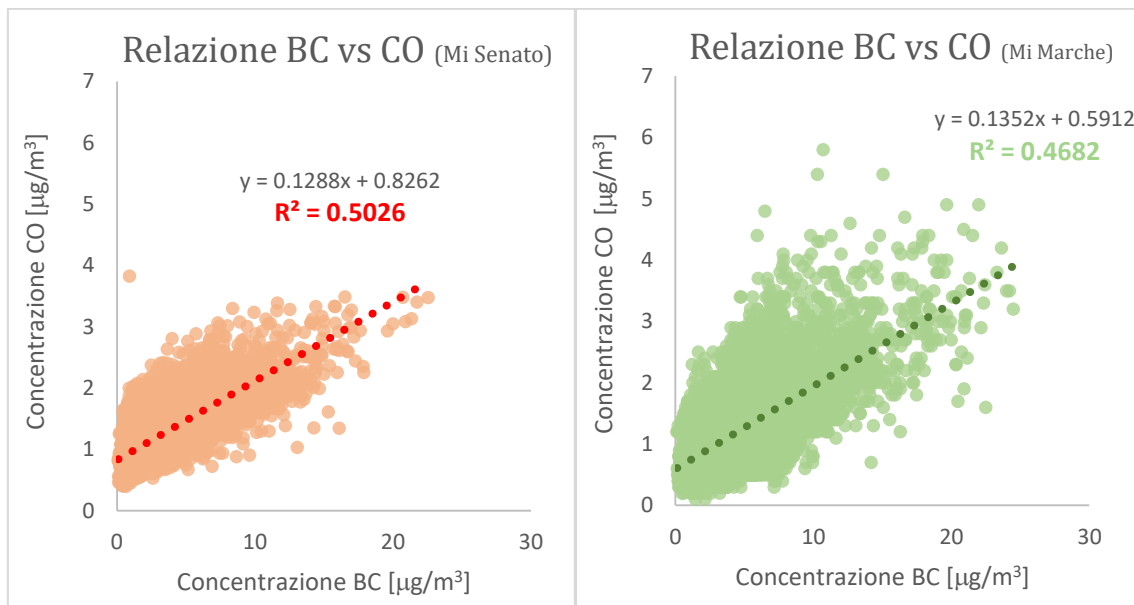


Figura 4.23 A e B – Scatter plot BC con CO di Milano Senato

Per quanto riguarda, invece, il benzene, i valori di R^2 mostrano un forte legame con il BC e, proprio per questo motivo, è stato calcolato anche il giorno tipo relativo al benzene e sovrapposto a quello del BC per evidenziare ulteriori relazioni.

Di seguito sono riportati i grafici relativi all'elaborazione dei dati realizzata per la stazione di Milano Pascal.

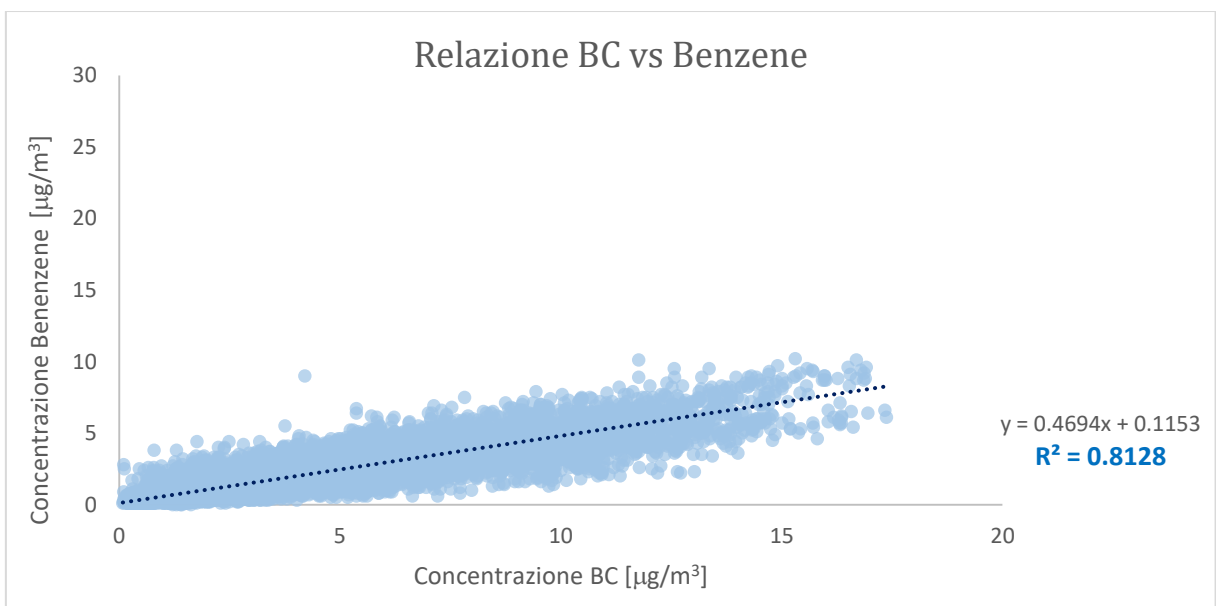
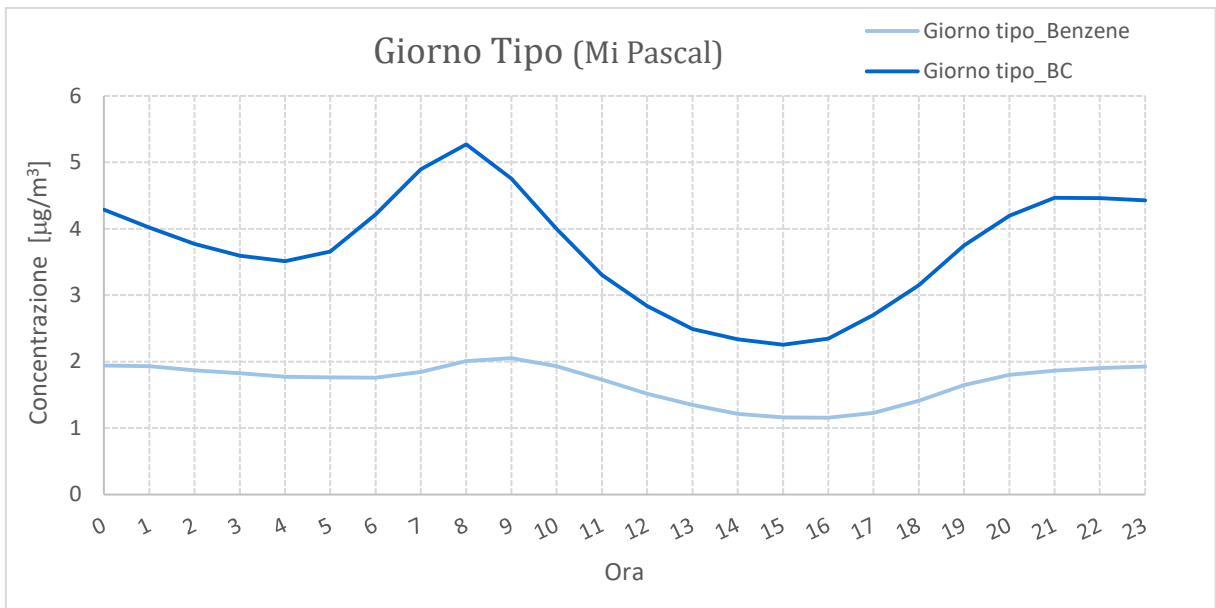


Figura 4.24 A e B – Confronto giorno tipo e scatter plot

Osservando gli andamenti di concentrazione del giorno tipo si nota come questi risultano essere paragonabili: si ha un incremento di concentrazione nelle prime ore del mattino e della sera legata ad un maggiore flusso del traffico veicolare nella città con una diminuzione delle ore centrali della giornata dovuto anche ad un incremento dell'altezza dello strato rimescolato.

Analoghe considerazioni possono essere fatte anche per la stazione di Milano Senato (Figura 4. 25) e Milano Marche (Figura 4.26)

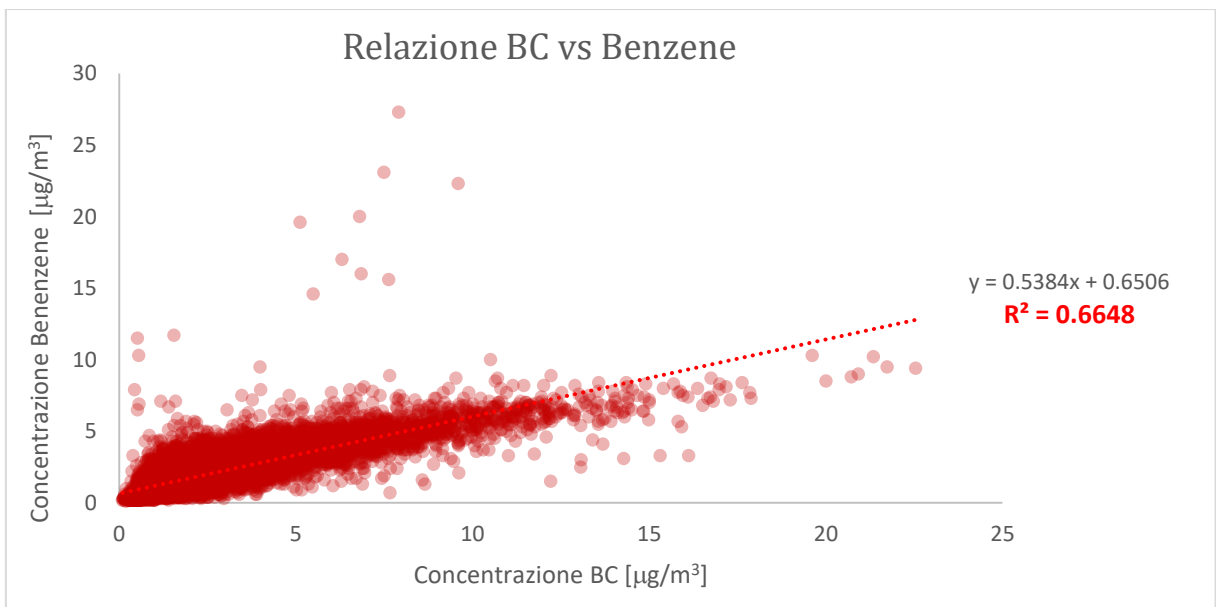
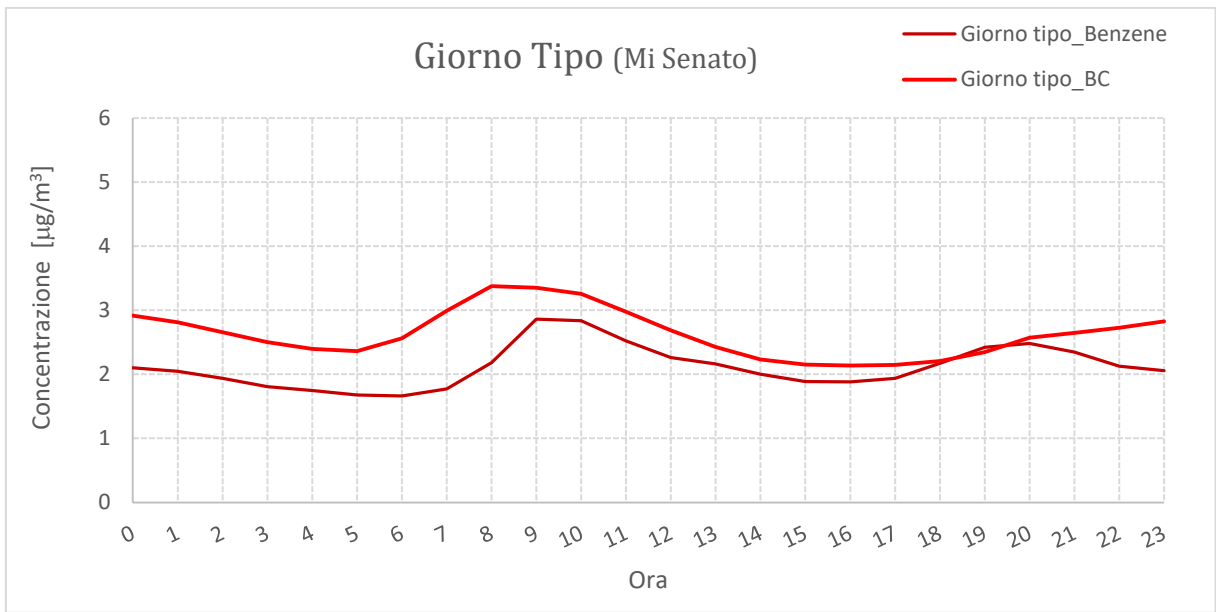


Figura 4.25 A e B – Confronto giorno tipo e scatter plot

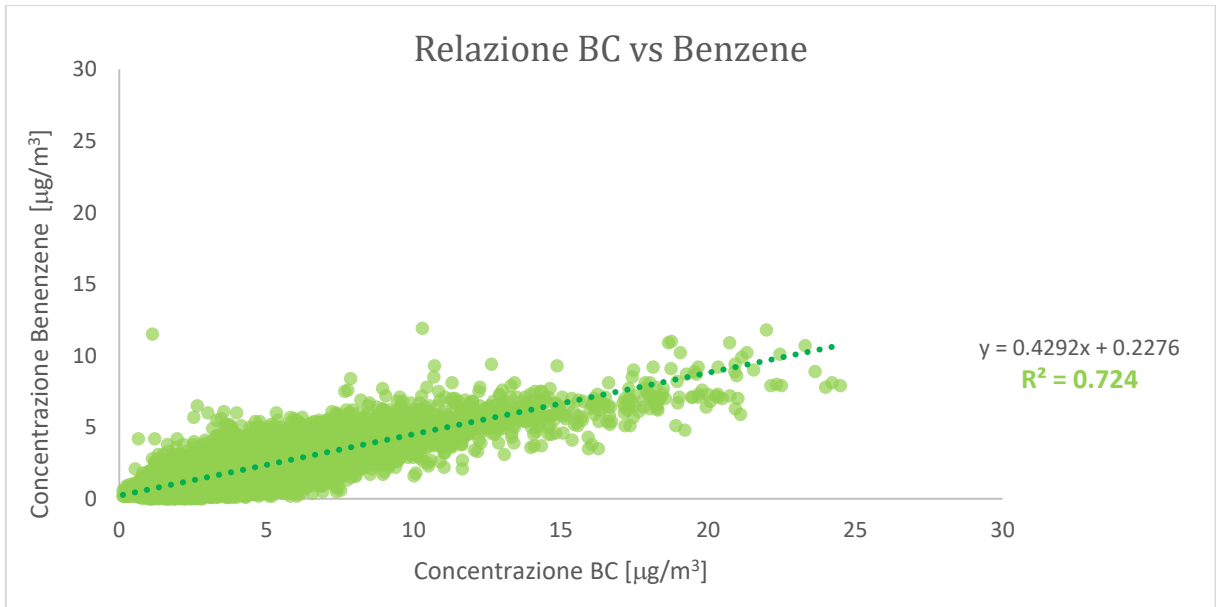
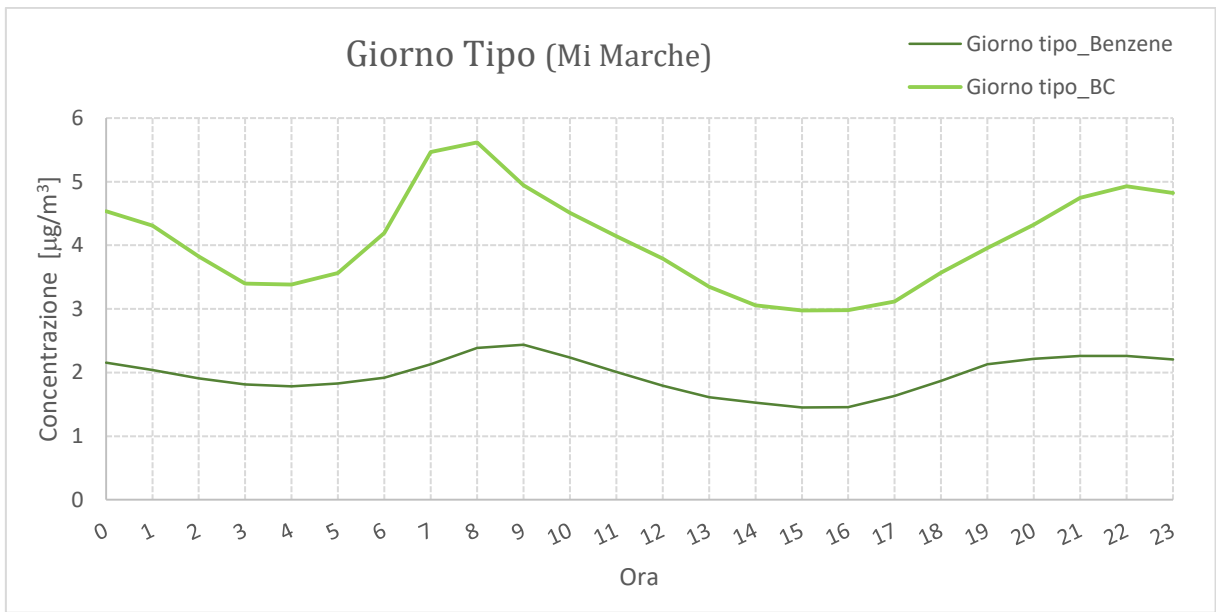


Figura 4.26 A e B – Confronto giorno tipo e scatter plot

In generale, per la stazione di Milano Marche si notano dei valori di concentrazione di benzene maggiori rispetto alle altre stazioni a causa del posizionamento della stazione di misura.

Infine si esamina la relazione tra PM10, PM2.5 e BC

I dati relativi al PM sono misurati nelle stazioni di Milano Pascal e Milano Senato, nei due anni di riferimento, con un campionamento giornaliero, come richiede la normativa.

Agli andamenti delle concentrazioni di PM10 e PM2.5 sono stati sovrapposti i rispettivi valori di BC per cercare di cogliere eventuali relazioni tra gli inquinanti.

I seguenti grafici fanno riferimento alla stazione di Milano Pascal (figura 4.27 A e B).

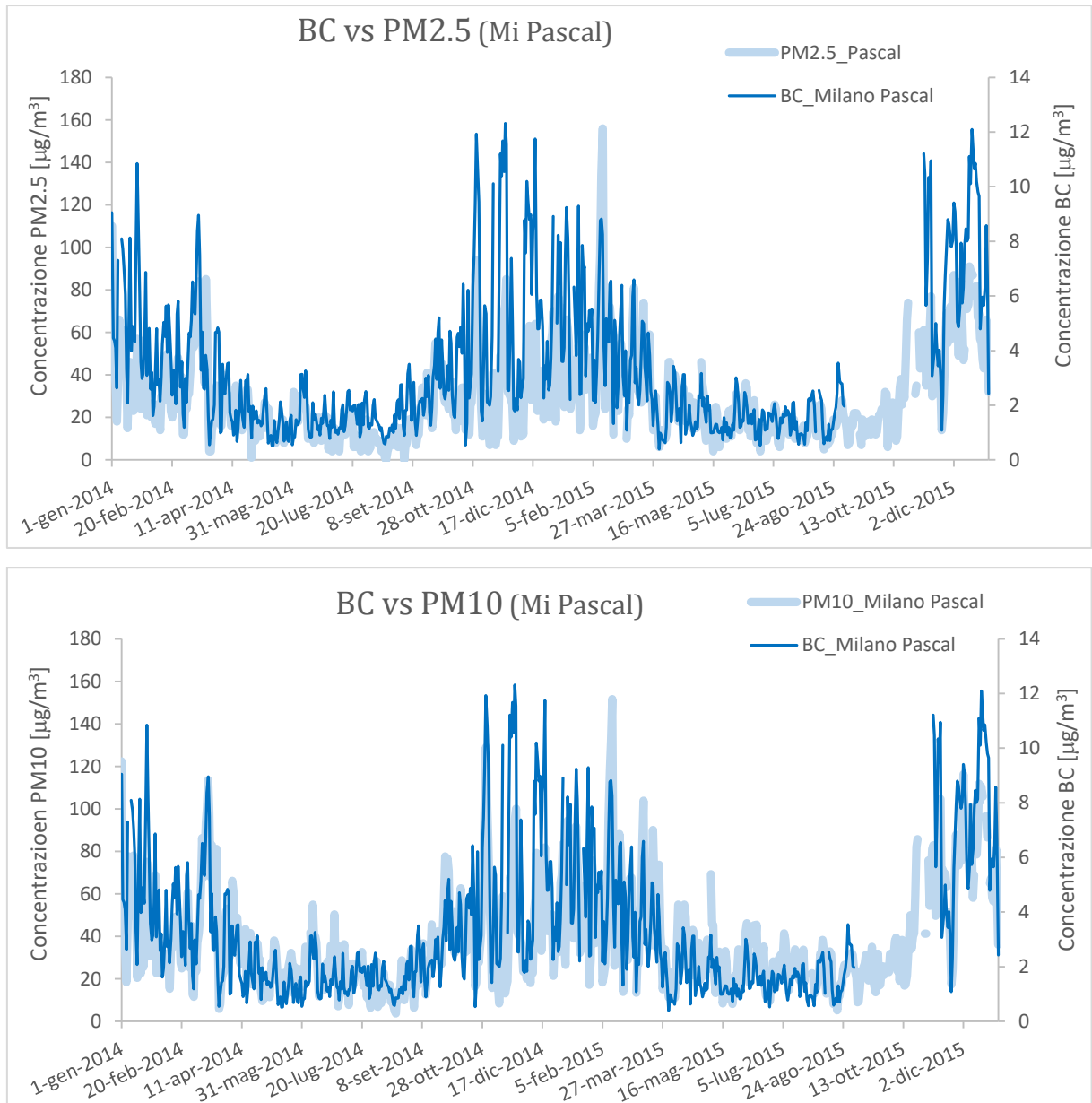


Figura 4.27 A e B – Confronto andamenti di concentrazione BC con PM10

Anche se i valori tra i due inquinanti hanno ordini di grandezza differenti, si nota una sovrapposizione elevata tra le due curve, a conferma del fatto che è presente una relazione tra le due specie inquinanti e che, all'aumentare di PM (indipendentemente

dal fatto che si tratta di PM10 o di PM2.5) aumenta anche la concentrazione di BC, essendo un costituente del PM stesso. Analogamente a quanto visto in precedenza, si ha una diminuzione (per le motivazioni precedenti descritte) di concentrazione nel periodo estivo ed un incremento in quello invernale. Relazione confermata anche dallo scatter plot che segue:

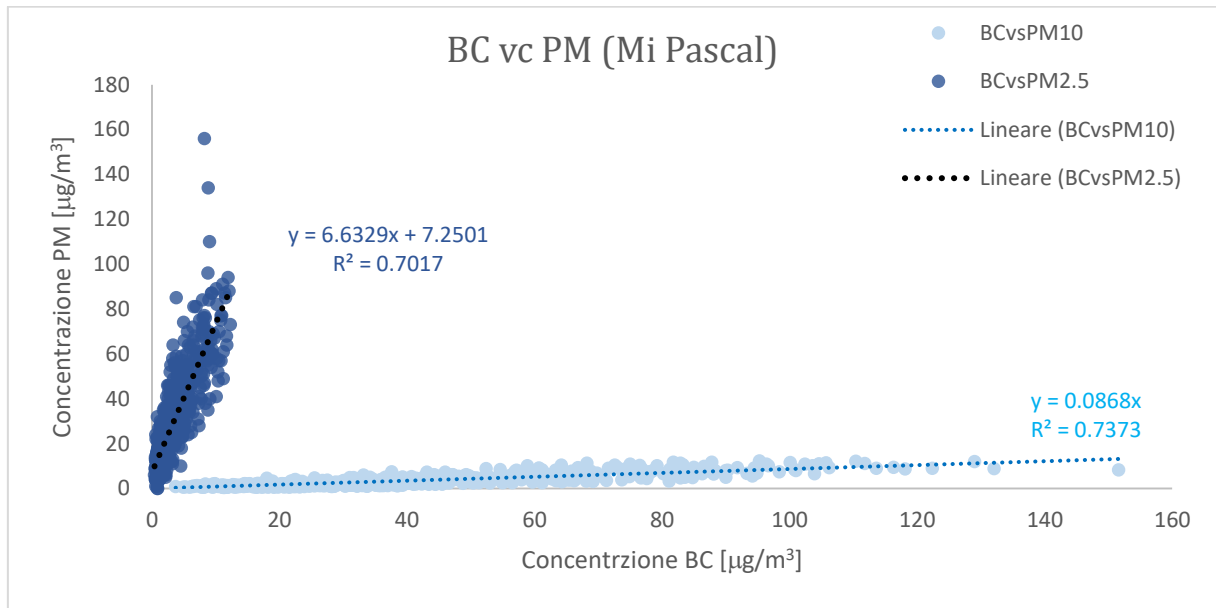


Figura 4.28 – Scatter plot BC e PM

Stesse considerazioni per la stazione di misura di Milano Senato di cui si riportano gli andamenti e gli scatter plots rispettivamente in figura 4.29 e 4.30.

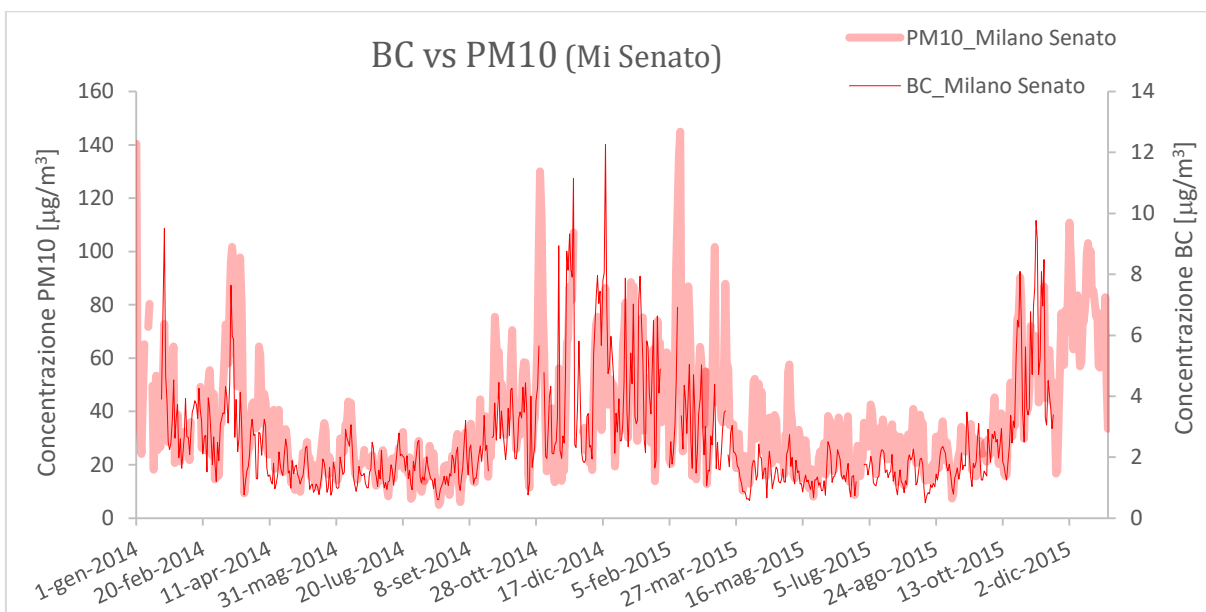
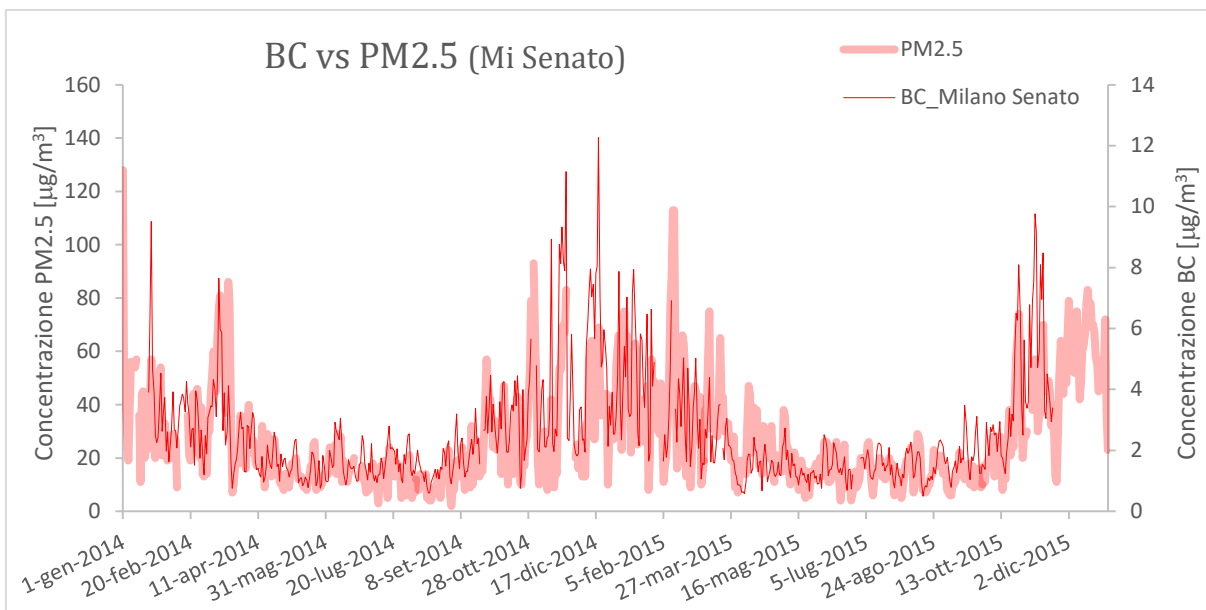


Figura 4.29 A e B – Confronto andamento di concentrazione PM10 con BC

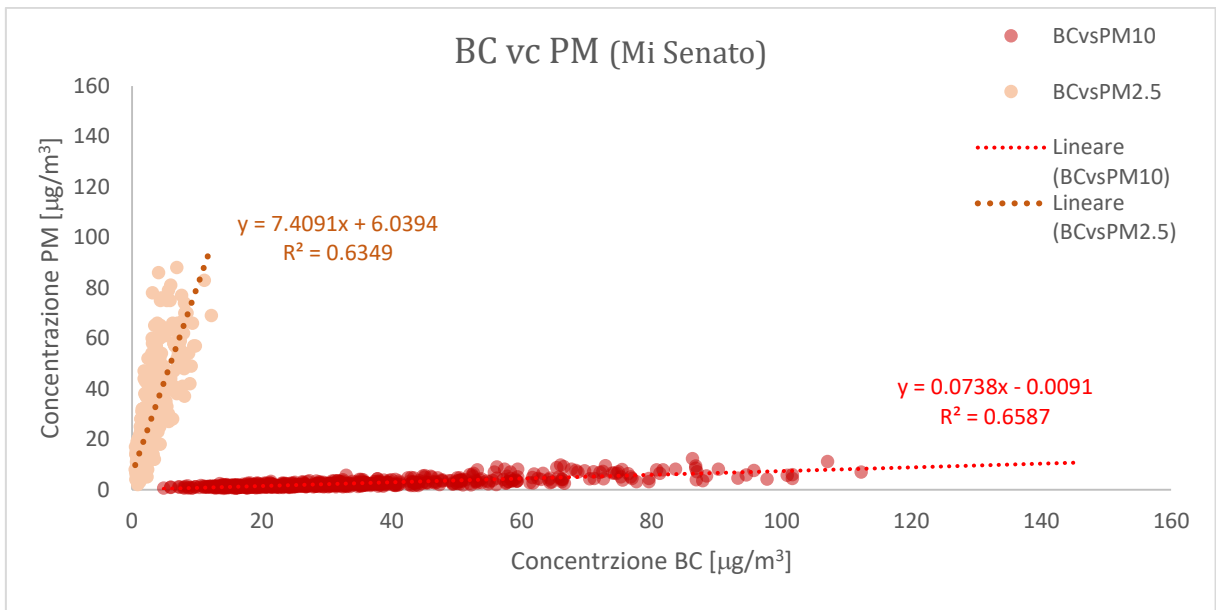


Figura 4.30 – Scatter plot BC e PM

CONCLUSIONI

Il black carbon è una frazione carboniosa del particolato atmosferico. Nonostante non sia vincolato da leggi appositamente scritte, lo studio di questo inquinante avanza rigorosamente in quanto l'impatto relativo alla sua presenza in atmosfera non è trascurabile.

Volendo mettere da parte gli aspetti climalteranti e di degrado sui beni culturali, persiste un effetto negativo sulla salute dell'uomo dal quale non è possibile prescindere.

Studi provenienti da tutto il mondo contribuiscono giorno dopo giorno ad arricchire la comunità scientifica sulle caratteristiche relative al black carbon: si hanno infatti continui miglioramenti su molti aspetti che spaziano dalla progettazione e realizzazione degli strumenti che rispondono sempre più rapidamente alle esigenze richieste dal mercato incrementandone la precisione, l'accuratezza, la sensibilità strumentale e riducendone il peso a vantaggio della trasportabilità, rendendo possibili anche campagne di misura itineranti.

Anche se attualmente gli strumenti sono affetti da artefatti di misura che devono essere trattati, sono presenti algoritmi *ad hoc* che permettono di rendere trascurabili queste anomalie strumentali ma con la speranza che un giorno la loro applicazione non sia necessaria o che venga direttamente implementata negli strumenti.

Dal punto di vista ambientale è possibile affermare che il black carbon, come la maggior parte degli inquinati atmosferici, presenta una forte relazione con la meteorologia, in particolar modo con la temperatura: l'incremento della temperatura causa un innalzamento dello strato rimescolato che permette (a parità di sorgenti emmissive) una diluizione degli inquinanti in un volume maggiore che diminuisce le concentrazioni; meno evidenti le relazioni con la precipitazione e velocità/direzione del vento in cui non si osservano particolari influenze nei valori di concentrazione di black carbon al variare di questi parametri.

In conclusione, il black carbon presenta una marcata relazione con altri inquinanti atmosferici noti. Ne sono state valutate le relazioni con l'Elemental carbon e Organic carbon che sono altre frazioni carboniose del PM il cui legame con il BC è tra i più stretti. Sono state trovate relazioni evidenti sia con il PM ma anche con altri inquinanti che trovano, nei processi di combustione, la loro principale sorgente emissiva come ad esempio il monossido di carbonio, benzene e la famiglia degli NOx.

Rispetto ad altri inquinanti di cui si potrebbero scrivere pagine e pagine di sequenze storiche ed informazioni di grande dettaglio, per il black carbon non si può fare lo stesso: è un inquinante noto solo da pochi anni, di cui si conosce poco e, proprio per questo, la strada da percorrere è ancora molto lunga, dovendo migliorare sotto tutti i punti di vista, in primis quello normativo. Infatti l'inserimento di un vincolo normativo è di fondamentale importanza per poter controllare il black carbon.

Oltre alle classiche miglioni che sono sempre auspicabili, un aspetto su cui si sta lavorando è cercare di sensibilizzare al massimo la popolazione: solo riducendo le fonti di emissione si può pensare di ridurre la concentrazione di BC e per far ciò è necessario uno sforzo da parte di tutta la popolazione, propensa ad un cambiamento del proprio modus vivendi ma anche da parte delle amministrazioni pubbliche che hanno il compito di rendere possibile questo cambiamento.

BIBLIOGRAFIA

APHEKOM project, Medina S. Summary report of the 2008–2011. Saint-Maurice Cedex, Institut de Veille Sanitaire, 2012.

Arnott, W. P., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., and Ogren, J. A.: Towards Aerosol Light-Absorption Measurements with a 7-Wavelength Aethalometer: Evaluation with a Photoacoustic Instrument and 3-Wavelength Nephelometer, *Aerosol. Sci. Tech.*, 2005.

Allen G.A. , J. Lawrence and P. Koutrakis, “Field validation of a semi-continuous method for aerosol black carbon (Aethalometer) and temporal patterns of summertime hourly black carbon measurements in southwestern PA”, *Atmos. Environ.* (1999).

Arnott, W.P.; Moosmüller, H.; Sheridan, P.J.; Ogren, J. A.; Raspert, R.; Slaton, W.V.; Hand, J.L.; Kreidenweis, S.M.; Collett, J.L., Jr. Photoacoustic and Filter-Based Ambient Aerosol Light Absorption Measurements: Instrument Comparisons and the Role of Relative Humidity; *J. Geophys.* 2003.

ARPA Veneto (Area Tecnico-Scientifica Osservatorio Aria) – “A proposito di Benzene”

Beukes, J. P., Vakkari, V., van Zyl, P. G., Venter, A. D., Josipovic, M., Jaars, K., Tiitta, P., Kulmala, M., Worsnop, D., Pienaar, J. J., Järvinen, E., Chellapermal, R., Ignatius, K., Maalick, Z., Cesnulyte, V., Ripamonti, G., Laban, T. L., Skrabalova, L., du Toit, M., Virkkula, A., and Laakso, L.: Source region plume characterisation of the interior of South Africa, as measured at Welgegund, 2012.

Bond, T. C. and Bergstrom, R. W.: Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review, *Aerosol Sci. Tech.*, 2006.

Bond, T. C., Bhardwaj, E., Dong, R., Jogani, R., Jung, S. K., Roden, C., Streets, D. G., and Trautmann, N. M.: Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 2007

CEN/TC 264, Ambient air quality- Guide for measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters, 06/2011.

Clarke, A.D.; Noone, K.J.; Heintzenberg, J.; Warren, S.G.; Covert, D.S. Aerosol Light Absorption Measurement Techniques: Analysis and Intercomparisons; *Atmos. Environ.* 1987.

Dal Santo U. , Gianelle V. , Lazzarini M. , Cosenza R. “Campagna di misura della qualità dell’Aria-PM10” campagna di misura per il comune di Caronno Pertusella, 2014.

Dal Santo U. , Gianelle V. , Lazzarini M. , Cosenza R. “Campagna di misura della qualità dell’Aria PM10, frazione carboniosa e benzene” campagna di misura per il comune di Saronno, 2015.

Dal Santo U., Cosenza R. "Campagna di misura della qualità dell'Aria" campagna di misura per il comune di Sesto San Giovanni, 2014-2015.

Dal Santo U. Tesi Laurea Magistrale in Fisica (Università degli studi di Milano), "PM10 e PM2.5 in Lombardia: Concentrazione, Composizione e Sorgenti", 2007.

EEA (European Environment Agency), "Status of Black Carbon monitoring in ambient air in Europe", Lussemburgo, 2013

Gayle S.W. Hagler, Tiffany L.B. Yelverton, Ram Vedantham, Anthony D.A. Hansen, Jay R. Turner, Aerosol and Air Quality Research, Taiwan Association for Aerosol Research
"Post-processing Method to Reduce Noise while Preserving High Time Resolution in Aethalometer Real-time Black Carbon Data", 2011

Garland, R. M., Yang, H., Schmid, O., Rose, D., Nowak, A., Achtert, P., Wiedensohler, A., Takegawa, N., Kita, K., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Hu, M., Shao, M., Zeng, L. M., Zhang, Y. H., Andreae, M. O., and Pöschl, U.: Aerosol optical properties in a rural environment near the mega-city Guangzhou, China: implications for regional air pollution, radiative forcing and remote sensing, *Atmos. Chem. Phys.*, 2008.

Gauderman WJ et al. Association between air pollution and lung function growth in Southern California children. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 2002.

Ghedini N, Ozga, Bonazza A, Dilillo M, Cachier H, Sabbioni C: "*Atmospheric aerosol monitoring as a strategy for the preventive conservation of urban monumental heritage: The Florence Baptistery*". *Atmospheric Environment* 45, 2011.

Gianelle V., Dal Santo U., Algeri A., Colombi C., Cuccia E., Lazzarini M., Ricceri R. "Black Carbon, Elemental and Organic Carbon: relazioni sperimentali tra le tre grandezze osservate dall'analisi di serie storiche pluriennali nell'area metropolitana milanese", presentato al VII congresso nazionale sul particolato atmosferico, Roma 17-20 maggio 2016.

Gianelle V., Dal Santo U., Colombi C. "Misure di carbonio organico ed elementare mediante analisi TOT/TOR (Thermal-Optical Transmittance/Reflectance), Gennaio 2015.

Gilardoni S. "Metodi e strumenti per la determinazione di Black Carbon/Elemental Carbon: un indicatore addizionale per la valutazione dell'efficacia delle azioni sul traffico" Consiglio Nazionale delle Ricerche, ISAC, 25 ottobre 2012.

Gundel LA, Dod RL, Rosen H, Novakov T: The relationship between optical attenuation and black carbon concentration for ambient and source particles. *Sci Total Environment*, 1984

Health effects of black carbon, world health organization, WarlichDruck RheinAhr GmbH, 2012

Health effects of particulate matter, world health organization, WarlichDruck RheinAhr GmbH, 2013

Hari, P.; Kulmala, M. A Station for Measuring Ecosystem-Atmosphere Relations (SMEAR ii); *Boreal Environ.* 2005.

Harrison RM, Jones AM, Lawrence RG. Major component composition of PM10 and PM2.5 from roadside and urban background sites. *Atmospheric Environment*, 2004

Invernizzi G. , Ruprecht A. "Il Black Carbon: l'indicatore di tossicità del PM10 più idoneo per valutare l'efficacia delle misure di riduzione del traffico sulla qualità dell'aria"; laboratorio per la Ricerca Ambientale SIMG-Società Italiana di Medicina generale, ISDE-Medici per l'ambiente.

Levy JL, Baxter LK, Clougherty JE. The air quality impacts of road closures associated with the 2004 Democratic National Convention in Boston. Environmental Health, 2006

Lipfert F.W., "Filter artifacts associated with particulate measurements: recent evidence and effects on statistical relationships", Atmospheric Environment, 1994.

Park, K., Chow, J. C., Watson, J. G., Trimble, D. L., Doraiswamy, P., Arnott, W. P., Stroud, K. R., Bowers, K., Bode, R., Petzold, A., and Hansen, A. D. A.: Comparison of continuous and filter-based carbon measurements at the Fresno Supersite, J. Air & Waste Manage. Assoc, 2006.

Peterson M.R. , Richards M.H. NIOSH/STN protocol: Thermal/Optical-Transmittance analysis for organic, elemental, carbonate, total carbon and OCX2 in PM2.5 by the EPA/NIOSH method, 2005.

Petzold, A. and Schönlinner, M.: Multi-Angle Absorption Photometry – A New Method for the Measurement of Aerosol Light Absorption and Atmospheric Black Carbon, J. Aerosol Sci. , 2004.

Petzold, A., Schloesser, M., Sheridan, P. J., Arnott, W. P., Ogren, J. A., and Virkkula, A.: Evaluation of Multi-Angle Absorption Photometry for Measuring Aerosol Light Absorption, Aerosol Sci. Tech., 2005.

Roemer WH, Hoek G, Brunekreef B. Effect of ambient winter air pollution on respiratory health of children with chronic respiratory symptoms. The American Review of Respiratory Disease, 1993.

H., MoQhler, O., Schurath U., Kamm S., Dippel B., & D., M. The AIDA soot aerosol characterisation campaign. Journal of Aerosol Science, 2003.

Schnaiter, M., Horvath, H., MoQhler, O., Naumann, K.-H., Saatho*, H., & SchQock, O.W.. UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. Journal of Aerosol Science, 2003.

Sunset Laboratory Inc. semi-continuous OCEC carbon aerosol analyzer, A Guide To Running And Maintaining The Sunset Laboratory Semi-Continuous Ocec Analyser ,

Turpin B. J., Huntzicker J. J., "Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during scaqs", Atmospheric Environment, 1995.

United Nations Economic Commission for Europe, Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, 2012.

Vecchi R. , "Il Black Carbon: un problema ambientale dalla scala globale alla scala locale", 2012

Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hämmeri, K., and Koponen, I. K.: A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data, J. Air Waste Manage. Assoc. ,2007.

Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, *J. Aerosol Sci.*, 2003

Who Regional Office for Europe, Exposure to air pollution (particulate matter) in outdoor air. Copenhagen, 2011.

W. E., "Fine Particles and Coarse Particles: Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies", Air & Waste Management Association, 1977.

Kopp C, Petzold A, Niessner R: Investigation of the specific attenuation cross-section of aerosols deposited on fiber filters with a polar photometer to determine black carbon. *J Aerosol Sci*, 1999.

RINGRAZIAMENTI

Non sembra vero ma finalmente ci siamo. Un giorno tanto atteso dopo cinque anni di duro lavoro, di lunghi pomeriggi passati sui libri, dopo tanti sacrifici e rinunce per trascorrere ore su ore a cercare di capire anche le frasi solo in apparenza più semplici. Non si può essere altro che orgogliosi del traguardo raggiunto, di ogni singolo esame che ha contribuito non solo ad ampliare la mia cultura ma anche a costruire una base solida da cui poter partire; questa è stata e sarà per me la soddisfazione più grande che questo percorso di studi è stato in grado di fornirmi.

Per questo stimo e ringrazio ogni singolo docente con cui ho avuto l'onore di confrontarmi dalla mia esperienza nell'università di Roma "La Sapienza" durante la laurea triennale, ai docenti esteri dell'università Politecnica di Valencia ed agli illustri professori dell'università Politecnica di Milano con cui concludo il mio percorso universitario.

Un ringraziamento speciale al prof. Giovanni Lonati per avermi trasmesso con grande professionalità e passione per la materia, sin dalle prime ore di lezione dietro la cattedra, l'importanza di questa disciplina e per i suoi molteplici consigli che mai sono stati negati ad ogni mia richiesta.

Di fondamentale importanza il dr. Vorne Gianelle non solo per avermi dato la possibilità di sviluppare questo lavoro di tesi in un ambiente altamente professionale ma, aspetto per me primario, insieme al dr. Umberto Dal Santo (che ringrazio particolarmente per avermi guidato giorno dopo giorno nello svolgimento di questo lavoro con innumerevoli spiegazioni sempre pronte a chiarire anche i più piccoli dettagli), al dr. Matteo Lazzarini, alla dr.ssa Eleonora Cuccia, al dr. Andrea Algieri, alla dr.ssa Cristina Colombi e a tutto il team di ARPA Lombardia (CRMQA) per essere state le prime persone che, con pazienza, mi hanno insegnato e dimostrato quotidianamente l'importanza di lavorare con serietà ed armonia che contraddistingue ogni singolo membro del gruppo, smorzando le tensioni e creando un ambiente di lavoro produttivo e di qualità.

Ai miei genitori Cinzia e Pietro per la loro immancabile presenza nonostante i chilometri di distanza e per il continuo sostegno durante tutti questi anni; per l'avermi incoraggiato nelle scelte difficili che hanno caratterizzato il mio percorso di studi.

A mio fratello Federico e Francesca. Una parola: tutto... Non ci sono altri modi per poter descrivere la loro importanza nella mia vita. Le chiacchierate, gli scambi di opinioni, i consigli che giorno dopo giorno arrivano puntuali alla sera hanno contribuito alla mia formazione e continueranno sempre a migliorarmi in ogni aspetto e mi permetteranno di crescere continuamente.

Non poteva mancare un ringraziamento ai miei amici Tommy, Ema, Dany, Ele, Roby, Nadia, Francy, Luca, Sergio e Fabio (chi???..Paesi..ah ok!) per avermi fatto sentire a casa in ogni momento, per i racconti incredibili di Tommy che non mi stancherò mai di ascoltare (anche perché ne ha sempre di nuovi!!) gustando un buon caffè Quarta a qualsiasi ora della notte; il sistematico ritardo di Ema agli appuntamenti che ricorda vagamente la calma e tranquillità della mia terra (probabilmente per questo che mi sento a casa!) e per le bevute dal nostro caro amico Fein.

Un ringraziamento speciale a Roberta. Per i pomeriggi trascorsi insieme a studiare e a ripassare materia dopo materia, per essermi stata sempre vicino nei momenti difficili con affetto e dolcezza ma anche per le tutte le serate trascorse insieme da Milano a Roma, fino in Salento.

A tutti i momenti indimenticabili trascorsi in compagnia dei miei più cari amici Giorgio, Giulio, Marco, Eugenia e Ilaria... semplicemente grazie!