

POLITECNICO DI TORINO

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

Tesi di laurea magistrale

Dinamiche di formazione, nuova formazione ed emissione di particelle ultrafini nel contesto urbano



Relatrice:

Professoressa Marina Clerico

Candidato:

Nicola Bartolini

Co-relatore:

Ing. Matteo Bo

A.A. 2018/2019

Corriamo grossi pericoli, ma non al di là del nostro controllo, come potrebbe essere una collisione con un asteroide, di quelli che colpiscono la Terra soltanto ogni cento milioni di anni. Si tratta, invece, di rischi che abbiamo creato e continuiamo a creare noi stessi. Siamo noi la causa dei danni ambientali e per questo abbiamo la possibilità di controllarli: spetta a noi la scelta di smettere. Il futuro è a nostra disposizione, dobbiamo prenderne le redini.

Jared Diamond, Collapse: How Societies Choose to Fail or Succeed (2005)

Indice

ABSTRACT	
1 Introduzione.....	1
2 Inquinamento atmosferico e atmosfera.....	9
2.1 Le dinamiche dell'atmosfera	9
2.1.1 Scale spaziali e temporali dei processi atmosferici	10
2.1.2 Gli strati dell'atmosfera	13
2.2 Il particolato atmosferico	16
2.2.1 Aerosol urbano	17
2.3 Effetti sulla salute delle nanoparticelle atmosferiche.....	19
2.3.1 Penetrazione, stoccaggio ed eliminazione nel corpo umano.....	19
2.3.2 Effetti delle nanoparticelle di scarico dei veicoli.....	22
3 Teoria dei processi di formazione e crescita del particolato atmosferico.....	25
3.1 La nucleazione	27
3.1.1 La nucleazione omogenea	28
3.1.2 La nucleazione eterogenea.....	29
3.2 Teorie di nucleazione omogenea	30
3.2.1 La teoria classica della nucleazione	33
3.2.2 Le teorie cinetiche	39
3.2.3 Il teorema di nucleazione	40
3.3 Teoria dei processi di crescita del particolato atmosferico.....	41
3.3.1 Crescita per coagulazione.....	41
3.3.2 Ruolo dell'effetto Kelvin (curvatura) nella crescita delle nanoparticelle	43
3.3.3 Crescita per condensazione.....	45
4 Studio delle nanoparticelle da emissioni dirette in atmosfera	47
4.1 Sorgenti antropiche di nanoparticelle urbane	48
4.1.1 Emissioni industriali.....	48
4.1.2 Emissioni veicolari	49
4.2 Sorgenti naturali.....	51
4.3 Modello di emissioni in numero di particelle.....	52
4.3.1 Emissioni in numero a scala globale	52
4.3.2 I principali contributi alle emissioni.....	54
4.4 Tendenze future delle emissioni in numero e in massa.....	56
5 Studio delle nanoparticelle di nuova formazione (NPF) in atmosfera.....	59
5.1 Identificazione e classificazione dei fenomeni di NPF atmosferici.....	59
5.1.1 Criterio di classificazione di Dal Maso	62
5.2 Fattori di formazione	62

5.2.1	La radiazione solare	62
5.2.2	I gas precursori	64
5.2.3	L'umidità relativa	65
5.2.4	L'origine delle masse d'aria	67
5.3	Caratteristiche spaziali e temporali delle NPF.....	68
5.4	Interconnessioni tra fenomeni di NPF a scala regionale e locale.....	68
5.5	Frequenza di accadimento	70
5.6	Eventi di NPF in contesto urbano	76
5.6.1	Effetto dei plume	76
5.6.2	Effetto dovuto ai trasporti.....	76
5.7	Prospettive future sullo studio delle NPF.....	77
6	Concentrazione di nanoparticelle: focus sul contesto urbano.....	79
6.1	La ripartizione tra nanoparticelle emesse e di formazione.....	79
6.1.1	Relazione tra numero totale di particelle e concentrazioni di Black Carbon	79
6.1.2	Calcolo delle componenti primarie e secondarie delle UFP.....	81
6.2	La distribuzione spaziale delle concentrazioni su piccola scala.....	87
6.3	Il ruolo degli NO _x negli eventi di NPF.....	90
6.3.1	Relazione tra concentrazioni numeriche e altri parametri.....	91
6.4	Analisi della composizione chimica	93
6.4.1	Composizione chimica di nanoparticelle durante NPF in ambiente urbano.....	93
6.4.2	Identificazione dei canali di crescita.....	97
7	Analisi della strumentazione e caso studio su Torino	102
7.1	Analisi della strumentazione	102
7.1.1	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS).....	103
7.1.2	Fast Mobility Particle Sizer (FMPS).....	105
7.1.3	Impattatore elettrico a bassa pressione (ELPI).....	107
7.1.4	Aerodynamic Particle Sizer (APS)	108
7.1.5	Confronto fra strumenti	108
7.1.6	Strumenti per l'analisi chimica	111
7.2	Analisi dei principali precursori e indicatori di nanoparticelle a Torino.....	112
7.2.1	Analisi delle concentrazioni di SO ₂	114
7.2.2	Analisi delle concentrazioni di NO _x	117
7.2.3	Analisi delle concentrazioni di NH ₃	122
7.2.4	Analisi delle concentrazioni di Black Carbon	123
8	Conclusioni.....	124
9	Bibliografia.....	127

ABSTRACT

Il presente lavoro di tesi nasce dal desiderio del Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture di approfondire i meccanismi di formazione del particolato ultrafine in ambiente urbano. I lavori di tesi precedenti si sono rivolti allo studio del particolato atmosferico, all'analisi delle concentrazioni di gas e di particolato ultrafine. L'obiettivo di questo lavoro è quello di proseguire questo filone di ricerca andando ad indagare le sorgenti di nanoparticelle primarie e i processi di formazione del particolato ultrafine secondario, a partire dai suoi precursori gassosi. In questo senso, la presente tesi si propone di legare insieme gli argomenti affrontati in precedenza e si colloca quindi nell'ottica di una futura sperimentazione sulle nanoparticelle atmosferiche a Torino.

L'interesse verso le nanoparticelle atmosferiche è cresciuto considerevolmente nell'ultimo decennio, sia causa degli impatti rilevanti sulla salute dovuti alla loro elevata superficie specifica, sia grazie ai progressi tecnologici nel campo delle misurazioni ambientali. Lo studio delle nanoparticelle passa necessariamente attraverso la comprensione teorica dei processi di formazione e di crescita in atmosfera. Sono state perciò analizzate le principali teorie di nucleazione atmosferica, al fine di spiegare il meccanismo di conversione gas-particella.

Il contesto urbano è caratterizzato da un considerevole numero di sorgenti diverse, perciò sono state analizzate le principali sorgenti di nanoparticelle primarie e le concentrazioni numeriche ad esse associate. Lo studio delle particelle secondarie risulta invece molto complesso, in quanto richiede in primo luogo la classificazione degli eventi di nuova formazione e successivamente l'analisi dei fattori incidono sul fenomeno. È stata condotta un'analisi, a partire dai dati ricavati dagli studi effettuati in tutto il mondo, al fine di individuare i principali pattern che caratterizzano i fenomeni di formazione di nuove particelle.

L'ambiente urbano costituisce un complicato intreccio di emissioni primarie e particolato secondario: sono stati analizzati alcuni nuovi metodi di indagine che si propongono di separare i contributi delle nanoparticelle primarie e secondarie all'interno delle concentrazioni numeriche misurate, di studiare le variazioni spazio-temporali delle concentrazioni su media e piccola scala, di caratterizzare i composti chiave nei processi di formazione e crescita attraverso l'analisi chimica.

Questo tipo di studio necessita di spettrometri di massa per la misura delle concentrazioni e per l'analisi della composizione chimica delle nanoparticelle. È stata effettuata una analisi strumentale ed un confronto tra la strumentazione maggiormente riscontrata in letteratura. La città di Torino non si è ancora dotata di strumenti per la misura e l'analisi delle nanoparticelle atmosferiche, perciò sono state analizzate ed elaborate le concentrazioni misurate di alcuni composti, come l'anidride solforosa SO_2 , gli ossidi di azoto NO_x , l'ammoniaca NH_3 e il black carbon BC, al fine di avanzare ipotesi sulla presenza delle nanoparticelle. L'analisi ha riguardato sia stazioni di misura nella città di Torino, sia stazioni della rete piemontese. L'analisi di questi composti e della strumentazione potrà essere utilizzata come riferimento in una futura implementazione di un sistema di misura delle nanoparticelle nella città di Torino.

1 Introduzione

L'inquinamento atmosferico rappresenta oggi uno dei maggiori rischi ambientali per la salute a livello globale. La sua riduzione, il controllo, la misurazione e la stima degli effetti sull'uomo e sul clima costituisce una delle più importanti sfide del nostro tempo. Nel 2017 l'inquinamento globale dell'aria ha contribuito a circa un decesso su dieci, il che lo rende una causa di morte più grave della malaria e degli incidenti stradali, e paragonabile agli effetti del fumo, tanto da essere ribattezzato "il nuovo tabacco". L'enorme onere delle malattie dovuto all'inquinamento atmosferico viene sempre più riconosciuto dai governi e dalle istituzioni di tutto il mondo come una delle principali preoccupazioni per la salute pubblica. ¹

Secondo il rapporto delle Nazioni Unite del 13 marzo del 2019, un quarto delle morti premature e delle malattie in tutto il mondo è legato all'inquinamento e ai danni all'ambiente causati dall'uomo. In questo quadro drammatico, l'inquinamento atmosferico rappresenta una delle maggiori forzanti sul clima e sulla salute dell'uomo e degli ecosistemi. È evidente che molti paesi in via di sviluppo, come la Cina e l'India, hanno subito un grave inquinamento atmosferico a causa della loro rapida economia e urbanizzazione. Globalmente, la tendenza di urbanizzazione è destinata a continuare: il 70% della popolazione mondiale risiederà nei centri urbani entro il 2050 e entro il 2030 esisteranno 41 megacittà (con più di 10 milioni di abitanti). ²

L'Organizzazione Mondiale della Sanità, infatti, ha recentemente rivisto al rialzo le stime sulla mortalità globale. Le nuove stime della mortalità mondiale parlano di 8,8 milioni di decessi in più all'anno dovuti all'inquinamento atmosferico. In Europa, la stima è di 790.000 morti all'anno, circa il doppio di quanto calcolato in precedenti studi. I decessi prematuri a livello mondiale sono legati all'inquinamento atmosferico principalmente da malattie cardiache, ictus, malattia polmonare ostruttiva cronica, cancro ai polmoni e infezioni respiratorie acute nei bambini.

L'inquinamento atmosferico mondiale in tutto il mondo rappresenta:

- 29% di tutti i decessi e le malattie causate dal cancro del polmone;
- 17% di tutti i decessi e malattie da infezione respiratoria inferiore acuta;
- 24% di tutte le morti per ictus;
- 25% di tutti i decessi e malattie da cardiopatia ischemica;
- 43% di tutti i decessi e malattie da malattia polmonare ostruttiva cronica.

La Figura 1.1 mostra il ranking globale dei fattori di rischio per la salute ordinati per numero di morti attribuibili nel 2017, in cui l'inquinamento atmosferico globale occupa la quinta posizione.

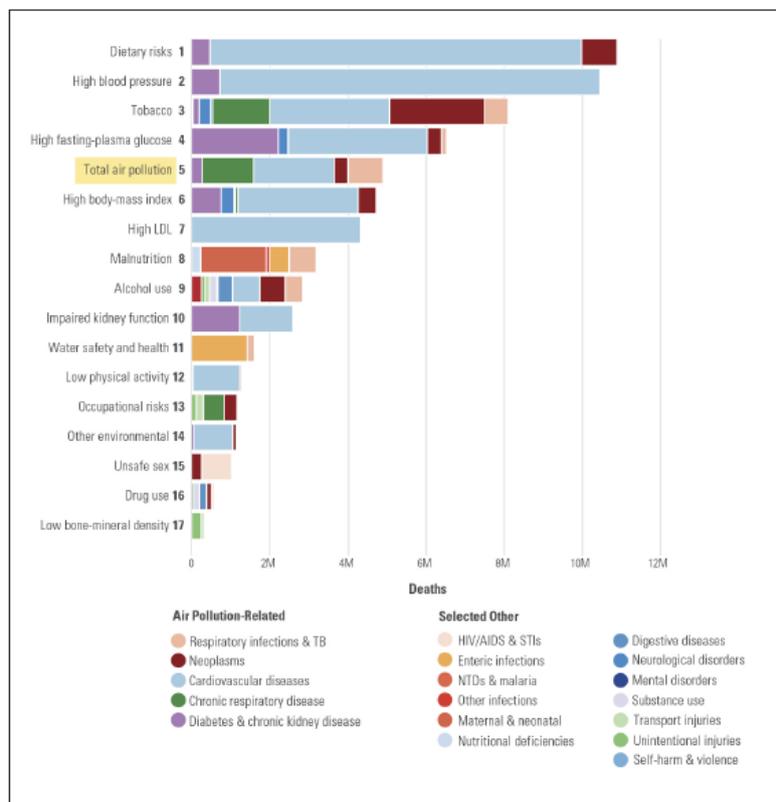


Figura 1.1 - Ranking globale dei fattori di rischio per numero di morti totali causati per persone di tutte le età ed entrambi i sessi nel 2017

Ovviamente le concentrazioni di inquinanti ed i rischi associati non sono omogeneamente distribuiti sulla superficie del pianeta. Le mappe contenute nel report SOGA 2019, redatto annualmente dall' Health Effects Institute e dall'Institute for Health Metrics and Evaluation's Global Burden of Disease, mostrano la distribuzione del numero di morti per paese a scala globale e la riduzione dell'aspettativa di vita connessa all'esposizione a PM_{2.5}. Gli effetti più gravi sono concentrati nelle aree dove la tutela ambientale è minore, ad esempio il

Sudest Asiatico: qui l'aspettativa di vita crolla addirittura di trenta mesi, ma anche nell'Africa subsahariana, a causa sia dell'inquinamento industriale che dei fuochi domestici, l'aspettativa di vita è attesa in calo di 24 mesi. Nel nostro paese come nel resto dei Paesi sviluppati la diminuzione dell'aspettativa di vita è di circa cinque mesi per i rischi connessi a smog e inquinamento. Nel solo 2017 il report stima almeno 30mila decessi per fattori legati all'inquinamento dell'aria. ³

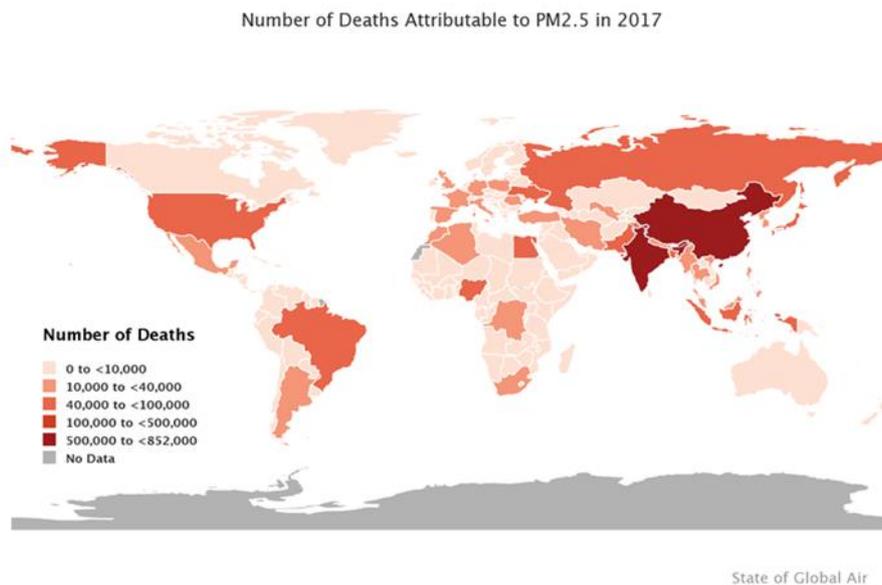


Figura 1.2 - Mappa globale del numero di morti attribuibili al particolato fine nel 2017

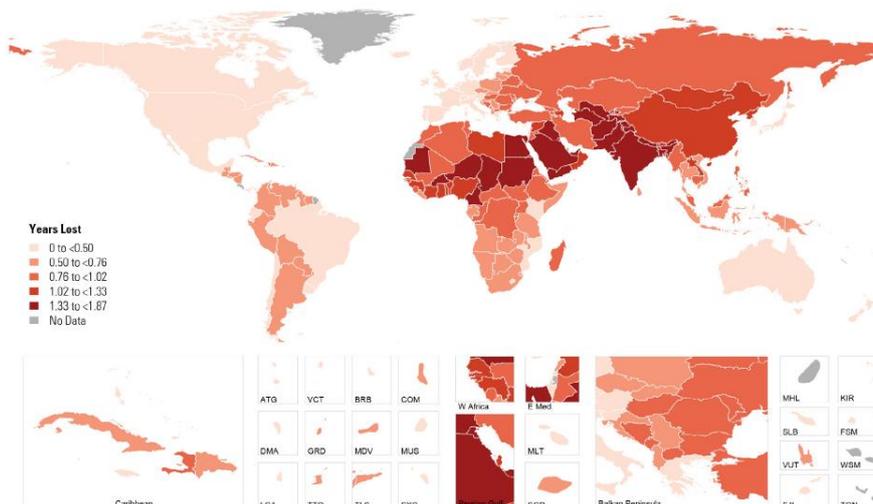


Figura 1.3 - Mappa globale della riduzione dell'aspettativa di vita attribuibile all'esposizione a PM_{2,5} nel 2017

Non fosse abbastanza, negli ultimi anni sta crescendo l'attenzione verso gli impatti economici di una qualità ambientale scadente. Da una parte il costo di mercato dell'inquinamento include una riduzione della capacità lavorativa, mentre dall'altra, oltre alla perdita e la degradazione di risorse naturali e terreni, impatta

sulla spesa sanitaria dei Paesi che devono far fronte a sintomi che spesso sfociano in malattie croniche che richiedono ospedalizzazioni frequenti. Nel settembre 2018, una relazione della Corte dei Conti Europea ha sottolineato che «le diseconomie relative alla salute causate dall'inquinamento atmosferico raggiungono in totale una cifra compresa tra i 330 e i 940 miliardi di euro all'anno».

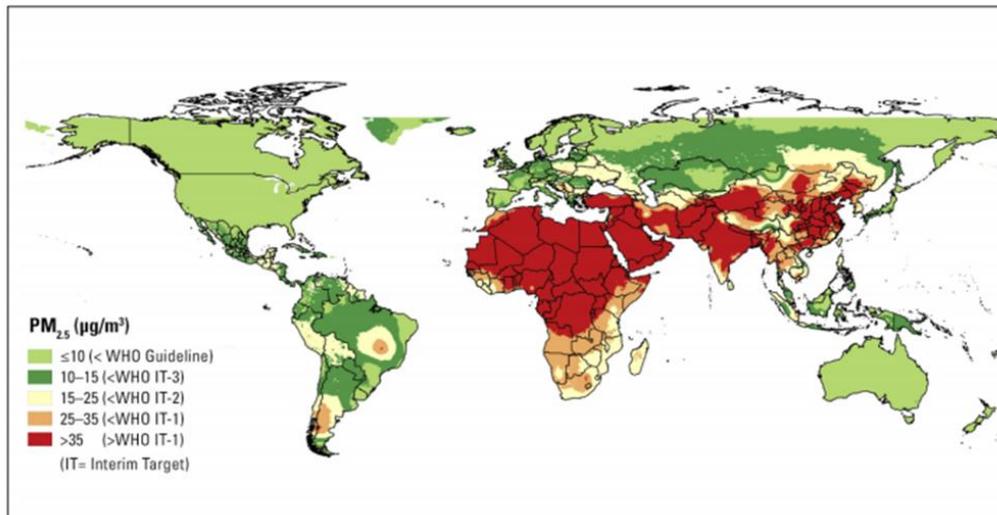


Figura 1.4 - Mappa globale delle concentrazioni di PM_{2,5} nel 2017

Gli inquinanti con la più forte evidenza per la salute pubblica comprendono il particolato (PM), l'ozono (O₃), il biossido di azoto (NO₂) e il biossido di zolfo (SO₂). Nel presente lavoro, l'attenzione si rivolgerà soprattutto al particolato atmosferico. Il PM è in grado di penetrare in profondità nei polmoni e di entrare nel flusso sanguigno causando impatti sul sistema cardiovascolare e respiratorio. Nel 2013, il particolato è stato classificato come causa di cancro ai polmoni dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) dell'OMS. È anche l'indicatore più utilizzato per valutare gli effetti sulla salute derivanti dall'esposizione all'inquinamento atmosferico.

Il PM può essere emesso direttamente (primario) oppure può formarsi in atmosfera attraverso processi di conversione gas-particella (secondario). Inoltre, sia il PM primario che quello secondario subiscono trasformazioni chimiche e fisiche e sono soggetti al trasporto, a fenomeni di accrescimento e rimozione dall'atmosfera. I meccanismi che portano alla formazione del PM fine urbano rimangono altamente incerti, in particolare i processi relativi all'origine e alla crescita del PM. Dal momento che esiste un gran numero di fonti di emissioni naturali e antropiche di

PM urbano, la ripartizione delle fonti è spesso difficoltosa e le metodologie attualmente disponibili sono piuttosto imprecise e spesso producono risultati ambigui. Per una corretta stima degli impatti e dei rischi dovuti all'esposizione risulta quindi necessaria un'attenta analisi chimica, oltre all'analisi della distribuzione dimensionale.

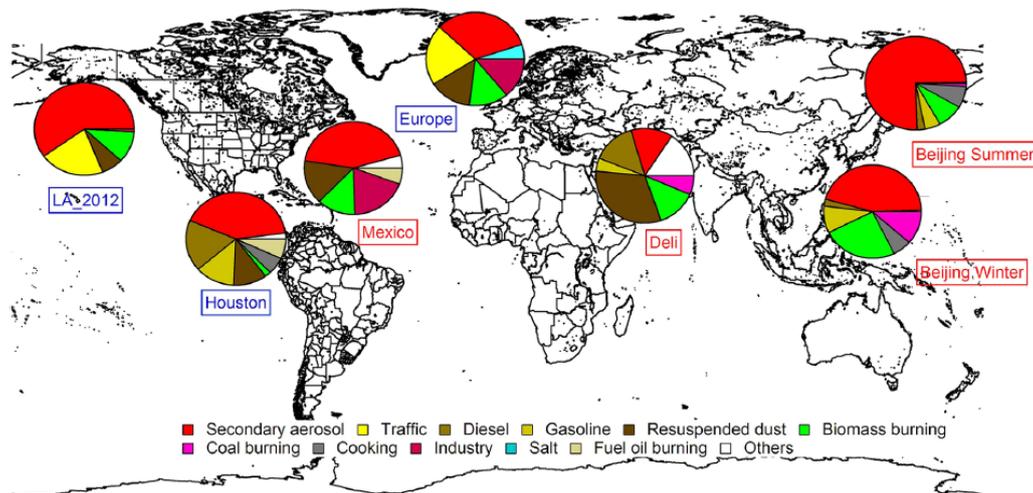


Figura 1.5 - Contributi al particolato fine urbano in diverse città del mondo ⁴

Nell'ultimo decennio, e negli ultimi anni in particolare, la comunità scientifica sta prestando crescente attenzione alle “particelle ultrafini” e alle “nanoparticelle”, generalmente riferendosi al particolato di dimensione inferiore a 100 nm. Sebbene le particelle ultrafini contribuiscano in modo trascurabile alla massa totale del PM ambientale, esse rappresentano il contributo di gran lunga maggiore in termini di numero, specialmente in ambienti urbani, ed hanno una probabilità maggiore, rispetto alle particelle più grandi, di depositarsi nella regione polmonare dopo l'inalazione. Per questo motivo, lo studio e la valutazione delle particelle ultrafini ha rimesso in discussione le modalità di misura del particolato atmosferico. I valori limite in atmosfera del PM₁₀ e PM_{2,5} sono stati finora espressi come concentrazione in massa, come microgrammi di particolato per metro cubo di aria. La valutazione della presenza di particelle ultrafini necessita invece di una quantificazione numerica, in cui la concentrazione viene espressa come numero di particelle per centimetro cubo di aria.

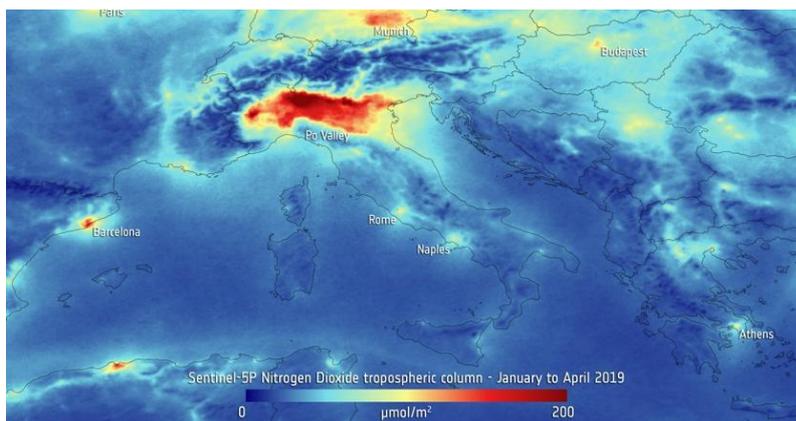


Figura 1.6 - Immagine elaborata dal satellite Sentinel che mostra le concentrazioni di NO_2 in troposfera nel periodo Gennaio – Aprile 2019

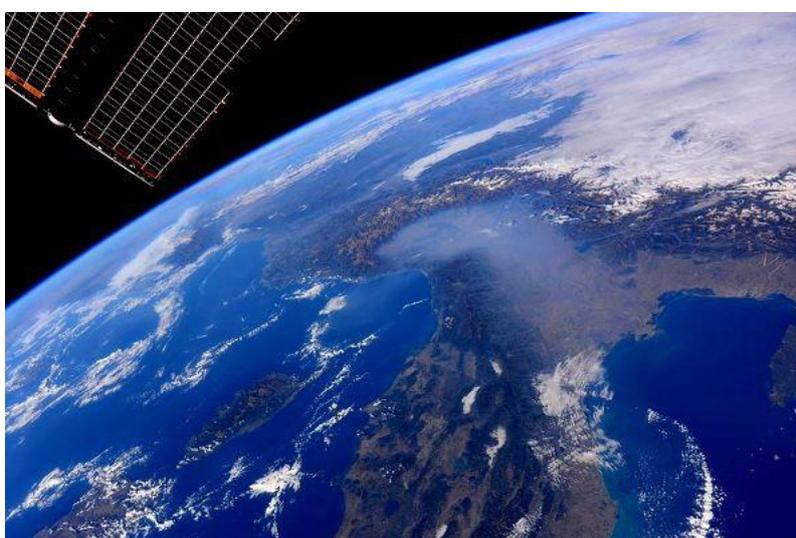


Figura 1.7 - Fotografia satellitare dell'inquinamento atmosferico in Pianura Padana

L'interesse per le particelle ultrafini nasce dal fatto che queste, a causa delle loro ridottissime dimensioni, mostrano proprietà peculiari, radicalmente differenti dalle particelle di maggiori dimensioni, essenzialmente in virtù del maggior rapporto superficie/volume delle particelle ultrafini rispetto a quelle più grandi. Se da una parte queste straordinarie peculiarità delle particelle ultrafini hanno consentito la nascita di un settore tecnologico tuttora in rapida evoluzione, quello delle cosiddette nanotecnologie, dall'altro ciò ha indotto a preoccuparsi anche dei possibili effetti sulla salute delle nanoparticelle in quanto si è visto che alcune possono attraversare le diverse barriere protettive degli organismi viventi.⁵

Le nanoparticelle in aerosol atmosferico sono in parte generate da processi di combustione di origine antropica, in parte hanno origine naturalmente da fenomeni di nucleazione di gas precursori. I meccanismi di formazione delle nanoparticelle

in atmosfera sono ancora in parte sconosciuti e si basano su una serie di teorie che saranno illustrate nel corso dell'elaborato. Le difficoltà di comprensione del fenomeno si aggiungono alle difficoltà di misurazione di particelle di dimensione tanto piccola, che richiede una strumentazione particolare e particolarmente onerosa da un punto di vista tecnologico. La complessità dei fenomeni di formazione rende anche particolarmente arduo il processo di interpretazione dei dati misurati e di conseguenza anche l'istituzione di limiti specifici per le concentrazioni di particelle ultrafini.

Il presente lavoro, collocato all'interno del progetto di dottorato dell'Ing. Matteo Bo, si propone di approfondire le conoscenze sulla presenza, sulla formazione e sullo studio delle nanoparticelle in atmosfera. Questa tesi rappresenta quindi uno studio preliminare dei meccanismi di formazione e trasformazione e analisi delle nanoparticelle, nell'ottica di una prossima sperimentazione sulla città di Torino.

Nel secondo capitolo saranno descritti i processi atmosferici che sono alla base della formazione, dell'accumulo o della dispersione degli inquinanti atmosferici. Successivamente sarà riportata la caratterizzazione di una distribuzione tipica di aerosol, evidenziando le differenze tra particolato fine e grossolano e le caratteristiche tipiche dell'aerosol urbano. Infine, saranno analizzati gli effetti sulla salute derivanti dall'esposizione alle nanoparticelle.

Nel terzo capitolo saranno trattate le principali teorie alla base della formazione di nuove particelle attraverso il processo di conversione da gas a particella detto nucleazione. Saranno inoltre analizzati i meccanismi che concorrono alla crescita delle nanoparticelle atmosferiche in particelle di dimensioni maggiori.

Nel quarto capitolo sarà fornito un quadro generale delle emissioni di nanoparticelle a scala globale e l'analisi dei settori maggiormente significativi da questo punto di vista. I dati mostreranno l'evoluzione delle emissioni dal 2010 a oggi e le stime previste per il 2030. Saranno inoltre analizzate le principali sorgenti di nanoparticelle primarie in ambiente urbano.

Nel quinto capitolo saranno analizzati i fenomeni di formazione di nuove particelle atmosferiche (NPF). Sulla base dei dati ottenuti da studi sperimentali effettuati in tutto il mondo, saranno analizzati i principali fattori di formazione e le principali modalità di studio di questi fenomeni.

Nel sesto capitolo si propone un focus sul contesto urbano, in cui saranno analizzati alcuni metodi di studio delle nanoparticelle urbane volti a distinguere le componenti primarie e secondarie delle stesse, a studiare le distribuzioni spaziali su piccola scala e le composizioni chimiche nelle nanoparticelle misurate.

Nel settimo capitolo è stata effettuata un'analisi strumentale e un confronto delle caratteristiche dei diversi strumenti di misura delle nanoparticelle. Successivamente è stata elaborato l'andamento delle concentrazioni dei principali inquinanti gassosi considerati precursori (SO_2 , NO_x , NH_3) e del black carbon (BC) a Torino e in Piemonte, confrontando diversi scenari di misurazione rurale, urbana e di background nel 2018.

2 Inquinamento atmosferico e atmosfera

2.1 Le dinamiche dell'atmosfera

Numerose osservazioni hanno dimostrato che la composizione dell'atmosfera sta cambiando su scala globale. Le misurazioni attuali, combinate con le analisi di bolle d'aria intrappolata nelle carote dei ghiacci polari, forniscono una registrazione degli aumenti drammatici e globali delle concentrazioni di gas come CO₂, metano (CH₄), ossido di azoto (N₂O) e vari composti alogeni. Questi gas serra agiscono da isolanti termici atmosferici. Assorbono le radiazioni infrarosse dalla superficie terrestre e irradiano una parte della loro radiazione in superficie. Questi gas includono CO₂, O₃, CH₄, N₂O e composti contenenti alogeni. Mentre i livelli di ozono stratosferico si sono considerevolmente ridotti, quelli a livello del suolo nell'emisfero settentrionale sono aumentati nel secolo scorso. Paradossalmente, mentre nella stratosfera l'ozono protegge l'organismo vivente da radiazioni solari ultraviolette nocive, nella bassa atmosfera può avere effetti negativi sulla salute umana e sulle piante.⁶

Le quantità di particelle atmosferiche nelle regioni industrializzate dell'emisfero settentrionale sono aumentate notevolmente a partire dalla rivoluzione industriale. Esse derivano sia dalle emissioni dirette che dalla conversione gas-particella a partire da gas precursori. Gli aerosol possono influenzare il clima e le concentrazioni di ozono stratosferico e hanno un impatto significativo sulla morbilità e mortalità umana nelle aree urbane. Il ruolo climatico degli aerosol atmosferici deriva dalla loro capacità di riflettere le radiazioni solari nello spazio e dal ruolo dei nuclei di condensazione delle nuvole (CCN). Le stime dell'effetto di raffreddamento indicano che la rifrazione potrebbe essere sufficientemente significativa da contrastare il riscaldamento dovuto all'effetto serra nelle regioni industrializzate dell'emisfero settentrionale.⁶ L'atmosfera è il recettore di molti dei prodotti della nostra società tecnologica. Le emissioni comprendono i prodotti della combustione dei combustibili fossili e di nuove sostanze chimiche sintetiche, che possono comportare impatti difficilmente prevedibili sia a breve che a lungo termine.⁶

2.1.1 Scale spaziali e temporali dei processi atmosferici

Nonostante la sua apparente natura immutabile, l'atmosfera è in realtà un sistema dinamico, in cui avvengono scambi continui con la vegetazione, gli oceani e gli organismi biologici. I gas sono prodotti da processi chimici nell'atmosfera stessa, dall'attività biologica, dall'attività vulcanica, dal decadimento radioattivo e dalle attività antropiche. Essi possono poi essere rimossi attraverso reazioni chimiche, dall'attività biologica, da processi fisici (come la formazione di particelle), dalla deposizione e dall'assorbimento da parte degli oceani e delle masse terrestri. ⁶

La vita media di una molecola di gas introdotta nell'atmosfera può variare da secondi a milioni di anni, a seconda dell'efficacia dei processi di rimozione. La maggior parte delle specie considerate inquinanti atmosferici hanno fonti sia naturali che artificiali. Pertanto, al fine di valutare l'effetto che le emissioni prodotte dall'uomo possono avere sull'atmosfera nel suo insieme, è essenziale comprendere i cicli atmosferici dei gas, comprese le fonti naturali e antropogeniche, nonché i meccanismi di rimozione predominanti. ⁶

In atmosfera, una sostanza può essere modificata chimicamente in uno di due modi. In primo luogo, la luce solare stessa può possedere energia sufficiente a rompere i legami molecolari, nella cosiddetta reazione fotochimica. L'alterazione chimica più frequente, tuttavia, si verifica quando le molecole interagiscono tramite reazioni chimiche per produrre nuove specie. Le trasformazioni chimiche atmosferiche possono verificarsi in modo omogeneo o eterogeneo. Le prime si verificano interamente in una fase, mentre le seconde coinvolgono più di una fase, come avviene ad esempio nelle interazioni fra gas e particelle liquide o solide. Durante i fenomeni di trasporto in atmosfera, praticamente tutte le sostanze, ad eccezione di quelle più inerti, tendono a partecipare a una qualche forma di reazione chimica. I prodotti di trasformazione possono differire dalle sostanze originarie nelle loro proprietà chimiche e possono essere rimossi dall'atmosfera in un modo differente rispetto ai loro precursori. Per esempio, quando una sostanza originariamente emessa sotto forma di gas viene trasformata in una particella, la rimozione complessiva risulta solitamente accelerata poiché le particelle spesso tendono ad essere rimosse dall'aria più rapidamente dei gas. Una volta emesse, le specie vengono convertite a varie velocità in sostanze generalmente caratterizzate da stati di ossidazione chimica più elevati rispetto alle sostanze originarie. Frequentemente

questa trasformazione ossidativa è accompagnata da un aumento della polarità (e quindi della solubilità in acqua) o da altri cambiamenti fisici e chimici rispetto alla molecola precursore. Un esempio è la conversione del biossido di zolfo (SO_2) in acido solforico (H_2SO_4). L'anidride solforosa è moderatamente solubile in acqua, ma il suo prodotto di ossidazione, l'acido solforico, è così idrosolubile che anche singole molecole di acido solforico nell'aria vengono immediatamente solubilizzate in molecole d'acqua. ⁶

I prodotti di una trasformazione chimica possono innescare a loro volta altre reazioni con altri composti, e possono rappresentare inoltre delle sorgenti in situ di un'altra sostanza. In generale, quindi una specie emessa nell'aria può essere trasformata dal processo chimico in un prodotto che può avere proprietà fisico-chimiche marcatamente diverse e un destino unico nel suo genere. ⁶

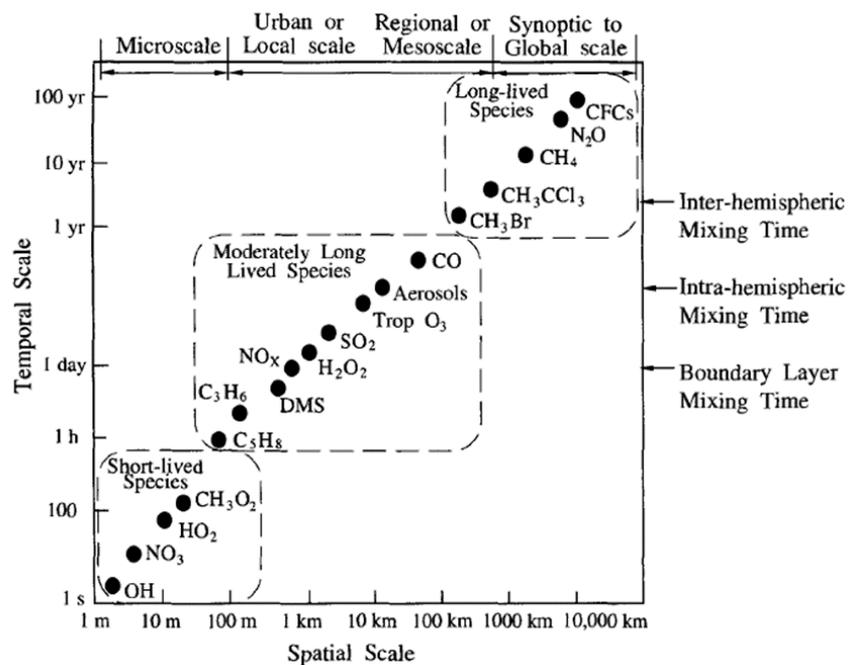


Figura 2.1 - Variabilità spaziale e temporale dei composti atmosferici ⁶

L'atmosfera può essere quindi assimilata a un enorme reattore chimico in cui una miriade di specie diverse viene continuamente introdotta e rimossa su una vasta gamma di scale spaziali e temporali. Essa stessa presenta una gamma di scale spaziali nei suoi movimenti che si estende per otto ordini di grandezza. Le scale possono variare da minuscoli vortici dell'ordine del centimetro a enormi movimenti di masse d'aria di dimensioni continentali. ⁶

Approssimativamente, è conveniente classificare le scale di movimento atmosferiche in quattro categorie:

1. Microscala. Fenomeni che si verificano su scale dell'ordine di 0-100 m, come ad esempio la dispersione del pennacchio di camino.
2. Mesoscala. I fenomeni che avvengono su una scala che spazia da decine a centinaia di chilometri, come ad esempio le brezze marine e i fronti di alta e bassa pressione.
3. Scala sinottica. Movimenti di interi sistemi meteorologici, su scale da centinaia a migliaia di chilometri.
4. Scala globale. Fenomeni che si verificano su scale superiori a 5×10^3 km.

Phenomenon	Length scale, km
Urban air pollution	1-100
Regional air pollution	10-1000
Acid rain/deposition	100-2000
Toxic air pollutants	0.1-100
Stratospheric ozone depletion	1000-40,000
Greenhouse gas increases	1000-40,000
Aerosol-climate interactions	100-40,000
Tropospheric transport and oxidation processes	1-40,000
Stratospheric-tropospheric exchange	0.1-100
Stratospheric transport and oxidation processes	1-40,000

Tabella 2.1 - Scale spaziali dei fenomeni chimici atmosferici⁶

La Tabella 2.1 riporta le scale spaziali di alcuni fenomeni chimici atmosferici. Molti dei fenomeni riportati in tabella si sovrappongono; ad esempio, si può notare una continuità tra inquinamento atmosferico urbano e regionale, tra quest'ultimo e le interazioni aerosol-clima, tra l'aumento dei gas serra e la distruzione dell'ozono stratosferico.⁶

Con "tempo di vita" di una specie si definisce il tempo medio di residenza di una molecola nell'atmosfera prima della sua rimozione (solitamente la trasformazione chimica in un'altra specie viene considerata come rimozione).⁶ I tempi di vita possono variare da meno di un secondo, per i radicali liberi più reattivi, a molti anni per le molecole più stabili. Ad ogni specie è associata una caratteristica di trasporto spaziale; le specie con tempi di vita molto brevi hanno scale spaziali relativamente piccole mentre quelle con tempi di vita dell'ordine di anni hanno una scala spaziale caratteristica pari a quella dell'intera atmosfera. Con una durata inferiore a 0,01 s, il radicale idrossile (OH) ha una scala di trasporto spaziale di solo circa 1 cm. Il metano, (CH₄), d'altra parte, con la sua durata di circa 10 anni, può diventare più o

meno uniformemente miscelato su tutta la superficie terrestre. La scala spaziale dei vari fenomeni chimici atmosferici mostrati sopra si ottiene da un'intricata combinazione tra la vita chimica delle specie principali e le scale di movimento dell'atmosfera. ⁶

In termini generali, l'atmosfera può essere divisa in una regione inferiore e una superiore. Generalmente, l'atmosfera inferiore si estende dal suolo fino al limite superiore della stratosfera, a un'altitudine di circa 50 km. Lo studio della bassa atmosfera è noto come meteorologia; lo studio dell'alta atmosfera si chiama aeronomia. ⁶

2.1.2 Gli strati dell'atmosfera

L'atmosfera terrestre è caratterizzata da variazioni di temperatura e di pressione al crescere dell'altitudine, sulla base delle quali si possono distinguere diversi strati. Le regioni in cui si divide l'atmosfera terrestre sono:

- **Troposfera.** È lo strato più basso dell'atmosfera, che si estende dalla superficie terrestre fino alla tropopausa, che si trova a 10-15 km di altitudine a seconda della latitudine e del periodo dell'anno; è caratterizzata da una diminuzione della temperatura all'aumentare dell'altitudine e da una rapida miscelazione verticale.
- **Stratosfera.** Si estende dalla tropopausa alla stratopausa (da 45 a 55 km di altitudine); la temperatura cresce con l'altitudine e la miscelazione verticale è ridotta.
- **Mesosfera.** Si estende dalla stratopausa alla mesopausa (da 80 a 90 km di altitudine); la temperatura diminuisce con l'altitudine fino alla mesopausa, che è il punto più freddo dell'intera atmosfera; la miscelazione verticale è rapida.
- **Termosfera.** È la regione sopra la mesopausa ed è caratterizzata da alte temperature come conseguenza dell'assorbimento della radiazione a onde corte da parte di N_2 e O_2 ; la miscelazione verticale è rapida.
- **Esosfera.** È la regione più esterna dell'atmosfera (> 500 km di altitudine) dove le molecole con sufficiente energia possono sfuggire all'attrazione gravitazionale della Terra.

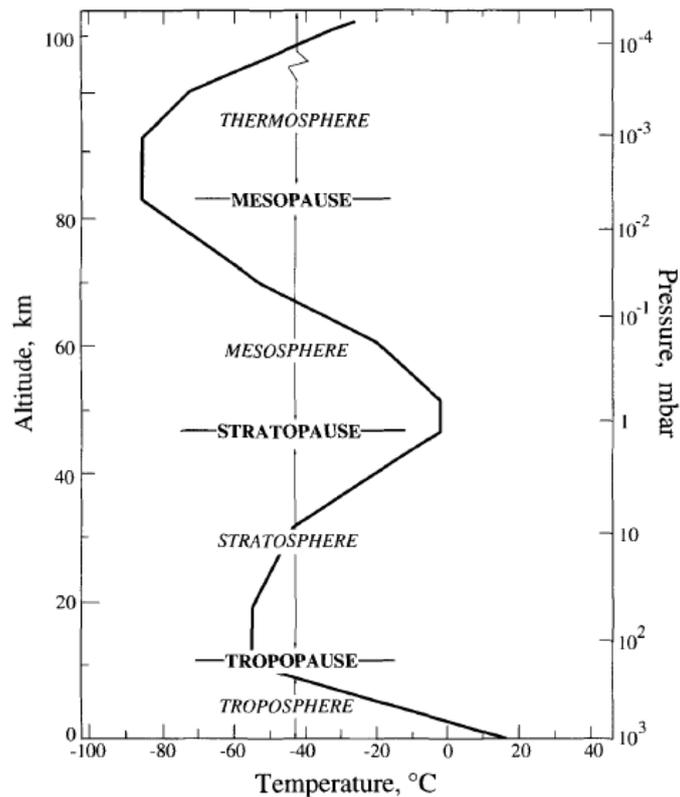


Figura 2.2 - Strati dell'atmosfera

Sopra l'equatore l'altezza media della tropopausa è di circa 18 km; sopra i poli circa 8 km. Per convenzione della "World Meteorological Organisation" (WMO), la tropopausa è definita come la quota più bassa dell'atmosfera in cui:

- a) il gradiente di temperatura con l'altezza diminuisce fino a 2 K/km o meno
- b) il gradiente medio tra quella quota e qualsiasi altra entro i successivi 2 km non supera 2 K/km. ⁷

La tropopausa si trova a un'altezza massima sopra i tropici, abbassandosi progressivamente verso i poli. Il nome, coniato dal meteorologo britannico, Sir Napier Shaw, deriva dalla parola greca *tropos*, che significa "svolta".

La troposfera è una regione di incessante turbolenza: rappresenta il focolaio di tutte le condizioni meteorologiche e contiene quasi tutto il vapore acqueo dell'atmosfera. Sebbene la troposfera rappresenti solo una piccola parte dell'altezza totale dell'atmosfera, contiene circa l'80% della sua massa totale. Nella troposfera, la temperatura diminuisce quasi linearmente con l'altezza con un gradiente adiabatico secco di 9.76 K/km. La ragione di questo progressivo declino è l'aumento della distanza dalla superficie terrestre, irraggiata dal sole. Alla tropopausa, la temperatura scende a una media di circa 217 K (-56 °C). ⁶

La troposfera può essere divisa nello strato limite planetario (PBL) che si estende dalla superficie terrestre fino a un'altezza media di circa 1 km, e "troposfera libera", che si estende dal PBL alla tropopausa. ⁶

Il Planetary Boundary Layer (PBL) è definito come quella porzione di troposfera posta a diretto contatto con il suolo, l'uomo e la biosfera, influenzata dalla presenza della superficie terrestre e che risponde alle variazioni atmosferiche con una scala temporale di circa un'ora; tale strato spesso viene indicato semplicemente come Boundary Layer o strato di rimescolamento. Questo strato costituisce una barriera difficilmente penetrabile da parte di ogni sostanza immessa in atmosfera al livello del suolo. Infatti, sia gli inquinanti emessi dalle sorgenti di combustione (emissioni industriali, sorgenti da traffico ecc.), sia le polveri legate a eventuali fenomeni di risospensione, anziché propagarsi verso l'alto impattano sul PBL e rimbalzano verso il basso, restando confinati tra il suolo e l'altezza del PBL.

L'altezza dello strato di rimescolamento è quindi determinante sulla dinamica atmosferica e sulle concentrazioni delle polveri e degli inquinanti. Quando il PBL si trova ad altezze elevate, le masse d'aria sono soggette a turbolenza e dispersione, mentre quando è basso si riduce la capacità diluente dell'atmosfera. Nello strato di rimescolamento i fenomeni sono essenzialmente turbolenti: circa la metà dell'energia cinetica disponibile nell'atmosfera viene dissipata essenzialmente all'interno del PBL.

L'altezza del PBL dipende dalle condizioni meteorologiche, dall'orografia del suolo e dall'ora del giorno, a causa dell'irraggiamento solare. Normalmente raggiunge il suo massimo nel pomeriggio, per diminuire nelle ore successive, fino a raggiungere il suo minimo nelle ore notturne. L'altezza massima può arrivare attorno ai 2.5 km e la minima attorno ai 50 m.

2.2 Il particolato atmosferico

Il particolato atmosferico comprende particelle con dimensioni che variano da pochi nanometri a diverse centinaia di micrometri. Generalmente, si definiscono ultrafini, fini e grossolane le particelle aventi diametro rispettivamente inferiore a $0.1 \mu\text{m}$, (UFP), a $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) e a $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}).⁸

In Figura 2.3 viene riportata una tipica distribuzione in numero e in massa del particolato atmosferico. La distribuzione in massa è dominata da due mode: la moda di accumulazione, da 0.1 a $2 \mu\text{m}$, e la moda grossolana (coarse), da 2 a $50 \mu\text{m}$.

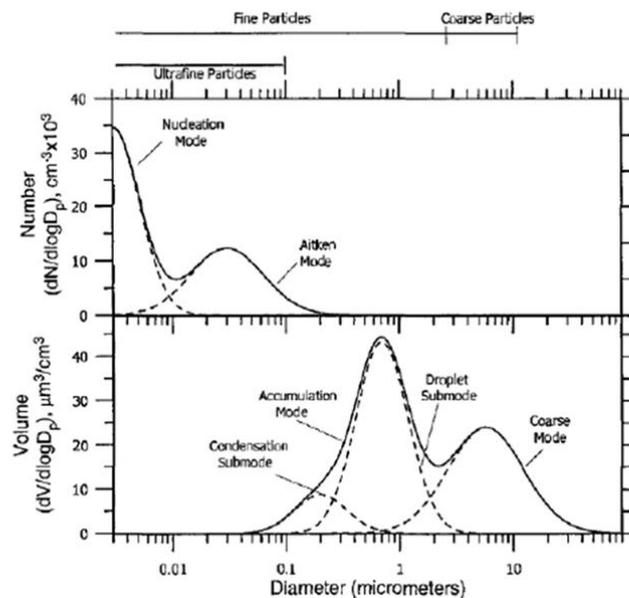


Figura 2.3 - Distribuzione tipica di particolato atmosferico in numero (sopra) e in volume (sotto)

Le particelle della moda di accumulazione sono il risultato di emissioni primarie, condensazione di solfati, nitrati e composti organici secondari, e coagulazione di particelle più piccole. La moda di accumulazione si compone di due sotto-mode sovrapposte: la condensation e la droplet mode. La condensation submode è il risultato di emissioni primarie di particelle e della crescita di particelle più piccole tramite coagulazione e condensazione di vapore. La droplet submode è causata dal processo di formazione delle nuvole. Le particelle nella moda grossolana sono generalmente prodotte da processi meccanici (vento, erosione, polvere, pollini, sale marino). La maggior parte è primaria ma ci sono alcuni composti secondari come nitrati e solfati.^{6,8}

Considerando la distribuzione in numero del particolato, si ottiene uno scenario diverso: ne segue che le particelle con diametro maggiore di $0.1 \mu\text{m}$ contribuiscono alla quasi totalità della massa di PM ma sono trascurabili dal punto di vista della numerosità rispetto a quelle con diametro minore. La distribuzione numerica è dominata da due mode: la moda di nucleazione e la moda di Aitken.

Come si nota dalla Figura 2.4, le particelle della moda di nucleazione hanno massa trascurabile: si pensi che 100.000 particelle con diametro pari a 10 nm in un cm^3 hanno una concentrazione in massa minore di $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

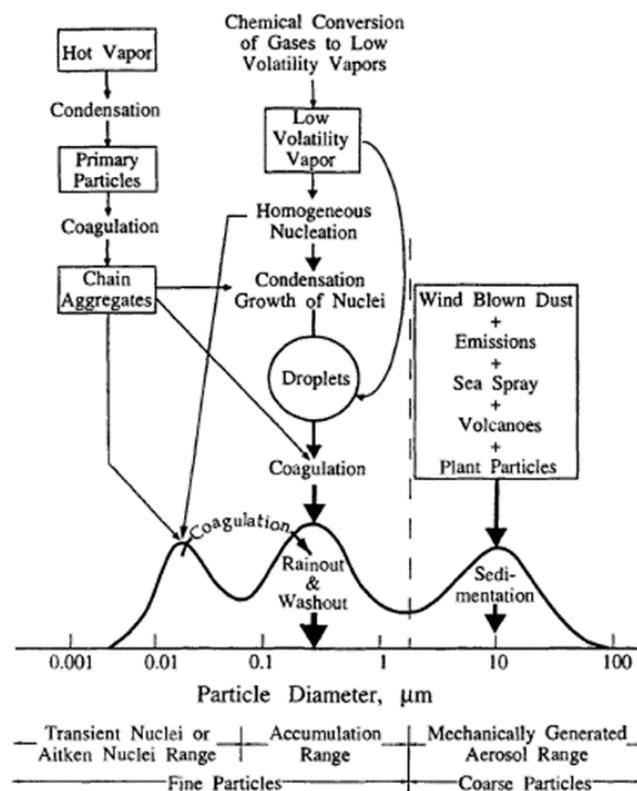


Figura 2.4 - Rappresentazione schematica delle principali mode, sorgenti e dei meccanismi di formazione e rimozione del particolato atmosferico ⁶

La moda di Aitken è costituita principalmente da particelle primarie su cui possono condensare altri inquinanti presenti in atmosfera. I principali meccanismi di formazione di nuove particelle appartenenti alla moda di Aitken sono la nucleazione e la condensazione.

2.2.1 Aerosol urbano

L'aerosol urbano è una miscela di emissioni primarie (particolato da sorgenti industriali, trasporto, generazione di energia e sorgenti naturali) e materiale secondario, formato da meccanismi di conversione gas-particella. ⁶

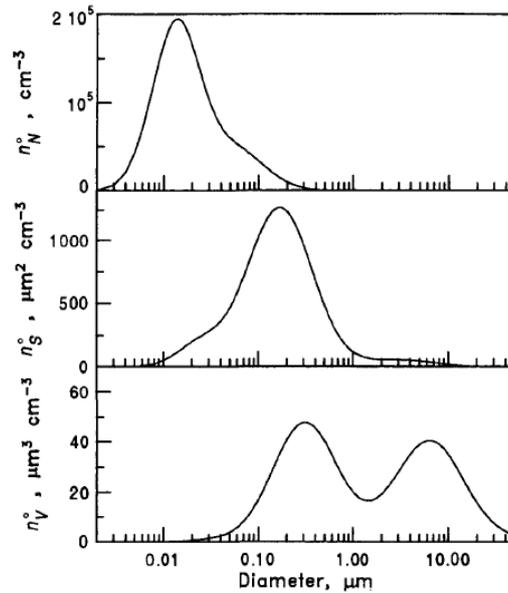


Figura 2.5 - Distribuzione tipica in numero, superficie e volume di aerosol urbano ⁶

La distribuzione dimensionale è molto variabile in area urbana: ad esempio, nelle vicinanze di un'autostrada si registra un'alta concentrazione di particelle ultrafini ma la loro concentrazione diminuisce rapidamente allontanandosi dalla sorgente. ⁶

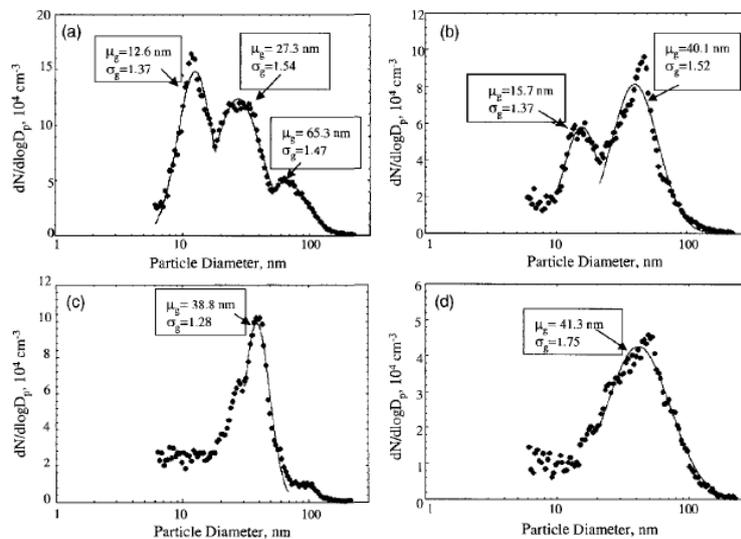


Figura 2.6 - Distribuzione dimensionale in numero misurata alle distanze di 30, 60, 90 e 150 m da una strada trafficata a Los Angeles. ⁶

Generalmente, le concentrazioni vicino a una strada principale sono di un ordine di grandezza più elevate rispetto alla concentrazione media urbana. La concentrazione di queste particelle diminuisce rapidamente a causa della diluizione ad una distanza caratteristica pari a circa 100 m dalla strada. L'aumento della concentrazione in massa è generalmente del 10-20 % rispetto alla concentrazione urbana di fondo.

Parte di questo aumento si verifica nelle mode di Aitken e di accumulazione a causa delle particelle di combustione, ma una parte significativa può trovarsi anche nel coarse mode a causa di fenomeni di risospensione. ⁶

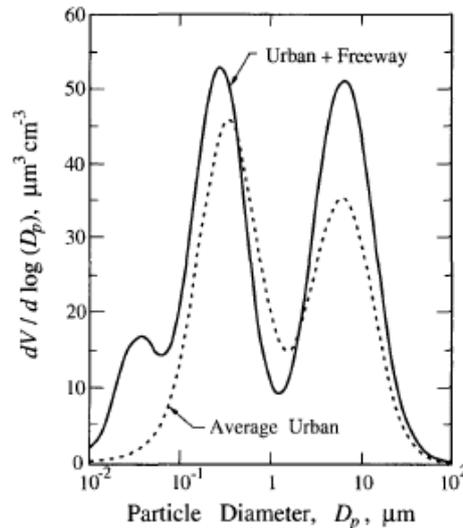


Figura 2.7 - Distribuzione volumetrica di aerosol nei pressi di una sorgente autostradale. ⁶

La concentrazione in massa della moda di accumulazione e del coarse mode sono paragonabili nella maggior parte delle aree urbane. Le mode di Aitken e di nucleazione, ad eccezione delle aree vicine alla sorgente di combustione, hanno un volume trascurabile. La maggior parte dell'area superficiale degli aerosol si trova nel range dimensionale compreso tra 0.1 e 0.5 μm . Data la grande disponibilità di superficie, il trasferimento di materiale dalla fase gassosa durante la conversione gas-particella avviene soprattutto in questo range. ⁶

I principali meccanismi di crescita dalla moda di Aitken alla moda di accumulazione sono la coagulazione e la crescita per condensazione di vapori formati da reazioni chimiche su particelle esistenti. La coagulazione tra particelle nella moda di accumulazione è un processo lento e non risulta significativo nella trasformazione in particelle grossolane. ⁶

2.3 Effetti sulla salute delle nanoparticelle atmosferiche

2.3.1 Penetrazione, stoccaggio ed eliminazione nel corpo umano

Gli effetti nocivi delle nanoparticelle dipendono principalmente dalle loro dimensioni, dalla loro struttura chimica e dalla loro forma. Possono infatti contenere sostanze tossiche o nocive per l'organismo, come ad esempio metalli pesanti. La

loro pericolosità però è principalmente dovuta alla loro elevata superficie specifica, poiché le reazioni avvengono sulla superficie delle particelle. Si ritiene inoltre che le UFP provochino un aumento dello stress ossidativo a causa della loro maggiore area superficiale, che consente loro di interagire con più strutture cellulari e diversi tipi di metalli di transizione spesso associati a queste particelle.⁹⁻¹¹ L'importanza dell'area superficiale entro un range ristretto di dimensioni comprese tra 10 e 50 nm è stata dimostrata analizzando l'infiammazione polmonare acuta prodotta dall'esposizione a sei differenti tipi di UFP.^{12,13}

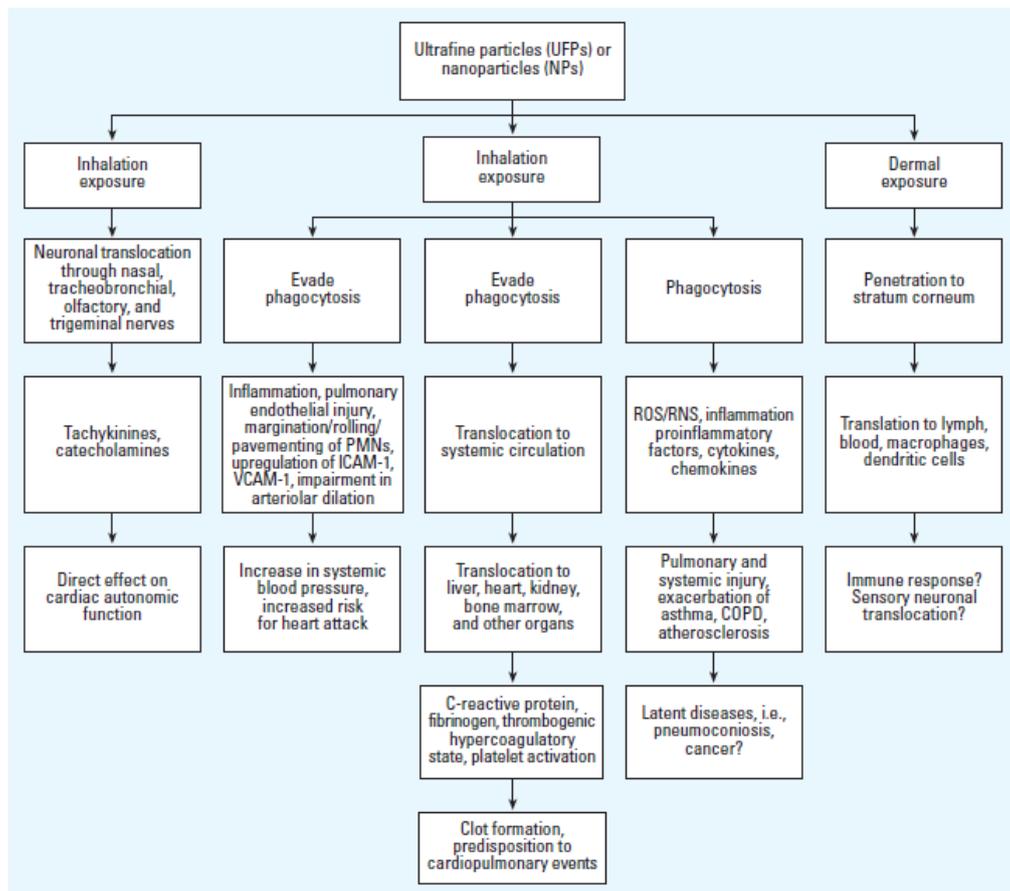


Figura 2.8 - Schema ipotetico delle possibili conseguenze dell'inhalazione di UFP e della traslocazione in altri organi¹³

L'esposizione a breve termine alle nanoparticelle atmosferiche aggrava le malattie polmonari e cardiovascolari croniche e l'esposizione a lungo termine o ripetuta può portare alla morte. L'apparato respiratorio, l'apparato digerente e la cute sono attraversati dalle nanoparticelle, processo che porta allo stress ossidativo, all'infiammazione o ad altri effetti patologici.¹³

Gli effetti a lungo termine sulla salute come la pneumoconiosi e il cancro rimangono difficili da stabilire a causa della lunga latenza di queste malattie. La corrispondenza tra le fluttuazioni di inquinamento atmosferico ed il peggioramento delle malattie polmonari sono ben documentate.¹⁴⁻¹⁶ È ragionevole aspettarsi che diversi meccanismi molecolari possano essere coinvolti nella genesi delle malattie cardiovascolari e polmonari.¹³

Le particelle ultrafini non agiscono soltanto a livello polmonare. Vista la loro dimensione, una volta inalate possono essere facilmente traslocate in diversi siti extrapolmonari come sangue, fegato, cuore, milza e cervello^{17,18}. La traslocazione extrapolmonare può essere molto variabile a seconda delle dimensioni delle particelle, delle caratteristiche chimiche e superficiali. Possono inoltre entrare nel cervello umano attraverso il nervo olfattivo e produrre uno stress ossidativo che può avviare la neurodegenerazione, processo responsabile del morbo di Alzheimer. All'interno dei fibroblasti dermici, le nanoparticelle generano effetti genotossici e nei cheratinociti producono stress ossidativo con danni al DNA.¹³

Le nanoparticelle possono potenzialmente influenzare lo sviluppo embrionale e fetale attraverso meccanismi diretti e indiretti. Possono verificarsi effetti indiretti se le nanoparticelle inalate si depositano negli alveoli generando ROS (Reactive Oxygen Species), che si traduce in stress ossidativo e infiammazione. Se le nanoparticelle si trasferiscono dagli alveoli alla circolazione sanguigna, queste possono raggiungere la placenta ed essere catturate dalle cellule placentali. Il trasferimento di nanoparticelle alla placenta, può esercitare tossicità diretta attraverso la generazione di ROS e infiammazione nel tessuto fetale.¹⁹

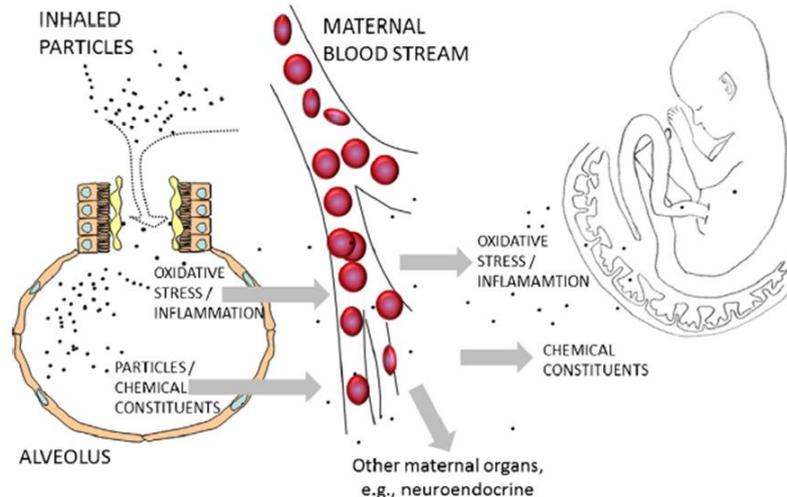


Figura 2.9 - Traslocazione delle nanoparticelle inalate e conseguenze sui tessuti fetali ¹⁹

La combustione della materia organica o il riscaldamento per attrito delle pastiglie dei freni rilasciano in atmosfera urbana nanoparticelle di magnetite, un composto ferromagnetico che contiene Fe^{2+} e Fe^{3+} . Tra le nanoparticelle dell'atmosfera urbana, molte sono fotochimicamente attive (SiO_2 , ZnO , TiO_2) e possono liberare elettroni che, trasferendosi all'ossigeno, producono il radicale superossido ($O_2^{\cdot-}$). La maggior parte delle nanoparticelle contiene Fe, Ca, Si, Zn, Cr, che attivano lo stress ossidativo attraverso reazioni di tipo Fenton o Haber-Weiss, con produzione di $O_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot} e $1O_2^{\cdot}$. ¹⁹

2.3.2 Effetti delle nanoparticelle di scarico dei veicoli

Sia la benzina che i carburanti diesel danno origine a nanoparticelle derivanti dalla combustione (CDNP). I motori diesel producono un numero maggiore di particelle per unità di combustibile rispetto alla benzina e sono di gran lunga i più studiati per quanto riguarda gli effetti nocivi sulla salute. Il gasolio è un distillato di petrolio che contiene paraffine, alcheni e composti aromatici. La combustione nei motori automobilistici produce nanoparticelle carboniose a bassa solubilità con complesse strutture chimiche e fisiche, contenenti solfati e una frazione organica caratterizzata da combustibile incombusto, olio lubrificante e idrocarburi aromatici policiclici, insieme a una gamma di altri elementi chimici, che possono condensare sulle particelle. Le nanoparticelle prodotte da motori diesel hanno inizialmente dimensioni comprese tra 5 e 20 nm, ma si aggregano facilmente dando luogo a complesse catene che vanno da 60 nm a oltre 100 nm. ²⁰

Le particelle di scarico diesel (DEP) sono solitamente il CDNP più comune nell'aria urbana e uno dei principali contributi al PM₁₀ negli agglomerati urbani in generale. La concentrazione di DEP nel PM₁₀ è mediamente compresa nell'intervallo 5-30 µg/m³, mentre negli ambienti di lavoro sono state riscontrate concentrazioni fino a 1000 µg/m³. Gli effetti avversi sulla salute dovuti all'esposizione alle DEP sono stati ampiamente studiati negli animali e nelle cellule. Gli studi epidemiologici mostrano un forte legame tra esposizione professionale al particolato diesel e cancro ai polmoni.²⁰

CDNP	Origin	Reported health effects	
		animals	humans
Diesel exhaust particles	Combustion of diesel oil	Inflammation, fibrosis, cancer,	Inflammation, cancer?
Welding fume	Welding processes	Inflammation; translocation of metals to the brain	Metal fume fever, fibrosis, cancer, bronchitis
Fly-ash	Combustion of coal or oil	inflammation	no data available
NP Carbon black	Combustion of heavy fuel oil	Inflammation, lung cancer; translocation of particles to the brain	no data available

Tabella 2.2 - Caratteristiche delle particelle derivanti da combustione ed effetti sulla salute umana e animale²⁰

Gli studi sugli animali sono stati effettuati principalmente su cavie e ratti. I risultati dimostrano che l'esposizione al DEP e ad altre forme di carbonio particellare nanometrico sono cancerogene, ma questi risultati sono complicati dal problema del sovraccarico polmonare.^{13,20,21}

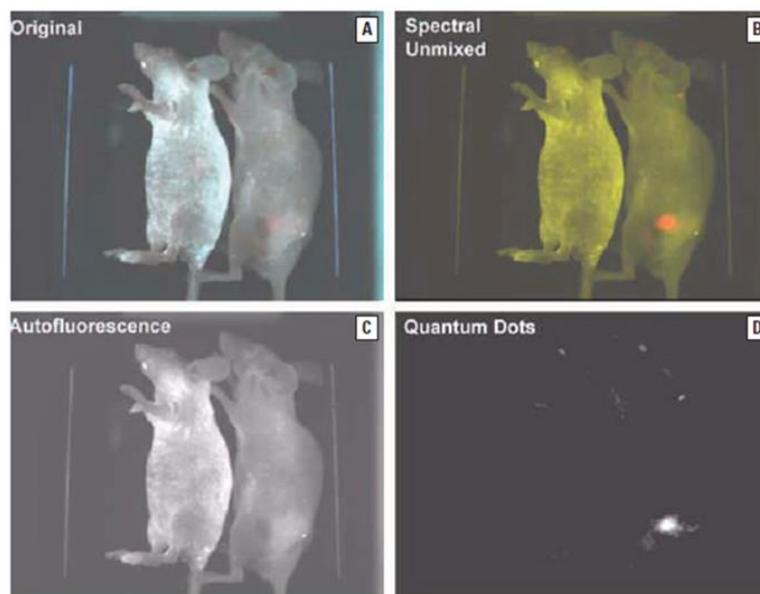


Figura 2.10 - Immagine spettrale che mostra la presenza di cellule tumorali in una cavia¹³

Il sovraccarico polmonare è una condizione in cui un carico molto elevato di particelle a bassa solubilità sulla superficie polmonare porta a una riduzione

dell'efficienza di smaltimento delle sostanze, causando un rapido accumulo e una conseguente infiammazione, che culmina nella fibrosi e nel cancro. È assai improbabile che gli esseri umani sperimentino livelli di sovraccarico di particolato diesel, ed è quindi improbabile che il cancro associato all'esposizione alla DEP negli esseri umani sia dovuto a un meccanismo simile al sovraccarico polmonare osservato nei ratti.^{20,13}

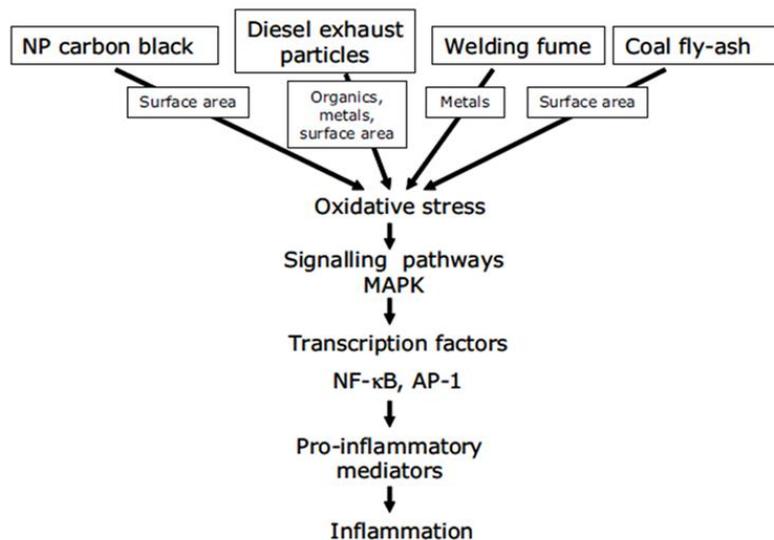


Figura 2.11 - Schema delle conseguenze dell'inalazione di particelle antropogeniche²⁰

Anche il black carbon (BC) è una particella a bassa solubilità prodotta industrialmente dalla combustione incompleta di idrocarburi. Le particelle di black carbon sono generalmente complesse e caratterizzate da diametri di pochi nanometri. Il BC è stato ampiamente studiato in termini tossicologici. Gli studi a lungo termine sugli animali hanno identificato il BC come agente cancerogeno, nonostante il sovraccarico polmonare indotto nelle cavie sembri avere un ruolo nella genesi tumorale.²⁰

3 Teoria dei processi di formazione e crescita del particolato atmosferico

La nuova formazione di particelle atmosferiche è un fenomeno globale, con un contributo significativo alle concentrazioni in numero di particelle di aerosol. Comprendere gli stati iniziali della formazione di aerosol atmosferici richiede una conoscenza dettagliata delle concentrazioni dei cluster neutri e carichi, della loro composizione chimica e dei composti gassosi che partecipano alla loro formazione e crescita.

Alcuni studi effettuati da Kulmala et al.²², avevano già previsto teoricamente l'esistenza di cluster atmosferici neutri e nel 2007 sono state riportate le prime osservazioni atmosferiche di tali cluster.²³ Da allora, c'è stato un numero crescente di osservazioni di nanoparticelle sub-3-nm e anche sub-2-nm sia negli studi di laboratorio che in atmosfera. Recentemente, Kulmala et al., hanno effettuato misurazioni separate di particelle sub-2-nm, cluster e nanoparticelle in crescita, nonché dei loro precursori.²⁴

La visione tradizionale della conversione gas-particella comprende tre fasi separate:

- a) reazioni chimiche in fase gassosa per produrre vapore a bassa volatilità;
- b) nucleazione;
- c) successiva crescita per condensazione.

In questa prospettiva, alcuni dei vapori a bassa volatilità prodotti in fase gassosa sono in grado di formare cluster molecolari e, se le concentrazioni di vapore sono sufficientemente elevate (sovrasaturazione), i cluster molecolari raggiungono una dimensione critica, dopodiché possono crescere ulteriormente per condensazione piuttosto che disgregarsi.

Dal punto di vista della nucleazione atmosferica, le concentrazioni di vapore condensabile sono dell'ordine di 10^6 - 10^7 molecole per cm^3 , mentre le concentrazioni di cluster rientrano nel range tra 10^3 - 10^5 per cm^3 .

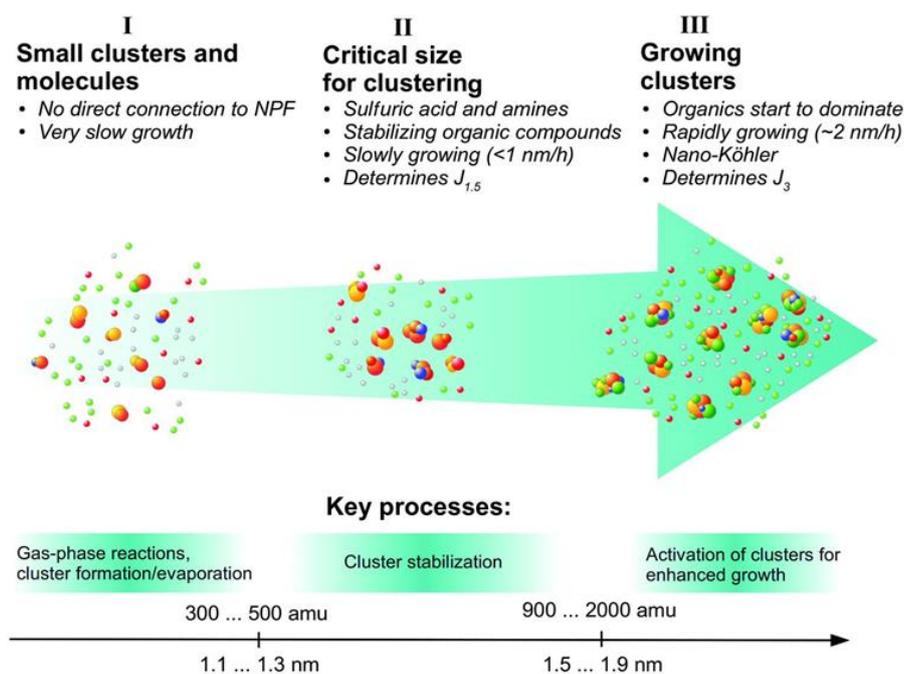


Figura 3.1 - Schema delle fasi del processo di nucleazione ²⁴

Nella prima fase (diametro < 1,1 - 1,3 nm), la crescita netta dei cluster è molto ridotta in quanto i cluster le molecole si formano e si disgregano continuamente a seguito di reazioni chimiche, assorbimento di vapore ed evaporazione. Questa fase non ha alcun collegamento diretto con la nucleazione atmosferica.

Nella seconda fase (tra 1,1-1,3 nm e 1,5-1,9 nm) i cluster crescono per condensazione di acido solforico e vengono stabilizzati da ammine, ammoniaca o vapori organici. Questa è una fase fondamentale nel processo di clustering. In questo intervallo dimensionale le reazioni chimiche in fase gassosa diventano importanti e porteranno all'attivazione dei cluster.

Nella terza fase (> 1,5 - 1,9 nm), i cluster crescono più rapidamente di quanto possa essere spiegato dalla concentrazione di acido solforico, specialmente durante i periodi di formazione di aerosol attivo, in cui si formano un gran numero di particelle da 3 nm. Questo rapido tasso di crescita è dovuto al maggiore assorbimento di vapore.

Il processo chiave è l'attivazione, mediante la quale i gas possono contribuire alla crescita. La formazione di cluster molecolari di dimensioni critiche è stata tradizionalmente chiamata nucleazione, e i principali argomenti di ricerca sono stati:

- l'identificazione dei vapori che partecipano alla nucleazione atmosferica e il meccanismo di nucleazione corrispondente;
- lo sviluppo di strutture matematiche per descrivere il processo di nucleazione;
- verificare se gli ioni atmosferici partecipino alla nucleazione.

3.1 La nucleazione

Per nucleazione si intende, in chimica fisica, la formazione di una nuova fase sotto forma di nuclei (germi) stabili risultanti dall'aggregazione di un certo numero di molecole o di ioni da una fase madre preesistente. I fenomeni di nucleazione intervengono e hanno un ruolo fondamentale nella formazione in seno a un vapore di gocce di liquido (condensazione) o di particelle solide (sublimazione), nello sviluppo di bolle gassose in seno a un liquido, nella solidificazione di masse fuse (cristallizzazione dal fuso), nella formazione di composti poco solubili per effetto di reazioni chimiche in soluzione (precipitazione chimica).

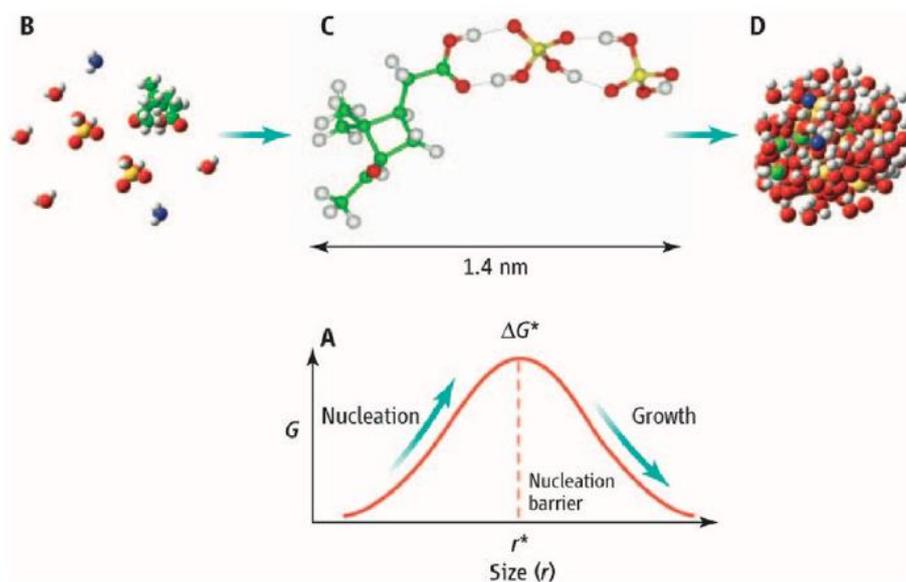


Figura 3.2 - Schema della trasformazione da complessi molecolari a nuclei critici, fino a nanoparticelle di 2-3 nm. In basso la variazione di energia libera associata. ⁴

Una trasformazione da una fase A, vapore, ad una fase B, liquida, non avviene nel momento in cui l'energia libera di B è minore di quella di A. I piccoli nuclei di B devono inizialmente formarsi nella fase A. Questo primo step nella fase di trasformazione può essere molto lento. Ad esempio, in condizioni di umidità relativa del 200 % a 20°C, molto lontane rispetto a qualunque umidità relativa che si ha nell'atmosfera ambiente, il tasso con cui le gocce d'acqua nucleano

omogeneamente è di 10^{-54} gocce su cm^3 per secondo: una goccia, per apparire in un cm^3 di aria, impiegherebbe 10^{54} secondi (circa 3×10^{46} anni).⁶

Studi hanno evidenziato che le gocce d'acqua si formano velocemente in aria ad umidità relative solo leggermente superiori al 100%, a causa del fatto che l'acqua nuclea su particelle diverse molto più velocemente di quanto lo fa su sé stessa.⁶ Una volta avvenuta la nucleazione iniziale, i nuclei della nuova fase tendono ad aumentare piuttosto rapidamente. La teoria di nucleazione cerca di descrivere il tasso con cui si verifica il primo step nel processo di trasformazione di fase, ovvero la velocità alla quale cioè appaiono i piccoli nuclei iniziali.

La nucleazione può essere omogenea o eterogenea a seconda che si verifichi in presenza di materiale estraneo o meno. Di seguito si riporta una breve trattazione di entrambe le tipologie, prima di approfondire gli approcci teorici alla base del processo di nucleazione.

3.1.1 La nucleazione omogenea

La nucleazione omogenea è la nucleazione di vapore su embrioni formati in fase gassosa, in assenza di sostanze estranee, e si verifica in condizioni di vapore soprasaturo. Il grado di soprasaturazione di un soluto A in aria ad una temperatura T è definito come il rapporto di saturazione:

$$S = p_A / p_A^s(T)$$

Dove:

- p_A è la pressione parziale di A;
- $p_A^s(T)$ è la pressione di vapore saturo di A in equilibrio con la propria fase liquida alla temperatura T.

S è minore di 1 per vapori sottosaturi, uguale ad 1 per vapori saturi, maggiori di 1 per vapori soprasaturi.

Un vapore saturo o insaturo può divenire soprasaturo a seguito di vari processi termodinamici, come ad esempio compressione isoterma, raffreddamento isobaro, espansione adiabatica. Durante la compressione isoterma la temperatura rimane costante, mentre diminuisce negli altri due casi. In una miscela diluita di un vapore

A in aria con $S=1$, una foto istantanea mostrerebbe che praticamente tutte le molecole di A esistono indipendentemente o in piccoli cluster, costituiti al massimo da quattro molecole; la presenza di cluster di dimensioni maggiori è molto rara.⁶

Se immaginassimo di seguire l'evoluzione dei cluster nel tempo, osserveremmo che la loro vita è davvero breve: si formano, crescono e scompaiono in tempi rapidi. Inoltre, la concentrazione in massa di tutte le molecole indipendenti è sempre molto più elevata della somma delle concentrazioni di tutti i cluster messi insieme. All'equilibrio di saturazione, le concentrazioni medie di tutti i cluster sono costanti. Quindi, nel tempo, a qualunque ulteriore processo di crescita, attraverso cioè l'aggiunta di monomeri a cluster, corrisponde il processo inverso, ovvero la perdita di singole molecole da un cluster.

Affinché si verifichi la nucleazione omogenea è necessario che il rapporto di saturazione sia maggiore di 1. Quando il rapporto di saturazione supera l'unità, il vapore è caratterizzato da un eccesso di monomeri rispetto alla situazione di vapore saturo con $S=1$. I monomeri in eccesso bombardano i cluster, producendone di maggiori in numero e in dimensione. Quando il rapporto di saturazione S raggiunge un valore sufficientemente elevato, i cluster formati raggiungono una dimensione critica oltre la quale iniziano a crescere rapidamente per formare una nuova fase.

La dimensione critica di un cluster è quella per cui la velocità di crescita eguaglia la velocità di decadimento. I cluster di dimensione maggiore rispetto a quella critica possono crescere fino a raggiungere dimensioni macroscopiche, mentre quelli di dimensione minore tendono a contrarsi e a disgregarsi. Il tasso di nucleazione è definito come il numero netto di cluster per unità di tempo che crescono oltre la dimensione critica.⁶

3.1.2 La nucleazione eterogenea

La nucleazione eterogenea è la nucleazione su una sostanza estranea o su una superficie estranea, come ad esempio uno ione o una particella solida. La grande area superficiale degli aerosol costituisce un substrato per la nucleazione eterogenea. La nucleazione eterogenea avviene a livelli di soprasaturazione significativamente minori rispetto a quelli necessari per la nucleazione omogenea.

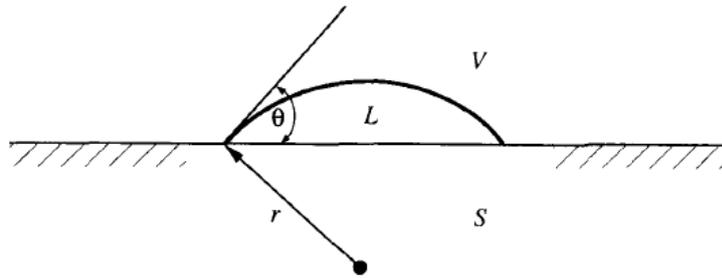
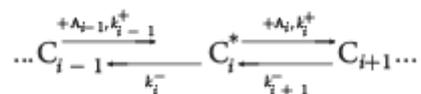


Figura 3.3 - Formazione di cluster su una superficie non solubile piana. θ rappresenta l'angolo di contatto cluster-superficie.⁶

3.2 Teorie di nucleazione omogenea

In assenza di eterogeneità, la formazione di una nuova fase avviene attraverso fluttuazioni casuali nella densità del vapore, generando cluster che possono crescere o decadere guadagnando o perdendo un monomero. La crescita del cluster può essere rappresentata da un processo cinetico reversibile e graduale, in un sistema singolo o multicomponente:⁴



Dove:

- A_{i-1} indica una specie monomericamente da aggiungere al cluster C_{i-1} al (i-1)esimo step;
- k_i^- e k_i^+ rappresentano rispettivamente le costanti di velocità di associazione e decomposizione del cluster.

Una teoria completa ed esaustiva della nucleazione deve saper descrivere l'evoluzione della popolazione di cluster, cioè le velocità e i meccanismi con cui questi cluster crescono e decadono. L'energia libera del sistema nucleante raggiunge il massimo (cioè la barriera di nucleazione) quando si forma il nucleo critico. Inoltre, un sistema multicomponente può presentare più barriere di nucleazione, portando a ulteriori complicazioni nell'identificazione del nucleo critico.⁴

Da un punto di vista cinetico, nel nucleo critico, il tasso di formazione del cluster (i+1) è uguale al tasso di decomposizione (i-1), vale a dire:

$$k_i^- [C_i^*] = k_i^+ [A_i][C_i^*]$$

dove $[A_i]$ e $[C_i]$ sono le concentrazioni numeriche dei monomeri e dei cluster di dimensione i , rispettivamente.

Inoltre, poiché il flusso molecolare tra i cluster adiacenti raggiunge il minimo nel nucleo critico (comunemente indicato come “bottle-neck”, o “collo di bottiglia”), un altro approccio pratico per ricavare il nucleo critico è minimizzare il flusso molecolare:

$$dF_i/di = 0$$

dove F_i è il numero di cluster che cresce da una dimensione i ad una dimensione $i+1$ al secondo.

Il tasso di nucleazione, J , è definito come il tasso di crescita del nucleo critico:

$$J = k_i^+ [C_i^*]$$

Le costanti di velocità di associazione e decomposizione possono essere calcolate utilizzando le teorie della velocità cinetica, come la teoria dello stato di transizione (TST). Per ciascun cluster, il tasso di associazione è correlato al tasso di dissociazione dal bilancio:

$$\frac{k_{i-1}^+}{k_i^-} = \frac{Q_{C_i^*}}{Q_{C_{i-1}} Q_{A_{i-1}}} \exp\left(\frac{D_{C_i^*}}{kT}\right)$$

Dove:

- $Q_{C_i^*}$ è la funzione di partizione del nucleo critico,
- $Q_{C_{i-1}}$ e $Q_{A_{i-1}}$ sono le funzioni di partizione del rispettivo $(i-1)$ esimo cluster e monomero,
- k è la costante di Boltzmann,
- T è la temperatura,
- $D_{C_i^*}$ è l'energia di legame del nucleo critico relativo al monomero e al cluster critico $(i-1)$.

La costante di velocità di decomposizione di ciascun cluster può essere calcolata tramite la seguente espressione:

$$k_i^- = \frac{kT}{h} \frac{Q_{C_i^\ddagger}}{Q_{C_i}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

Dove:

- $Q_{C_i^\ddagger}$ è la funzione di partizione dello stato di transizione,
- h è la costante di Planck,
- ΔE è l'energia dello stato di transizione relativa al nucleo critico.

Esistono diverse ipotesi e approssimazioni che stanno alla base di teorie differenti, riconducibili principalmente a tre approcci teorici di caratterizzazione del processo di nucleazione:

- Le teorie fenomenologiche, ad esempio la teoria della nucleazione classica, tentano di ottenere l'energia libera di formazione del nucleo critico da parametri macroscopici, come ad esempio la tensione superficiale.
- Le teorie cinetiche ricavano la distribuzione dei cluster, e quindi la velocità di nucleazione, calcolando le costanti di velocità per l'associazione e la decomposizione dei cluster, evitando la valutazione esplicita delle energie di formazione dei cluster dai parametri macroscopici.
- Gli approcci su scala molecolare, tra cui la dinamica molecolare, applicano i primi principi per calcolare la struttura dei cluster e l'energia libera della loro formazione. ^{4,6}

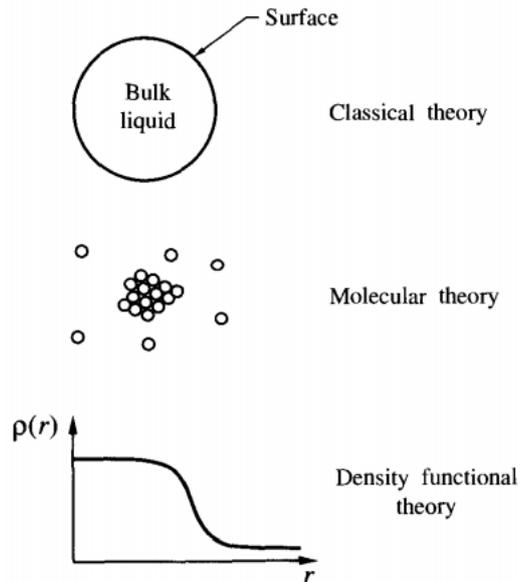


Figura 3.4 - Tre diversi approcci alla teoria della nucleazione e natura dei cluster risultanti ⁶

3.2.1 La teoria classica della nucleazione

La teoria classica della nucleazione (CNT) è stata formulata da Becker e Doring e Frenkel sulla base della teoria cinetica della nucleazione stabilita dal lavoro di Volmer e Weber e Farkas. Si tratta una teoria che segue un approccio sia cinetico che termodinamico basato sulla valutazione del cambiamento dell'energia libera di Gibbs ΔG di un cluster in fase nascente, e successivamente del calcolo della velocità di nucleazione J .

Tra il 1875 e il 1876, lo statunitense J. W. Gibbs dimostrò inequivocabilmente che l'unico criterio per stabilire la spontaneità di una reazione è la sua capacità di produrre lavoro utile. Ciò significa che, se a temperatura e pressione costante una reazione può produrre lavoro utile, essa è termodinamicamente consentita, cioè spontanea.

Alle stesse conclusioni e indipendentemente giunse, nel 1882, H. Von Helmholtz, il quale affermò che il verso secondo cui si svolge una reazione, e la sua intensità, sono determinati non dalle variazioni dell'energia termica totale (entalpia), ma solo da quella parte di essa che può trasformarsi in lavoro o in altre forme di energia che non siano calore. Helmholtz distinse, dunque, l'energia totale posseduta da un sistema in due parti nettamente distinte, che egli chiamò rispettivamente energia libera (che produce lavoro) ed energia vincolata (non produce lavoro; è calore latente).

L'energia vincolata è data dal prodotto dell'entropia S per la temperatura assoluta T . L'energia totale è l'entalpia H .

$$H = G + T \cdot S$$

È dimostrato che una reazione, a temperatura e pressione costanti, avviene spontaneamente solo se accompagnata da una diminuzione di energia libera. Cioè se:

$$\Delta G = G_{(finale)} - G_{(iniziale)} < 0$$

La variazione di energia libera dipende dalla temperatura e dalla pressione. Nelle reazioni chimiche si conviene, in genere, di considerare le sostanze reagenti e i prodotti della reazione alla stessa temperatura e alla pressione di 1 atm, se la reazione avviene in ambiente aperto. In tal caso, ΔG diviene una caratteristica della reazione e si indica con ΔG° .

La CNT descrive il processo di nucleazione in termini di cambiamento nell'energia libera di Gibbs del sistema, dopo il trasferimento di molecole dalla fase vapore a un cluster di raggio r , attraverso la relazione:

$$\Delta G = -ikT \ln S + 4\pi r^2 \sigma$$

Dove:

- $S = p^A / p_A^S$ è il rapporto di saturazione;
- p_A è la tensione di vapore della sostanza A nella fase gassosa;
- p_A^S è la tensione di vapore della sostanza A su una superficie piana del liquido corrispondente;
- σ è la tensione superficiale.

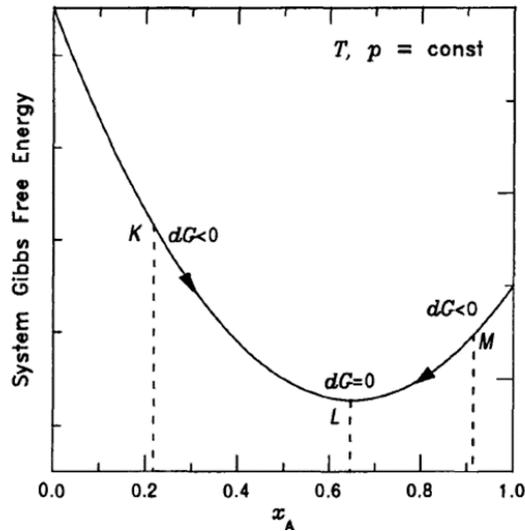


Figura 3.5 - Andamento dell'energia libera di Gibbs in una sistema chiuso. ⁶

I cluster possono essere costituiti anche solo da poche molecole, ma si assume come ipotesi che essi abbiano confini netti e le stesse proprietà fisiche e chimiche della fase in massa. Questa assunzione viene detta *approssimazione della capillarità*. Per un cluster sferico, il numero di molecole può essere esplicitamente correlato al suo raggio, attraverso la relazione:

$$i = (4/3)\pi r^3 / v_l,$$

dove v_l è il volume di una singola molecola in fase liquida.

L'equazione sopra descritta è una delle forme dell'equazione di Kelvin, che esprime la pressione di saturazione del vapore su una superficie curva, all'interfaccia tra una goccia di liquido e l'aria circostante.

La variazione di energia libera di Gibbs ΔG è data da due termini. Il primo termine rappresenta la diminuzione di energia dovuta alla transizione da vapore a liquido e può essere negativo o positivo, a seconda del rapporto di saturazione del vapore. Il secondo termine è correlato all'eccesso di energia libera all'interfaccia liquido-vapore, ed è sempre positivo.

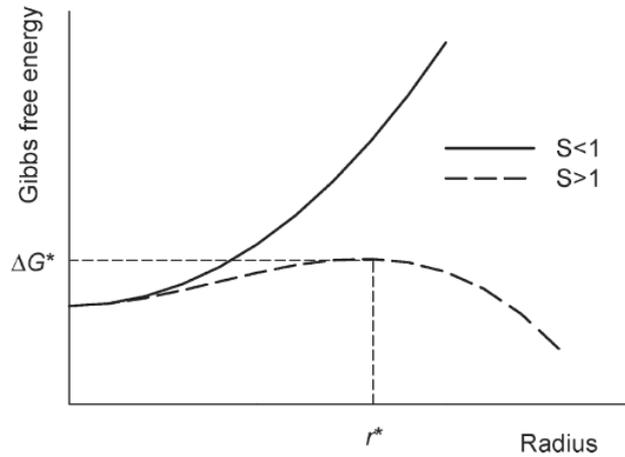


Figura 3.6 - Energia libera di Gibbs per la formazione di una goccia di raggio r da vapore sottosaturato ($S < 1$) e sovrasaturato ($S > 1$). ΔG^* corrisponde a un nucleo critico di raggio r^* .⁴

Quando il vapore è sottosaturato ($S < 1$), l'energia libera della formazione di cluster è sempre positiva e la condensazione non può verificarsi. Se il sistema è sovrasaturato ($S > 1$), il termine di energia libera è negativo e favorisce la condensazione delle molecole di vapore e la crescita della goccia embrionale. Per particelle piccole, l'aumento dell'energia libera causato dall'aumento dell'area superficiale supera la diminuzione di energia libera dovuta alla formazione della nuova fase, costituendo un ostacolo alla nucleazione. Per particelle di dimensioni superiori al raggio critico r^* , il termine di condensazione è dominante, portando ad una diminuzione di ΔG come mostrato nella Figura 3.6.^{4,6}

Nella formazione dei cluster, l'energia libera ΔG raggiunge un massimo in r^* , che può essere calcolato come:

$$r^* = \frac{2\sigma v_1}{kT \ln S}$$

Il numero corrispondente di molecole i^* alle dimensioni critiche e l'altezza della barriera di energia libera ΔG^* sono date nelle seguenti relazioni:

$$i^* = \frac{32\pi\sigma^3 v_1^2}{3(kT \ln S)^3}$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3}\sigma r^{*2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 v_1^2}{(kT \ln S)^2}$$

Il nucleo critico nella parte superiore della curva ΔG si trova in un equilibrio metastabile con il vapore. Se una singola molecola viene rimossa dal nucleo critico, l'energia libera aumenta e il cluster si decompone. Se una molecola viene aggiunta al nucleo critico, anche l'energia libera diminuisce e il cluster continua a crescere spontaneamente. ^{4,6}

La velocità di nucleazione J può essere definita come il numero di cluster che crescono oltre la dimensione critica per unità di volume per unità di tempo, ed è definita dalla relazione:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

dove J_0 è un fattore che dipende dalle costanti cinetiche dei gas.

Si osserva che la velocità di nucleazione ha una dipendenza esponenziale negativa dall'altezza della barriera di energia libera. Al crescere del rapporto di saturazione diminuisce la dimensione del nucleo critico e l'altezza della barriera di energia libera, determinando una velocità di nucleazione maggiore. La teoria classica della nucleazione può essere applicata anche alla nucleazione di vapori multicomponenti. Quando diverse specie molecolari partecipano alla nucleazione, la composizione chimica del nucleo critico, che di solito è diversa dalla composizione del vapore, diventa un ulteriore grado di libertà. ⁶

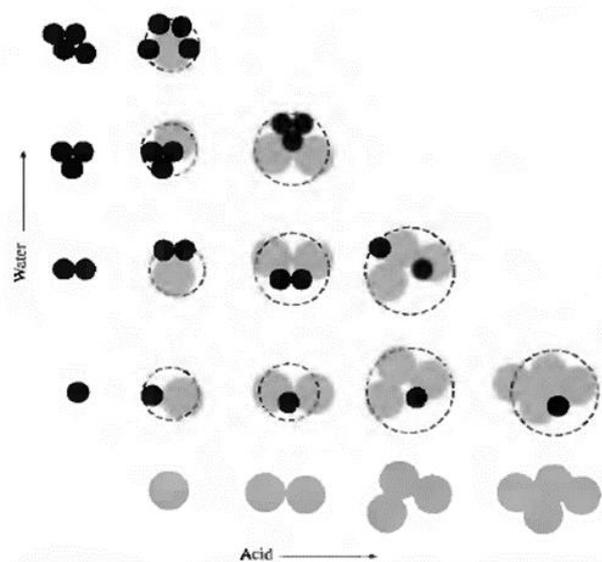


Figura 3.7 - Cluster nella nucleazione binaria. Risalendo verticalmente sul lato sinistro si hanno cluster di acqua pura, orizzontalmente in basso cluster di pure molecole di acido. Il cerchio tratteggiato indica il bordo del cluster. ⁶

La CNT della nucleazione omogenea binaria viene introdotta per la prima volta da Flood e ulteriormente sviluppato da Reiss. Le variazioni di energia libera, ΔG^* (i_1 , i_2), associate alla formazione di un nucleo critico da vapore binario dipende dalle concentrazioni delle molecole di entrambi i composti, i_1 e i_2 .⁴

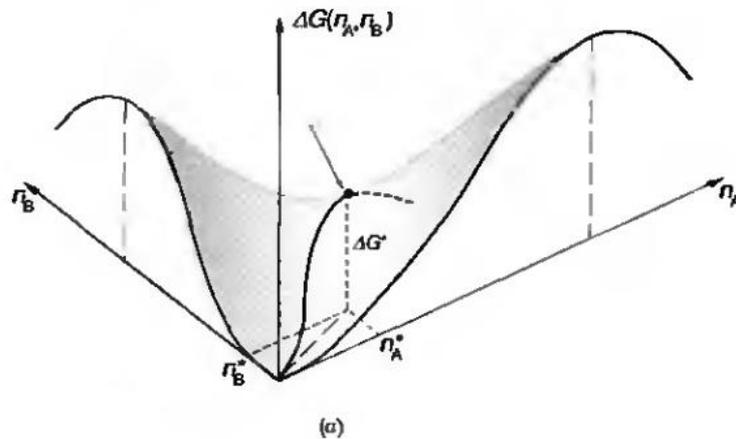


Figura 3.8 - Diagramma schematico del punto di sella sulla superficie ΔG ⁶

Il nucleo critico si trova nella “sella” sulla superficie ΔG^* e corrisponde al cluster più piccolo per il quale la crescita per aggiunta di un'altra molecola di vapore di entrambi i composti è un processo spontaneo.^{4,6}

Una formulazione cinetica alternativa della teoria classica della nucleazione, si ottiene dalla reazione:

$$\frac{d[C_i]}{dt} = k_{i-1}^+[C_{i-1}][A_{i-1}] - k_i^-[C_i] - k_i^+[C_i][A_i] + k_{i+1}^-[C_{i+1}]$$

Allo stato stazionario, le concentrazioni di cluster di dimensioni diverse sono indipendenti dal tempo e la velocità di nucleazione netta, in cui i cluster C_i diventano C_{i+1} , è costante per ogni i . Questa semplificazione riduce il problema del calcolo della velocità di nucleazione alla derivazione delle costanti di velocità di associazione e decomposizione.⁴

Il vantaggio della CNT risiede nella sua semplicità. L'approccio CNT fornisce espressioni analitiche per la saturazione critica ed il tasso di nucleazione, basandosi sull'energia libera della formazione del nucleo critico derivata dalle proprietà di bulk misurabili, e già disponibili per molte sostanze. Sebbene la CNT permetta di

stimare ragionevolmente le sovrasaturazioni critiche, essa si dimostra spesso inadeguata, con errori di molti ordini di grandezza, nel riprodurre tassi di nucleazione misurati per una vasta gamma di sostanze e condizioni sperimentali.⁴

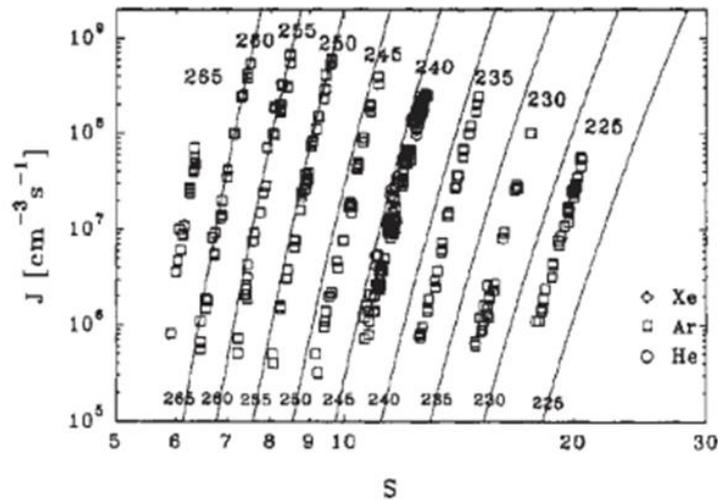


Figura 3.9 - Confronto fra i tassi di nucleazione per n-butanolo sovrassaturo misurati sperimentalmente e quelli calcolati tramite la teoria classica di nucleazione⁴

In particolare, i tassi di nucleazione risultano sottostimati a basse temperature e sovrastimati ad alte temperature. Le sovrasaturazioni critiche risultano significativamente sottostimate per vapori fortemente associati, come gli acidi carbossilici organici.

3.2.2 Le teorie cinetiche

Esistono in letteratura una serie di teorie cinetiche che ricavano le distribuzioni dei cluster, e quindi il tasso di nucleazione, calcolando le costanti di velocità di formazione e decomposizione dei cluster usando metodi che evitano la valutazione esplicita delle energie di formazione dei cluster e della tensione superficiale.

Il metodo di Ruckenstein si basa sul calcolo dei tassi di associazione e decomposizione indipendentemente, risolvendo l'equazione di Smoluchowski o Fokker-Planck. Nella versione originale di questo metodo, si assume che il cluster abbia confini netti e densità uniforme uguale a quella di bulk. Negli sviluppi successivi, l'assunzione di uniformità della densità viene eliminata, utilizzando i metodi della teoria funzionale della densità (DFT). Un profilo di densità più realistico consente un calcolo più accurato della velocità di nucleazione.

La teoria della nucleazione dinamica (DNT) di Kathmann et Al. applica alla nucleazione del vapore una prospettiva gas-phase, trattandola come un processo di

collisione binaria a più fasi tra molecole nucleanti e cluster. Il calcolo della velocità di nucleazione richiede la considerazione esplicita delle molecole che interagiscono per ottenere i parametri cinetici. Successivamente si procede alla risoluzione delle equazioni cinetiche per descrivere l'evoluzione del cluster. Nella DNT, il bottle-neck, ovvero il punto di minimo del flusso molecolare fra i cluster, viene esplicitamente valutato per ogni fase del processo cinetico. Il bottle-neck può essere immaginato come una superficie nello spazio delle fasi, che separa gli stati dei reagenti dagli stati dei prodotti, consentendo la definizione univoca di un cluster, che è coerente con le costanti di velocità di decomposizione e associazione. La DNT ha mostrato una buona approssimazione delle misure sperimentali di nucleazione di acqua pura e la sua validità è stata estesa ai sistemi multicomponente.

3.2.3 Il teorema di nucleazione

Il teorema di nucleazione introdotto da Kashchiev, a differenza di altre teorie di nucleazione, non fa una previsione a priori della velocità di nucleazione. Esso fornisce le informazioni molecolari sulla composizione del nucleo critico quando usato in congiunzione con misurazioni sperimentali.

Si può dimostrare che per un nucleo critico di dimensione i^* in un sistema monocomponente

$$\frac{d(G/kT)}{d \ln S} = -n^* + \frac{d(4\pi r^2 \sigma)}{d \ln S} = -i^* + \Delta$$

dove Δ è il numero di molecole di vapore catturate dal cluster.

Poiché la concentrazione del vapore nucleante è in genere molto bassa, Δ è vicino a zero e può essere trascurato. Si può mostrare che la derivata del logaritmo della velocità di nucleazione rispetto al logaritmo del rapporto di saturazione del vapore nucleante A_i è correlata al numero di molecole nel nucleo critico:

$$\left[\frac{\partial \ln J}{\partial \ln S_{A_i}} \right]_{T, A_j} = i + \delta$$

Poiché le velocità di nucleazione sperimentali sono spesso misurate a una temperatura costante, anche la pressione di saturazione è costante, rendendo

possibile la sostituzione di S_A con la pressione di vapore del monomero, p_A , o con la concentrazione, $[A]$.

Il teorema di nucleazione è un risultato termodinamico che mette in relazione l'altezza della barriera di nucleazione con la variazione logaritmica della concentrazione di vapore nucleante. È stato dimostrato che il teorema di nucleazione mostra una relazione generale indipendente dalle specifiche ipotesi del modello di nucleazione, e si applica a un nucleo critico di qualsiasi dimensione. Inoltre, la validità del teorema di nucleazione è stata confermata sulla base di argomenti statistici, meccanici e cinetici ed è stato quindi esteso ai sistemi multicomponente. ⁴

3.3 Teoria dei processi di crescita del particolato atmosferico

Come discusso in precedenza, la nucleazione dell'aerosol avviene in due stadi distinti: la formazione di un nucleo critico (dimensioni di ~ 1 nm) e la crescita spontanea del nucleo critico fino a dimensioni maggiori. La formazione di nuove particelle atmosferiche può essere osservata solo se le particelle appena nucleate crescono fino a una dimensione rilevabile, che attualmente è di circa 1,5-3 nm. Il destino delle particelle appena nucleate è determinato dalla competizione tra lo scavenging dovuto alle particelle preesistenti e la crescita in particelle più grandi.

Le velocità relative alle quali queste particelle sono perse per coagulazione o per crescita fino a dimensioni maggiori, determinano se è possibile l'osservazione nuovi eventi di formazione e quanto velocemente le nanoparticelle crescono in Cloud Condensation Nuclei (CCN).

3.3.1 Crescita per coagulazione

La perdita di particelle per coagulazione si verifica quando le particelle sospese nell'aria entrano in contatto l'una con l'altra a causa del moto browniano. Il sink di coagulazione, F_{coag} , determina la rapidità di rimozione delle particelle di aerosol nucleate attraverso la coagulazione:

$$F_{\text{coag}} = N_{\text{dnc}} \sum_j K_{\text{dnc},dj} N_j$$

Dove:

- N_{dnuc} è la concentrazione numerica dei nuclei,
- N_j è la concentrazione numerica delle particelle in una classe dimensionale j ,
- $K_{\text{dnuc}, dj}$ è il coefficiente di coagulazione Browniano tra le particelle di diametro d_{nuc} e d_j .

Poiché il sink di coagulazione F_{coag} è linearmente proporzionale alla concentrazione numerica di particelle preesistenti, N_j , gli eventi di formazione di nuove particelle sono meno frequenti quando la concentrazione in numero dell'aerosol di background è elevata. Inoltre, poiché il coefficiente browniano di coagulazione $K_{\text{dnuc}, dj}$ è tanto più grande quanto più è grande la differenza tra la dimensione dei nuclei d_{nuc} e la dimensione delle particelle preesistenti, la perdita per coagulazione è più veloce quando la distribuzione delle dimensioni delle particelle preesistenti si estende a dimensioni maggiori.

Sono stati ipotizzati diversi meccanismi alla base della crescita di aerosol organici, tra cui la condensazione di specie a bassa volatilità, la partizione gas-particella di specie semivolatili e le reazioni eterogenee.

La condensazione di una specie in fase gas sulla superficie di una particella dipende dalla sua pressione parziale ambiente (cioè dalla sua abbondanza in atmosfera) e dalla pressione di vapore di equilibrio o di saturazione (cioè la sua volatilità), che non è solo funzione della temperatura ma anche delle dimensioni e della composizione chimica delle particelle. Mentre le impurezze solubili in una particella riducono la pressione di vapore all'equilibrio (nota come l'effetto-soluzione), la pressione di saturazione del vapore sulle nanoparticelle può essere molto elevata a causa dell'effetto Kelvin. Oltre che dall'abbondanza in atmosfera e dalla volatilità, la partizione gas-particelle di una sostanza è determinata anche dalle sue proprietà fisico-chimiche (come la solubilità) e dalle proprietà dell'aerosol (come le masse o i volumi di particelle disponibili).

La crescita di nanoparticelle da reazioni eterogenee dipende quindi dalla volatilità dei prodotti che costituiscono le particelle. È stato ipotizzato che le reazioni eterogenee di certi composti organici facilitino il superamento della barriera di Kelvin, e quindi la crescita delle nanoparticelle. Nei paragrafi seguenti viene discusso il meccanismo di crescita delle nanoparticelle per condensazione e la sua principale limitazione dovuta all'effetto di curvatura.

3.3.2 Ruolo dell'effetto Kelvin (curvatura) nella crescita delle nanoparticelle

L'effetto Kelvin rappresenta una grande limitazione nella crescita spontanea delle nanoparticelle, in particolare per particelle appena nucleate con una dimensione di 1-2 nm.

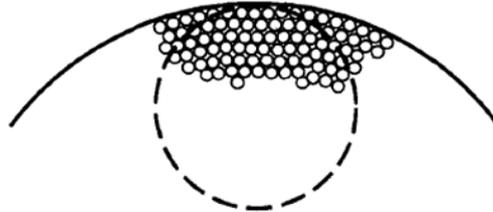


Figura 3.10 - Effetto del raggio di curvatura di una goccia sulla pressione di vapore

La condensazione di una sostanza in fase gassosa sulla superficie di una particella avviene quando la pressione parziale ambiente del composto supera la sua pressione di saturazione sulla particella. Matematicamente, il flusso di condensazione di una molecola in fase gassosa verso la particella è proporzionale a questa differenza di pressione parziale (cioè, la pressione ambiente meno la pressione di saturazione).

La pressione di saturazione sopra la particella, p_A , aumenta in presenza di una superficie curva, come illustrato dall'equazione di Kelvin:

$$p_A = p_A^{\circ} \exp\left(\frac{2\sigma M}{RT\rho_l r}\right)$$

Dove:

- p_A° è la tensione di vapore di A su una superficie piana,
- σ è la tensione superficiale,
- M è il peso molecolare di A,
- R è la costante di gas,
- T è la temperatura,
- ρ_l è la densità di fase liquida di A,
- r è il raggio della particella.

L'equazione di Kelvin fornisce una descrizione termodinamica della pressione di saturazione del vapore sulla particella: la pressione di equilibrio aumenta al diminuire della dimensione delle particelle. Quindi, la condensazione di specie chimiche su nanoparticelle nell'atmosfera risulta considerevolmente inibita, soprattutto per le particelle appena nucleate. Nonostante la tensione superficiale di una particella possa diminuire significativamente quando le di sostanze organiche solubili condensano, il suo valore è dominato dalla presenza di acido solforico, acqua e solfato di ammonio quando le particelle si trovano nella fase iniziale della crescita.

Inoltre, il peso molecolare M e la densità ρ_l , definiscono insieme il volume molare della specie (cioè $v = M/\rho_l$, ovvero il volume occupato da una mole di sostanza nella fase condensata), che varia con la composizione chimica (in generale aumenta all'aumentare della massa molare). Sebbene le pressioni di vapore di bulk della maggior parte dei composti organici diminuiscano all'aumentare della massa molecolare, a causa dell'aumento del volume molare, la barriera Kelvin è così elevata da rendere improbabile la condensazione su nanoparticelle perfino per sostanze organiche a bassa volatilità, a meno che non siano altamente solubili in soluzioni acquose. Quindi, i migliori candidati alla crescita per condensazione sono composti a bassa volatilità e basso volume molare, possibilmente con presenza di gruppi funzionali polari (es. idrossili, carbossili) che possono essere stabilizzati dall'interazione con acqua o acido. ⁴

Kulmala et al. hanno introdotto una nuova teoria per spiegare e quantificare la formazione di nanoparticelle organiche nell'atmosfera. Le interazioni termodinamiche tra composti organici e inorganici nei cluster e nelle particelle in crescita sono governate da meccanismi analoghi alla teoria di Kohler, che descrive la formazione di goccioline di nubi dovute alla condensazione spontanea del vapore acqueo. ⁴

La teoria di Kohler per le nanoparticelle (nano-Kohler) differisce da quella convenzionale in quanto descrive l'attivazione di nanocluster stabili inorganici sulle particelle di aerosol in un vapore organico soprasaturo, che dà il via alla crescita rapida e spontanea dei cluster. Secondo questa teoria, si assume come ipotesi che i composti organici siano completamente solubili in soluzione acquosa. Questa teoria

di attivazione dei cluster mostra che una condizione di equilibrio può verificarsi a rapporti di saturazione del vapore organico 3-4 ordini di grandezza inferiori rispetto a quello richiesto per i cluster organici puri, cioè i cluster si comportano come nuclei per la nucleazione di aerosol organico. Ad esempio, la teoria dell'attivazione dei cluster spiega la dipendenza lineare tra la velocità di formazione di particelle da 3 nm e la concentrazione di acido solforico gassoso.

Visto che l'effetto Kelvin porta a concentrazioni ridotte di composti organici in fase, la crescita di nanoparticelle mediante partizione di particelle di gas è altamente improbabile per composti organici semivolatili in condizioni atmosferiche. Inoltre, la limitata solubilità causata dall'effetto Kelvin può inibire il meccanismo di crescita dovuto a reazioni chimiche eterogenee sulla superficie delle nanoparticelle, che verrà discusso più avanti.

3.3.3 Crescita per condensazione

La crescita per condensazione è un processo comunemente accettato per la crescita delle nanoparticelle in atmosfera. Per una molecola in fase gassosa, il sink di condensazione su superfici di nuclei/aerosol determina quanto rapidamente le molecole in fase gassosa condensano su aerosol preesistenti e dipende fortemente dalla distribuzione dimensionale dell'aerosol. ⁴

La velocità di condensazione di una molecola in fase gassosa, F_{con} , per una particella di un raggio, r , viene spesso definita usando la seguente espressione:

$$F_{\text{con}} = N_r \times 4\pi r \beta_M D (C - C_r)$$

Dove:

- N_r è la concentrazione numerica della particella con un raggio r ,
- β_M è il fattore di correzione per il flusso di massa di condensazione,
- D è il coefficiente di diffusione delle molecole in fase gassosa,
- C è la concentrazione ambiente della molecola in fase gassosa,
- C_r è la concentrazione delle molecole di gas corrispondenti alla pressione di vapore di saturazione per la molecola di gas sulla particella di raggio r .

Quindi, ad una data concentrazione di molecole di gas, le velocità di condensazione per nuclei/particelle più piccoli tendono a ridursi secondo due componenti:

- direttamente a causa della loro minore dimensione r , come si osserva nell'equazione della velocità di condensazione
- indirettamente a causa della pressione di vapore di saturazione molto elevata che deriva dall'effetto Kelvin.

4 Studio delle nanoparticelle da emissioni dirette in atmosfera

Lo studio della presenza e della concentrazione di particelle nanometriche in aerosol atmosferico è un processo complesso. La sua comprensione, l'analisi e le modalità di indagine devono tenere conto dei diversi meccanismi di formazione, delle diverse sorgenti e dei diversi precursori che sono alla base della loro presenza in atmosfera, che risultano ancora in parte sconosciuti.

Le nanoparticelle che costituiscono il particolato atmosferico urbano possono essere classificate secondo diversi criteri: in base all'origine si distinguono particelle di origine antropica da quelle di origine naturale; in base al processo di formazione si distinguono le particelle primarie, quelle emesse direttamente in atmosfera in fase particellare, e quelle secondarie, quelle che hanno origine da gas precursori attraverso il processo di conversione gas-particella, noto come nucleazione.

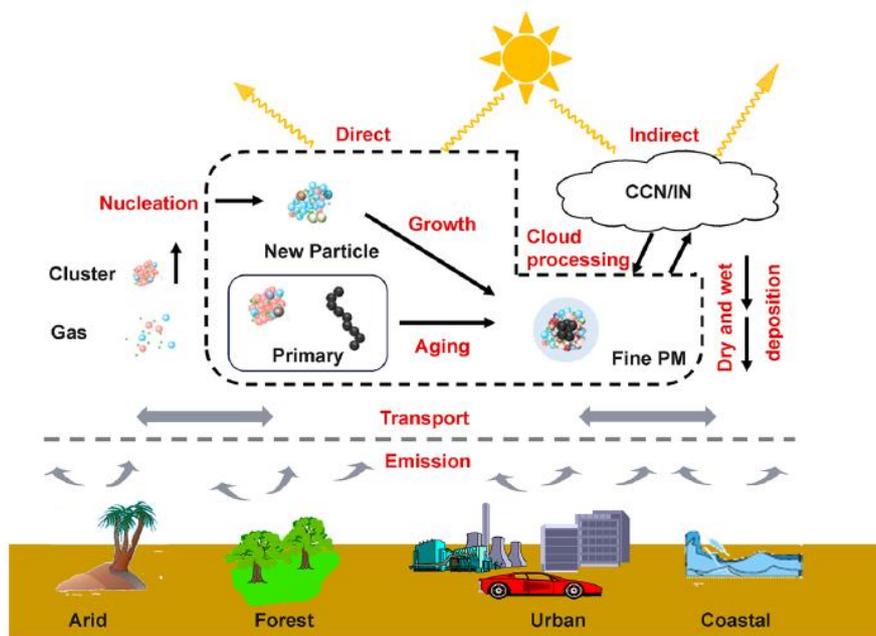


Figura 4.1 - Schema dei processi di formazione, crescita e trasformazione dell'aerosol atmosferico

È opportuna perciò una trattazione separata delle componenti primarie e secondarie dell'aerosol nanometrico, al fine di individuarne le caratteristiche principali ed i meccanismi che sono alla base della loro presenza in atmosfera. In questo capitolo saranno analizzate alcune sorgenti primarie di nanoparticelle tipiche del contesto urbano, in particolare separando le sorgenti antropiche da quelle naturali.

4.1 Sorgenti antropiche di nanoparticelle urbane

Le sorgenti di natura antropica rappresentano chiaramente il principale contributo soprattutto in ambienti fortemente antropizzati, come ad esempio le grandi città. Alcuni studi sulla ripartizione delle sorgenti nella città di Barcellona, Pey et al. (2009), hanno evidenziato che le emissioni veicolari (valore medio $1,14 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$) e il background regionale-urbano ($0,43 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$) rappresentano i maggiori contributi (65 e 24% rispettivamente) alle concentrazioni totali di particelle nell'intervallo 13 - 800 nm.²⁵ Le principali sorgenti analizzate sono quindi quelle relative alle emissioni industriali ed al traffico stradale.



Figura 4.2 - Condizioni di forte inquinamento atmosferica a Pechino.

4.1.1 Emissioni industriali

Le emissioni di nanoparticelle da questo tipo di sorgente differiscono altre nanoparticelle in numerosi aspetti, ad esempio il tipo di sorgente, la composizione, l'omogeneità o eterogeneità, la distribuzione dimensionale, il potenziale ossidante e le potenziali vie di esposizione.²⁶

A causa delle piccole dimensioni e dell'area superficiale reattiva relativamente grande, le nanoparticelle stanno trovando applicazione in numerosi campi. La loro produzione, e l'impiego in varie applicazioni tecnologiche, risulta in forte crescita (ad esempio in elettronica, biomedicina, farmaceutica, cosmetica, energia e materiali). Uno studio condotto da Maynard (2006) ha previsto che la produzione mondiale di nanomateriali aumenterà da circa 2000 tonnellate nel 2004 a 58.000 tonnellate entro il 2020.²⁷ La maggior parte di queste particelle è rappresentata dai

fullereni, dai nanotubi di carbonio, dagli ossidi metallici (ferro, zinco e titanio) e dalle nanoparticelle metalliche.²⁸ L'incremento della produzione è un buon segnale per l'industria e per l'economia, ma è probabile che abbia delle ripercussioni sull'esposizione e sulla salute umana.^{26,29}

Sebbene possano verificarsi delle emissioni nelle fasi di produzione, uso e smaltimento, le nanoparticelle prodotte non vengono rilasciate intenzionalmente nell'ambiente.³⁰ Molte sorgenti risultano essere di tipo indiretto. Gli studi sul ciclo di vita indicano che queste particelle possono entrare essere immessi nell'ambiente con l'usura dei prodotti o attraverso il flusso di rifiuti solidi urbani.³¹ Allo stesso modo, fullereni e nerofumo possono essere emessi durante le operazioni di stoccaggio, riempimento e pesatura nelle fabbriche.³² Tuttavia, la conoscenza delle concentrazioni di fondo e delle distribuzioni dimensionali di nanoparticelle prodotte è molto limitata. Indiscutibilmente, la comprensione della natura e del comportamento di questa classe di particelle è migliorata negli ultimi anni, ma restano ancora molte domande senza risposta, relative alle sorgenti di emissione, alle rotte di migrazione, al tempo di vita atmosferico, al comportamento di dispersione e alle concentrazioni di background. Generalizzare la tossicità di queste particelle è difficile a causa di la grande variabilità dei materiali utilizzati (ad esempio biossido di titanio, argento, carbonio, oro, cadmio e metalli pesanti)^{33,34}. Anche altri fattori come dimensioni, forma, caratteristiche superficiali, struttura interna e composizione chimica svolgono un ruolo importante nel determinare tossicità e reattività.^{26,35}

4.1.2 Emissioni veicolari

Numerosi studi concludono che i veicoli stradali rappresentano una delle principali fonti di nanoparticelle nelle aree urbane³⁶. Il loro contributo può arrivare fino all'86% delle concentrazioni totali del numero di particelle²⁵. Ciò è dovuto al fatto che la maggior parte delle particelle emesse dai veicoli diesel e a benzina sono di dimensioni inferiori a 130 nm e 60 nm, rispettivamente.^{26,37}

Ci sono molti fattori che possono influenzare la concentrazione in numero di nanoparticelle, oltre alle emissioni veicolari. Tra questi la diluizione è il fenomeno più importante: esso dipende dalle condizioni di traffico e ha una durata di circa 1s³⁸. I veicoli a benzina emettono un basso numero di nanoparticelle con dimensioni

comprese tra 20 e 60 nm, mentre i veicoli alimentati a diesel emettono la maggior parte delle nanoparticelle atmosferiche, ma con un diametro maggiore, 20 - 130 nm. I veicoli alimentati a diesel, sebbene in numero minore, costituiscono di gran lunga il maggior contributo alle concentrazioni totali in numero. Tuttavia, le stime delle emissioni dei veicoli a benzina sono affette da maggiore incertezza, poiché dipendono fortemente dalle condizioni di guida.³⁹ La guida tipica stop-and-go nelle aree urbane favorisce l'emissione di idrocarburi volatili durante l'accelerazione⁴⁰, tanto che i veicoli a benzina arrivano ad emettere tassi simili ai carichi pesanti.²⁶

4.1.2.1 Interazione gomma e fondo stradale

Generalmente si ritiene che le interazioni tra pneumatico e fondo stradale generino circa il 70% delle particelle in massa, principalmente nell'intervallo di dimensioni 2,5 - 10 μm . Alcuni studi si sono concentrati su questo tipo di sorgente per analizzare il suo contributo alle concentrazioni di massa di $\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10} , ma è stata prestata minore attenzione alle concentrazioni in numero.^{26,41,42}

Altri studi indicano invece notevoli emissioni di nanoparticelle, a seconda della superficie, del veicolo e delle condizioni di guida. Ad esempio, Gustafsson et al. (2008) ha misurato la produzione di particelle tra 1.81 e $2.65 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ (tra $0,13$ e $0,17 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$) nel range dimensionale 15-700 nm a una velocità del veicolo di 70 km/h. I fattori di emissione risultanti dall'interazione tra gomma e fondo stradale si sono dimostrati dello stesso ordine di grandezza di quelli di alcune classi di veicoli a gasolio. Pertanto, questo tipo di sorgente può contribuire in modo significativo alle emissioni in numero di particelle di veicoli, sia ad alimentazione convenzionale che ultra-puliti, sebbene non vi siano informazioni sufficienti per quantificarlo in generale.^{26,43}

4.1.2.2 Canyon stradali

Nell'atmosfera urbana, i complessi e turbolenti meccanismi di miscelazione influenzano il flusso delle nanoparticelle intorno agli edifici e alle strade. La più alta concentrazione di particelle viene misurata vicino in prossimità degli incroci, ma valori elevati sono stati misurati anche nei canyon stradali e ai bordi delle strade⁴⁴.

All'interno dei canyon di strada, la concentrazione delle nanoparticelle dipende da diversi fattori:

- Traffico
- Condizioni atmosferiche (velocità del vento, temperatura dell'aria)
- Dimensioni stradali (larga o stretta)
- Morfologia stradale (alberi, piazze)
- Tipologia di edifici (bassi o alti, presenza di balconi, pareti lisce o scabre)

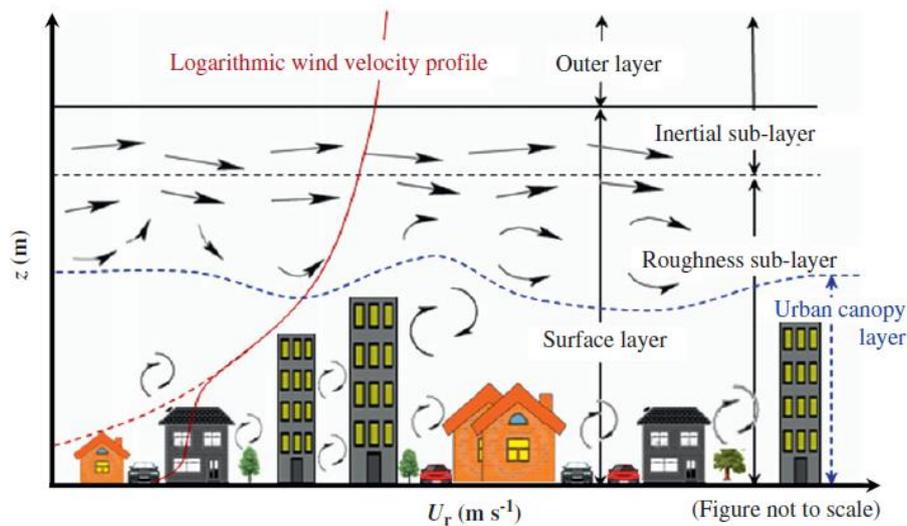


Figura 4.3 - Schema dei flussi e delle turbolenze atmosferiche in area urbana ⁴⁵

Nelle aree vicine agli incroci, la concentrazione di nanoparticelle emesse dalle auto dipende dalle condizioni di guida. La guida stop-and-go tipica degli incroci stradali produce nanoparticelle che possono essere identificate in un'area compresa tra 120 e 379 m, a seconda del tipo di intersezione. ^{46,38}

4.2 Sorgenti naturali

Le principali sorgenti naturali di nanoparticelle in molte regioni del mondo (ad esempio l'Europa settentrionale) sono foreste, oceani e formazione atmosferica. Le concentrazioni in numero di particelle in ambienti marini e forestali sono in genere di 2 e 3 ordini di grandezza inferiori a quelle delle aree urbane. Tuttavia, data l'area totale coperta da tali ambienti, il loro contributo al carico di nanoparticelle globale è comunque notevole ⁴⁷. Nuove particelle si formano nell'atmosfera attraverso la condensazione di aerosol organici semi-volatili, nucleazione e/o nucleazione indotta fotochimicamente attraverso la conversione gas-particella. ^{26,45,48}

La grande variabilità nella formazione delle particelle e nei tassi di crescita in diversi ambienti porta a differenze significative nelle concentrazioni di numero e a conseguenti problemi per la loro modellazione. I contributi episodici di una serie di eventi come gli incendi boschivi, le tempeste di polvere e le eruzioni vulcaniche possono essere molto significativi ma generalmente sono di breve durata ⁴⁹⁻⁵¹. Tendenzialmente sono state misurate grandi differenze nella concentrazione di nanoparticelle tra zone rurali (da $2,6 \times 10^3$ a $4,8 \times 10^3$ particelle / cm^3), ambienti urbani (da $42,1 \times 10^3$ a $48,2 \times 10^3$ particelle / cm^3) e gallerie stradali ($167,7 \times 10^3$ particelle / cm^3). ⁴⁵

4.3 Modello di emissioni in numero di particelle

4.3.1 Emissioni in numero a scala globale

Prima di analizzare le modalità di indagine della presenza di nanoparticelle, si riporta un quadro generale delle concentrazioni in numero di particelle a scala globale. La situazione odierna viene confrontata a quella del 2010 e alle concentrazioni di particelle previste nel 2030. Le particelle di aerosol sono forzanti del clima a vita breve, con tempi di vita approssimativamente fino a una settimana, e le distribuzioni dimensionali numeriche di aerosol evolvono rapidamente, specialmente nei pressi delle sorgenti. Pertanto, le concentrazioni regionali di particelle che portano a effetti sulla salute e sul clima non possono essere definite con le emissioni descritte a livello di paese o regione, ma è essenziale valutare le emissioni con una risoluzione spaziale più elevata. ⁵²

La griglia di emissioni a $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ di risoluzione che viene applicata nel modello di emissione GAINS, consente di stimare le concentrazioni regionali combinate con modelli di qualità dell'aria o climatici. Il reticolo di emissioni numeriche di particelle qui riportato è stato ottenuto dal sito web del modello GAINS (<http://www.iiasa.ac./avatar/home/search/program/search/air/pdf.html>), in cui vengono riportate le emissioni regionali in scala cromatica logaritmica.

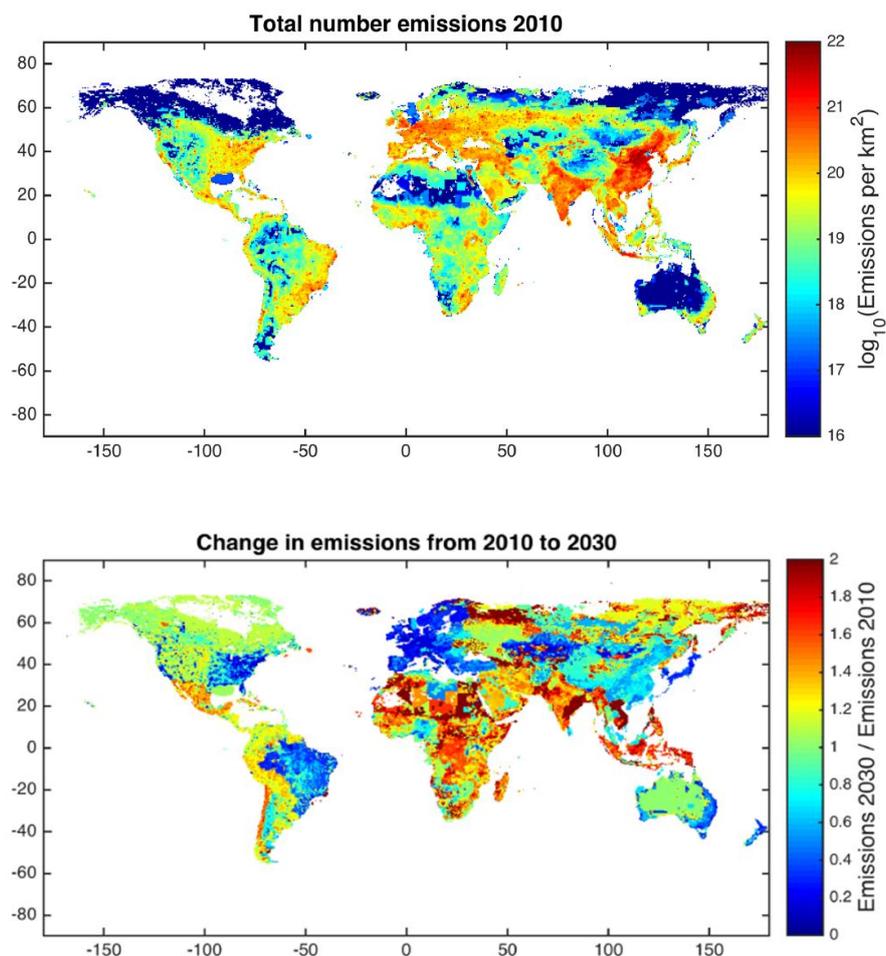


Figura 4.4 - Distribuzione spaziale delle emissioni antropogeniche in numero a scala globale. In alto, la griglia di emissioni relativa al 2010. In basso, lo scenario previsto per il 2030 rispetto al 2010 ⁵²

Nel grafico in alto sono riportate le emissioni globali relative al 2010, che variano in un intervallo di vari ordini di grandezza. A livello regionale, le emissioni più elevate sono state osservate nella Cina nord-orientale, ma tutti i continenti presentano diverse celle con emissioni superiori a 10^{21} km⁻² all'anno.

Nel grafico in basso viene riportata la variazione stimata delle emissioni numeriche totali di particelle di aerosol dal 2010 al 2030 in base allo scenario legislativo attuale. Le aree geografiche in cui emerge il calo più significativo risultano l'Europa occidentale, gli Stati Uniti orientali, il Brasile, l'Australia, il Giappone e la Cina, mentre si prevede che le emissioni in Africa, India e nella parte europea della Russia aumentino notevolmente. ⁵²

4.3.2 I principali contributi alle emissioni

Nel grafico a barre in Figura 4.5, invece, il numero di particelle è stato analizzato in diverse parti del mondo e sono riportati i contributi totali di particelle divisi per categorie di emissione. È evidente che nel 2010, le emissioni in numero di aerosol sono state dominate dal trasporto su strada in Europa, in Nord e Sud America, in Asia e in Australia.

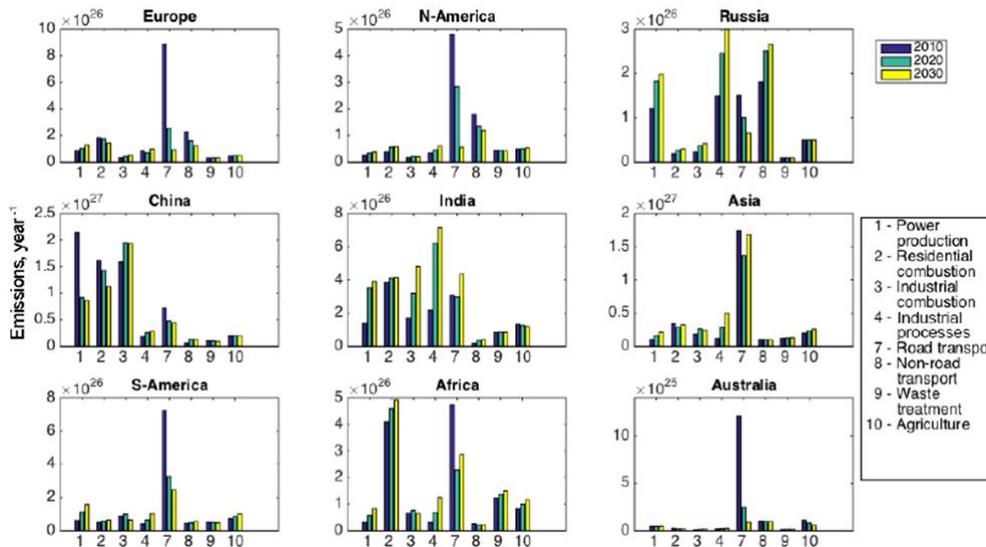


Figura 4.5 - Contributo dei diversi settori alle emissioni numeriche nelle diverse aree del mondo, fra il 2010 e il 2030⁵²

Il grafico in Figura 4.6 riporta invece come si distribuiscono dimensionalmente le emissioni all'interno di ogni comparto. Le emissioni sono state divise in numero totale, particelle ultrafini, particelle fini e PM_{10} . Nel grafico in basso viene messa in evidenza la proporzione di particelle fini e ultrafini emesse da ciascuna categoria. Si può notare come la categoria più rilevante per emissioni di particelle ultrafini sia il trasporto stradale, con un contributo significativo anche della produzione industriale e del riscaldamento domestico, il quale emette soprattutto nella frazione grossolana. Per quanto riguarda la proporzione UFP/FP risultano importanti anche i trasporti non stradali e le attività industriali.⁵²

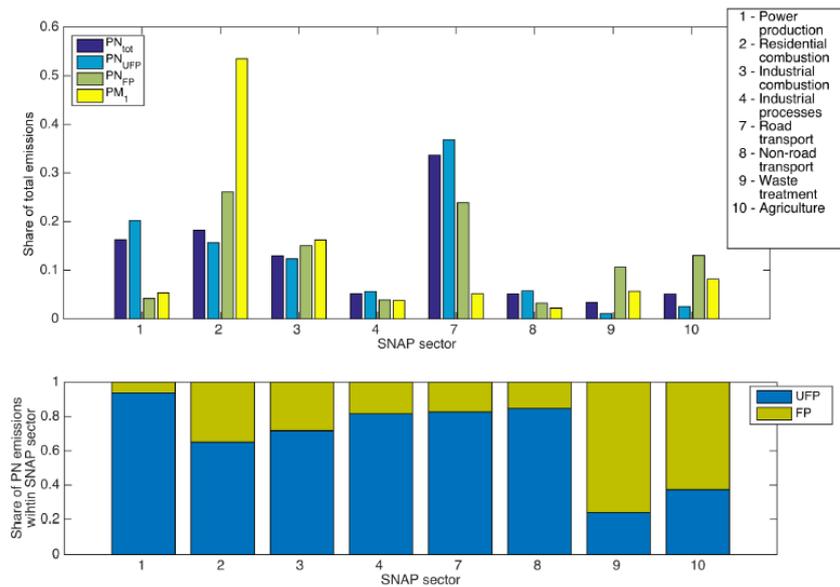


Figura 4.6 - In alto: contributi alle emissioni di PN_{tot} , PN_{UFP} , PN_{FP} e PM_1 per diversi settori sorgente. In basso, contributi di UFP e FP al PN_{tot} per i diversi settori. ⁵²

Le emissioni del traffico hanno rappresentato la principale fonte di particelle in molte parti del mondo nel 2010. Le basse emissioni in Nord America erano dovute a una percentuale molto inferiore di veicoli diesel rispetto all'Europa, mentre le elevate emissioni in Asia erano dovute principalmente a due fattori:

- la significativa quota di carburante (diesel) con un contenuto di zolfo più elevato rispetto a Europa e Nord America,
- la percentuale minore di veicoli dotati di nuove tecnologie per la riduzione delle emissioni. ⁵²

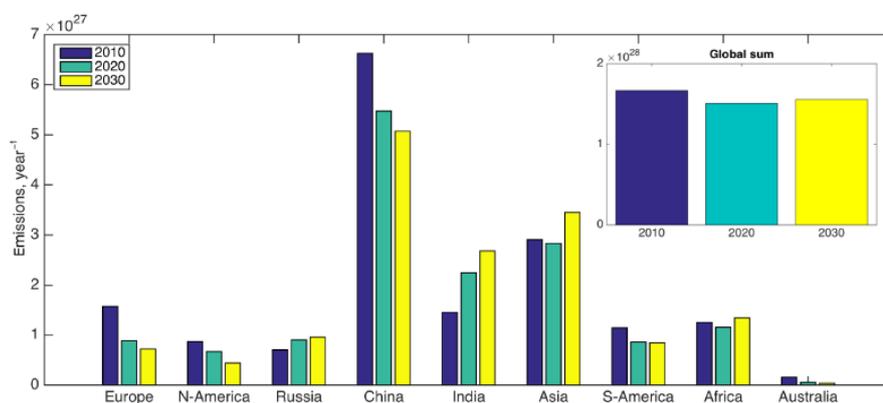


Figura 4.7 - Evoluzione delle emissioni numeriche antropogeniche continentali dal 2010 a 2030, sulla base della legislazione attuale nelle diverse parti del mondo ⁵²

I dati sono stati ricavati, sulla base delle misurazioni raccolte da Vouitsis et al. (2013), applicando dei fattori di emissione PN (Particle Number) nel modello GAINS. Si è notato, che le normative sul controllo delle emissioni in massa delle

particelle ha avuto l'effetto di diminuire drasticamente anche le emissioni in numero.⁵³ Ciò porta a un forte calo delle emissioni in Europa, in Nord America e in Australia, previsto per il 2030.⁵²

Inoltre, le emissioni dei veicoli sono l'unica sorgente di particolato, per il quale anche le emissioni numeriche sono state regolamentate. I nuovi veicoli diesel con tecnologia EURO VI sono sottoposti a un limite di 6×10^{11} particelle per km per le autovetture e $6-8 \times 10^{11}$ / kWh per i veicoli pesanti. Tuttavia, questi limiti sono stabiliti solo per particelle solide superiori a 23 nm. In sostanza, questo significa che vengono prese in considerazione solo le emissioni primarie di black carbon, poiché le particelle secondarie non sono considerate e le particelle solide appartenenti alla moda di nucleazione hanno diametri inferiori a 23. Oltre alle tecnologie di abbattimento delle emissioni e alla tipologia di carburante, il calo del numero di particelle emesse dal traffico è attribuibile alla riduzione del contenuto di zolfo (FSC).

	2010	2020	2030
Europe	-5 %	-8 %	-24 %
N. America	0 %	0 %	0 %
Russia	-48 %	-1 %	-3 %
China	-30 %	-31 %	-33 %
India	-32 %	-41 %	-39 %
Asia	-44 %	-29 %	-32 %
S. America	-35 %	-1 %	-2 %
Africa	-55 %	-7 %	-8 %
Australia	-51 %	0 %	0 %
Global road traffic	-32 %	-21 %	-27 %
Global total	-11 %	-5 %	-6 %

Tabella 4.1 - Variazioni percentuali del numero di particelle emesse da trasporto stradale, ipotizzando di sostituire tutto il gasolio con diesel a basso contenuto di FSC⁵²

Questo risultato è dimostrato dalla Tabella 4.1, dove viene riportata la variazione del numero di particelle emesse dal trasporto su strada derivanti dall'ipotesi di sostituire tutto il gasolio con diesel a basso contenuto di FSC, come quello richiesto dalla legislazione, ad esempio nell'UE e negli Stati Uniti.

4.4 Tendenze future delle emissioni in numero e in massa

Di seguito vengono riportati i trend futuri previsti per le emissioni in numero PN, UFP e FP separatamente, confrontate con le tendenze previste per le emissioni di particelle in massa di PM₁, PM_{2,5} e PM_{BC}. I contributi totali alle emissioni sono

indicati per i principali settori che costituiscono sorgente. La frazione di PN, sia di UFP che di FP, imputabile al traffico stradale, che rappresentava il maggiore contributo nel 2010, si prevede che si ridurrà considerevolmente nel 2030.⁵²

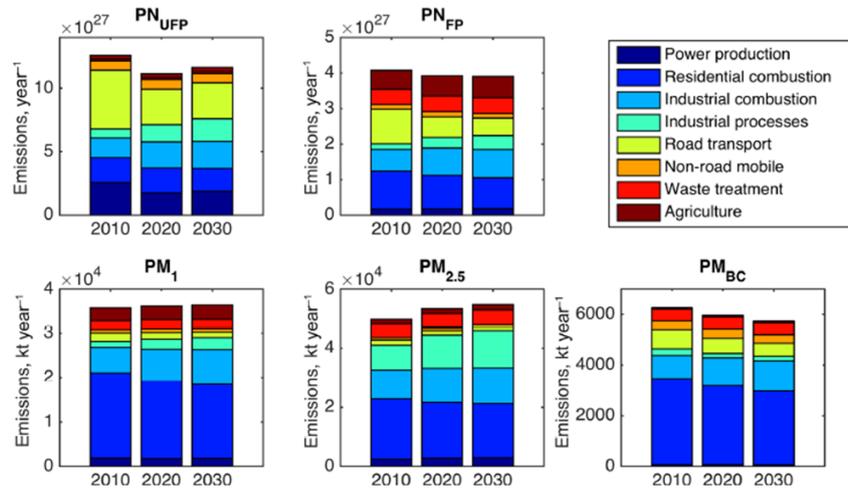


Figura 4.8 - Scenario dei contributi dei diversi settori alle emissioni di UFP e FP in numero e PM_{1} , $PM_{2,5}$ e PM_{BC} in massa⁵²

Le stime prevedono che l'aumento del contributo dovuto alla produzione industriale comporti un leggero aumento delle emissioni di UFP tra il 2020 e il 2030, ma le emissioni globali di FP sembrano rimanere costanti. Il confronto con le emissioni in massa di PM rivela che i trend delle emissioni di particelle in numero e in massa possono avere comportamenti molto diversi. La principale sorgente di tutte le emissioni in massa (PM_{1} , $PM_{2,5}$ e PM_{BC}) risulta essere la combustione residenziale, ma le emissioni di PM_{1} e BC derivanti da questo tipo di sorgente risultano in diminuzione rispetto ai $PM_{2,5}$. Nella maggior parte del mondo, si prevede che i futuri cambiamenti nelle emissioni di UFP e FP saranno piuttosto simili, ma la variazione relativa alle emissioni di particelle ultrafini risulta in genere leggermente più pronunciata rispetto a quella delle particelle fini.⁵²

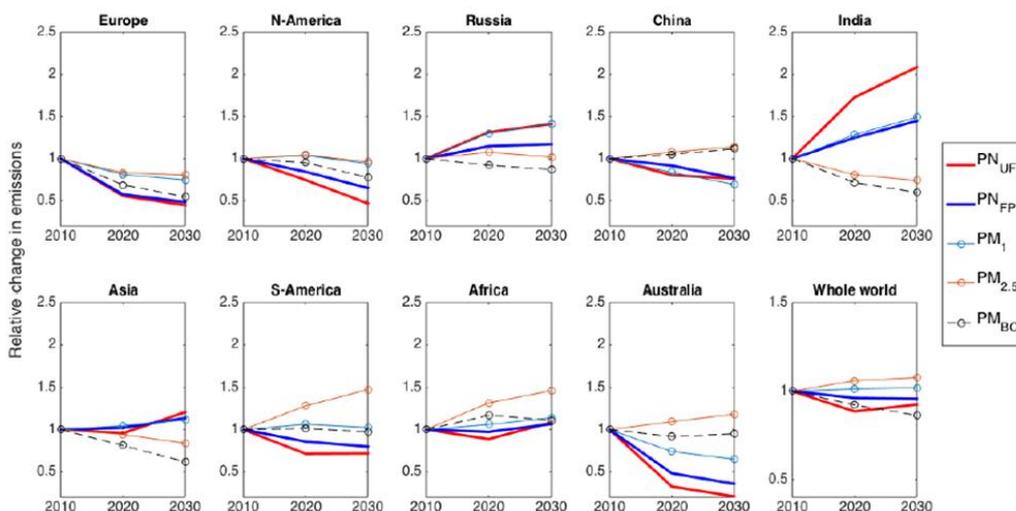


Figura 4.9 - Scenario degli andamenti futuri delle emissioni in numero e in massa, considerando la legislazione attuale nei vari paesi ⁵²

Tuttavia, specialmente in India, si stima che le emissioni UFP aumenteranno molto di più rispetto alle FP. Ciò può essere imputabile al fatto che le emissioni relative alla combustione residenziale e combustione di rifiuti agricoli, che emettono sia FP che UFP, non risultano crescita, mentre è previsto un aumento significativo delle emissioni industriali e di quelle relative al traffico, che emettono principalmente nella frazione ultrafina. ⁵²

Si deve aggiungere però che le stime riportate, basate sull'applicazione dei fattori di emissione, possono essere soggette ad un certo grado di incertezza, dovuto principalmente ai seguenti motivi:

- (i) incertezza nella misurazione del numero di particelle e delle relative distribuzioni dimensionali;
- (ii) la non rappresentatività geografica dei fattori di emissione applicati;
- (iii) l'applicazione di fattori di emissione numeriche basati sui fattori di emissione in massa;
- (iv) carenza di misurazioni rappresentative per i combustibili contenenti zolfo, che possono dar luogo a un'elevata emissione di particelle di dimensioni molto ridotte ($< 10 \text{ nm}$) ⁵²

5 Studio delle nanoparticelle di nuova formazione (NPF) in atmosfera

Nel capitolo quattro abbiamo visto che la formazione di nuove particelle atmosferiche (NPF) e la successiva crescita implicano la formazione di cluster molecolari e la loro successiva crescita, prima a pochi nm di diametro, poi a particelle nella moda nucleazione e Aitken nell'intervallo di dimensioni inferiori a 100 nm, e possibilmente fino a dimensioni alle quali queste particelle possono agire come nuclei di condensazione delle nubi (CCN).

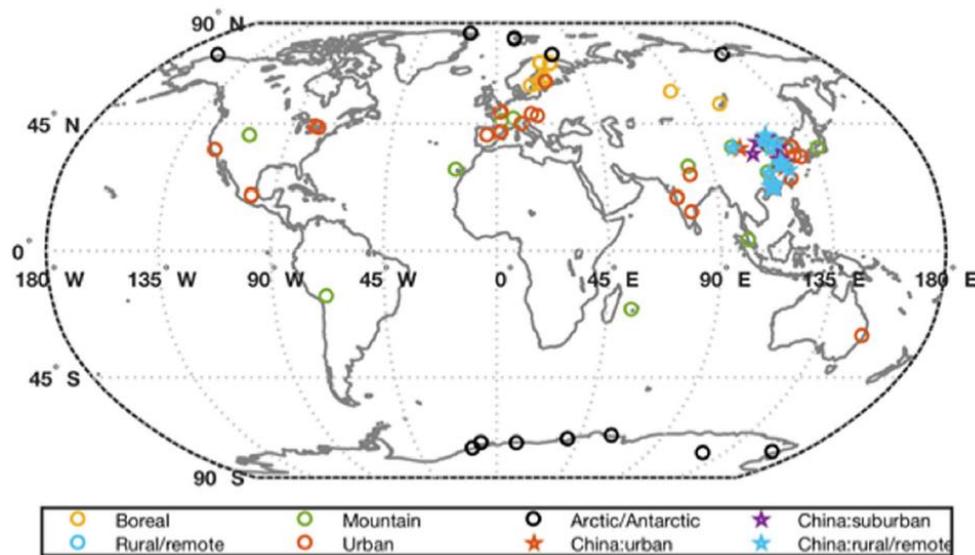


Figura 5.1 - Distribuzione geografica dei siti di misurazione di NPF in tutto il mondo nei diversi ambienti⁵⁴

Secondo l'attuale comprensione del fenomeno, la formazione di cluster molecolari sembra avvenire quasi ovunque e in qualsiasi momento nell'atmosfera, mentre la formazione di nanoparticelle, sia da nucleazione omogenea che eterogenea, richiede condizioni atmosferiche più specifiche.⁵⁵

In questo capitolo saranno trattate le nanoparticelle di nuova formazione e gli eventi di NPF, con lo scopo di evidenziare i principali pattern, i fattori di formazione e le principali modalità di studio di questi fenomeni.

5.1 Identificazione e classificazione dei fenomeni di NPF atmosferici

La formazione di nuove particelle (NPF) è stata misurata in diverse condizioni ambientali. Generalmente questi eventi rappresentano circa il 50% della produzione

di particelle di aerosol nella troposfera, ma sia i processi chimici, sia le specie che portano alla nucleazione e alla crescita dell'aerosol rimangono altamente incerti. ⁵⁶

L'NPF si verifica in due fasi distinte:

- la nucleazione, per formare nuclei critici
- la successiva crescita di particelle appena nucleate in dimensioni maggiori ⁴

Inoltre, il processo di crescita compete con la cattura/rimozione di nanoparticelle mediante coagulazione con aerosol preesistenti. Attualmente esiste una notevole incertezza riguardo al meccanismo e all'identità delle specie chimiche responsabili della nucleazione e della crescita dell'aerosol. ⁵⁷

La formazione di nuove particelle può essere visualizzata in un diagramma che mostra le distribuzioni dimensionali in numero delle particelle misurate in funzione del tempo, ed è generalmente individuabile grazie alla tipica forma a banana risultante dal grafico.

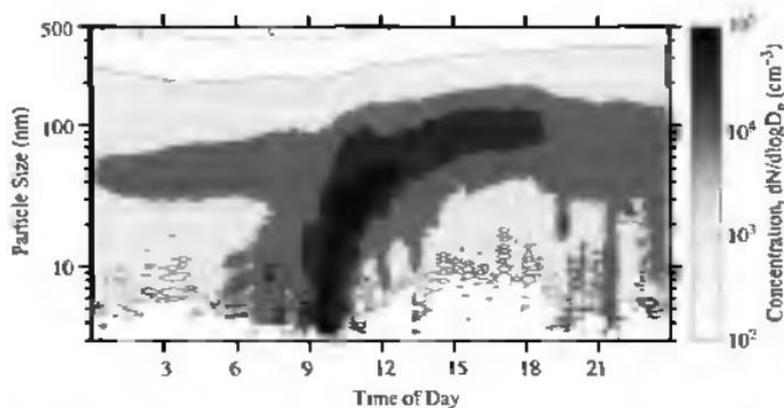


Figura 5.2 - Evoluzione della distribuzione dimensionale in un giorno di NPF a Pittsburgh, 2001. ⁶

Questi cosiddetti "banana plots" sono in realtà idealizzazioni della NPF reale e della crescita che avviene nell'atmosfera: qualsiasi disomogeneità nelle masse d'aria misurate, e più specificamente nei processi che modificano le distribuzioni dimensionali delle particelle, provoca delle irregolarità nella caratteristica forma a banana. Inoltre, quando la NPF e la crescita delle particelle avvengono a livello sub-regionale, cioè su distanze di pochi km o addirittura, le misurazioni in posizione fissa tendono a catturare solo una porzione limitata di questo processo. Durante questi eventi, perciò, il grafico può assumere forme diverse rispetto al classico banana-plot, come nell'esempio riportato. ⁵⁴

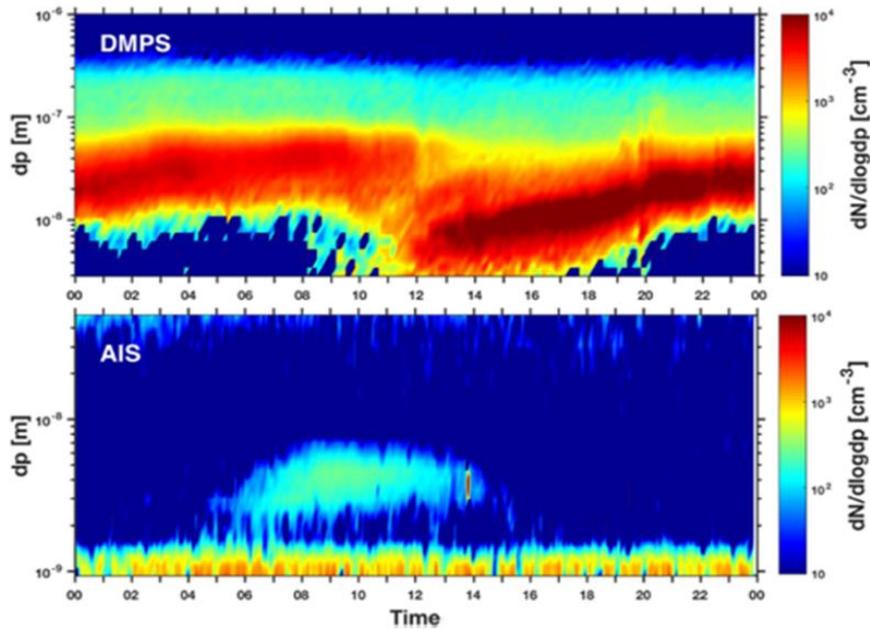


Figura 5.3 - Esempio di giorno di NPF regionale misurato in Hyytiälä, in Finlandia. Si notano le variazioni rispetto alla classica forma a banana⁵⁴

Quando si valuta l'importanza della NPF atmosferica in diversi ambienti, è necessario sapere con quale frequenza si verifica e con quale intensità. Un concetto utile a questo proposito è il cosiddetto "evento di NPF" che inizia quando la NPF viene osservata per la prima volta e finisce quando non ci sono più nuove particelle che entrano nell'intervallo dimensionale di riferimento. Il numero di singoli eventi di NPF registrati per un periodo di tempo (ad esempio un mese o un anno) definisce quindi la frequenza di NPF atmosferica. In caso di NPF regionale, raramente si osserva più di un evento di NPF al giorno, quindi un modo conveniente per esprimere la frequenza di NPF è calcolare la frazione di giorni che hanno presentato un evento di NPF.⁵⁴

La determinazione della frequenza di NPF risulta difficilmente definibile per gli eventi su scala subregionale, poiché le misurazioni condotte in posizione fissa tendono a catturare un sottoinsieme piuttosto casuale di eventi di NPF su piccola scala che si verificano soprattutto del sito di misurazione. L'intensità di un singolo evento di NPF è data dalla sua durata, dalla velocità con cui le nuove particelle si formano e dal tasso di crescita delle particelle fino a diametri maggiori. Per le NPF regionali che avvengono omogeneamente su grandi distanze, tutte queste quantità possono essere determinate in modo relativamente semplice dalle misurazioni continue della distribuzione dimensionale in numero delle particelle. Nell'atmosfera reale, tuttavia, le eterogeneità spaziali nei processi che influenzano la distribuzione

dimensionale e il numero di particelle possono precludere una determinazione affidabile di una o più di queste quantità. Determinare l'intensità di un evento di NPF diventa tanto più difficile quanto l'estensione spaziale del fenomeno si riduce. Per questo motivo, grandezze come il tasso di formazione di particelle J e il tasso di crescita GR possono essere determinate solo raramente per eventi di NPF subregionali.⁵⁴

5.1.1 Criterio di classificazione di Dal Maso

Una corretta analisi della NPF dalle osservazioni atmosferiche, così come il confronto tra diversi set di dati e studi, richiede criteri coerenti per identificare e classificare questo fenomeno. A questo riguardo, Dal Maso et al (2005) definiscono "giorni di NPF" quei giorni durante i quali:

1. una nuova distinta moda di particelle appare nella distribuzione dimensionale del numero di particelle;
2. questa moda si trova inizialmente sotto 25 nm di diametro;
3. la moda persiste per più di un'ora;
4. la moda presenta segni di crescita.

Il resto dei giorni viene definito come "non-event days", ovvero quei giorni durante i quali non è stata osservata alcuna NPF, oppure "undefined days", ovvero quei giorni che mostrano risultati ambigui o per i quali non è stato possibile determinare il verificarsi di una NPF. Secondo Dal Maso et al (2005), i giorni di NPF possono essere ulteriormente suddivisi in sottoclassi in base alla quantità e all'accuratezza dei dati. Anche i giorni indefiniti possono essere suddivisi in sottoclassi basate sul metodo introdotto da Buenrostro Mazon et al (2009) e poi raffinato da Kulmala (2012).^{22,54}

5.2 Fattori di formazione

5.2.1 La radiazione solare

L'intensità della radiazione solare che raggiunge la superficie terrestre è forse il fattore più importante nel determinare se la NPF atmosferica abbia luogo o meno. In quasi tutti i siti di misurazione di cui sono disponibili almeno alcuni mesi di dati di misurazione, l'intensità media della radiazione solare è risultata più elevata durante i giorni dell'evento di NPF rispetto ai giorni senza eventi.⁵⁸⁻⁶¹

Numerose misurazioni di incrementi improvvisi del numero di particelle nella moda di nucleazione sono state registrate anche in condizioni di bassa radiazione solare o addirittura durante la notte. Questi incrementi però, sono stati correlati ad emissioni primarie e non gli eventi di NPF, che sono strettamente correlati alla radiazione solare.⁶²

Ad esempio, in una campagna di campionamento intensiva di 30 giorni, condotta da Wang et. al (2014) ad Hong Kong in periodo invernale, stati identificati 4 rapidi incrementi del numero di particelle nella moda di nucleazione e 7 eventi di NPF.

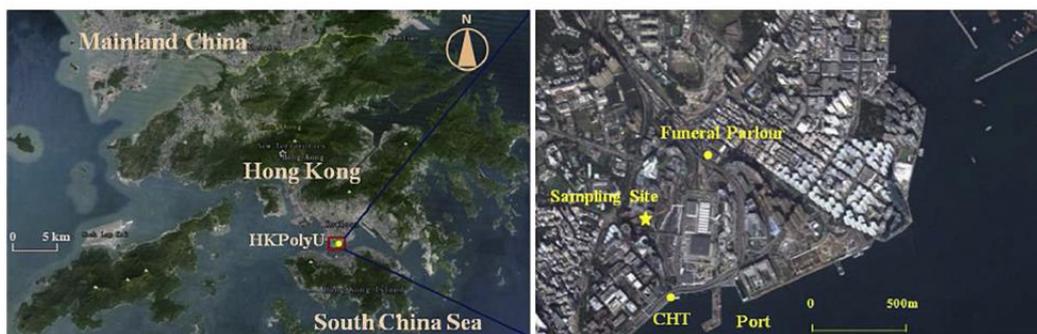


Figura 5.4 - Sito di campionamento a Hong Kong

I picchi mostrati a diverse ore del giorno hanno però suggerito che le sorgenti delle particelle nella moda di nucleazione fossero diverse. L'analisi delle variazioni diurne ha mostrato che N_{nuc} era influenzato dalle emissioni primarie al mattino presto e alla notte, mentre l'elevato valore di N_{nuc} a mezzogiorno era attribuito alla NPF per effetto di reazioni fotochimiche.⁶³ Infatti, i valori di intensità media della radiazione solare e di temperatura sono risultati maggiori durante eventi di NPF, suggerendo che il tempo soleggiato sia condizione favorevole alla NPF. Questa tesi è supportata dall'alta correlazione tra N_{nuc} e radiazione solare ($r = 0,79$, $p < 0,01$). Alcuni studi hanno inoltre confermato che la presenza di nubi, attenuando l'intensità della radiazione solare, diminuisce la probabilità di accadimento degli eventi di formazione.^{54,64,65}

Per analizzare l'effetto della copertura nuvolosa, lo studio di Baranizadeh et al. (2014) ha classificato gli eventi di NPF utilizzando l'intensità di radiazione relativa I/I_{max} come indicatore di nuvolosità, confrontando poi i dati ottenuti in due stazioni di misura, a Hyytiälä in Finlandia e San Pietro Capofiume, in Pianura Padana.⁶⁴

I risultati hanno dimostrato che in entrambi i siti la frazione di giorni con eventi di NPF generalmente aumenta all'aumentare del parametro I/I_{max} . A livelli di radiazione inferiori al 50% della corrispondente radiazione in condizioni di cielo sereno ($I/I_{max} < 0,5$), indicativa di cielo nuvoloso, si sono registrati solo pochi eventi di NPF in entrambi i siti. Inoltre, a livelli di radiazione compresi tra $0,5 < I/I_{max} < 0,85$, la frazione di eventi di NPF è risultata più bassa a San Pietro Capofiume (22%) che a Hyytiälä (45%). Questo significa che la probabilità di un evento a San Pietro Capofiume è strettamente dipendente dalle condizioni di cielo sereno.⁶⁴

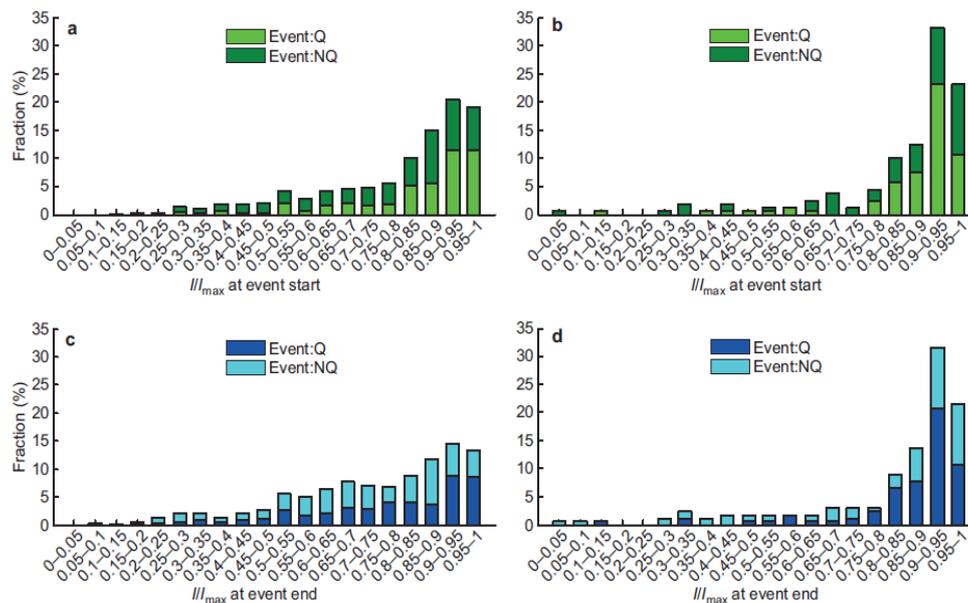


Figura 5.5 - Distribuzione degli eventi di NPF in funzione dei livelli di intensità relativa I/I_{max} .⁶⁴

Un evento di formazione può verificarsi anche in condizioni di cielo nuvoloso, a condizione però che siano favorevoli altre condizioni ambientali, in particolare un basso livello di umidità e alte concentrazioni di SO_2 . Tuttavia, gli eventi di NPF che si verificano in condizioni nuvolose tendono ad essere piuttosto deboli, con basse concentrazioni numeriche di particelle appena formate. In alcuni casi l'apparizione di nuvole durante la NPF ha interrotto o ridotto drasticamente la produzione di particelle da 3 nm, per poi riprendere una volta ripristinate le condizioni di cielo sereno.^{54,64}

5.2.2 I gas precursori

Una stretta connessione tra la velocità di formazione di nuove particelle e la concentrazione di acido solforico in fase gassosa (H_2SO_4) è stata rilevata in un gran

numero di siti di misurazione.^{23,66-69} Il principale precursore gassoso di H_2SO_4 è l' SO_2 . Essendo anche un importante inquinante atmosferico, che ha subito rigide regolamentazioni nel corso degli anni, il potenziale collegamento tra gli eventi di NPF atmosferica e SO_2 è stato di grande interesse. Le osservazioni a questo riguardo sono inconcludenti: i giorni di NPF hanno riportato valori di concentrazione sia più alti⁶⁶, che più bassi⁷⁰, rispetto alle concentrazioni misurate durante i giorni senza eventi o al di fuori dei periodi di NPF attiva.⁵⁴

Queste osservazioni contrastanti possono essere spiegate dal delicato equilibrio tra i fattori che favoriscono (un più alto tasso di produzione di H_2SO_4 in fase gassosa) e sfavoriscono (un elevato sink per LVOC e cluster molecolari) il verificarsi di un evento di NPF.⁵⁴ Non è stata dimostrata alcuna evidenza che gli NO_x , gas notevolmente presenti in ambiente urbano, abbiano un ruolo attivo nella formazione di nuove particelle. Tuttavia, recenti studi hanno evidenziato un ruolo importante degli NO_x nei processi di crescita a seguito di nucleazione.^{62,71,72}

5.2.3 L'umidità relativa

Molti studi hanno dimostrato una evidente correlazione inversa tra il verificarsi degli eventi di formazione e l'umidità relativa ambientale media (RH).

Quest'ultima tende ad essere più bassa nei giorni di NPF rispetto ai giorni senza eventi, sia in aria pulita che in ambienti inquinati.^{58-60,65,73-75}

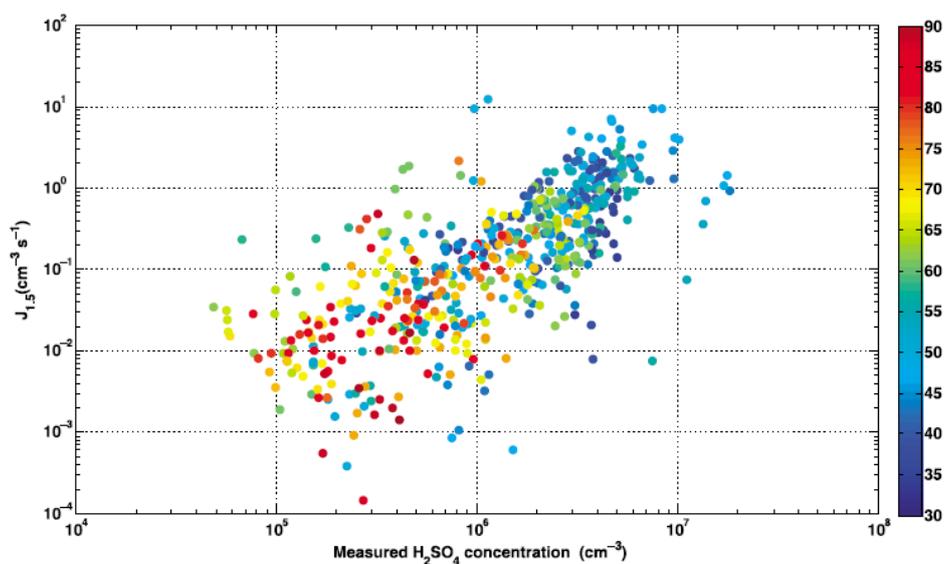


Figura 5.6 - Relazione tra tasso di nucleazione osservato e concentrazione misurata di H_2SO_4 . I colori indicano l'umidità relativa RH.⁷⁶

Uno studio effettuato da Hamed et. al (2011), a Hyytiälä, Finlandia, durante la campagna QUEST, ha individuato diversi fattori responsabili dell'anti-correlazione tra umidità relativa e NPF:

- a) Un aumento dello scavenging dovuto alla coagulazione di cluster sub-3 nm, in presenza di alti valori di RH;
- b) Ad alti valori di RH corrisponde a una riduzione dei valori di radiazione solare, che riducono l'efficacia delle reazioni fotochimiche;
- c) Aumento della condensazione dei gas a causa della crescita igroscopica delle particelle preesistenti.

L'analisi delle misurazioni sul campo indica che le concentrazioni di acido solforico diminuiscono significativamente a RH superiori al 60%. Ad alti valori di RH (> 80%) i tassi di nucleazione risultano per gran parte inferiori a $2 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, con concentrazioni di H_2SO_4 inferiori a $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$.⁷⁶

In realtà, la situazione è probabilmente più complicata, poiché in molte località le masse d'aria provengono da sorgenti molto diverse fra loro, e sono caratterizzate da differenti valori di RH; altri studi stanno procedendo in questa direzione nell'analisi del ruolo dell'umidità sulle NPF.^{54,65,75}

5.2.4 L'origine delle masse d'aria

In una serie di studi, è risultato evidente che la probabilità con cui si verificano gli eventi di NPF dipende fortemente dalla direzione del vento o, più specificatamente, dall'origine delle masse d'aria misurate. ^{58,60,54}

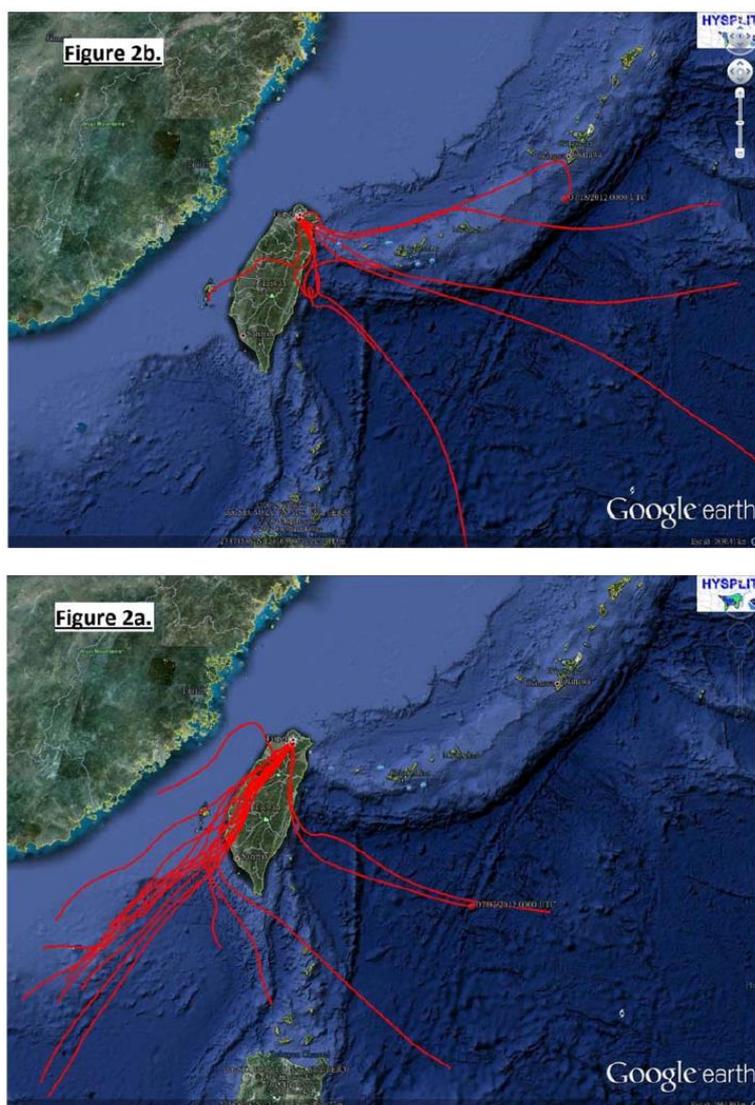


Figura 5.7 - Esempio di analisi delle traiettorie in backtracking a 72h calcolata per la stazione di TARO ⁷⁷

Per questo motivo, sono stati messi a punto diversi metodi di backtracking, che consentono di stabilire la provenienza delle masse d'aria misurate e permettono di indentificare possibili sorgenti di particelle atmosferiche o di gas precursori.

5.3 Caratteristiche spaziali e temporali delle NPF

L'NPF regionale è tipicamente un fenomeno diurno. Gli eventi di NPF avvengono quasi esclusivamente tra l'alba e il tramonto.^{58,60} Diversi fattori rendono difficile seguire la crescita delle particelle nel tempo, ma nella stragrande maggioranza dei casi, la crescita di particelle appena formate appare essere irreversibile. Tuttavia, sono stati registrati eventi in cui le particelle di nuova formazione crescono per alcune ore, per poi ridurre le loro dimensioni.^{4,74} Nella stragrande maggioranza dei siti, l'NPF è più frequente in estate rispetto all'inverno.⁷⁸⁻⁸⁰ Pochissimi studi hanno riscontrato una maggiore frequenza durante l'inverno.^{81,82} Sfortunatamente, esistono poche osservazioni sui cambiamenti a lungo termine nella frequenza degli eventi di NPF.^{65,83,84, 54}

Gli studi di Hamed et al. (2007) hanno mostrato che, sia l'intensità, sia la frequenza delle NPF sono diminuite considerevolmente tra due periodi (1996 - 1997 e 2003 - 2006) in un sito rurale a Melpitz, in Germania. È stato ipotizzato che tale diminuzione fosse principalmente dovuta al forte calo delle concentrazioni di SO₂ in fase gassosa.^{54,58,69,85}

Lo studio dell'estensione spaziale delle NPF regionali ha stabilito che la scala tipica è di alcune centinaia di km, e probabilmente supera i 1000 km in alcuni ambienti. Gli eventi di NPF nei siti urbani tendono ad essere meno frequenti, ma più intense in termini di tassi di formazione J e di crescita GR osservati^{63,74}. Le problematiche riscontrate nella distinzione tra eventi di NPF regionali e locali rendono perciò difficoltosa l'analisi dettagliata delle variabilità delle NPF su piccola scala.⁵⁴

5.4 Interconnessioni tra fenomeni di NPF a scala regionale e locale

Uno studio effettuato da Salma et al. (2016) nel bacino dei Carpazi, ha cercato di analizzare il legame che sussiste tra i fenomeni regionali e quelli che si verificano su scala urbana, con lo scopo di determinare se, e in quale misura, i primi influiscono sui secondi o viceversa.⁷⁴

Lo studio è stato condotto valutando i dati ottenuti in due stazioni di misurazione: la prima situata nel centro di Budapest, di background urbano; la seconda, situata a

K-Pusztá, trova nella grande pianura ungherese a una distanza di 71 km in direzione SE rispetto a Budapest.

Il bacino dei Carpazi si estende nella parte sud-orientale dell'Europa centrale, circondato dalle Alpi orientali, dai Carpazi, dai Monti Balcani e dalle Alpi Dinariche. Le sue dimensioni tipiche nelle direzioni N-S e W-E sono rispettivamente di circa 450 e 650 km, con un'estensione di circa 330.000 km². Il bacino attraversa inoltre tre diverse zone climatiche: una zona temperata marittima, una calda continentale e una zona mediterranea.



Figura 5.8 - Immagine del Bacino dei Carpazi e delle due stazioni di misura di Budapest e di K-pusztá. ⁷⁴

Durante i giorni in cui la NPF si è verificata in entrambi i siti (circa il 10% dei giorni), la media e la deviazione standard del rapporto tra i due siti sono state rispettivamente pari a 0,34 e 0,25. Ciò indica che le masse d'aria hanno raggiunto solo circa un terzo della distanza geografica tra le due stazioni quando la NPF era già iniziata nel sito sottovento. Quindi, gli eventi di NPF osservati nel sito sottovento dipendevano dalla massa d'aria proveniente dal sito sopravvento, ma si trattava piuttosto di eventi che avvenivano simultaneamente su grandi distanze all'intero del bacino. ⁷⁴

Gli eventi di NPF osservati nel sito urbano e nella stazione rurale risultano spazialmente e quantitativamente coerenti. Questo risultato è stato quindi

interpretato come un unico fenomeno di nucleazione atmosferica in tutta la regione, che si verifica su grandi scale orizzontali, con qualche influenza urbana. La conclusione non significa necessariamente che gli eventi di NPF avvengano uniformemente nel tempo e nello spazio sull'intero bacino, poiché le differenze nei gradienti di concentrazione spaziale, le dinamiche del PBL e gli effetti di sink locale possono causare variabilità spaziali e alterazioni. ⁷⁴

In ogni caso, risulta evidente che anche gli eventi regionali interagiscono e sono modificati, estesi o trasformati dagli eventi urbani. Esistono quindi forti relazioni tra le città e i loro ambienti regionali, e gli eventi congiunti di tipo urbano-regionale possono avere forti conseguenze sull'aria delle città.

5.5 Frequenza di accadimento

Le frequenze tipiche degli eventi di NPF regionale in ambiente urbano sono comprese tra il 10% e il 30% ⁷⁴. Le frequenze di NPF più elevate sono state osservate nella Pianura Padana, in Italia, (36%, ⁵⁸), identificando questa regione come uno dei luoghi al mondo in cui è più probabile osservare particelle nanometriche appena formate con concentrazioni molto elevate. ⁵⁴

In effetti la Pianura padana, a causa della sua particolare conformazione topografica, si trova racchiusa tra l'arco alpino da una parte e la catena degli Appennini dall'altra, costituendo un vero e proprio bacino in cui gli inquinanti atmosferici faticano a disperdersi.



Figura 5.9 - Localizzazione geografica del sito di misurazione di San Pietro Capofiume (SPC) ⁸⁶

Molte misurazioni a breve termine sono state condotte per studiare la nucleazione nelle aree inquinate ^{4,57,63,87,88}. Le serie di dati misurati a lungo termine invece, sono state ottenute soltanto in alcuni siti al mondo, in contesti sia rurali che urbani ^{65,83,84,89}. Da questi studi risulta evidente che gli eventi di nucleazione si verificano con grande frequenza sia in ambienti puliti che inquinati.

Nel 2007, uno studio realizzato da Hamed et al. ⁵⁸ ha analizzato un dataset di due anni di misurazioni condotto presso la stazione di San Pietro Capofiume (SPC) situata in Pianura Padana, circa 30 km a nord di Bologna. Gli eventi di nucleazione osservati presso la stazione di SPC spaziavano da eventi deboli, in cui le concentrazioni numeriche totali di particelle (N_{tot}) erano comprese tra $1,5 \times 10^3$ (valore minimo all'inizio degli eventi) e $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ (concentrazione massima durante gli eventi), ad eventi di nucleazione intensa in cui N_{tot} è risultato compreso tra da $1,8 \times 10^3$ e $2,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Durante i giorni senza eventi, il valore massimo osservato di N_{tot} è stato di circa $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ con un valore medio di $9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$.

58

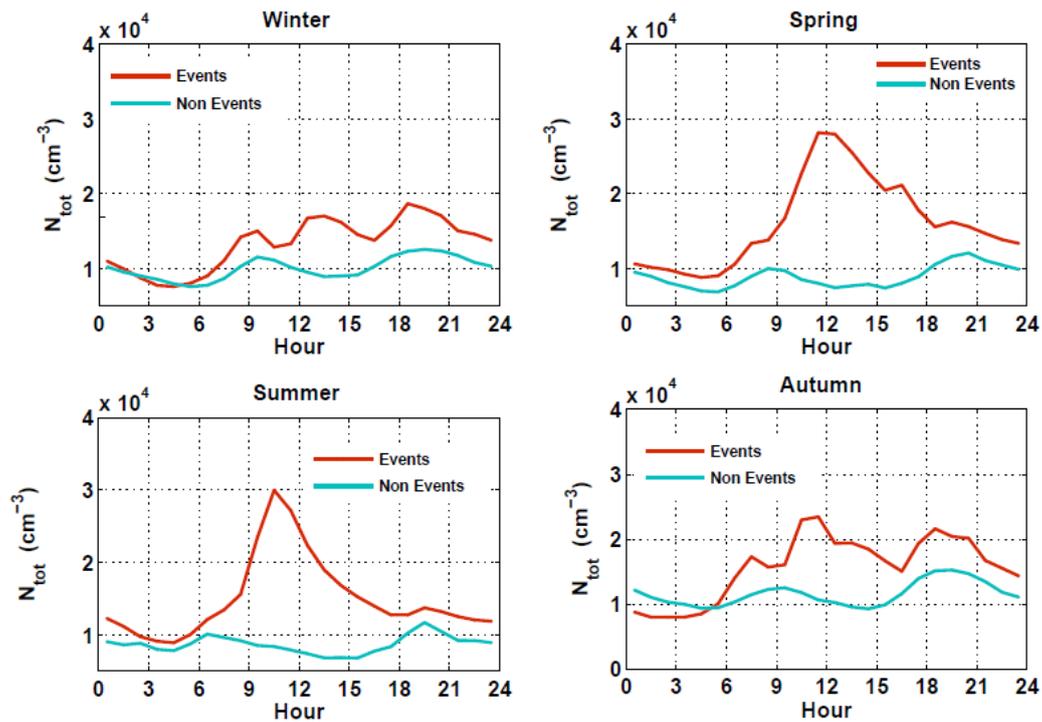


Figura 5.10 - Media oraria delle concentrazioni $N_{tot}(\text{cm}^{-3})$ durante i giorni di NPF e durante i giorni di non evento, nelle differenti stagioni. ⁵⁸

Il 36% dei giorni totali di misura è stato classificato come giorni di NPF, mentre il 33% sono stati chiaramente giorni di non evento. La frequenza degli eventi è stata più elevata durante i mesi primaverili ed estivi con valori massimi in maggio e luglio, mentre il minimo è stato registrato nei mesi invernali e autunnali. ⁵⁸

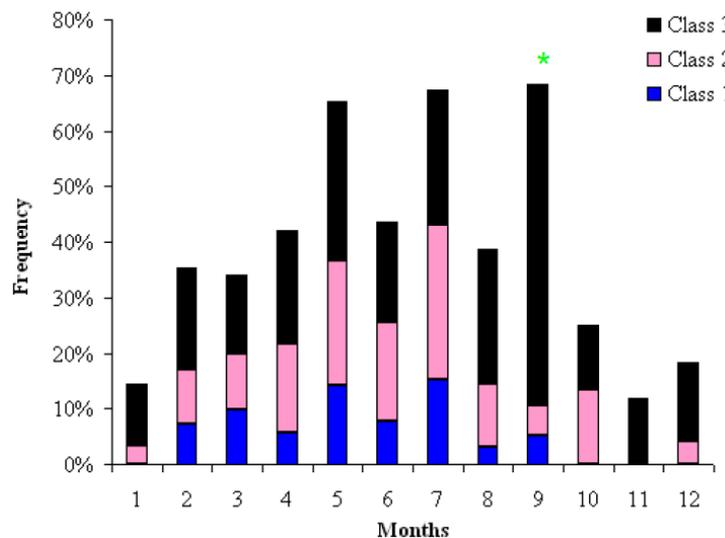


Figura 5.11 - Frequenza mensile degli eventi di nucleazione alla stazione di SPC.
*Nel mese di Settembre la base statistica non è rappresentativa. ⁵⁸

Il modello stagionale di frequenza degli eventi osservati a San Pietro Capofiume è risultato completamente opposto a quello ottenuto da Ispra, in una zona rurale al

marginale settentrionale della Pianura Padana, dove la frequenza massima è stata osservata nei mesi autunnali.⁹⁰ La differenza nella frequenza degli eventi mensili suggerisce che diversi processi controllano gli eventi di formazione di particelle in diversi settori della Pianura Padana stessa.

I valori medi dei tassi di crescita e di formazione delle particelle nella moda di nucleazione sono risultati rispettivamente $6,8 \text{ nm h}^{-1}$ e $5,9 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, valori medi piuttosto alti a causa delle elevate concentrazioni di particelle preesistenti in condizioni di forte inquinamento.

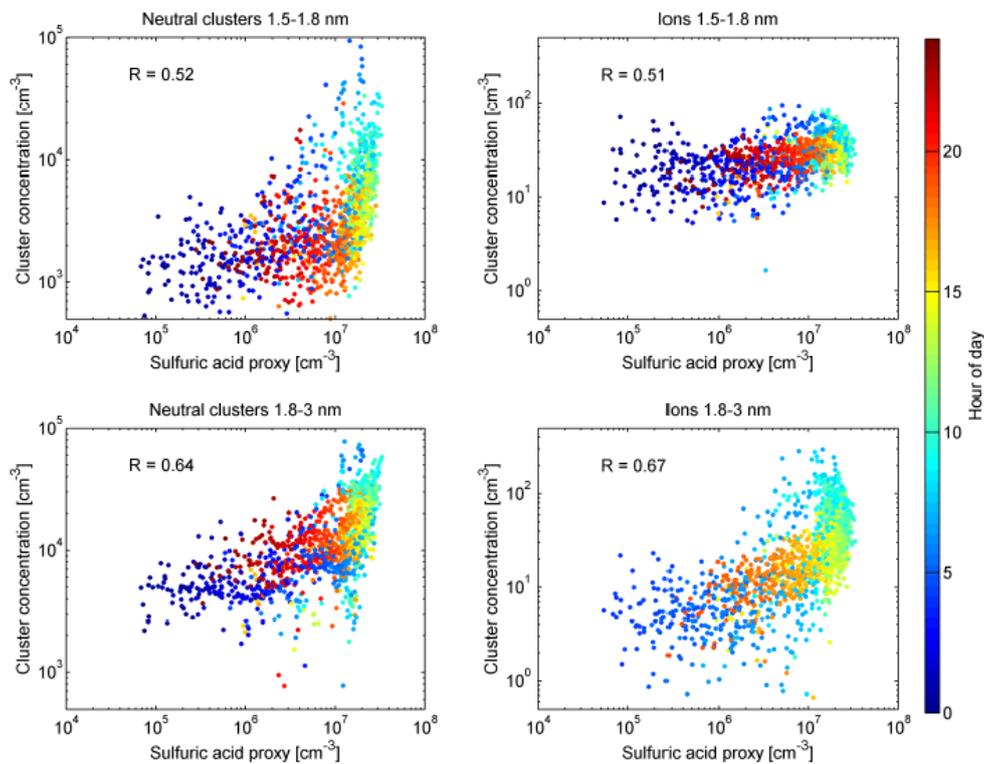


Figura 5.12 - Correlazione tra le misure di cluster 1.5-1.8 nm e 1.8-3.0 nm e le concentrazioni di acido solforico. La barra colorata mostra le ore del giorno.⁹¹

È stata analizzata l'influenza dei parametri meteorologici e delle concentrazioni di gas precursori sulla formazione di nuove particelle. La temperatura, la velocità del vento, la radiazione solare, le concentrazioni di O_3 e SO_2 sono state in media più alte durante i giorni di evento, mentre l'umidità relativa, le concentrazioni di vapore acqueo, le precipitazioni e le concentrazioni di NO_2 sono state più elevate durante i giorni di non-evento. La distribuzione locale della direzione del vento ha mostrato che i venti provenienti da Est orientali erano collegati agli eventi, mentre i venti provenienti da Ovest erano collegati ai giorni di non-evento. Questo è in accordo con l'analisi del backtracking delle particelle, che mostra che le masse d'aria

orientali sono frequentemente associate a eventi di NPF nel sito di San Pietro Capofiume, suggerendo quindi che gli eventi possono essere riconducibili ad elevate emissioni di vapori di precursori antropogenici e condizioni meteorologiche favorevoli. ⁵⁸

Successivamente, lo studio è stato portato avanti da Kontkanen et al. (2016) ⁹¹ in cui sono state analizzate le concentrazioni di cluster sub-3nm presso la stazione di San Pietro Capofiume situata nella Pianura Padana, durante la campagna PEGASOS (7 giugno - 9 luglio 2012). La campagna ha avuto come scopo l'analisi della connessione tra le concentrazioni dei cluster sub-3nm e gli eventi di NPF.

Durante la campagna, la concentrazione dei cluster sub-3nm è stata misurata con un PSM e la concentrazione di cluster carichi con un NAIS. ⁹²



Figura 5.13 - Contatore di particelle PSM

Il PSM è un contatore di particelle a condensazione di tipo a doppio stadio. Nella fase iniziale, il dietilene-glicole viene utilizzato per attivare e far crescere le particelle fino a circa 90 nm di diametro. Successivamente l'ulteriore crescita e il conteggio delle particelle viene eseguito con un CPC convenzionale. Il taglio del PSM può essere regolato modificando il rapporto di miscelazione del flusso del campionatore e del saturatore. In questo studio sono state utilizzate le dimensioni limite di 1,5 e 1,8 nm.

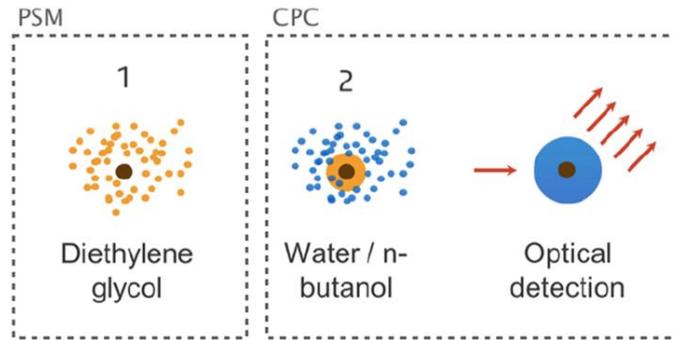


Figura 5.14 - Schema di condensazione a doppio stadio.

È stato quindi osservato un elevato numero di cluster sub-3nm a durante il periodo di misurazione, con concentrazioni da 610 a 11930 cm^{-3} (5° e 95° percentile), con una concentrazione mediana di 2140 cm^{-3} . La concentrazione totale di cluster tra 1,8 - 3,0 nm è risultata compresa tra 2300 a 30150 cm^{-3} (5° e 95° percentile), con concentrazione mediana pari a 7980 cm^{-3} .⁹¹

L'86% (19/22) dei giorni sono stati classificati come giorni di NPF, mentre un solo giorno è stato classificato come un chiaro caso di non-evento. La frequenza risulta straordinariamente alta, in quanto in media, nello stesso sito, la NPF viene rilevata meno frequentemente, nel 40-45% dei giorni a giugno e nel 65-70% dei giorni a luglio.⁵⁸ Un'alta frequenza di eventi NPF risulta probabilmente correlata a condizioni meteorologiche favorevoli con alta radiazione solare e bassa RH.⁹¹

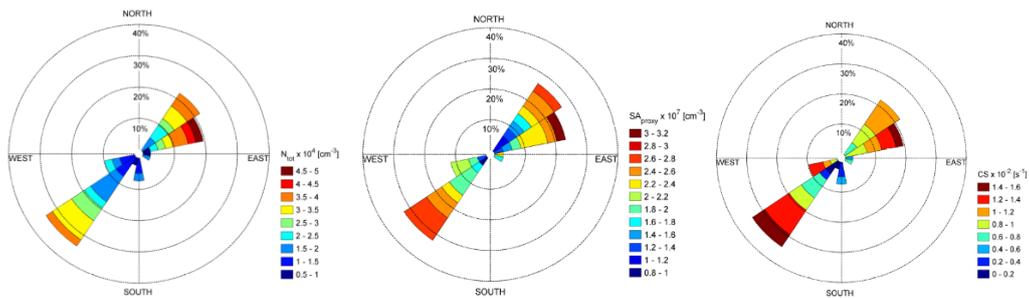


Figura 5.15 - Analisi delle traiettorie per correlare le concentrazioni di cluster ai gas precursori. La lunghezza dei settori indica la frequenza con cui le traiettorie provengono da quella direzione. Il colore dei settori mostra il valore della variabile misurata in San Pietro Capofiume, al momento dell'arrivo della traiettoria.⁹¹

Utilizzando l'analisi in backtracking delle traiettorie, a questo punto, è stato studiato come l'origine della massa d'aria influenzi le concentrazioni di cluster sub-3nm e i loro precursori a San Pietro Capofiume.⁹¹

La maggior parte delle masse d'aria misurate a San Pietro Capofiume proviene da nord-est e da sud-ovest. Le concentrazioni di cluster sub-3nm hanno riportato valori

elevati ($> 3104 \text{ cm}^{-3}$) quando le masse d'aria provenivano da nord-est. Questo risultato indica la possibilità che i gas precursori dei cluster e le particelle di aerosol di fondo, che agiscono come i loro sink, provengano dalle stesse sorgenti. Le sorgenti potenziali includono le emissioni antropogeniche da centrali elettriche e aree industriali nella Pianura Padana, il traffico marittimo nel Mare Adriatico e il trasporto a lungo raggio dall'Europa centrale e orientale. ^{58,86,91}

5.6 Eventi di NPF in contesto urbano

5.6.1 Effetto dei plume

I plume delle centrali elettriche a carbone sono stati tra i primi ambienti atmosferici in cui è stato osservato fenomeno di NPF esteso. ⁹³ I tassi di formazione di nuove particelle misurati all'interno dei plume hanno raggiunto valori superiori a 1000 cm^{-3} , e la produzione di particelle è risultata più intensa vicino ai bordi del pennacchio.

In molti casi, gli eventi di NPF correlati ai plume sono stati osservati a distanze di diverse decine di km sottovento rispetto alla sorgente. Studi successivi hanno riportato attività di NPF in molti altri tipi di pennacchi provenienti da sorgenti puntuali antropiche. Tali fonti comprendono vari tipi di centrali elettriche, raffinerie, fonderie e altri complessi industriali. ⁹⁴⁻⁹⁶

Rispetto alle centrali elettriche più vecchie, le moderne centrali elettriche a carbone hanno sostanzialmente ridotto sia le emissioni di SO_2 , sia le emissioni di particelle primarie. Tuttavia, i loro pennacchi sembrano essere molto attivi nella produzione di nuove particelle di aerosol, che crescono successivamente di dimensione. ^{94,97} È chiaro che occorre prestare maggiore attenzione non solo allo zolfo, ma anche ad altri composti a bassa volatilità in grado di contribuire alla NPF, e alla successiva crescita di particelle, analizzando plume differenti provenienti da diversi punti di emissione. ⁵⁴

5.6.2 Effetto dovuto ai trasporti

Come già evidenziato in precedenza, le emissioni associate ai trasporti sono un'importante sorgente di particelle di aerosol ultrafini nell'atmosfera. ^{46,98,99} Per quanto riguarda la componente secondaria, il traffico automobilistico rappresenta

un caso di NPF estremamente localizzato, principalmente perché le particelle appena formate sono tipicamente legate alla presenza di singoli veicoli. ¹⁰⁰

Le distribuzioni dimensionali numeriche misurate in siti trafficati mostrano frequentemente un picco dominante a diametri inferiori a 30 nm ⁹⁸, e numerosi studi hanno confermato che il traffico stradale costituisce una delle principali sorgenti di particelle in ambiente urbano. Rönkkö et al. (2017) ⁹⁹ hanno osservato elevata concentrazione di particelle inferiori a 3 nm in luoghi altamente trafficati. Questi nanocluster non solo costituiscono un contributo alle concentrazioni di particelle ultrafini, ma potrebbero anche agire da nuclei, provocando ulteriori fenomeni di NPF e crescita in ambiente urbano. ⁵⁴

5.7 Prospettive future sullo studio delle NPF

L'interesse per gli eventi di formazione di particelle atmosferiche risiede nel fatto che questi fenomeni tendono a incrementare notevolmente il numero di particelle ultrafini e le concentrazioni di Cloud Condensation Nuclei (CCN) in scale spaziali che vanno dall'aria urbana all'atmosfera globale. ⁵⁴

Per caratterizzare in modo completo il fenomeno, occorre senza dubbio:

- comprendere quali fattori determinano l'occorrenza della NPF, nonché la sua estensione spaziale e temporale;
- comprendere i meccanismi nei diversi ambienti atmosferici e studiare modelli predittivi attraverso i quali sia possibile stimare l'intensità di un evento di NPF.

L'apparente ubiquità ed eterogeneità delle NPF atmosferiche richiede osservazioni continue, a lungo termine, in stazioni fisse, che coprano idealmente tutti i continenti e i principali ecosistemi, i diversi centri urbani e le regioni montane, nonché le isole delle diverse aree oceaniche. Le aree urbane emergono come ambienti in cui la NPF atmosferica deve essere tenuta in considerazione a causa del suo contributo potenzialmente importante alla concentrazione di aerosol ultrafini, e ai relativi effetti sulla salute della popolazione esposta. La frequenza, l'intensità e la stagionalità delle NPF variano considerevolmente tra i diversi ambienti urbani. Questa caratteristica è comprensibile se si considera che diverse aree urbane posseggono probabilmente miscele diverse di gas che potenzialmente partecipano

alla NPF, nonché a diverse combinazioni di fattori che invece tendono a sopprimere la NPF, come ad esempio un alto carico di particelle preesistenti. Un altro aspetto, ancora poco studiato, è l'insorgenza di NPF regionale in condizioni altamente inquinate, che non dovrebbe essere possibile sulla base comprensione teorica corrente sulla NPF atmosferica (Kulmala et al 2017).^{54,87}

Uno dei maggiori problemi per lo sviluppo futuro è che, senza ulteriori dati di osservazione provenienti da aree urbane diverse, e una migliore comprensione teorica, risulta difficile generalizzare i risultati relativi alle NPF da un'area urbana all'altra. La natura eterogenea delle sorgenti di particelle e dei loro precursori all'interno di ogni singola area urbana, così come l'esistenza di molte sorgenti di particelle ultrafini, portano a quesiti che devono essere approfonditi in futuro: come si possono separare le particelle associate alle NPF urbane dalle particelle ultrafini provenienti da altre sorgenti? Come dovremmo affrontare il fatto che sia la NPF locale che quella regionale possono avvenire simultaneamente? E come tutto ciò dovrebbe essere preso in considerazione quando si categorizzano analizzano gli eventi di NPF in contesto urbano?⁵⁴

I metodi utilizzati per analizzare la NPF atmosferica richiedono quindi ulteriori sviluppi:

- Innanzitutto, la grande frazione dei giorni di misurazione che risultano classificati come "non definiti" indica la necessità di riconsiderare i criteri di classificazione degli eventi di NPF. Passi avanti in questo senso potrebbero essere particolarmente importanti per le NPF che avvengono in aree urbane.
- In secondo luogo, invece di determinare la formazione di particelle e i tassi di crescita medi per ogni evento, sono necessari strumenti che riescano a determinare queste quantità con una risoluzione temporale massima di alcuni minuti, sia durante la NPF, sia durante la successiva fase di crescita.
- In terzo luogo, poiché la NPF atmosferica è evidentemente un'importante sorgente di CCN in diversi ambienti, sono necessari metodi in grado di determinare i tassi di crescita di particelle a partire da dimensioni inferiori a 3 nm fino a 100-200 nm di diametro.⁵⁴

6 Concentrazione di nanoparticelle: focus sul contesto urbano

6.1 La ripartizione tra nanoparticelle emesse e di formazione

La misurazione delle concentrazioni di nanoparticelle in ambiente urbano, caratterizzato da un gran numero di sorgenti diverse, presenta un problema di base: Come si può separare il contributo delle particelle di origine primaria da quelle di origine secondaria? Una prima soluzione è stata proposta da alcuni studiosi e sperimentata da Hama et al. (2017), in uno studio condotto nell'area urbana di Leicester, UK. ⁶²

Da questo studio risulta evidente che:

- La concentrazione numerica totale di particelle (TNC) non riflette sempre le variazioni delle emissioni del traffico.
- Le sorgenti primarie e secondarie contribuiscono in modo stagionalmente variabile alla concentrazione numerica (PNC) osservata.
- La formazione di nuove particelle rappresenta un contributo significativo alla TNC intorno a mezzogiorno.
- Nell'atmosfera urbana di Leicester le particelle ultrafini sono costituite prevalentemente da particelle secondarie.

L'approccio utilizzato è innovativo e interessante perché permette, oltre alla quantificazione delle nanoparticelle in ambiente urbano, anche una stima quantitativa delle loro componenti primarie e secondarie. Il numero totale di particelle (TNC, 7 nm di diametro), il particolato (PM_{2,5}), il black carbon equivalente (eBC) e gli inquinanti gassosi (NO, NO₂, NO_x, O₃, CO) sono stati misurati in un sito di background urbano per un periodo di due anni (2014 e 2015). La quantificazione delle componenti primarie e secondarie di particelle ultrafini (UFP) è stata poi effettuata utilizzando l'eBC come tracciante per le particelle primarie.

6.1.1 Relazione tra numero totale di particelle e concentrazioni di Black Carbon

Il sito di Leicester è già stato oggetto di studi per quantificare le concentrazioni numeriche di particelle in ambiente urbano ⁸⁸. Dal risultato dello studio, il numero

totale di particelle N_{tot} sembra dominato principalmente dalle particelle nei range N_{nuc} e N_{Aitken} in entrambi i siti, dimostrando che le concentrazioni sono prevalentemente influenzate dalle emissioni del traffico.

I valori più elevati di N_{nuc} e N_{Aitken} sono stati osservati durante i giorni lavorativi e le concentrazioni più basse osservate durante i fine settimana, specialmente nelle domeniche. Le variazioni nel tempo di N_{acc} non sono risultate significative.

L'analisi delle emissioni veicolari nelle città europee ha evidenziato una correlazione tra TNC ed eBC. ¹⁰¹ La correlazione tra TNC e eBC è stata analizzata presso il sito di Leicester AURN, utilizzando la metodologia descritta da Rodríguez e Cuevas (2007), per quattro diversi periodi del giorno (07:00 - 09:00, 11:00 - 14:00, 17:00 - 20:00 e 00:00 - 04:00). ^{62,101}

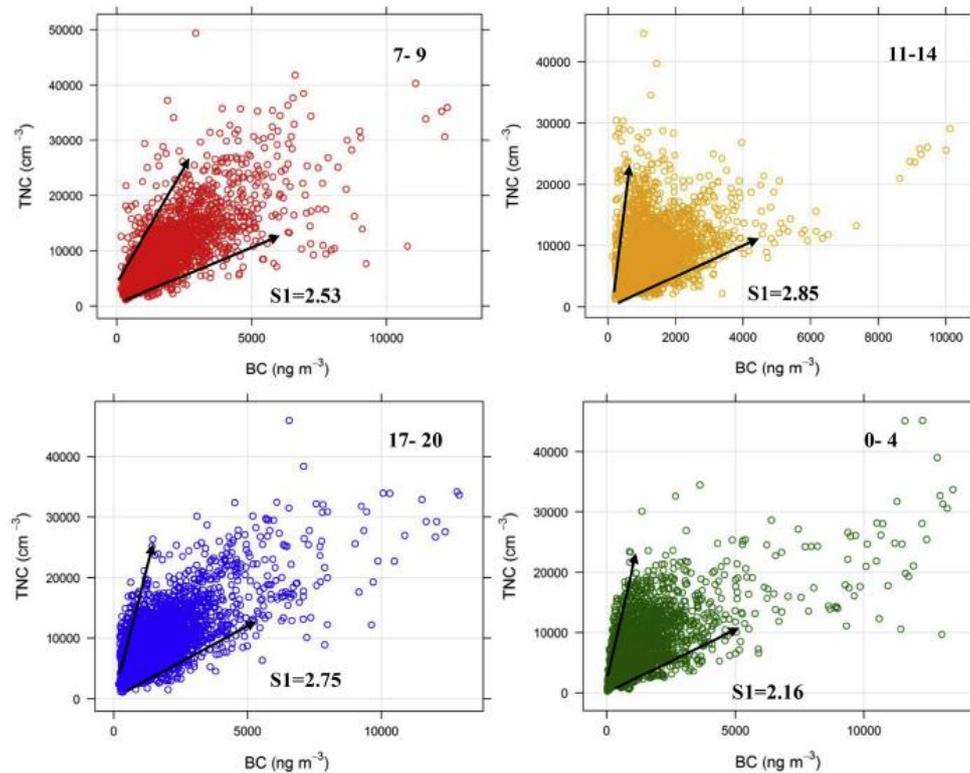


Figura 6.1 - Relazione tra valori medi orari di TNC misurati e concentrazioni di eBC. ⁶²

Gli intervalli di tempo sono stati selezionati sulla base delle variazioni giornaliere di TNC e eBC, che sono per lo più governate dalle emissioni veicolari e dalle dinamiche atmosferiche. In ognuno di questi intervalli, gli scatter plot TNC vs eBC hanno mostrato chiaramente due limiti, definiti con pendenze S_1 e S_2 , che rappresentano rispettivamente il minimo e massimo rapporto TNC/eBC:

- S_1 rappresenta il minimo rapporto TNC/eBC, interpretato come rappresentativo delle particelle primarie, principalmente derivanti dalle emissioni di scarico dei veicoli.
- S_2 rappresenta il massimo rapporto TNC/eBC, interpretato come derivante prevalentemente da particelle secondarie, principalmente da NPF durante il raffreddamento delle emissioni di scarico dei veicoli. ¹⁰¹

Il valore S_1 calcolato nel sito di AURN è risultato superiore rispetto ai valori misurati durante precedenti studi in Hyytiälä e Nanjing. Esso è inoltre paragonabile ai valori calcolati in alcune città come Londra, Lugano e Berna, ma inferiore rispetto ai valori ottenuti a Milano, Huelva, Santa Cruz de Tenerife e Barcellona. ⁶²

Table 3
Summary of S_1 and S_2 values found during rush hours in previous studies and this study.

Location	S_1 ($\times 10^6$) (particles/ng eBC)	S_2 ($\times 10^6$) (particles/ng eBC)	Study
Milan	4.75	47	Rodríguez and Cuevas, 2007
Huelva	6.9	148	Fernández-Camacho et al., 2010
Santa Cruz de Tenerife	7.9	30.3	González et al., 2011
London	2.9	6.3	Reche et al., 2011
Lugano	3.1	20.9	Reche et al., 2011
Bern	3.6	18.9	Reche et al., 2011
Barcelona	5.1	24.5	Reche et al., 2011
Hyytiälä	1.28	–	Kulmala et al., 2016
Nanjing	1.67	–	Kulmala et al., 2016
Leicester	2.53	18.15	This study

Tabella 6.1 - Valori di S_1 e S_2 ottenuti in nell'ora di punta in questo studio e negli studi precedenti ⁶²

6.1.2 Calcolo delle componenti primarie e secondarie delle UFP

A partire dai rapporti S_1 e S_2 , utilizzando il procedimento descritto da Rodríguez e Cuevas (2007), la concentrazione totale TNC nel sito di AURN è stata separata in due componenti, al fine di identificare le fonti e i processi che influenzano le concentrazioni del numero di particelle.

$$N_1 = S_1 \cdot eBC$$

$$N_2 = TNC - N_1$$

Dove, $S_1 = 2,53 \times 10^6$ particelle/ng eBC

N_1 rappresenta quindi l'emissione primaria derivante dagli scarichi dei veicoli, che comprende "i composti direttamente emessi sotto forma di particelle" e "i composti che nucleano immediatamente dopo l'emissione" (Rodríguez e Cuevas, 2007). La componente N_2 rappresenta invece le particelle secondarie formate attraverso nucleazione.

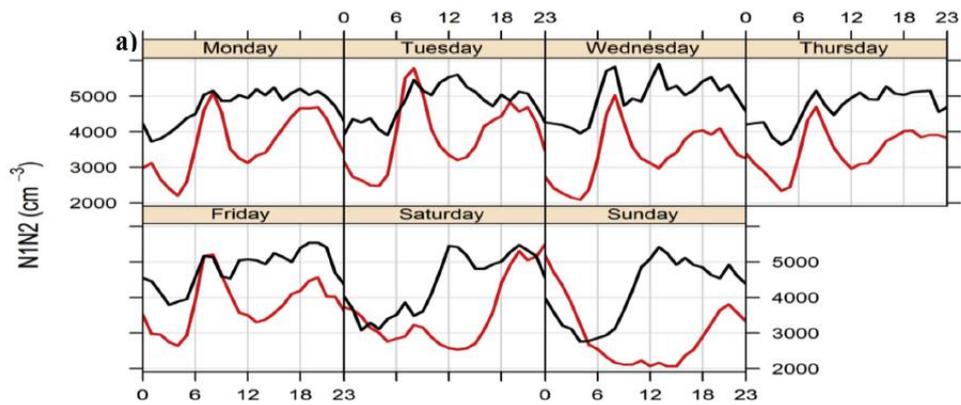
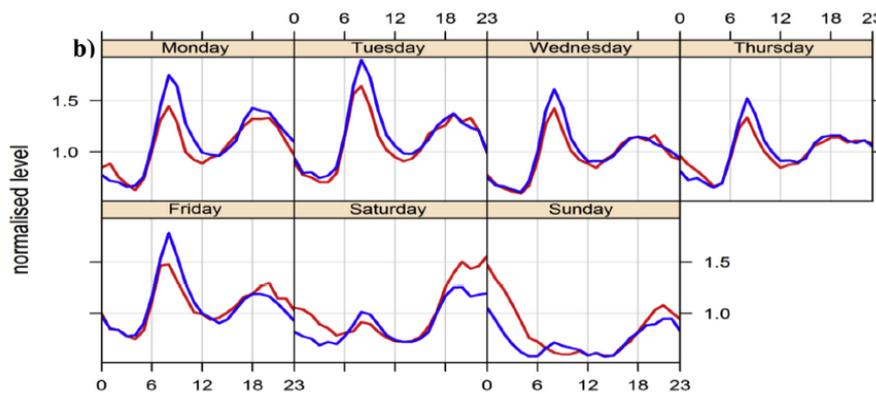


Figura 6.2 - In rosso, l'andamento settimanale di N_1 , in nero quello di N_2 .⁶²

In Figura 6.2 è mostrato l'andamento settimanale delle componenti N_1 e N_2 e si può notare come i profili seguano due pattern differenti. Il profilo N_1 segue l'andamento delle concentrazioni di NO_x mostrando una notevole correlazione. I valori massimi di N_1 sono stati misurati durante le ore di punta del mattino e della sera nei giorni lavorativi, quando le particelle ultrafini sono principalmente associate alle emissioni di scarico del veicolo, rispettivamente il 49% e 46%.⁶²



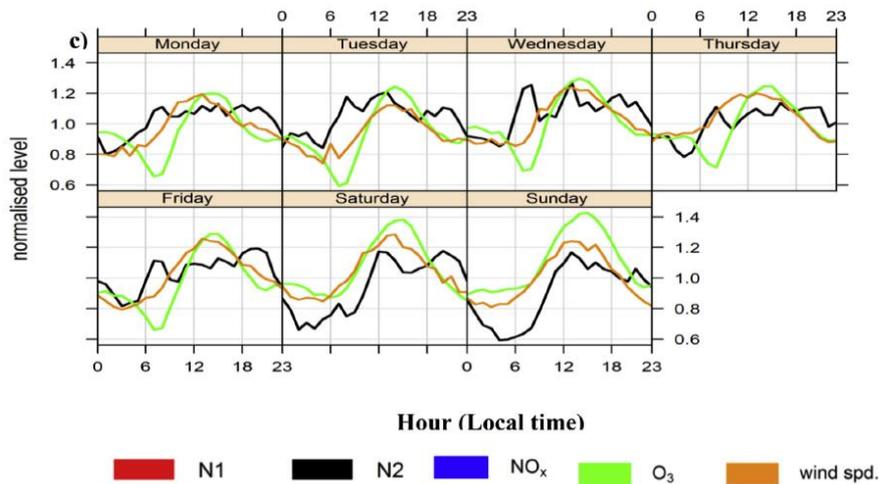


Figura 6.3 - In alto, confronto tra andamento settimanale di N_1 e NO_x . In basso, andamento settimanale di N_2 , O_3 e velocità del vento. ⁶²

Il pattern giornaliero di N_2 è significativamente diverso sia da quello di N_1 , sia dalle variazioni giornaliere di $PM_{2.5}$. Tuttavia, l'andamento di N_2 segue l'andamento giornaliero delle concentrazioni di ozono e della velocità del vento, con un valore massimo del 62%. Questo comportamento di N_2 potrebbe essere collegato agli eventi di NPF durante le ore di massima radiazione solare. ⁸⁸

L'andamento simile di N_2 e temperatura può suggerire inoltre un ruolo attivo dei prodotti di ossidazione dei VOC. E' risultata evidente infine, una correlazione inversa tra N_2 e RH, a conferma della tesi che i processi di NPF durante il giorno si verificano in presenza di valori di bassi valori di umidità relativa.

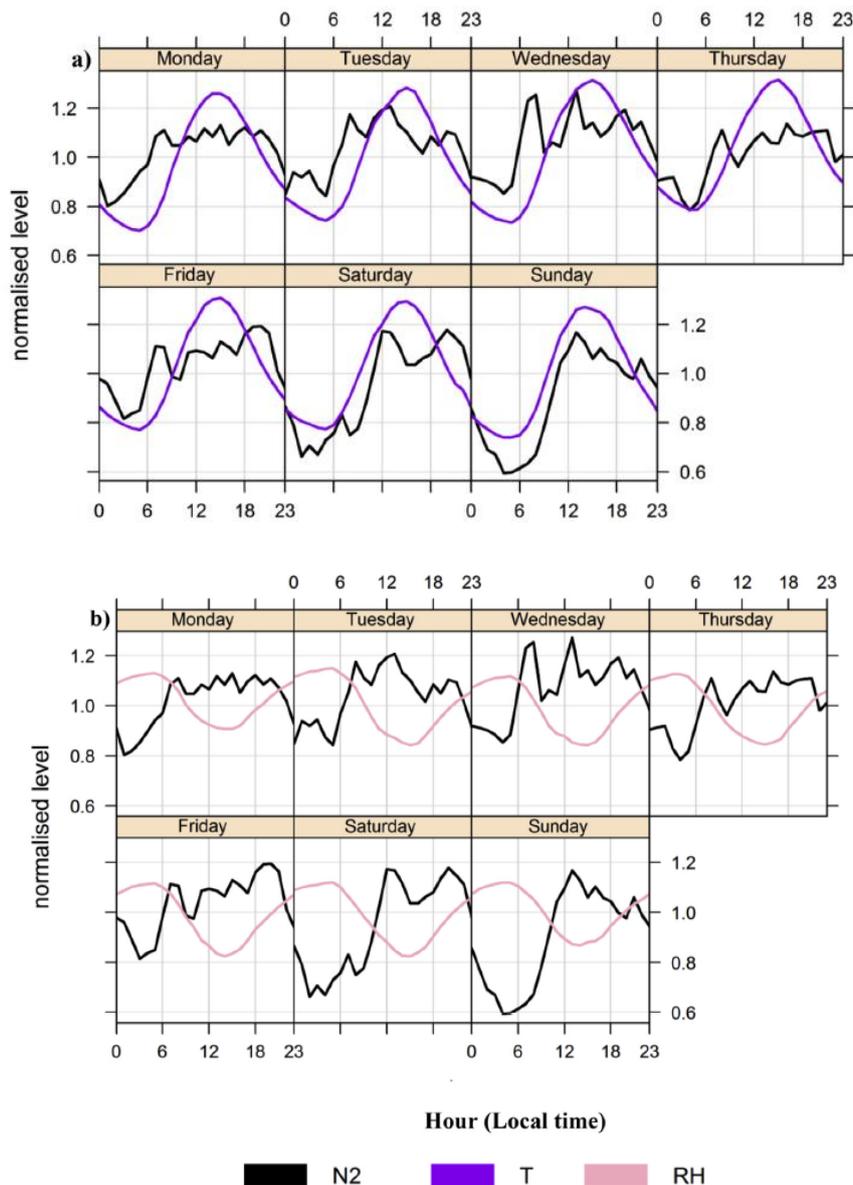


Figura 6.4 - In alto, andamento settimanale di N_2 e temperatura T . In basso è evidente l'anticorrelazione tra N_2 e RH .⁶²

Mediamente, la percentuale di N_2 (57%) è risultata maggiore della percentuale di N_1 (43%) in tutti i giorni dell'intero periodo di misura. La separazione messa in pratica in questo studio non è però esaustiva, in quanto prende in considerazione soltanto il traffico veicolare come sorgente particelle primarie. L'alta percentuale di N_2 potrebbe essere correlata invece alle sorgenti primarie non provenienti dal traffico, come ad esempio il riscaldamento domestico, le risospensioni e le emissioni biogeniche.¹⁰² Precedenti studi hanno evidenziato che l'alto valore di N_2 è causato dalla combinazione di alti livelli di radiazione solare e diluizione degli inquinanti causata dall'innalzamento dello strato limite.^{62,103}

Nel complesso tuttavia, questo studio ha dimostrato l'importanza del contributo della formazione di particelle secondarie rispetto alla concentrazione totale TNC.

Uno studio seguente, di Tobias et al. (2018), ha approfondito questo metodo di analisi cercando dei pattern tra le componenti N_1 e N_2 in diverse città. ¹⁰⁴ Le misurazioni sono state effettuate a Barcellona, a Santa Cruz de Tenerife e a Huelva, ottenendo i seguenti risultati.



Figura 6.5 - Localizzazione geografica delle tre aree di studio. ¹⁰⁴

City	Mean	(sd)	Percentile distribution					
			P5	P25	P50	P75	P95	
Barcelona								
N	12,607.7	(5088.5)	5587.7	8799.3	11,859.5	15,669.8	22,124.4	
N1	4974.9	(2848.3)	1607.9	2948.0	4332.7	6225.3	10,672.1	
N2	7656.0	(4262.3)	1164.6	4617.6	7145.3	10,475.3	15,608.7	
BC	1.8	(1.1)	0.6	1.1	1.6	2.4	4.0	
Huelva								
N	16,751.8	(12,787.0)	2867.3	8105.6	13,162.4	22,142.3	42,872.2	
N1	4514.6	(2522.1)	1717.5	2736.7	4020.3	5496.2	9578.3	
N2	12,288.9	(11,729.0)	0.0	4263.4	8776.7	16,296.3	36,786.9	
BC	0.8	(0.5)	0.3	0.5	0.7	1.0	1.7	
Tenerife								
N	14,150.5	(9130.8)	3072.4	7005.3	12,361.8	19,338.2	30,867.2	
N1	6593.1	(4212.8)	1559.4	3499.4	5626.7	8841.0	14,880.1	
N2	7598.2	(6387.6)	730.5	2979.2	5973.4	10,563.4	20,353.9	
BC	1.2	(0.8)	0.3	0.7	1.1	1.7	2.9	

Tabella 6.2 - Concentrazioni numeriche di N , N_1 , N_2 e BC nelle tre aree di studio ¹⁰⁴

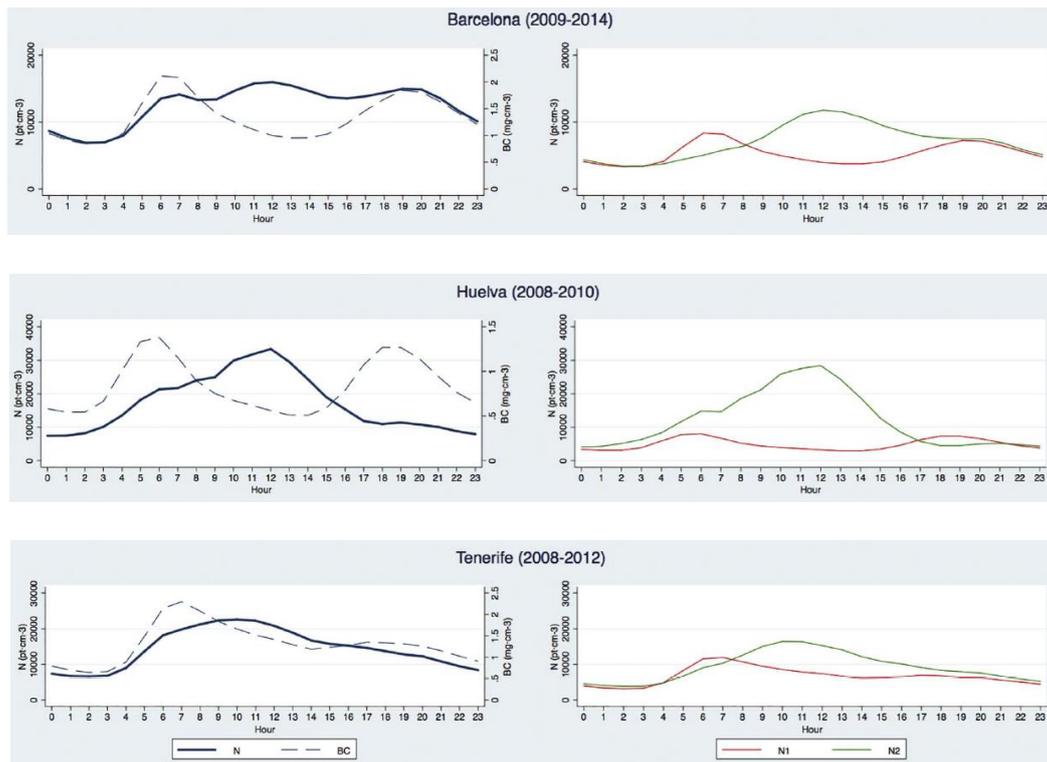


Figura 6.6 - Distribuzione dei valori medi orari di N , N_1/N_2 e BC nelle tre aree di studio. ¹⁰⁴

Il confronto tra città con caratteristiche diverse è uno dei principali punti di forza di questo studio; Barcellona e Santa Cruz de Tenerife risultano influenzate in modo significativo da N_1 , mentre a Huelva N_2 è la componente predominante.

Di conseguenza dall'analisi del modello e dal calcolo di N_1 e N_2 , emerge che:

- i) N_1 e N_2 potrebbero avere effetti diversi sulla salute;
- ii) i livelli di N_2 , la composizione e il relativo effetto sulla salute potrebbero variare da sito a sito, a seconda delle emissioni e dei modelli climatici;
- iii) la composizione di N_1 in diverse aree urbane a traffico intenso sarà probabilmente simile;
- iv) le variazioni del rapporto N_1/N_2 nelle città dell'UE dipenderanno principalmente dalle caratteristiche di insolazione, dato che N_2 è governato principalmente dalle reazioni fotochimiche;
- v) data la diversa composizione, solubilità e dimensione di N_1 e N_2 , la valutazione degli effetti sulla salute di N_{tot} ($N_1 + N_2$) nelle regioni a bassa insolazione (dove N sarà per lo più governata da N_1) potrebbe consentire di evidenziare effetti simili a quelli riportati per il BC , ma sarà comunque

necessaria un'analisi indipendente su N_1 e N_2 nelle regioni ad alta insolazione.¹⁰⁴

6.2 La distribuzione spaziale delle concentrazioni su piccola scala

Un altro importante approccio che può essere interessante in ambiente urbano è quello utilizzato da Zhu et al. (2017), per valutare le variazioni di concentrazione numerica su piccola scala.⁵⁶

L'approccio prevede l'utilizzo di due FMPS in simultaneo, uno posto a livello del suolo nelle vicinanze di un sito stradale densamente trafficato, l'altro posto a una debita distanza ed a una certa altezza dal suolo in modo da rappresentare le condizioni di background urbano. In questo modo, data la grande risoluzione temporale e la velocità di risposta degli FMPS, è possibile ricostruire in quale misura e dopo quanto tempo le emissioni e i fenomeni di NPF si ripercuotono sullo strumento di background.

Due siti urbani, distanti circa 500 m l'uno dall'altro, sono stati adottati per il campionamento. Il primo sito, situato a 18 metri dal cordolo di una strada molto trafficata (Chengfu Road) nella zona nord-occidentale di Pechino, si trova fisicamente all'interno di un canyon stradale. Il sito di background urbano si trova invece sul tetto di un edificio accademico all'interno del campus dell'Università di Pechino, a un'altezza di 20 metri dal suolo e a una distanza di circa 200 metri dalla strada più vicina, Zhong Guancun North Street.⁵⁶

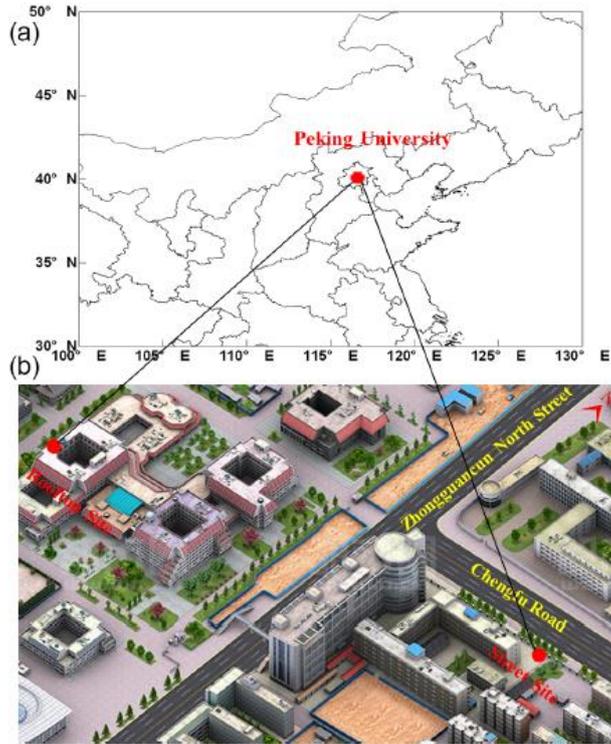


Figura 6.7 - Localizzazione geografica dei due siti di campionamento. ⁵⁶

Sono state condotte due campagne di campionamento: una in inverno 2011 e una in primavera 2012. In questo studio sono stati utilizzati due FMPS identici (TSI, 3091), con una risoluzione dimensionale compresa tra 5,6 e 560 nm e una risoluzione temporale di 1 s, allo scopo di analizzare le rapide variazioni nella concentrazione di nanoparticelle dovute alla formazione e alla miscelazione. ⁵⁶

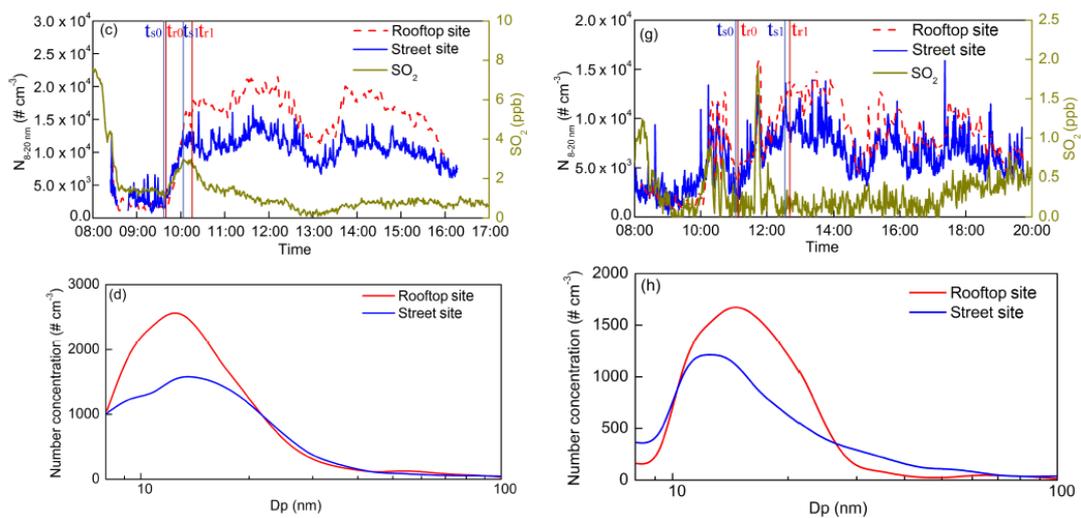


Figura 6.8 - Serie temporali e distribuzioni dimensionali nei due siti di campionamento. ⁵⁶

Il solo e semplice confronto fra i dati misurati nei due siti, in questi casi, potrebbe essere insufficiente a valutare gli eventi di NPF nei siti stradali, a causa della complicata micrometeorologia e delle turbolenze su diverse scale che possono causare l'accumulo o la diluizione delle particelle atmosferiche.

I canyon stradali urbani costituiscono infatti ambienti semi-chiusi, che intrappolano i gas di scarico contenenti idrocarburi aromatici e alifatici, SO₂, NO_x, ammine, black carbon (BC), ecc., fungendo così in modo efficace da camere ambiente per lo studio degli effetti delle emissioni dei veicoli stradali, principalmente specie gassose e particelle primarie, sugli eventi di formazione di nuove particelle.^{108,109}

Uno dei problemi maggiori nello studio delle NPF nei siti stradali è l'interferenza causata dalle emissioni primarie da parte dei veicoli. Le particelle primarie possono essere generate direttamente nel motore durante la combustione del carburante o possono nucleare in aria durante la diluizione e il raffreddamento dei gas di scarico.^{56,110,111}

Le particelle primarie preesistenti sono costituite principalmente da black carbon e sono presenti principalmente nella moda di Aitken e moda di accumulazione, che vanno da 30 a 500 nm, mentre le particelle derivanti dal traffico veicolare, nucleate durante i primi 1 - 2 s del processo di raffreddamento e diluizione degli scarichi, mostrano una moda di nucleazione intorno ai 10 - 20 nm.¹¹¹

La concentrazione numerica di particelle (Particle Number Concentration, PNC) registrata a bordo della strada può variare in modo significativo, a seconda del flusso del traffico. Strumenti di misura a scansione come gli SMPS, che operano comunemente a una risoluzione temporale di 5-10 minuti, sono stati ampiamente utilizzati per misurare la distribuzione dimensionale numerica delle particelle (Particle Number Size Distribution, PNSD) sul bordo della strada. Una semplice variazione della PNC sul bordo della strada rende però complicata la misurazione accurata della PNSD con strumenti a bassa risoluzione. Le concentrazioni misurate possono risultare significativamente distorte rispetto ai valori reali.¹¹²

Inoltre, la PNSD misurata a bordo strada è estremamente sensibile alla distanza tra il sito di campionamento e la strada. Ad esempio, infatti, le PNSD possono riportare un contributo rilevante proveniente dalle emissioni di un singolo veicolo, oppure possono riportare il contributo combinato delle emissioni di molti veicoli o

dell'intero flusso di traffico. Quando viene utilizzato un misuratore di particelle ad alta risoluzione come il Fast Mobility Particle Sizer (FMPS), l'incertezza viene notevolmente ridotta.¹¹² La misura di PNSD alla risoluzione temporale di 1 s può consentire di estrarre informazioni relative alla formazione di nuove particelle, distinguendole dalle informazioni miste di particelle appena formate, particelle ambientali preesistenti e particelle appena emesse dalla combustione.⁵⁶

6.3 Il ruolo degli NO_x negli eventi di NPF

Un esperimento interessante è stato effettuato da Jiang et. al (2017), presso l'osservatorio di Taipei, Taiwan, nel luglio del 2012, allo scopo di caratterizzare il particolato ultrafine, i fenomeni di nuova formazione di particelle, e l'influenza che gli NO_x possono avere sulla formazione di particelle nanometriche in ambiente urbano.⁷⁷

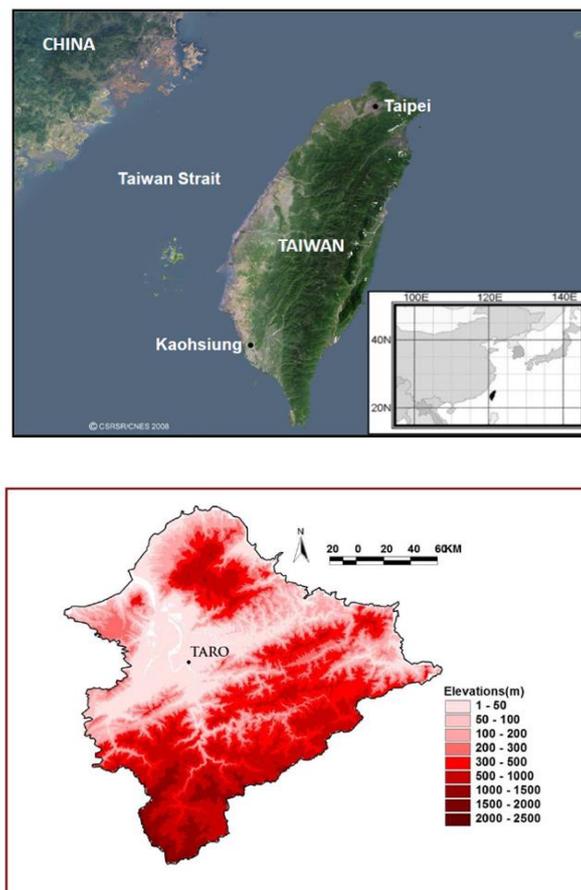


Figura 6.9 - Localizzazione geografica di Taiwan e della stazione di misura⁷⁷

Durante questo studio, le particelle ultrafini ($d < 100$ nm) hanno rappresentato il 91% della concentrazione numerica totale delle particelle misurate (10 - 429 nm),

indicando l'importanza delle UFP sulla qualità dell'aria di Taipei e nelle aree circostanti.⁷⁷

6.3.1 Relazione tra concentrazioni numeriche e altri parametri

Sono state quindi analizzate le correlazioni tra la concentrazione numerica di particelle PNC ed altri parametri, come ad esempio le concentrazioni in massa di $PM_{2.5}$ e le concentrazioni dei principali inquinanti gassosi, NO_x e SO_2 , attraverso il calcolo del coefficiente di Pearson r .

La PNC non ha mostrato una correlazione significativa con le concentrazioni in massa. Questo risultato conferma il fatto che le concentrazioni in numero e in massa seguono andamenti e meccanismi diversi sia da un punto di vista fisico-chimico, sia da un punto di vista spazio-temporale. In generale, quindi, poco si può dire sulle concentrazioni numeriche di particelle ultrafini, conoscendo soltanto le concentrazioni in massa. La correlazione tra $PM_{2.5}$ e N_{nuc} è risultata pari a 0.31 ($p < 0.05$).

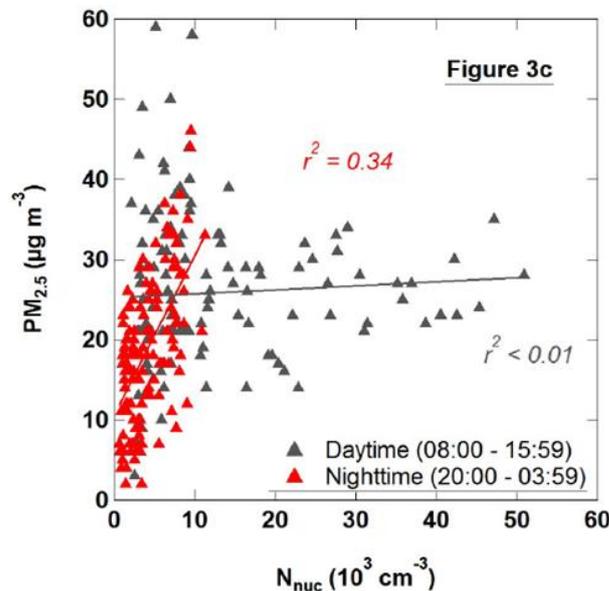


Figura 6.10 - Correlazione tra concentrazioni in numero e $PM_{2.5}$.⁷⁷

Tuttavia, è stata rilevata una moderata relazione tra PNC e $PM_{2.5}$, prendendo in considerazione i soli dati notturni ($0,34 < r^2 < 0,50$, evidenziati in colore rosso). Nessuna correlazione è stata invece evidenziata tra PNC e $PM_{2.5}$ per i dati misurati durante il giorno. Il risultato suggerisce quindi che le concentrazioni numeriche diurne e notturne siano governate da fattori differenti.

Per esaminare meglio la relazione tra N_{nuc} e le emissioni di scarico dei veicoli, N_{nuc} e NO_x sono stati plottati separatamente sia per il giorno che per la notte. Il rapporto di miscelazione di NO_x è stato utilizzato come indicatore delle emissioni veicolari. Questo rapporto risulta applicabile solo all'area di studio, poiché dipende dalle caratteristiche di emissione locale (tipo di carburante e veicoli) e dalle condizioni meteorologiche.⁷⁷

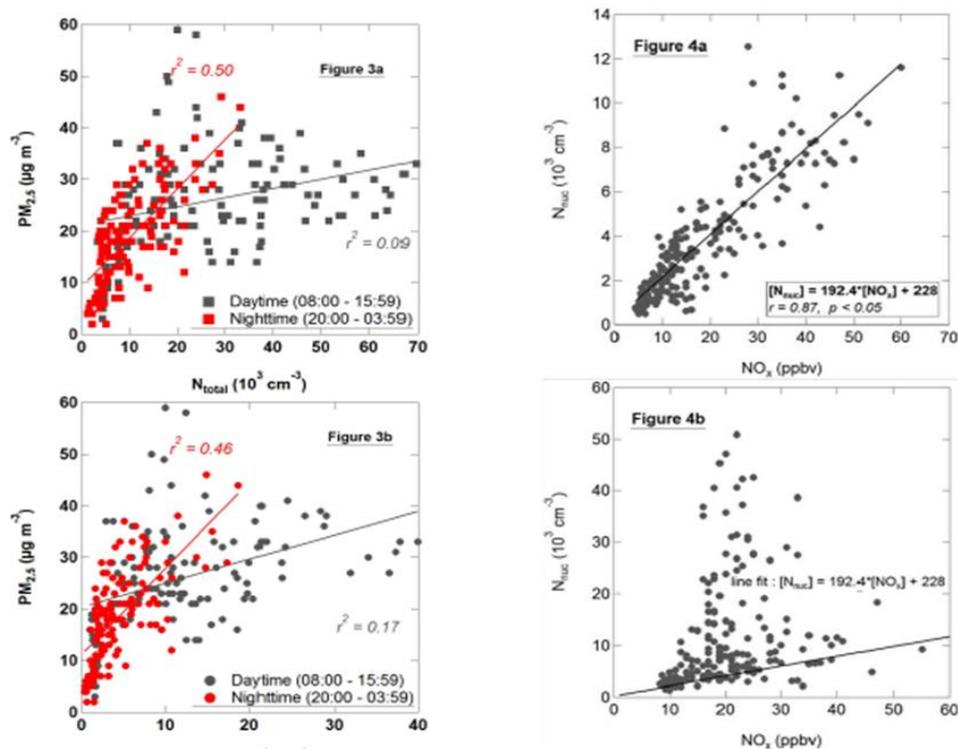


Figura 6.11 - A sinistra, scatter plot delle concentrazioni misurate in a) N_{total} e b) N_{nuc} confrontate con le concentrazioni di $PM_{2.5}$. I dati notturni sono riportati in rosso, quelli durante il giorno in grigio. A destra, Scatter plot delle concentrazioni di particelle misurate nella moda di nucleazione e delle concentrazioni di NO_x rispettivamente durante a) la notte e b) il giorno.⁷⁷

Per i dati notturni, è stata ottenuta una correlazione lineare significativa tra N_{nuc} e NO_x ($r = 0,87$, $p < 0,05$), suggerendo che le emissioni di scarico dei veicoli rappresentano la sorgente predominante di particelle nella moda di nucleazione, contribuendo in modo significativo alle concentrazioni di fondo urbano in quel range dimensionale.

Lo scatter plot in basso a destra mostra invece la relazione tra N_{nuc} e NO_x misurati durante il giorno. Si può notare che, in alcuni casi, il valore di N_{nuc} durante il giorno ha superato di 10 volte il livello stimato. I risultati suggeriscono quindi che, nel range di nucleazione della città di Taipei, le sorgenti primarie contribuiscono durante l'intera giornata, mentre altre sorgenti, non dipendenti dagli NO_x , risultano

dominanti solo durante il giorno, influenzando in particolare gli episodi di formazione di particelle. La produzione di una quantità rilevante di particelle nella moda di nucleazione risulta perciò guidata principalmente dalle reazioni fotochimiche. Studi precedenti sugli eventi di NPF in aree urbane hanno infatti mostrato che la produzione di particelle nella moda di nucleazione è fortemente associata alla produzione fotochimica di acido solforico.⁷⁷

6.4 Analisi della composizione chimica

Lo studio della composizione chimica delle nanoparticelle in ambiente urbano costituisce un problema assai complesso, principalmente per le stesse ragioni descritte in precedenza relative alle concentrazioni numeriche. In primo luogo, trattandosi di particelle molto piccole, richiede una strumentazione onerosa ed un considerevole sforzo tecnologico. Inoltre, risulta difficile separare i contributi delle particelle di origine primaria da quelle secondarie, e in questo senso si riscontrano numerose incertezze nella determinazione delle specie chimiche che hanno un impatto significativo sulla formazione delle particelle, sulla successiva crescita dimensionale e sulla composizione chimica delle particelle ultrafini in generale.

L'acido solforico è considerato il composto chiave negli eventi di formazione, in quanto numerose misurazioni sul campo degli eventi di NPF hanno mostrato una forte correlazione tra il tasso di nucleazione misurato e la concentrazione di acido solforico. Recentemente invece, l'attenzione della comunità scientifica si è spostata sul ruolo delle ammine nella crescita delle particelle.

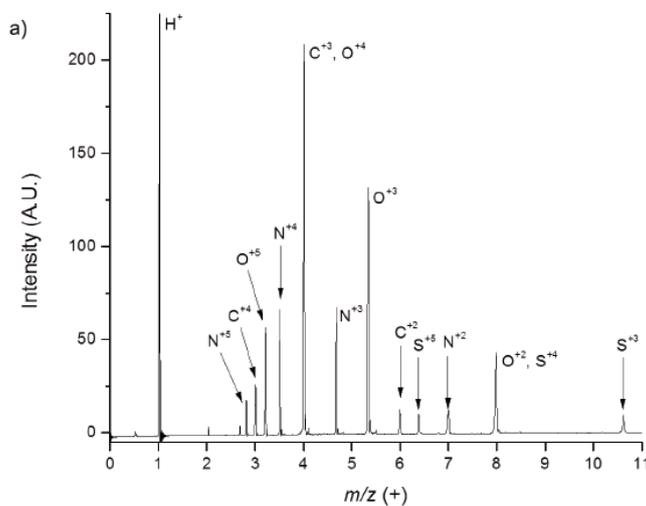
Generalmente l'analisi si effettua utilizzando uno spettrometro di massa per ionizzazione chimica a desorbimento termico (TDCIMS), che consente la caratterizzazione molecolare di composti semivolatili in campioni di nanoparticelle fino a 6 nm di diametro. Alcuni studi utilizzano invece il NAMS, Nano Aerosol Mass Spectrometer, uno spettrometro in grado di eseguire analisi a singola particella, in un range da 7 a 30 nm, e fornire una misura quantitativa della composizione elementare delle nanoparticelle.

6.4.1 Composizione chimica di nanoparticelle durante NPF in ambiente urbano

Lo studio condotto da Bzdek et al. (2012) si è focalizzato sulla connessione tra le concentrazioni di acido solforico in fase gassosa e i tassi di crescita delle particelle

misurati durante gli eventi di NPF. ⁷² Per convalidare tale approccio, tuttavia, sono state necessarie misurazioni quantitative della composizione chimica delle nanoparticelle, risolte in base alla dimensione. Le misurazioni NAMS sono state eseguite in due ambienti differenti, uno rurale costiero a Lewes e uno urbano a Wilmington, negli Stati Uniti.

Utilizzando uno spettrometro NAMS durante gli eventi di NPF, si è osservato che la composizione chimica delle nanoparticelle subisce un sostanziale cambiamento. Durante gli eventi, in entrambi i siti di misurazione, la composizione elementare delle nanoparticelle si è spostata verso un contenuto più inorganico: il contenuto di azoto è aumentato di circa il 15%, mentre il contenuto di carbonio è diminuito 25%. Il contenuto di ossigeno è rimasto pressoché invariato, e durante alcuni eventi il contenuto di zolfo è aumentato, ma la variazione media è rimasta compresa entro l'incertezza assegnata alle misurazioni con NAMS (10%). La Figura 6.12 a) riporta uno spettro di massa medio per le nanoparticelle analizzate durante un evento di NPF a Lewes il 20 ottobre 2007. ⁷² La Figura 6.12 b) mostra invece la composizione elementare (molare) media.



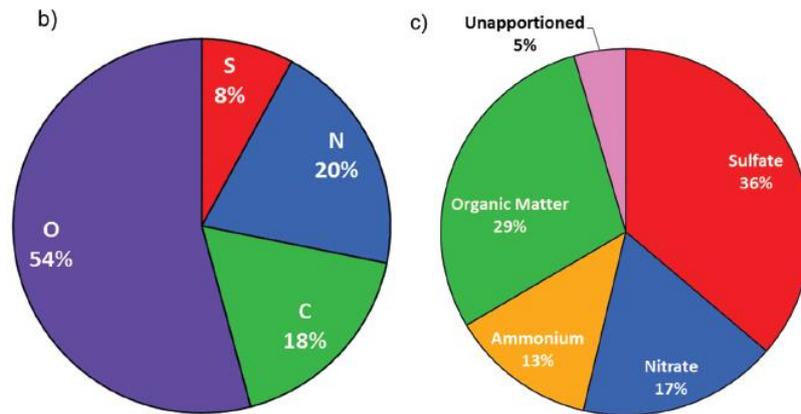


Figura 6.12 - a) Spettro elementare medio delle particelle analizzate dal NAMS per l'evento di NPF in Lewes. b) composizione molare elementare durante l'evento c) frazioni in massa delle specie molecolari determinate a partire dall'analisi elementare ⁷²

Dalla composizione elementare può essere dedotta la composizione molecolare, basandosi sulla conoscenza dei principali costituenti che si trovano tipicamente nelle nanoparticelle ambientali: solfato, nitrato, ammonio e materia organica.

In sostanza, lo zolfo e una quantità stechiometrica di ossigeno vengono assegnati al solfato (1S: 4O). L'azoto viene quindi suddiviso in ammonio per neutralizzare il solfato (2N: 1S), mentre l'azoto residuo viene assegnato come nitrato di ammonio utilizzando una quantità stechiometrica di ossigeno (2N: 3O). La maggiore incertezza nell'algoritmo di ripartizione consiste nella ripartizione del segnale dell'azoto in ammonio e nitrato. ⁷²

I risultati della caratterizzazione chimica hanno mostrato i seguenti risultati:

- In primo luogo, l'analisi della composizione molecolare delle particelle ultrafini raccolte in ambienti urbani e rurali indica che il solfato è un costituente principale in queste particelle, con un contributo minimo o nullo da parte di altre specie contenenti zolfo.
- In secondo luogo, l'analisi molecolare delle particelle ultrafini formate durante gli eventi di NPF indica il solfato come composto significativo nella composizione complessiva delle particelle, sempre con l'esclusione di altre specie contenenti zolfo.
- Terzo, si ritiene che la NPF sia guidata dall'acido solforico, quindi è ragionevole aspettarsi la presenza di solfati nelle particelle derivanti dalla NPF atmosferica.

Pertanto, a causa del vincolo molto stretto sulla varietà di specie contenenti zolfo nelle particelle ultrafini, l'assimilazione di tutto lo zolfo con il solfato è ragionevole, soprattutto per le particelle analizzate durante i giorni di NPF. La Figura 6.13 riporta le ripartizioni di massa molecolare confrontate al tasso di crescita durante sette eventi di NPF nel sito di Lewes.

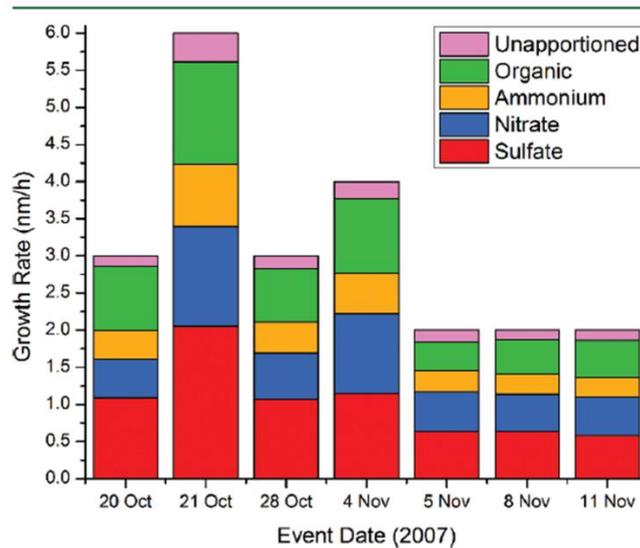


Figura 6.13 - Ripartizione della massa delle particelle misurate a Lewes, rapportata al tasso di crescita di ogni evento. ⁷²

Il solfato costituisce una frazione significativa della massa delle particelle (29-36%). Anche il nitrato sembra essere un composto importante (17-27%), così come l'ammonio (12-15%). Infine, la materia carboniosa costituisce il 19-29% della massa delle particelle nei giorni di NPF. Mentre alcune variazioni chimiche minori contribuiscono a piccole differenze nei tassi di crescita delle singole specie chimiche, i cambiamenti della composizione chimica non sono correlati al tasso di crescita totale, anche se sono state osservate variazioni significative del tasso di crescita medio. ⁷²

Questa mancanza di correlazione osservata suggerisce che:

1. esiste una sorgente coerente per tutti gli eventi (ad esempio masse d'aria simili, stessa stagione, stessa posizione)
2. le forze motrici che influenzano la crescita delle particelle sono prevalentemente fisiche (cioè radiazione solare, miscelazione, meteorologia) piuttosto che chimiche, e l'impatto di tutti i composti chimici sulla particella è approssimativamente simile.

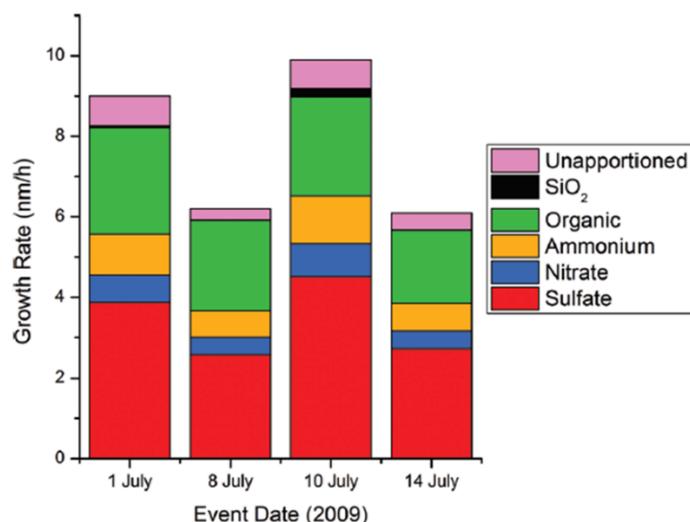


Figura 6.14 - Ripartizione della massa delle particelle misurate a Wilmington, rapportata al tasso di crescita di ogni evento.

Nel sito urbano, il solfato ha contribuito in modo più significativo alla crescita delle particelle rispetto al sito di Lewes. L'incremento è da attribuirsi al fatto che Wilmington si trova in un ambiente fortemente influenzato dalle emissioni industriali locali e regionali. Come anche è emerso nel sito di Lewes, tuttavia, non si osservano cambiamenti significativi nei contributi relativi di ciascuna specie molecolare sul tasso di crescita. Anche questa osservazione, perciò, conferma che siano le principali forze motrici (reazioni fotochimica, miscelazione, meteorologia) ad agire sulla crescita dei costituenti chimici della particella, e non soltanto una singola specie.

Le misurazioni della composizione delle particelle di diametro ~ 20 nm forniscono informazioni sulle specie che contribuiscono alla crescita tra 10 e 20 nm, poiché la maggior parte della massa di una particella di 20 nm è stata acquisita durante questo stadio.

In futuro, dovremmo essere in grado di correlare quantitativamente la composizione delle particelle, risolta dimensionalmente, con le misurazioni delle concentrazioni in fase gassosa delle potenziali specie coinvolte nella crescita. In questo modo, il metodo descritto potrebbe consentire di chiarire quali e quante siano le specie gassose che contribuiscono alla crescita delle particelle.

6.4.2 Identificazione dei canali di crescita

Uno studio successivo, realizzato da Pennington et. al (2016)¹¹³, ha analizzato la composizione chimica delle particelle di diametro pari a 20 nm durante eventi di

NPF a Hyytiälä, Finlandia, misurati nel marzo-aprile 2011. Lo scopo dello studio è stato quello identificare e valutare in termini quantitativi la presenza di importanti canali di crescita.

Da questo recente studio, emerge che:

- l'acido solforico, una specie chiave associata alla nucleazione atmosferica, rappresenta meno della metà della crescita in massa di particelle;
- il contenuto di solfato di una particella in crescita durante NPF è quantitativamente spiegato mediante condensazione di molecole di acido solforico in fase gassosa;
- la condensazione dell'acido solforico influisce sostanzialmente sulla composizione chimica delle nanoparticelle preesistenti, prima però che le particelle nucleate crescano fino a una dimensione sufficiente per essere misurate;
- le concentrazioni di ammonio e solfato sono altamente correlate, indicando che l'assorbimento dell'ammoniaca è guidato dall'assorbimento di acido solforico;
- la neutralizzazione del solfato da parte dell'ammonio non raggiunge il punto finale termodinamico previsto, suggerendo che esiste una barriera per l'assorbimento dell'ammoniaca;
- la materia carboniosa rappresenta più della metà della crescita in massa delle particelle e il suo rapporto ossigeno-carbonio (0,5) è caratteristico dell'aerosol organico secondario appena formato;
- le differenze nel tasso di crescita globale, da un evento di formazione a un altro, sono causate da variazioni nei tassi di crescita di tutte le principali specie chimiche, non solo di una singola specie.¹¹³

Anche in questo studio è stato utilizzato uno spettrometro NAMS per ottenere spettri di massa di singole particelle, impostato in un range compreso tra 15 e 22 nm. La composizione elementare consente di determinare le frazioni di massa di solfato, ammonio e materia carboniosa.

Esempi di NPF sono mostrati in Figura 6.15. La figura mostra distribuzioni da 3 a 100 nm in due giorni consecutivi in cui è stata osservata la NPF, 18 e 19 aprile 2011. Le analisi di backtracking hanno indicato che le masse d'aria nel periodo di

misurazione erano relativamente prive di inquinamento e provenienti da nord-ovest.

113

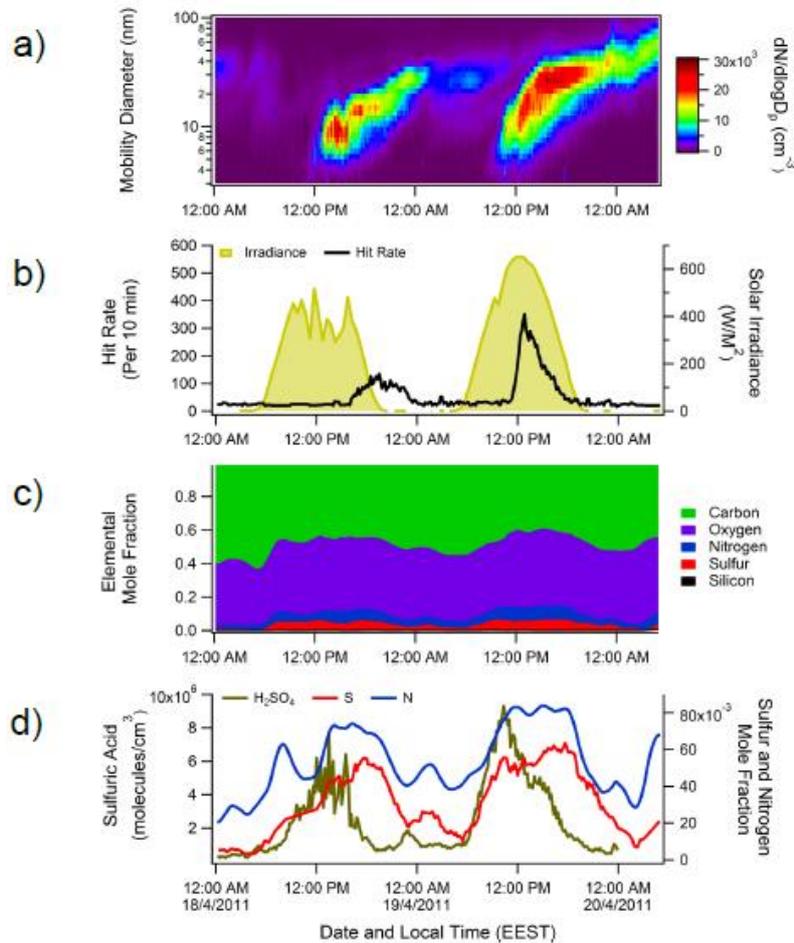


Figura 6.15 - a) Distribuzione dimensionale, b) Particelle analizzate dal NAMS in nero e radiazione solare in giallo, c) Frazione molare elementare elaborata su intervalli di 10 minuti, d) frazioni molarie misurate di zolfo (rosso), azoto (blu) e acido solforico in fase gassosa (verde) ¹¹³

La figura c mostra la composizione elementare media delle particelle di diametro di 15-22 nm in funzione del tempo. Gli elementi predominanti sono carbonio, azoto, ossigeno e zolfo. La frazione molare di carbonio è anti-correlata con gli altri elementi, fatto che è stato osservato anche in aree urbane. ¹¹⁴

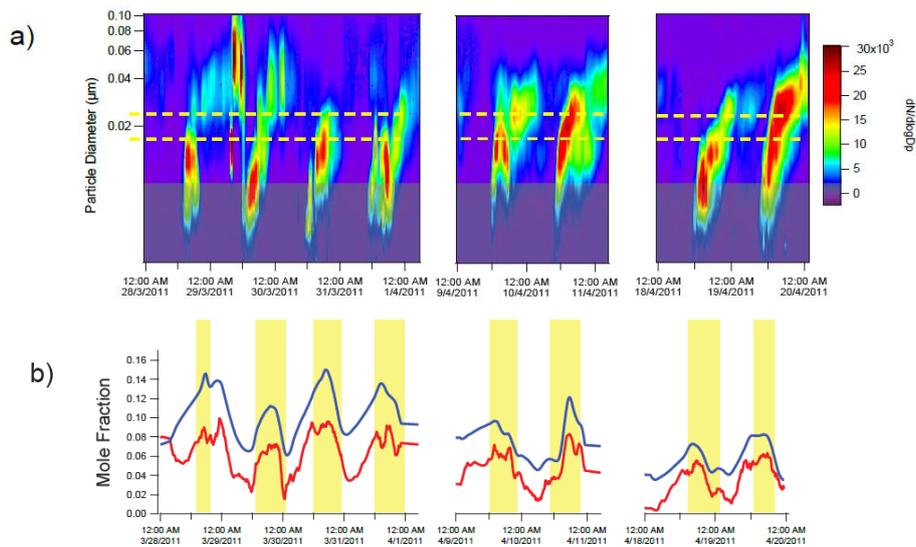
Durante la NPF, le frazioni molarie di zolfo e di azoto sono più maggiori e la frazione molare di carbonio è inferiore rispetto a prima o dopo ogni evento. Una dipendenza simile della frazione molare elementare è stata notata in precedenza per NPF in altre località ⁷¹. Tuttavia, si può osservare che, mentre le concentrazioni di S e C sono anti-correlate, le quantità assolute di S e C aumentano entrambe considerevolmente durante la NPF perché vi è un aumento sostanziale della massa delle nanoparticelle. Un'altra osservazione rilevante riguarda il fatto che i cambiamenti nella

composizione elementare avvengono all'inizio della NPF, prima che la moda dimensionale raggiunga l'intervallo impostato sul NAMS. Questa caratteristica è ancora più evidente nella figura d, dove le frazioni molari di N e S sono diagrammate in funzione del tempo. ¹¹³

All'inizio della NPF, la frazione molare di zolfo nella particella aumenta quasi contemporaneamente alla concentrazione di acido solforico in fase gassosa.

Questa osservazione è degna di nota per due ragioni:

- Innanzitutto, quantifica il cambiamento nella composizione del sink di condensazione, che deriva dal cambiamento delle concentrazioni in fase gassosa all'inizio della NPF.
- In secondo luogo, mostra come i cambiamenti nella composizione chimica delle nanoparticelle non coincidano necessariamente con i cambiamenti nella massa delle nanoparticelle, o nella concentrazione numerica.



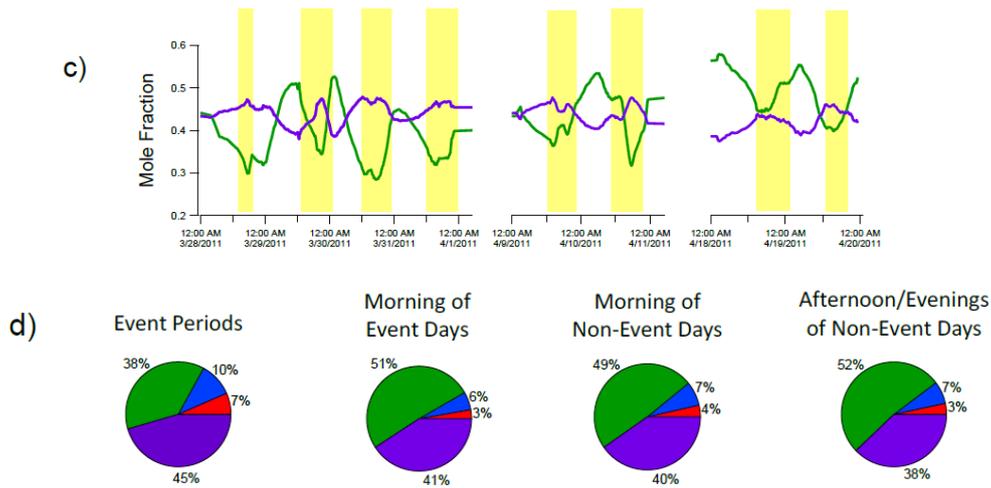


Figura 6.16 - a) distribuzione dimensionale nei giorni di NPF, b) Frazione molare elementare di azoto (blu) e zolfo (rosso), c) frazione elementare molate di carbonio (verde) e ossigeno (rosso), d) composizione elementare media delle particelle campionate durante NPF in diversi periodi del giorno. ¹¹³

Verso la fine dell'evento di NPF, la frazione di zolfo in fase gassosa e la frazione molare di zolfo nelle particelle diminuiscono, ma il cambiamento nella composizione delle particelle si verifica con un ritardo di circa 3 - 4 ore rispetto alla variazione della concentrazione in fase gassosa. ¹¹³

Questo shift temporale suggerisce che l'evento potrebbe avere un carattere regionale piuttosto che locale. Queste osservazioni sono coerenti con altre misurazioni di NPF in siti rurali. ⁷²

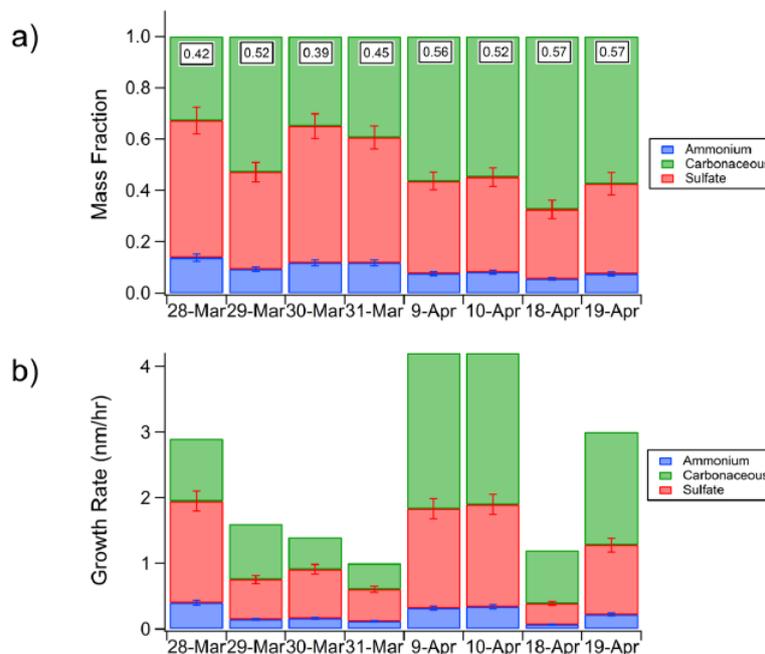


Figura 6.17 - a) Frazione massica di solfati, ammonio e sostanza organica negli 8 eventi di NPF, il valore numerico in ciascuna barra rappresenta il rapporto O/C. b) Contributi di ciascuna sostanza al tasso di crescita per ogni evento ¹¹³

In definitiva questo studio ha mostrato che la crescita delle particelle nell'intervallo di dimensioni di 20 nm durante l'NPF segue due percorsi principali:

1. La condensazione di acido solforico, con neutralizzazione parziale simultanea di ammoniaca;
2. La formazione di aerosol organico secondario fresco (SOA).

La misura in cui queste due vie contribuiscono alla crescita delle nanoparticelle viene quantificata per la prima volta. Inoltre, viene mostrato che la condensazione dell'acido solforico influisce sostanzialmente sulla composizione di nanoparticelle preesistenti non associate all'evento di formazione. Le frazioni di azoto e zolfo nelle particelle sono altamente correlate, suggerendo che la crescita di massa per assorbimento di ammoniaca sia guidata dalla condensazione di acido solforico. ¹¹³

7 Analisi della strumentazione e caso studio su Torino

7.1 Analisi della strumentazione

Le distribuzioni dimensionali numeriche delle particelle aerodisperse rivestono una grande importanza in molti campi, come ad esempio il monitoraggio ambientale, le applicazioni farmaceutiche e automobilistiche. Diversi strumenti per la misura distribuzione dimensionale del particolato sono spesso usati in modo intercambiabile, oppure allo scopo di estendere il range delle particelle misurate all'interno di un singolo studio. Negli studi analizzati, per la misurazione delle nanoparticelle atmosferiche e dei fenomeni di NPF, gli strumenti più utilizzati sono stati SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), FMPS (Fast Mobility Particle Sizer), APS (Aerodynamic Particle Sizer) e ELPI (Electrical Low Pressure Impactor). Occorre precisare che, in commercio, esistano ulteriori soluzioni tecnologiche per lo studio delle nanoparticelle aerodisperse in atmosfera. Si è scelto di analizzare solamente la strumentazione utilizzata negli studi considerati nei precedenti capitoli di tesi. Per un ulteriore approfondimento si consiglia la lettura della tesi di laurea magistrale dell'ing. Maria Cristina Donato ¹¹⁵.

La comparabilità dei dati forniti da questi strumenti non è stata completamente testata per numerosi tipi di aerosol. Vi è quindi incertezza riguardo alla precisione e al confronto tra i risultati di vari strumenti, in particolare quelli basati su diversi principi di misurazione. È tuttavia essenziale che questi risultati siano comparabili,

poiché le implicazioni derivanti dall'uso delle diverse tecniche di conteggio delle particelle incoraggiano l'uso di diversi tipi di apparecchiature nello studio del particolato aerodisperso.¹¹⁶

Di seguito vengono analizzati i quattro strumenti più importanti nello studio delle nanoparticelle atmosferiche (SMPS, FMPS, ELPI e APS) e un loro confronto in termini di prestazioni e di comparabilità dei risultati.

7.1.1 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Lo Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) rappresenta certamente lo strumento di misura più solido e affermato nel campo del particolato ultrafine e delle nanoparticelle. Questi spettrometri costituiscono in realtà un sistema composto da tre strumenti: un caricatore di particelle, un classificatore elettrostatico e un contatore a nuclei di condensa; quest'ultimo può lavorare indipendentemente come contatore ed è facile trasportare. Questa caratteristica lo rende quindi uno strumento componibile e adattabile agli obiettivi nel tempo. Si tratta di uno strumento versatile che può essere usato sia outdoor che indoor.

Il dispositivo di caricamento prende il nome di Differential Mobility Analyzer (DMA). Al suo interno viene generato un campo elettrico in cui le particelle vengono trasportate in funzione della loro mobilità elettrica. Attraverso la mobilità elettrica si può risalire alla dimensione, in quanto essa risulta inversamente proporzionale al diametro delle particelle.¹¹⁵



Figura 7.1 - DMA TSI 3080

In uscita da questo dispositivo, le particelle sono classificate attraverso il CPC. Un algoritmo di inversione permette di calcolare il diametro delle particelle sulla base

di alcuni parametri come il voltaggio del DMA, il flusso del CPC, il tempo di misura, la distribuzione di carica e le perdite per diffusione.



Figura 7.2 - CPC GRIMM

L'SMPS è caratterizzato da un'alta risoluzione dimensionale e da un ampio range di misurazione; infatti, l'SMPS è in grado di misurare particelle in un range che si estende da 2,5 a 1000 nm con concentrazioni numeriche fino a $10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-3}$, campionando in oltre 167 canali. La risoluzione temporale può essere variabile e regolabile ma, come emerge dagli studi analizzati, in linea di massima l'SMPS è in grado di restituire una distribuzione dimensionale a intervalli di 3-5 minuti. Essendo uno strumento di grande precisione e risoluzione, l'SMPS richiede notevole attenzione nel posizionamento e nella manutenzione, che deve essere effettuata circa due volte ogni settimana.



Figura 7.3 - SMPS + C GRIMM

Si tratta anche dello strumento più costoso: il costo è variabile e dipende in gran parte dal modello, dalla ditta costruttrice e dalle caratteristiche del campionatore e del contatore di particelle. Il costo stimato risulta comunque compreso tra i 75.000

e i 100.000 €. Inoltre, può essere necessaria una linea di prelievo dedicata, la cui installazione può comportare un costo ulteriore di 9.500 € circa. Un'altra voce di costo significativa è rappresentata dal liquido di condensa. L'utilizzo di un SMPS richiede la presenza di un operatore specializzato, in quanto utilizza una sorgente radioattiva necessaria per neutralizzare le cariche delle particelle in ingresso.



Figura 7.4 - SMPS + E, GRIMM



Figura 7.5 - SMPS + C GRIMM, modello Wide Range

7.1.2 Fast Mobility Particle Sizer (FMPS)

Il Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) rappresenta una soluzione di compromesso tra un SMPS e uno strumento di misura di qualità inferiore come l'UFP, ampiamente utilizzato per il monitoraggio delle polveri ultrafini. Questo strumento possiede una buona risoluzione dimensionale, ma la sua caratteristica peculiare risiede nella velocità di misura. L'FMPS, infatti, è costituito da due cilindri concentrici che funzionano come colonne di classificazione, un caricatore di particelle e 32 elettrometri, che coprono un range dimensionale che si estende da 5 a 560 nm.

L'FMPS utilizza una tecnica di misurazione della mobilità elettrica simile a quella utilizzata dall'SMPS. Tuttavia, invece di un CPC, lo spettrometro FMPS utilizza più elettrometri a basso rumore per il rilevamento delle particelle. Questo produce misure di distribuzione dimensionale con una risoluzione temporale di un secondo, rendendo possibile la visualizzazione di eventi di formazione e variazioni della distribuzione dimensionale in tempo reale. Questa caratteristica lo rende impiegabile soprattutto nelle stazioni di traffico ed anche in accoppiamento con un altro strumento di misura, in modo da comparare i risultati ottenuti in tempo reale. Il costo di questo strumento è di circa 85.000 €, richiede minore manutenzione rispetto ad un SMPS ed è uno strumento affidabile.



Figura 7.6 - Fast Mobility Particle Sizer FMPS, Modello TSI 3091

L' Ultra-Fine Particle Monitor (UFP) rappresenta invece il più semplice degli strumenti per la misurazione del particolato ultrafine. È progettato essenzialmente per il monitoraggio ed esiste nella versione rack 19". Si tratta di uno strumento caratterizzato da prestazioni inferiori: il range dimensionale si estende tra 20 e 1000 nm, ha una risoluzione temporale che può essere impostata su 7, 10 o 15 minuti, in cui restituisce una distribuzione dimensionale suddivisa in sei canali di campionamento. Anche il costo dello strumento è inferiore rispetto agli altri, intorno ai 45.000 €, con eventuale linea di prelievo dedicata dal costo aggiuntivo di 9.500 €. La manutenzione viene effettuata con cadenza annuale.



Figura 7.7 - Ultrafine particle monitor UFP, modello TSI 3031

7.1.3 Impattatore elettrico a bassa pressione (ELPI)

L'ELPI sfrutta un principio fisico differente nella misurazione dell'aerosol: questo strumento classifica infatti le particelle in base al loro diametro aerodinamico. Oltre alla concentrazione, viene misurata la distribuzione dimensionale in un range molto ampio, che si estende da 7 nm a 10 μm .



Figura 7.8 - Impattatore elettrico a bassa pressione ELPI, modello Dekati HT ELPI

Le misurazioni effettuate con ELPI sono prossime alle condizioni di misura in tempo reale. Tuttavia, l'efficacia di questa tecnica dipende dalla densità dell'aerosol, che può compromettere la precisione della distribuzione dimensionale. Le particelle sono caricate elettricamente in aspirazione, tramite un caricatore a corona unipolare. Le particelle cariche passano poi attraverso un impattatore a cascata a bassa pressione, che è composto da fasi di raccolta elettricamente isolate. Poiché le particelle impattano in uno stadio specifico, producono una corrente elettrica che viene registrata in tempo reale da un elettrometro. Le misurazioni sono in tempo reale ed è possibile condurre analisi chimiche delle particelle accumulate

nelle piastre. Con questo apparecchio, la concentrazione numerica viene determinata online e la concentrazione di massa offline. ¹¹⁷

7.1.4 Aerodynamic Particle Sizer (APS)

Il principio di funzionamento di questo spettrometro si basa sull'accelerazione del flusso del campione di aerosol attraverso un canale. Il diametro aerodinamico delle particelle determina il tasso di accelerazione. A causa dell'inerzia infatti, le particelle non possono accelerare alla stessa velocità del gas, e ciò determina un gradiente di velocità tra gas, particelle piccole e particelle grandi. Le particelle più grandi accelerano più lentamente, in quanto posseggono più inerzia, mentre quelle di dimensioni inferiori subiscono un'accelerazione maggiore.



Figura 7.9 - Aerodynamic Particle Sizer APS, Modello TSI 3321

All'uscita dell'ugello le particelle attraversano due raggi laser parzialmente sovrapposti, nell'area di rilevamento. Quando una particella passa attraverso i raggi sovrapposti, la luce viene dispersa. Uno specchio ellittico, inclinato di 90 gradi rispetto all'asse del raggio laser, raccoglie e concentra la luce su un fotorilevatore. Successivamente, l'APS converte gli impulsi luminosi in impulsi elettrici. L'APS è in grado di misurare la distribuzione dimensionale in un range compreso tra 0,5 e 20 μm . ¹¹⁷

7.1.5 Confronto fra strumenti

In questa sezione vengono confrontate le principali caratteristiche degli strumenti analizzati, che includono: capacità di campionare particelle in tempo reale, necessità di diluire il flusso di gas prima della raccolta, limite di rilevamento

dell'attrezzatura, range dimensionale, accuratezza dell'attrezzatura e principali vantaggi e svantaggi. Oltre alle caratteristiche descritte in precedenza, quando si sceglie l'attrezzatura per misurare le particelle, la capacità di trasportare lo strumento nell'ambiente di campionamento, cioè se l'apparecchiatura è portatile, è un fattore importante da considerare.¹¹⁷ In questo senso, le ditte costruttrici presentano inoltre diversi strumenti portatili, facilmente trasportabili in campo, come ad esempio il Mini Wide Range GRIMM e il contatore portatile PMP CPC GRIMM.



Figura 7.10 - Mini wide range e PMP-CPC GRIMM

Il campionamento in tempo reale delle particelle è una caratteristica auspicabile in tutti gli studi perché consente di monitorare processi come la combustione. Inoltre, i dispositivi che consentono la raccolta di particelle in tempo reale di solito dispongono di un sistema automatizzato per la memorizzazione dei dati.¹¹⁶

Alcuni studi si sono occupati di comparare le caratteristiche e le efficienze di misurazione dei diversi strumenti. In particolare, lo studio effettuato da Price et al. 2014¹¹⁶, ha confrontato questi le distribuzioni dimensionali numeriche prodotte da ELPI, SMPS, FMPS e APS, testando le efficienze di campionamento su quattro diversi tipi di aerosol. Dall'analisi sono emersi i seguenti risultati:

- È stata rilevata una buona correlazione tra gli strumenti nei range di medie dimensioni.
- Agli estremi inferiori e superiori dei range di misurazione sono state rilevate delle divergenze.
- Il tipo di particella (dimensione e forma) ha influito sulla correlazione tra gli strumenti.

Questo studio evidenzia comunque la necessità di cautela nel confrontare i dati ottenuti da diversi strumenti, e dimostra inoltre la necessità di ulteriori studi in

condizioni controllate, utilizzando diverse tipologie di aerosol allo scopo di standardizzare e armonizzare i protocolli di campionamento delle particelle.

L'FMPS è generalmente considerato uno strumento meno sensibile rispetto all'SMPS ¹¹⁸. Nonostante la bassa risoluzione temporale infatti, l'SMPS misura le particelle molto piccole con maggiore precisione rispetto a un FMPS. Tuttavia, in generale, l'FMPS mostra una buona correlazione con i dati di SMPS, anche se emergono delle chiare divergenze, in particolare per diametri inferiori ai 50 nm. Non è ancora stato chiarito se la causa delle divergenze osservate sia dovuta alla morfologia delle particelle ¹¹⁹, o sia il risultato di un diverso metodo di campionamento. Gli studi su ELPI hanno generalmente mostrato risultati concordi con SMPS, FMPS e APS. Tuttavia, sono state rilevate delle differenze alle estremità superiore e inferiore dell'intervallo di misura. L'apparente sovrastima del conteggio delle particelle nel range nanometrico era già stata rilevata in studi precedenti ^{120,121}. Questa divergenza è stata attribuita al diverso principio di funzionamento tra ELPI (diametro aerodinamico) e SMPS (diametro della mobilità elettrica). La durata del campionamento potrebbe costituire un fattore di imprecisione aggiuntivo, che influisce sull'affidabilità dei dati ai limiti di rilevamento superiore e inferiore dell'ELPI. Precedenti studi di laboratorio hanno dimostrato che dopo periodi di campionamento di 60 s ¹²² e 20 min ¹²⁰ può verificarsi una variazione nella distribuzione dimensionale. Inoltre, una parte delle discordanze nelle distribuzioni dimensionali potrebbe essere spiegata dal fatto che l'ELPI possiede una risoluzione che si spinge fino a dimensioni più grossolane rispetto agli altri strumenti, comportando una perdita di dettaglio nella distribuzione. L'APS viene invece di solito utilizzato per estendere i range dimensionali degli altri strumenti.

7.1.5.1 Risposta a diversi tipi di particelle

È stato osservato che gli strumenti si comportano spesso in modo diverso in relazione al tipo di particella misurata. Queste differenze nelle misure hanno implicazioni importanti, soprattutto in caso di campionamento di aerosol eterogenei. Esiste infatti la possibilità che particelle provenienti da miscele complesse, come ad esempio l'aria urbana, siano soggette a un conteggio o a una raccolta preferenziale. È importante sottolineare che le proprietà delle particelle (ad esempio dimensioni, morfologia o composizione), responsabili delle mutevoli efficienze degli strumenti, dovrebbero essere chiarite dallo studio di un notevole

numero particelle diverse, prima di poter affermare con certezza l'esistenza di differenze sostanziali nella misurazione.¹¹⁶

7.1.5.2 Effetto dei diversi principi di raccolta

Gli spettrometri SMPS e FMPS classificano le particelle separandole all'interno di un campo elettrico, basandosi sulle differenze di mobilità elettrica. In ELPI e APS invece, la separazione avviene sulla base del diametro aerodinamico, con ELPI che valuta l'impatto inerziale e APS il tempo di volo di ogni singola particella tra due raggi laser. Il diametro aerodinamico è definito come il diametro di una equivalente particella sferica avente densità di 1 g / cm^3 , perciò sia la morfologia che la densità risultano standardizzate¹²³. Per la mobilità elettrica il discorso è diverso e non esistono semplificazioni né per la morfologia, né per la densità: le particelle sono classificate in base alla facilità con cui attraversano un campo elettrico. Questi diversi principi di misurazione possono avere implicazioni significative e possono rappresentare una potenziale sorgente di errore quando si confrontano i dati raccolti simultaneamente da questi strumenti^{124,125,116}

7.1.6 Strumenti per l'analisi chimica

I recenti progressi nella tecnologia di misurazione hanno portato a due nuovi strumenti: lo spettrometro di massa per ionizzazione chimica a desorbimento termico (TDCIMS) e lo spettrometro di massa per aerosol nanometrico (NAMS). Entrambi i metodi sono in grado di caratterizzare la composizione chimica delle nanoparticelle di diametro 4-7 nm. I metodi NAMS e TDCIMS sono tecniche analitiche complementari, poiché il NAMS consente l'analisi di singole particelle e rileva la composizione elementare di componenti non volatili e semivolatili, mentre TDCIMS fornisce informazioni molecolari, ma solo per composti semivolatili in campioni di nanoparticelle medie.⁴

Nel TDCIMS, l'aerosol viene aspirato attraverso un caricatore di particelle unipolari, selezionato con un DMA, e raccolto mediante deposizione elettrostatica su un filo metallico. Dopo che si è accumulata una massa di particelle sufficiente, il campione viene essiccato e analizzato.

Nel metodo NAMS, singole particelle caricate di diametro 7-30 nm vengono campionate attraverso un ingresso costituito da una lente aerodinamica e una guida ionica quadripolare, catturate e sottoposte a un impulso laser ad alta energia in una

trappola ionica digitale, per raggiungere il limite di ionizzazione completa. Gli ioni caricati positivamente sono analizzati da uno spettrometro di massa sulla base del tempo di volo. Le composizioni atomiche ottenute dal NAMS permettono di ipotizzare la composizione molecolare delle nanoparticelle. ⁴

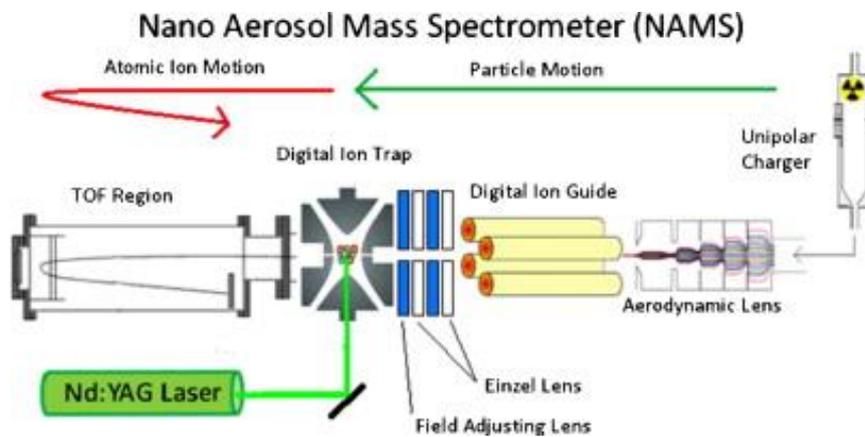


Figura 7.11 - Schema di funzionamento di uno spettrometro NAMS

Le più piccole nanoparticelle che possono essere rilevate dalle attuali tecniche di spettrometria di massa, allo stato dell'arte, contengono da diverse centinaia a diverse migliaia di molecole. Al contrario, gli strumenti di dimensionamento e conteggio degli aerosol disponibili in commercio sono in grado di rilevare particelle da 3 nm o anche più piccole, contenenti circa 100 molecole. Per questo motivo, le misurazioni dell'aerosol basate sulla concentrazione delle particelle e della concentrazione sono ampiamente utilizzate per ipotizzare indirettamente l'identità dei costituenti delle particelle chimiche e validare i risultati degli studi di spettrometria di massa. Queste misure indirette includono i tassi di nucleazione delle particelle, i tassi di crescita, la solubilità, l'igroscopicità e la volatilità. ⁴

7.2 Analisi dei principali precursori e indicatori di nanoparticelle a Torino

Non potendo ancora disporre di dati misurati riguardo le concentrazioni di particolato ultrafine e di nanoparticelle nella città di Torino, sono stati analizzati i principali parametri che questo studio ha evidenziato come indicatori della presenza di nanoparticelle atmosferiche, sia di origine primaria che secondaria. Il presente lavoro si inserisce nel lavoro di dottorato dell'ing. Matteo Bo.

In particolare, sono state ricostruite le serie storiche delle misurazioni di:

- SO₂, considerato il principale precursore delle particelle di nuova formazione;
- NO_x, associati principalmente alle nanoparticelle di origine primaria;
- NH₃, in quanto la comunità scientifica ha recentemente rivolto l'attenzione al ruolo dell'ammoniaca nella formazione delle nuove particelle atmosferiche;
- BC, il black carbon risulta fortemente correlato alle emissioni primarie e può essere considerato un indicatore in questo senso, in modo da separare le componenti primarie e secondarie.

L'analisi è stata svolta sulle stazioni di misura presenti sul territorio piemontese. I dati sono stati ottenuti dal database AriaWeb della Regione Piemonte. A seguito di una valutazione qualitativa dei parametri e delle serie storiche, si è deciso di studiare le concentrazioni misurate in stazioni di caratteristiche differenti, sia nella città di Torino che nel territorio circostante, in modo da poter eseguire delle analisi comparative. Sono state quindi selezionate le seguenti stazioni di interesse:

- Torino Consolata (Urban Traffic, UT)
- Torino Lingotto (Urban Background, UB)
- Torino Rebaudengo (Urban Traffic, UT)
- Torino Rubino (Urban Background, UB)
- Bra, Madonna Fiori (Urban Traffic, UT)
- Domodossola, Curotti (Urban Traffic, UT)
- Castagneto, Edipower (Rural Background, RB)
- Chivasso, Edipower, (Suburban Background, SUB)
- Cuneo, Alpini (Urban Background, UB)
- Revello, Staffarda (Rural Background, RB)

Le seguenti elaborazioni sono state eseguite allo scopo di avanzare ipotesi sulla possibilità di misurare concentrazioni significative di nanoparticelle atmosferiche, in modo da poter programmare una futura sperimentazione e analisi delle concentrazioni e degli eventi di formazione nella città di Torino. Lo studio è stato eseguito analizzando gli andamenti delle concentrazioni dello stesso inquinante nelle diverse stazioni. Per l'SO₂ e l'NO_x, di cui sono disponibili serie di dati molto lunghe, è stato analizzato l'andamento annuale delle concentrazioni, dagli anni 90 a oggi. Le misurazioni di ammoniaca e di black carbon sono invece state implementate in Piemonte soltanto recentemente, nel 2018. Perciò è stata inoltre

eseguita l'analisi delle concentrazioni di tutti gli inquinanti nel 2018, l'anno solare più vicino di cui sono disponibili i dati di tutti gli inquinanti studiati. Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti.

7.2.1 Analisi delle concentrazioni di SO₂

7.2.1.1 Analisi delle concentrazioni annuali

Il biossido di zolfo era ritenuto, fino a pochi anni fa, il principale inquinante atmosferico. Tuttavia, oggi, il progressivo miglioramento della qualità dei combustibili (minor contenuto di zolfo nei prodotti di raffineria, imposto dal D.P.C.M. del 14 novembre 1995), insieme al sempre più diffuso uso del gas metano, hanno diminuito sensibilmente la presenza di SO₂ nell'aria. Di seguito vengono riportati i limiti definiti dalla normativa (D. Lgs. N. 155 del 13.08.2010):

- valore limite orario per la protezione della salute umana: la media oraria delle concentrazioni di SO₂ non deve superare il valore di 350 µg/m³ per più di 24 volte per anno civile.
- valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana: la media giornaliera delle concentrazioni di SO₂ non deve superare il valore di 125 µg/m³ per più di 3 volte per anno civile.
- soglia di allarme: si raggiunge quando le concentrazioni medie orarie superano il valore di 500 µg/m³ per 3 ore consecutive.

Nonostante le misurazioni di SO₂ siano state effettuate a Torino a partire dal 1972, la serie dei dati convalidati inizia in realtà a partire dal 1993.

Il grafico in Figure 7.12 riporta l'andamento delle concentrazioni medie giornaliere su base annua registrate nella stazione di Torino Consolata, per ogni anno a partire dal 1993.

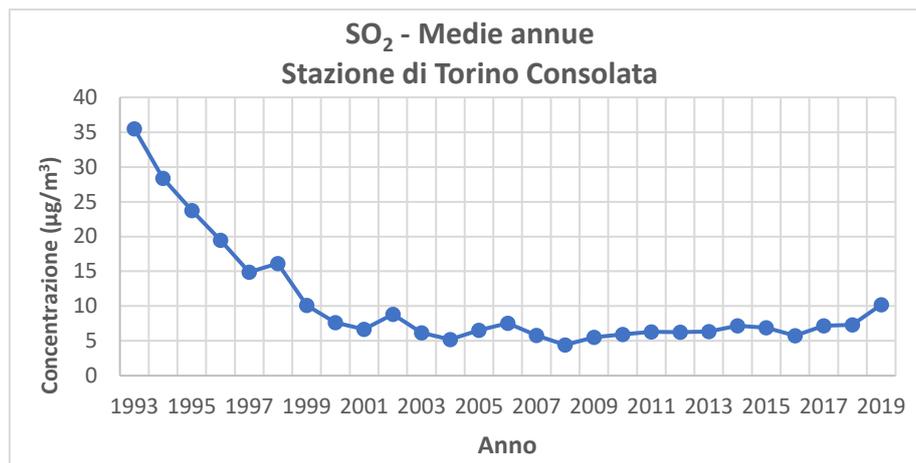


Figura 7.12 - Andamento delle media giornaliera annua di SO₂ dal 1993 al 2019, nella stazione di Torino Consolata

Si nota come la concentrazione media di SO₂ nell'atmosfera urbana torinese sia diminuita drasticamente a partire dagli anni '90, e si attesti tuttora a valori molto bassi. L'andamento delle concentrazioni di SO₂ viene anche riportato nel grafico seguente (fig. 7.13) sulla base delle massime medie giornaliere per ogni anno, in modo da confrontare le medie annuali con la situazione giornaliera peggiore di ogni anno.

Il trend decrescente risulta molto simile a quello dei valori medi. Questo indica, che insieme alla concentrazione media, anche le variazioni dalla media sono diminuite, con i massimi che si attestano attualmente su valori molto bassi, ben al di sotto del limite di legge.

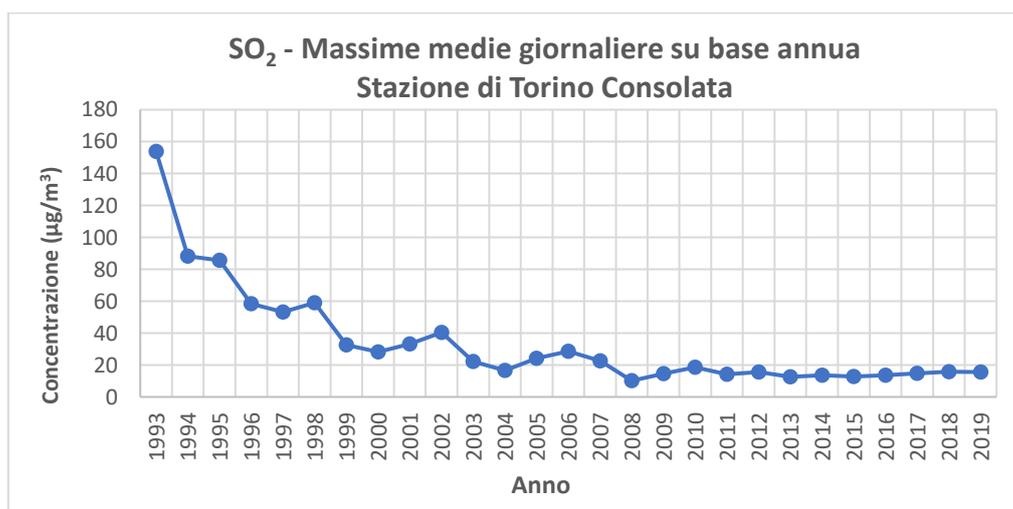


Figura 7.13 - Andamento della massima media giornaliera di SO₂ su base annua dal 1993 al 2019, nella stazione di Torino Consolata

Un livello di concentrazione di SO₂ così basso potrebbe indicare una scarsa incidenza dei fenomeni di NPF nella città di Torino. Tuttavia, alcuni studi hanno

dimostrato come anche basse concentrazioni di SO₂, in presenza di un forte irraggiamento solare, possano innescare la produzione di H₂SO₄ e la generazione di nuove particelle atmosferiche.

Inoltre, è stato osservato che i fenomeni di NPF avvengono con frequenza e intensità straordinaria su scala regionale nella Pianura Padana. Per questo motivo, in una futura sperimentazione a Torino, è ragionevole aspettarsi un alto numero di giorni di NPF, in cui i fenomeni a scala regionale e urbana potrebbero tendere a confondersi.

7.2.1.2 Analisi delle concentrazioni di SO₂ relative all'anno 2018

Il grafico in Figura 7.14 mostra l'andamento delle concentrazioni di SO₂ durante l'arco del 2018, in ciascuna delle stazioni selezionate di cui sono disponibili misure di questo inquinante. Nella stazione di Chivasso, Edipower è stato registrato un rapido incremento nei primi due mesi dell'anno, con un picco molto alto nella metà di Febbraio ed un successivo crollo delle concentrazioni.

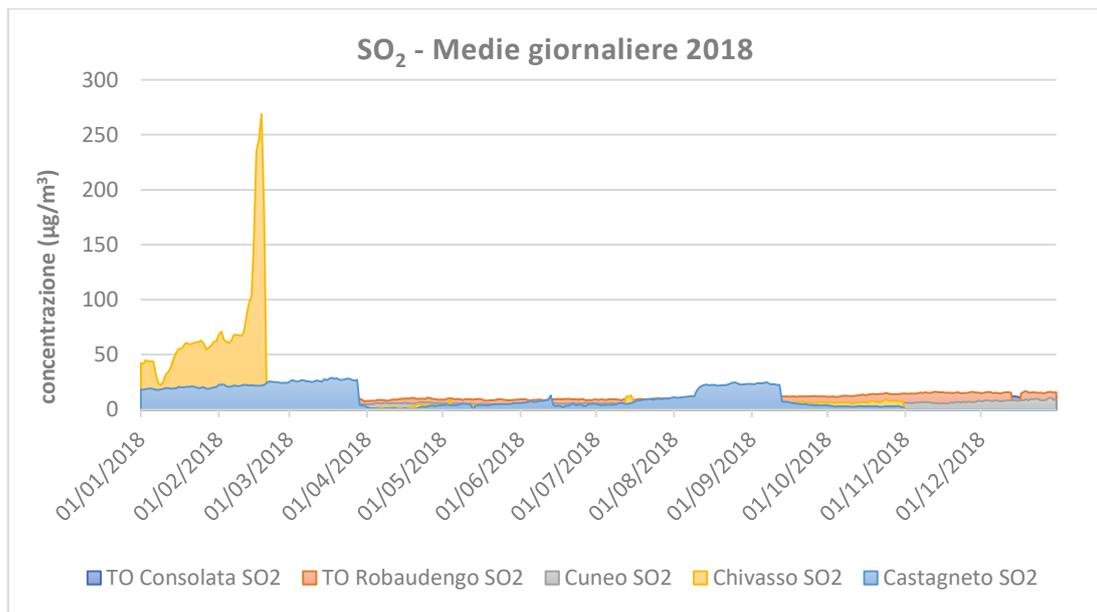


Figura 7.14 - Medie giornaliere di SO₂ misurate nell'anno 2018, nelle stazioni di TO Consolata, TO Robaudengo, Cuneo, Chivasso, e Castagneto.

Il picco di concentrazione potrebbe essere attribuibile all'attività della centrale termoelettrica Edipower di Chivasso. Infatti, nonostante si tratti di una stazione suburbana di background, posta a una distanza di circa 2 km dalla centrale, nelle vicinanze dell'autostrada, e nonostante il centro città si trovi frapposto tra la centrale elettrica e la stazione di misura, rimane difficile spiegare un picco così anomalo con i soli flussi del traffico cittadino o autostradale. Tuttavia, per una

corretta interpretazione di questo dato, occorrerebbe conoscere i dati meteorologici di direzione e intensità del vento, in modo da comprendere se le concentrazioni possono realmente provenire dal pennacchio della centrale, oppure avere altre origini.

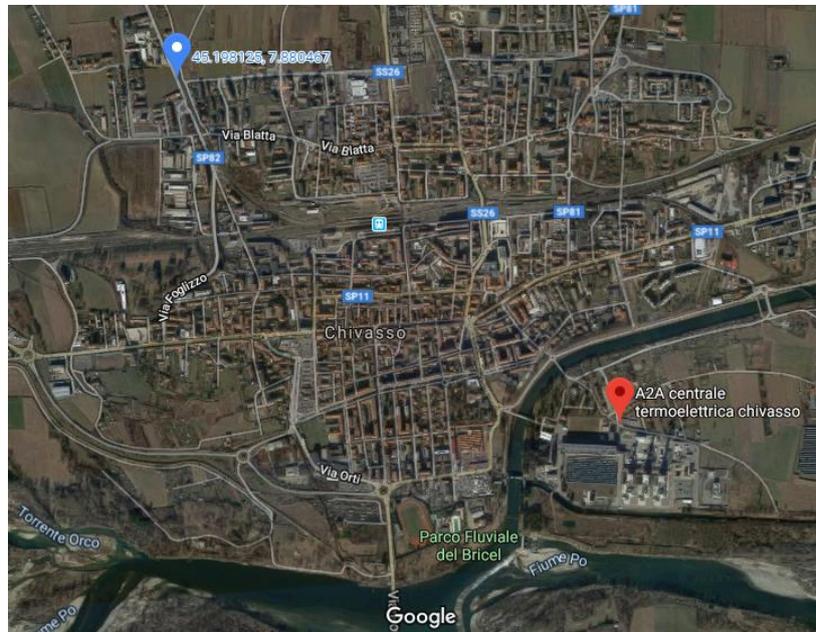


Figura 7.15 - Immagine satellitare della centrale termoelettrica Edipower di Chivasso e collocazione della stazione di misura di Chivasso Montanaro

I valori misurati nelle altre stazioni si attestano su valori molto più modesti, in accordo con il trend decrescente dimostrato dall'analisi delle concentrazioni medie annuali.

7.2.2 Analisi delle concentrazioni di NO_x

7.2.2.1 Analisi delle concentrazioni annuali

Lo studio delle concentrazioni di NO_x ha dimostrato anch'esso un andamento decrescente nel tempo, seppur in maniera molto meno decisa rispetto all' SO_2 . L'introduzione delle marmitte catalitiche, infatti, non ha ridotto in maniera incisiva la concentrazione di NO_2 che, nell'ultimo decennio, non ha avuto un calo tanto significativo. Ciò è anche dovuto al fatto che i motori a benzina non costituiscono l'unica sorgente di NO_2 , ma altrettanto inquinanti sono i veicoli Diesel e gli impianti per la produzione d'energia.

Secondo i limiti stabiliti dall'Unione Europea per l' NO_2 , la media annuale non deve superare i $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e 18 è il numero massimo di superamenti del valore limite orario pari a $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

I grafici seguenti (fig. 7.16 e 7.17) riportano rispettivamente l'andamento della concentrazione media annua e l'andamento della massima media giornaliera relativa a ciascun anno a partire dal 1995, nella stazione di Torino Lingotto. In entrambi i grafici è possibile osservare il trend decrescente, con una pendenza meno rilevante rispetto all'SO₂.



Figura 7.16 - Andamento delle media giornaliera annua di NO_x dal 1993 al 2019, nella stazione di Torino Consolata

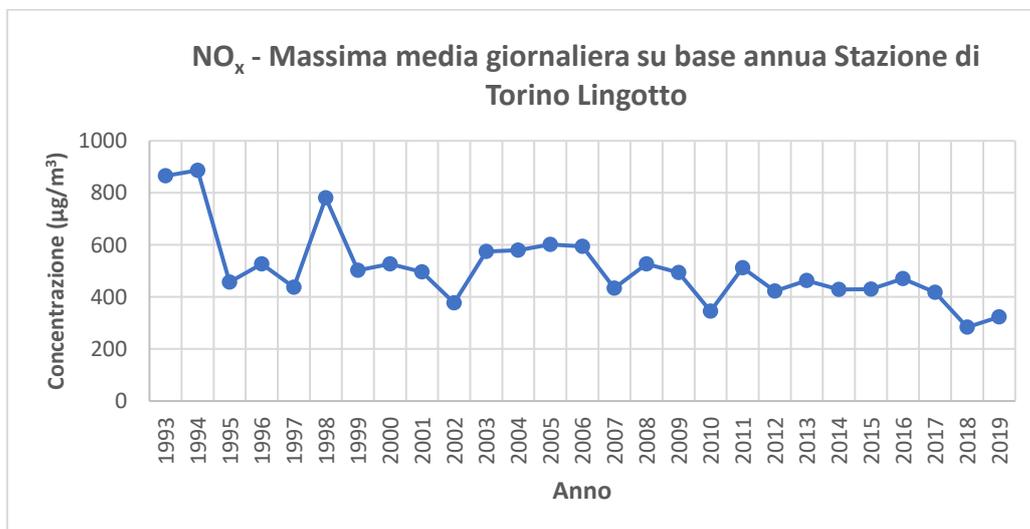


Figura 7.17 - Andamento della massima media giornaliera di NO_x su base annua dal 1993 al 2019, nella stazione di Torino Consolata

Gli alti valori di NO_x registrati a Torino e l'analisi dell'andamento giornaliero delle concentrazioni misurate suggeriscono un'alta correlazione con il traffico veicolare. Inoltre, si nota una correlazione con l'andamento delle concentrazioni di BC. L'NO_x potrebbe quindi provenire in gran parte dalle emissioni stradali e potrebbe essere correlato all'emissione di nanoparticelle primarie. Interessante in questo

senso potrebbe essere l'applicazione delle metodologie descritte per la separazione delle componenti primarie e secondarie delle nanoparticelle misurate, utilizzando il BC come tracciante delle emissioni primarie.

Di seguito sono riportati i dati forniti dalla Città Metropolitana di Torino, che mostrano i superamenti dei limiti rispetto agli NO₂ per le quattro stazioni di misura torinesi.

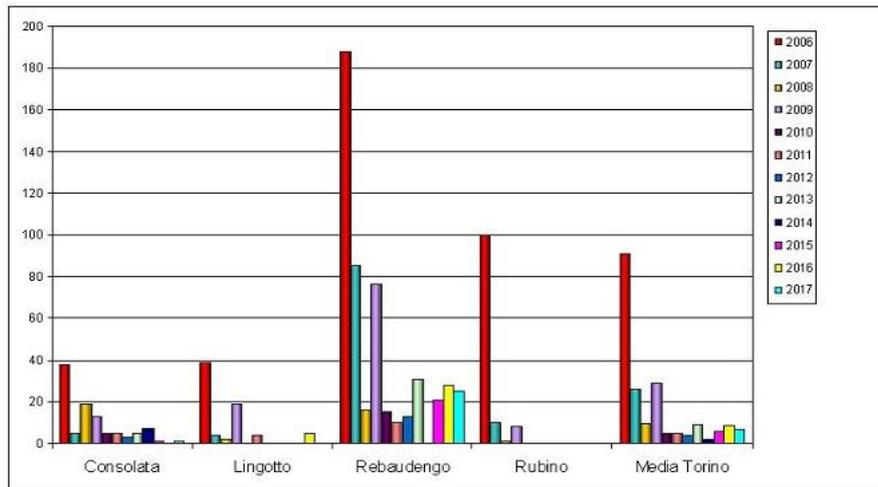


Figura 7.18 - Numero dei giorni di superamento dei limiti di NO₂ a Torino nelle diverse stazioni, per ogni anno dal 2006 al 2017

	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Consolata	38	5	19	13	5	5	3	5	7	1	0	1
Lingotto	39	4	2	19	0	4	0	0	0	0	5	0
Rebaudengo	188	85	16	76	15	10	13	31	0	21	28	25
Rubino	100	10	1	8	0	0	0	0	0	0	0	0
Media Torino	91	26	10	29	5	5	4	9	2	6	8	7

Tabella 7.1 - Numero dei superamenti nelle diverse stazioni dal 2006 al 2017

Le alte concentrazioni di inquinanti misurate nella stazione di Torino Rebaudengo indicano questa stazione come luogo idoneo per effettuare uno studio sulle emissioni primarie di nanoparticelle. Inoltre, in entrambe le stazioni di traffico, Rebaudengo e Consolata, potrebbe risultare interessante effettuare uno studio dei fenomeni di NPF estremamente localizzati che si verificano a livello stradale. L'analisi potrebbe essere condotta con spettrometri FMPS ad alta risoluzione temporale, per cogliere le variazioni indotte dalla presenza dei veicoli. La stazione di Torino Consolata si trova inoltre relativamente vicino al Politecnico di Torino. In questo senso, l'installazione di un ulteriore spettrometro FMPS proprio nella sede universitaria potrebbe consentire una valutazione comparata delle concentrazioni rilevate, facilmente analizzabile da un gruppo di ricerca qualificato.

7.2.2.2 Analisi delle concentrazioni di NO_x relative all'anno 2018

L'analisi delle concentrazioni giornaliere di NO_x relative al 2018 ha mostrato una evidente variabilità stagionale in tutte le stazioni selezionate. Le concentrazioni risultano maggiori nei mesi invernali e decisamente inferiori nei mesi estivi. L'andamento frastagliato e caratterizzato da frequenti alti e bassi è dovuto alle notevoli variazioni giornaliere, particolarmente evidenti tra giorni feriali e festivi.

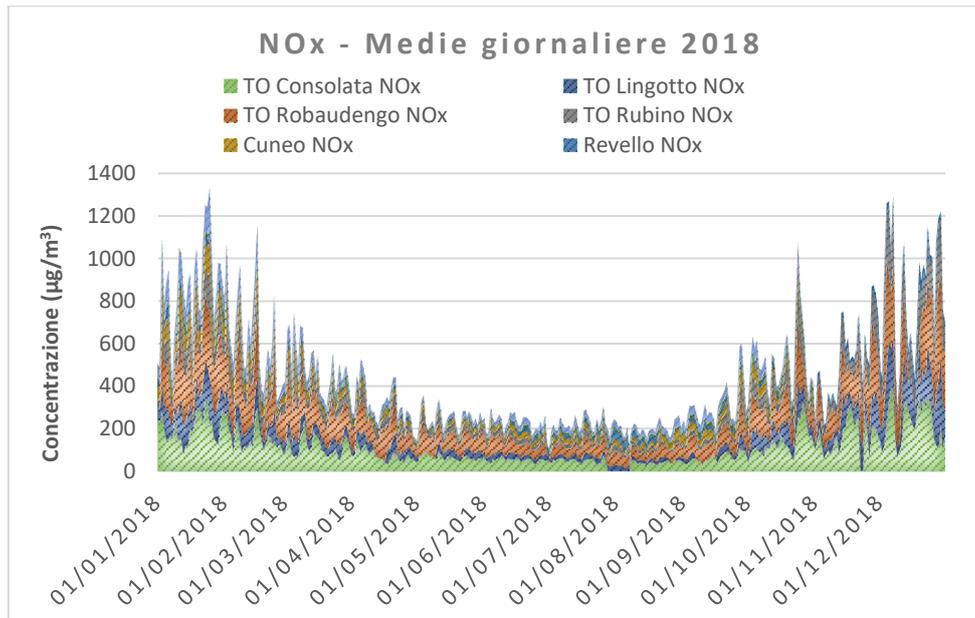


Figura 7.19 - Concentrazioni medie giornaliere di NO_x nel 2018

Nella Figura 7.20 invece, le concentrazioni giornaliere sono state mediate su sette giorni, in modo da rendere più apprezzabile l'andamento stagionale.

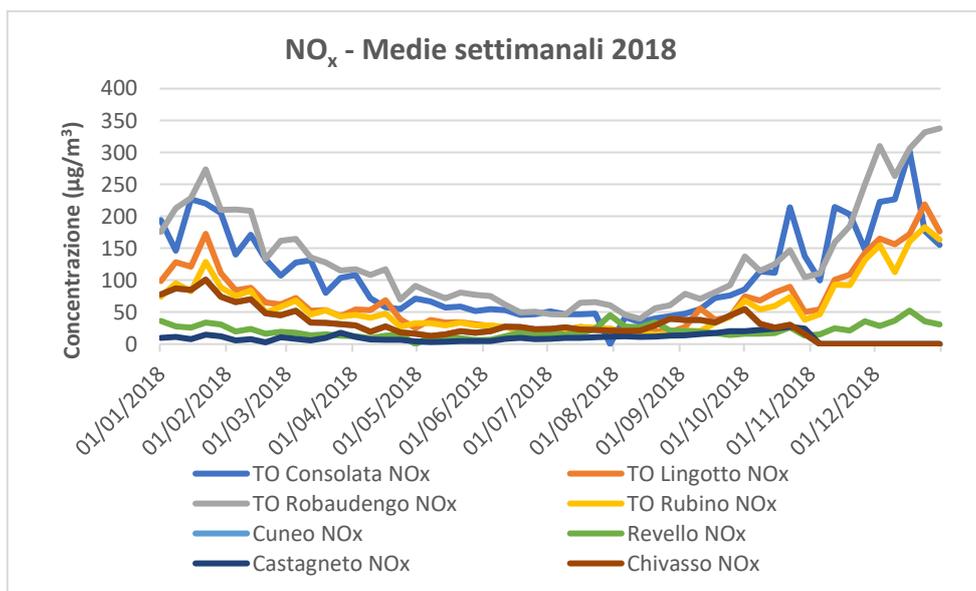


Figura 7.20 - Concentrazioni medie settimanali di NO_x nel 2018

Sono stati perciò analizzati separatamente gli andamenti delle concentrazioni medie giornaliere, scegliendo un mese rappresentativo della stagione invernale ed uno rappresentativo della stagione estiva. Per la stagione invernale è stato scelto il mese di Febbraio, poiché le misure di Gennaio potevano risultare condizionate dalle festività. Per la stagione estiva è stato individuato il mese di Luglio, in quanto Giugno risultava condizionato dalle forti piogge che hanno caratterizzato il mese di Maggio, mentre Agosto risultava inadatto per via delle festività estive.

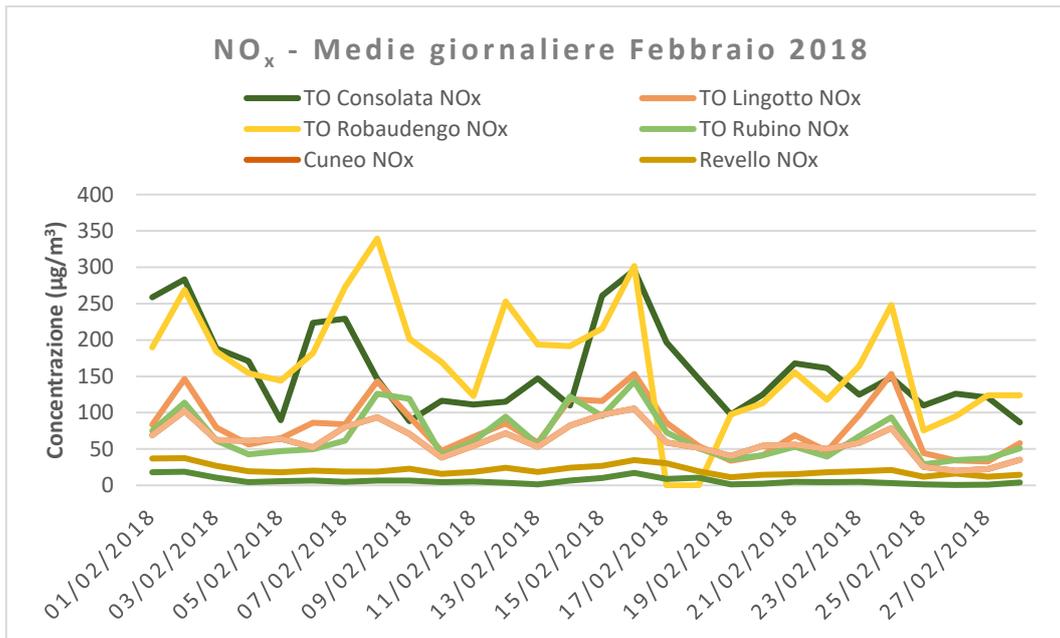


Figura 7.21 - Concentrazioni medie giornaliere di NO_x relative al solo mese di Febbraio 2018

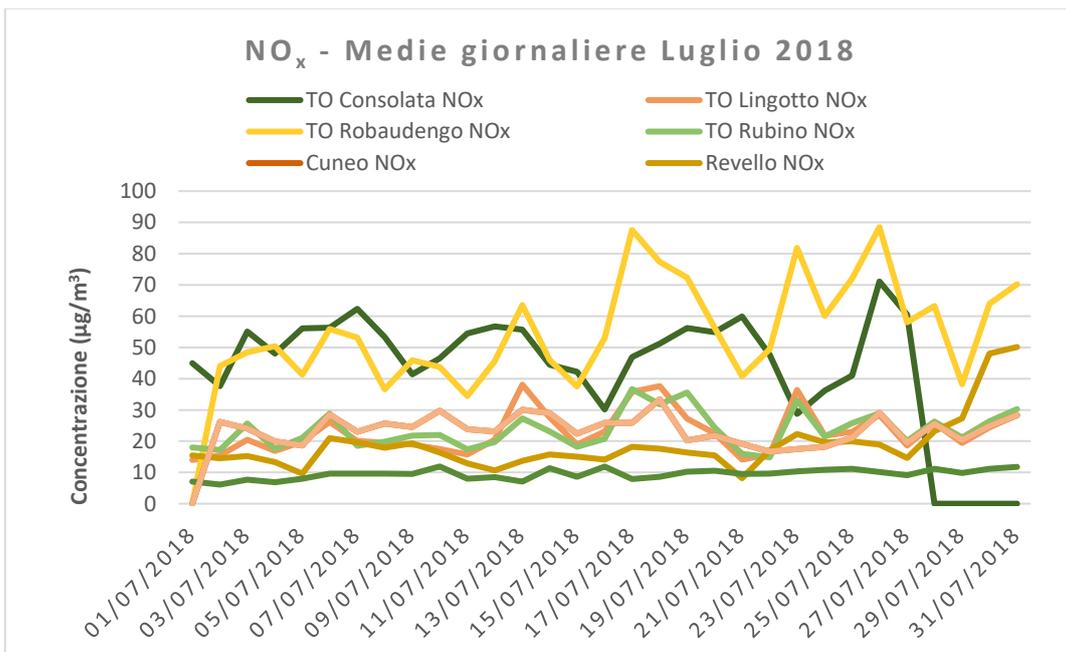


Figura 7.22 - Concentrazioni medie giornaliere di NO_x relative al solo mese di Luglio 2018

Da entrambi i grafici emerge la presenza di tre diversi pattern, identificabili principalmente come:

1. Le stazioni di urban traffic a Torino, in cui si registrano le situazioni peggiori e concentrazioni nettamente più elevate a causa della vicinanza alle sorgenti emissive;
2. Le stazioni di background urbano nella cintura di Torino, che presentano un andamento fra loro congruente;
3. Le stazioni di tipo urban, suburban e rural lontano da Torino, che mostrano concentrazioni inferiori e minore sensibilità ai picchi.

7.2.3 Analisi delle concentrazioni di NH₃

Le misure di concentrazione di ammoniaca sono disponibili soltanto in poche stazioni di misura sul territorio piemontese. Sono state perciò esaminate tre stazioni di caratteristiche differenti: una di background a Torino, una di traffico urbano presso Bra e una di background rurale a Revello.

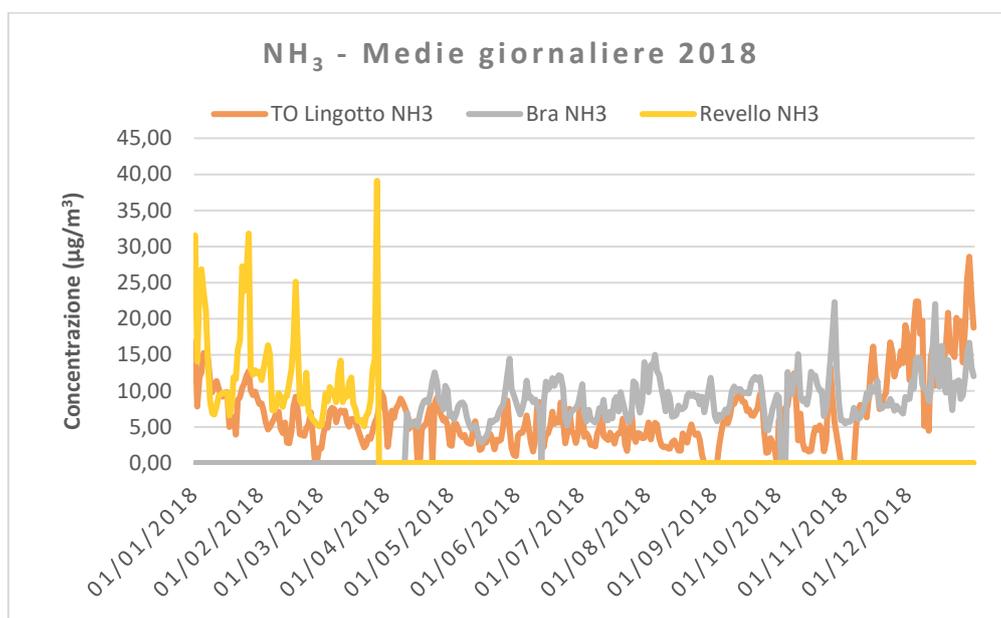


Figura 7.23 - Concentrazioni medie settimanali di NH₃ nel 2018

I valori di NH₃ misurati a Torino Lingotto sono mediamente più bassi dei valori misurati a Revello, dove vengono registrati anche i picchi più alti. Con ogni probabilità, lo spostamento dello strumento da parte di Arpa dal rural background di Revello alla stazione di traffico urbano di Bra non ci permette di confrontare

l'ammoniaca nel centro urbano di Torino con l'ammoniaca in una zona rurale fuori città.

Osservando invece il confronto fra le serie di Bra e di Lingotto, i valori risultano confrontabili: ad una prima approssimazione sembra che si possa osservare una correlazione data da probabile fondo regionale.

7.2.4 Analisi delle concentrazioni di Black Carbon

Sono stati confrontati i dati relativi alla stazione di urban background di Torino Lingotto con quelli della stazione di traffico di Domodossola. Le misure relative al black carbon sono state implementate in Piemonte soltanto nell'ultimo anno, a partire dai mesi di Luglio e Agosto 2018. Vista la scarsità di dati, il grafico riporta le concentrazioni di black carbon fino al 18 Giugno 2019.

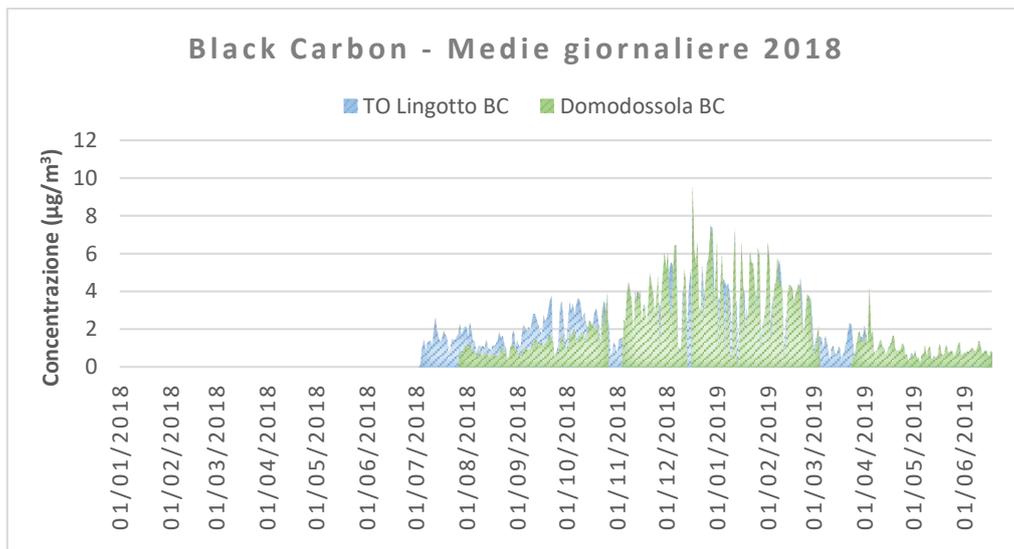


Figura 7.24 - Concentrazioni medie giornaliere di Black Carbon nel periodo Gennaio 2018 – Giugno 2019

I valori di black carbon misurati nelle due stazioni risultano comparabili. Questo dato appare interessante, poiché evidenzia come i valori di background misurati a Torino possano essere dello stesso ordine di quelli misurati in una stazione di traffico a Domodossola, nonostante la diversa sorgente. In futuro potrebbe essere interessante la comparazione di una stazione di urban background torinese con una di urban background fuori Torino.

8 Conclusioni

In conclusione, lo studio delle nanoparticelle atmosferiche richiede una profonda comprensione dei fenomeni ed una complessa metodologia di analisi. Esso richiede infatti la conoscenza incrociata delle concentrazioni di gas precursori, il monitoraggio di molti parametri meteorologici e ambientali, i meccanismi, le modalità e le velocità di formazione e crescita delle particelle. Le concentrazioni di nanoparticelle risultano di particolare interesse in ambiente urbano per via delle alte concentrazioni misurate, dell'elevato numero di sorgenti e del forte impatto sulla popolazione esposta. Gli effetti sulla salute comportano gravi conseguenze a causa dello stress ossidativo prodotto sui tessuti sia polmonari che extrapolmonari, vista la capacità delle nanoparticelle di attraversare le barriere cellulari e migrare verso altri organi. Le emissioni di particelle in numero risultano consistenti ed elevate sia a livello locale, sia regionale, sia su scala globale, e risultano dominate principalmente dalle emissioni stradali. Tuttavia, le stime riportano un trend decrescente delle emissioni, dovuto all'introduzione delle normative che regolano le concentrazioni di inquinanti atmosferici. Questo potrebbe indicare, in futuro, una maggiore incidenza delle nanoparticelle secondarie, nei confronti di quelle primarie. Molti studi hanno evidenziato come già adesso il contributo delle particelle secondarie sia significativo in molti ambienti, sia rurali che urbani, e sia talvolta predominante. Tuttavia, abbiamo visto come il fenomeno di formazione si estenda su diverse scale spaziali e temporali, che rispondono a meccanismi differenti.

La formazione di nuove particelle avviene seguendo la teoria della nucleazione. Sulla base di questa teoria, vengono individuati due parametri per quantificare l'intensità del fenomeno: il tasso di nucleazione ed il tasso di crescita. Lo studio delle NPF si articola su diversi livelli: l'identificazione dei fenomeni, l'analisi delle concentrazioni numeriche, l'analisi chimica. I fenomeni di nuova formazione risultano governati principalmente da alcuni fattori, che incidono sul fenomeno su tutte le scale: la radiazione solare, l'umidità relativa, la presenza di gas precursori. La radiazione solare rappresenta il fattore di maggiore importanza, inquadrando i fenomeni di formazione in ambito diurno, prevalentemente nel periodo estivo e in contesti caratterizzati da forte insolazione. La formazione tende a non verificarsi in presenza di alti valori di umidità relativa, a causa dell'aumento del sink di

condensazione. Il principale gas precursore è rappresentato dall'acido solforico, di cui si hanno forti evidenze di correlazione. Recentemente l'interesse si è spostato sul ruolo dei composti azotati come NO_x e ammoniaca. Lo studio delle concentrazioni di NO_x in relazione agli eventi di formazione non ha evidenziato alcun ruolo degli ossidi di azoto nel fenomeno. Tuttavia, le concentrazioni di NO_x risultano correlate alle emissioni primarie e quindi prevalentemente alle condizioni di traffico urbano. L'analisi chimica delle nanoparticelle ha mostrato un contributo rilevante degli NO_x nella crescita in particelle di dimensioni maggiori.

Sono stati analizzate le concentrazioni di SO_2 , NO_x , NH_3 e BC nella città di Torino e nelle stazioni della rete piemontese. L'analisi dell' SO_2 ha mostrato una notevole diminuzione delle concentrazioni negli ultimi anni. Tuttavia, si registrano ancora valori significativi a livello locale, potenzialmente attribuibili ad emissioni industriali. Anche le concentrazioni di NO_x ha mostrato un trend decrescente negli ultimi anni, ma non altrettanto pronunciato, mantenendo però una variabilità stagionale caratterizzata da valori maggiori in inverno e minori in estate. Analizzando le stazioni di misura nelle due stagioni sono stati individuati tre blocchi di concentrazione ascrivibili a condizioni di traffico a Torino, di background nella cintura torinese e di condizioni urbane, suburbane e rurali lontano da Torino. Le misurazioni di NH_3 e BC sono di recente implementazione e non permettono una analisi significativa, ma riportano tuttavia rispettivamente la presenza di un probabile fondo regionale e valori simili in contesti diversi.

Una prossima sperimentazione nella città di Torino dovrebbe perciò tenere conto di tutti questi fattori nell'analisi dei fenomeni di formazione ed emissione di nanoparticelle. La città dovrebbe innanzitutto dotarsi di uno strumento di misura adeguato, preferibilmente un SMPS per le stazioni di fondo o un FMPS per le stazioni di traffico urbano. L'analisi chimica rappresenta certamente un passo successivo, i cui aspetti potrebbero essere approfonditi da ulteriori studi. Le misure di BC della stazione di Lingotto potrebbero essere utilizzate come indicatori delle emissioni primarie, in modo da separare il loro contributo alle concentrazioni totali da quello delle secondarie. Le particelle nanometriche risultano ancora molto poco studiate in molte parti d'Italia e del mondo. Emerge chiaramente la necessità di produrre degli sforzi maggiori in questa direzione, visto il grande impatto che

l'esposizione a questo tipo di particelle può comportare sulla salute delle persone e sugli ecosistemi.

9 Bibliografia

1. Health, W. & Regional, O. *er ut u f d n a t n e s e r p a s t*,.
2. Wang, Y. *et al.* Formation of Urban Fine Particulate Matter. *Chem. Rev.* (2015). doi:10.1021/acs.chemrev.5b00067
3. Of, S. STATE OF GLOBAL AIR / 2019. (2019).
4. Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M. & Xu, W. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere. *Chemical Reviews* (2012). doi:10.1021/cr2001756
5. Cirillo, M. C. *Clima e qualità dell'aria: le interconnessioni Tools for Health Impact Assessment View project Protection and sustainable use of biodiversity View project.* (2009).
6. John H. Seinfeld, Spyros N. Pandis - Atmospheric chemistry and physics_ from air pollution to climate change (2006, Wiley-Interscience).pdf.
7. Holton, J. R. Stratosphere-troposphere exchange. *Rev. Geophys.* 33 404-439 (1995).
8. Torresi, L. Analisi della qualità dell'aria in rapporto ai green roof : esame di casi studio internazionali e sperimentazione del Politecnico di Torino. (2018).
9. Dick CA. The role of free radicals in the toxic and inflammatory effects of four different ultrafine particle types. *Inhal Toxicol* 15(1):39–52 (2003).
10. Donaldson, K. Respiratory health effects of ambient air pollution particles. (2004).
11. Saldiva, P. H. Lung inflammation induced by concentrated ambient air particles is related to particle composition. *Am J Respir Crit Care Med* 165(12)1610–1617. (2002).
12. Stoeger. Instillation of six different ultrafine carbon particles indicates a surface area threshold dose for acute lung inflammation in mice. (2006).
13. Gwinn, M. R. & Vallyathan, V. Nanoparticles: Health effects - Pros and cons. *Environmental Health Perspectives* (2006). doi:10.1289/ehp.8871
14. Gong. Respiratory responses to exposures with fine particulates and nitrogen dioxide in the elderly with and without COPD. (2005).
15. Koenig. Pulmonary effects of indoor- and outdoor-generated particles in children with asthma. *Environ Health Perspect.* (2005).
16. Pietropaoli. Pulmonary function, diffusing capacity, and inflammation in healthy and asthmatic subjects exposed to ultrafine particles. (2004).
17. Nemmar. Size effect of intratracheally instilled particles on pulmonary inflammation and vascular thrombosis. (2003).
18. Renwick. Increased inflammation and altered macrophage chemotactic responses caused by two ultrafine particle types. (2004).
19. Sørig, K. *et al.* A perspective on the developmental toxicity of inhaled nanoparticles. *Reprod. Toxicol.* 56, 118–140 (2015).
20. Donaldson, K. *et al.* Combustion-derived nanoparticles : A review of their toxicology following inhalation exposure. 14, 1–14 (2005).
21. Du, Y., Xu, X., Chu, M., Guo, Y. & Wang, J. Air particulate matter and cardiovascular

- disease: The epidemiological, biomedical and clinical evidence. *Journal of Thoracic Disease* (2016). doi:10.3978/j.issn.2072-1439.2015.11.37
22. Maso, M. D. *et al.* Formation and growth of fresh atmospheric aerosols : eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II ., 323–336 (2005).
 23. Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J. & Laaksonen, A. and Physics Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3 nm particles and sulphuric acid concentration. 787–793 (2006).
 24. Harvey, J. W. *et al.* Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. 943–947 (2013).
 25. Pey, J. Source apportionment of urban fine and ultra fine particle number concentration in a Western Mediterranean City. *Atmos. Environ.* 43, 4407 e 4415. (2009).
 26. Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S. & Britter, R. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment* (2010). doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.016
 27. Maynard, A. D. Nanotechnology: a Research Strategy for Addressing Risk. *Woodrow Wilson Int. Cent. Sch. Washington, DC, pp. 1 e 45.* (2006).
 28. Ju-Nam, Y. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Sci. Total Environ.* 400, 396 e 414. (2008).
 29. Xia, T. Potential health impact of nanoparticles. *Annu. Rev. Public Heal.* 30, 137 e 150. (2009).
 30. Bystrzejewska-Piotrowska, G. Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Manag.* 29, 2587 e 2595 (2009).
 31. Köhler, A. R. Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle. *J. Clean. Prod.* 16, 927 e 937. (2008).
 32. Fujitani, Y. Measurement of the physical properties of aerosols in a fullerene factory for inhalation exposure assessment. *J. Occup. Environ. Hyg.* 5, 380 e 389. (2008).
 33. Donaldson, K. Carbon nanotubes: a review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety. *Toxicol. Sci.* 92, 5 e 22. (2006).
 34. Duffin, R. Nanoparticles: a thoracic toxicology perspective. *Yonsei Med. J.* 48, 561 e 562.
 35. Maynard, A. D. Assessing exposure to airborne nanomaterials: current abilities and future requirements. *Nanotoxicology* 1, 26 e 41. (2007).
 36. Keogh, D. U. Development of a particle number and particle mass vehicle emissions inventory for an urban fleet. *Environ. Model. Softw.* 24, 1323 e 1331. (2009).
 37. Harris, S.J., Maricq, M.M. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *J. Aerosol Sci.* 32, 749 e 764. (2001).
 38. Mitrea, D.-R., Toader, A.-M. & Hoteiuc, O.-A. *Oxidative Stress Produced by Urban Atmospheric Nanoparticles.*
 39. Graskow, B. R. Characterization of Exhaust Particulate Emissions from a Spark Ignition Engine. *Soc. Automot. Eng. Warrendale, PA, 980528.* (1998).
 40. Kittelson, D. . Fine Particle (Nanoparticle) Emissions on Minnesota Highways. *Minnesota*

Dep. Transp. St. Paul, MN. Final Report, May 2001 (2001).

41. Hussein, T. Factors affecting non-tail pipe aerosol particle emissions from paved roads: on-road measurements in Stockholm, Sweden. *Atmos. Environ.* 42, 688 e 702 (2008).
42. Kreider, M. L. Physical and chemical characterization of tire-related particles: comparison of particles generated using different methodologies. *Sci. Total Environ.* 408, 652 e 659. (2010).
43. Gustafsson, M. Properties and toxicological effects of particles from the interaction between tyres, road pavement and winter traction material. *Sci. Total Environ.* 393, 226 e 240 (2008).
44. Schneider IL. Atmospheric particle number concentration and size distribution in a traffic impacted area. *Atmos. Pollut. Res.* (2015).
45. Britter, R., Kumar, P., Pirjola, L., Ketzel, M. & Vardoulakis, S. Dynamics and dispersion modelling of nanoparticles from road traffic in the urban atmospheric environment—A review. *J. Aerosol Sci.* (2011). doi:10.1016/j.jaerosci.2011.06.001
46. Goel, A. *Experimental and numerical analysis of traffic emitted nanoparticle and particulate matter dispersion at urban pollution hot-spots.*
47. O'Dowd, C. D. Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review. *Atmos. Environ.* 31, 73 e 80. (1997).
48. O'Dowd, C. D. Aerosol formation: atmospheric particles from organic vapours. *Nat.* 416, 497 e 498. (2002).
49. Makkonen, U. Size distribution and chemical composition of airborne particles in south eastern Finland during different seasons and wildfire episodes in 2006. *Sci. Total Environ.* 408, 644 e 651 (2010).
50. Ammann, M. Characterization of ultrafine aerosol particles in Mt. Etna emissions. *Bull. Volcanol.* 52, 577 e 583. (1990).
51. Schwikowski, M. A study of an outstanding Saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch Switzerland. *Atmos. Environ.* 29, 1829 e 1842. (1995).
52. Paasonen, P., Kupiainen, K., Klimont, Z., Visschedijk, A. & Gon, H. A. C. D. Van Der. Continental anthropogenic primary particle number emissions. 6823–6840 (2016). doi:10.5194/acp-16-6823-2016
53. Vouitsis, I. Methodology for the quantification of road transport PM emissions, using emission factors or profiles. *TRANSPHORM Deliv. D1.1.2* (2013).
54. Kerminen, V. Atmospheric new particle formation and growth: review of field observations Atmospheric new particle formation and growth: review of field observations. (2018).
55. Kulmala, M., Pet, T. & Sipil, M. Chemistry of Atmospheric Nucleation: On the Recent Advances on Precursor Characterization and Atmospheric Cluster Composition in Connection with Atmospheric New Particle Formation. (2014). doi:10.1146/annurev-physchem-040412-110014
56. Zhu, Y. *et al.* Simultaneous measurements of new particle formation at 1 s time resolution at a street site and a rooftop site. 9469–9484 (2017).
57. Peng, Y. *et al.* Different Characteristics of New Particle Formation Events at Two Suburban

Sites in Northern China. 1–15 (2017). doi:10.3390/atmos8120258

58. Hamed, A. *et al.* and Physics Nucleation and growth of new particles in Po Valley , Italy. 355–376 (2007).
59. Kanawade, V. P. *et al.* Infrequent occurrence of new particle formation at a semi-rural location , Gadanki , in tropical Southern India. *Atmos. Environ.* 94, 264–273 (2014).
60. Qi, X. M. *et al.* Aerosol size distribution and new particle formation in the western Yangtze River Delta of China : 2 years of measurements at the SORPES station. 12445–12464 (2015). doi:10.5194/acp-15-12445-2015
61. Jun, Y. S. *et al.* A tm spheric P ollution and rural locations. 5, 447–454 (2014).
62. Hama, S. M. L., Cordell, R. L. & Monks, P. S. Quantifying primary and secondary source contributions to ultra fi ne particles in the UK urban background. *Atmos. Environ.* 166, 62–78 (2017).
63. Wang, D., Guo, H., Cheung, K. & Gan, F. Observation of nucleation mode particle burst and new particle formation events at an urban site in Hong Kong. *Atmos. Environ.* 99, 196–205 (2014).
64. Baranizadeh, E., Arola, A., Hamed, A. & Nieminen, T. The effect of cloudiness on new-particle formation : investigation of radiation levels. 19, 343–354 (2014).
65. Dada, L., Paasonen, P., Nieminen, T., Mazon, S. B. & Kontkanen, J. Long-term analysis of clear-sky new particle formation events and nonevents in Hyytiälä. 6227–6241 (2017). doi:10.5194/acp-17-6227-2017
66. Boy, M. *et al.* and Physics New particle formation in the Front Range of the Colorado Rocky Mountains. 1577–1590 (2008).
67. Yao, L. *et al.* Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity. 281, 278–281 (2018).
68. Wang, Z. B. *et al.* and Physics Evaluation on the role of sulfuric acid in the mechanisms of new particle formation for Beijing case. 1, 12663–12671 (2011).
69. Größ, J., Hamed, A., Sonntag, A., Spindler, G. & Manninen, H. E. Atmospheric new particle formation at the research station Melpitz , Germany : connection with gaseous precursors and meteorological parameters. 1835–1861 (2018).
70. Wu Z. J. Some insights into the condensing vapors driving new particle growth to CCN sizes on the basis of hygroscopicity measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 15 13071–83 (2015).
71. Bzdek, B. R. *et al.* Nanoparticle Chemical Composition During New Particle Formation. 6826, (2011).
72. Bzdek, B. R., Zordan, C. A., Pennington, M. R., Luther, G. W. & Johnston, M. V. Quantitative Assessment of the Sulfuric Acid Contribution to New Particle Growth. (2012). doi:10.1021/es204556c
73. Zhao, S., Yu, Y., Yin, D. & He, J. Meteorological dependence of particle number concentrations in an urban area of complex terrain , Northwestern China. 165, 304–317 (2015).
74. Salma, I. *et al.* Regional effect on urban atmospheric nucleation. 8715–8728 (2016). doi:10.5194/acp-16-8715-2016

75. Halloran, T. L. O., Fuentes, J. D., Collins, D. R., Cleveland, M. J. & Keene, W. C. Influence of air mass source region on nanoparticle events and hygroscopicity in central Virginia , U . S . *Atmos. Environ.* 43, 3586–3595 (2009).
76. Hamed, A. *et al.* The role of relative humidity in continental new particle formation. 116, 1–12 (2011).
77. Chemistry, A., Atmospheric, P. & Techniques, M. Characterization of ultrafine particle number concentration and new particle formation in an urban environment of Taipei , Taiwan. 8935–8946 (2013). doi:10.5194/acp-13-8935-2013
78. Nieminen, T. Trends in atmospheric new-particle formation: 16 years of observations in a borealforest environment. *Boreal Environ. Res. Suppl. B 19* 191–214 (2014).
79. Qian S. Characteristics of regional nucleation events in urban East St. Louis. *Atmos. Environ.* 41 4119–27 (2007).
80. Dall’Osto. Novel insights on new particle formation derived from a pan-European observing system. *Sci. Rep.* 8 1482 (2018).
81. Pikridas M. New particle formation at a remote site in the eastern Mediterranean. *J. Geophys. Res.* 117 D12205 (2012).
82. Lee, Y. Characteristics of particle formation events in the coastal region of Korea in 2005. *Atmos. Environ.* 42 3729–39 (2008).
83. Wonaschütz, A., Steiner, G., Rosati, B. & Demattio, A. Long-term quantitative field study of New Particle Formation (NPF) events as a source of Cloud Condensation Nuclei (CCN) in the urban background of Vienna. 164, 289–298 (2017).
84. Ling, Y. *et al.* Long-term aerosol size distributions and the potential role of volatile organic compounds (VOCs) in new particle formation events in Shanghai. *Atmos. Environ.* 202, 345–356 (2019).
85. Wang Z. New particle formation in China: current knowledge and further directions. *Sci. Total Environ.* 577 258–66 (2017).
86. Joutsensaari, J. *et al.* Identification of new particle formation events with deep learning. 9597–9615 (2018).
87. Xiao, S. *et al.* Strong atmospheric new particle formation in winter in urban Shanghai, China. *Atmos. Chem. Phys.* (2015). doi:10.5194/acp-15-1769-2015
88. Hama, S. M. L., Cordell, R. L., Kos, G. P. A., Weijers, E. P. & Monks, P. S. Sub-micron particle number size distribution characteristics at two urban locations in Leicester. *Atmos. Res.* 194, 1–16 (2017).
89. Saha, P. K. *et al.* Reduced Ultrafine Particle Concentration in Urban Air: Changes in Nucleation and Anthropogenic Emissions. *Environ. Sci. Technol.* (2018). doi:10.1021/acs.est.8b00910
90. Rodriguez, S. Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy -relationship to air quality monitoring. *Atmos. Environ.*, 39, 6734–6746 (2005).
91. Kontkanen, J. *et al.* High concentrations of sub-3nm clusters and frequent new particle formation observed in the Po Valley , Italy , during the PEGASOS 2012 campaign. 1919–1935 (2016). doi:10.5194/acp-16-1919-2016
92. Kulmala, M., Petäjä, T., Nieminen, T., Sipilä, M., M., H. E., Lehtipalo, K., Dal Maso, M.,

- Aalto, P. P., J., H., Paasonen, P., Riipinen, I., Lehtinen, K. E. J., L. & A., and Kerminen, V.-M. Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles. (2012).
93. Hobbs PV, HeggDA, E. R. L. F. Evolution of particles in the plumes of coal-fired power plants–I. Deductions from field measurements. *Atmos. Environ.* 12 935–51 (1979).
 94. Junkermann W, H. R. and V. B. Nucleation in the Karlsruhe plume during the COPS/TRACKS-Lagrange experiment Q. J. R. *Meteorol. Soc.* 137 267–74 (2011).
 95. Brock C. et al. Particle growth in urban and industrial plumes in Texas. *J. Geophys. Res.* (2003).
 96. Banic C. et al. The physical and chemical evolution of aerosols in smelter and power plant plumes: an airborne study. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 6 111–20 (2006).
 97. Mylläri F. New particle formation in the fresh flue-gas from a coal-fired power plant: effect of flue-gas cleaning. *Atmos. Chem. Phys.* 16 7485–96 (2016).
 98. Kumar, P. et al. Ultrafine particles in cities. *Environment International* (2014). doi:10.1016/j.envint.2014.01.013
 99. Rönkkö, T. et al. Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. 114, 7549–7554 (2017).
 100. Kulmala, M. et al. Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles. 7, 1651–1667 (2012).
 101. Rodríguez, S., Cuevas, E. The contributions of “minimum primary emissions” and “new particle formation enhancements” to the particle number concentration in urban air. *J. Aerosol Sci.* 38, 1207e1219 (2007).
 102. Cordell, R. L. Evaluation of biomass burning across NorthWest Europe and its impact on air quality. *Atmos. Environ.* 141, 276 e 286 (2016).
 103. Reche, C. New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6207e6227 (2011).
 104. Reche, C. et al. Short-term effects of ultrafine particles on daily mortality by primary vehicle exhaust versus secondary origin in three Spanish cities. *Environ. Int.* (2017). doi:10.1016/j.envint.2017.11.015
 105. Guo, S. Elucidating severe urban haze formation in China. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 111, 17373–17378, <https://doi.org/10.1073/pnas.1419604111>, 2014. (2014).
 106. Peng, J. Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 113, 4266–4271, <https://doi.org/10.1073/pnas.1602310113>, 2016. (2016).
 107. Gualtieri, M. Organic nanoparticles from different fuel blends: in vitro toxicity and inflammatory potential. *J. Appl. Toxicol.*, 34, 1247–1255, <https://doi.org/10.1002/jat.3067>, 2014. (2014).
 108. Buccolieri, R. Aerodynamic effects of trees on pollutant concentration in street canyons. *Sci. Total Environ.*, 407, 5247–5256, (2009).
 109. Sun, Y. Characterization of near-highway submicron aerosols in New York City with a high-resolution aerosol mass spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2215–2227 (2012).

110. Rönkkö, T. Effects of gaseous sulphuric acid on diesel exhaust nanoparticle formation and characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 11882–11889 (2013).
111. Vu, T. V. Particle number size distributions from seven major sources and implications for source apportionment studies. *Atmos. Environ.*, 122, 114–132 (2015).
112. Yao, X. H. On the time-averaging of ultrafine particle number size spectra in vehicular plumes. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4801–4807 (2006).
113. Pennington, M. R. *et al.* Identification and quantification of particle growth channels during new particle formation. 10215–10225 (2013). doi:10.5194/acp-13-10215-2013
114. Pennington, M. R. Nanoparticle chemical composition and diurnal dependence at the CalNex Los Angeles ground site. *J. Geophys.* (2012).
115. Donato, M. C. Politecnico di torino. (2019).
116. Price, H. D. *et al.* Comparison of instruments for particle number size distribution measurements in air quality monitoring. *J. Aerosol Sci.* 76, 48–55 (2014).
117. Amaral, S. S. *et al.* An Overview of Particulate Matter Measurement Instruments. 1327–1345 (2015). doi:10.3390/atmos6091327
118. Morawska, L. Environmental monitoring of air borne nanoparticles. *J. Environ. Monit.* 11, 1758–1773 (2009).
119. Asbach, Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. *J. Nanoparticle Res.* 11, 1593–1609. (2009).
120. Maricq, M. M. The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motorvehicle exhaust. *J. Aerosol Sci.* 35, 1251–1274. (2004).
121. Held, A. Aerosol size distributions measured in urban, rural and high alpine air with an electrical low pressure impactor (ELPI). *Atmos. Environ.* 42(36), 8502–8512. (2008).
122. Van Gulijk, C., Schouten, J. M., Marijnissen, J. C. M., Makkee, M., & Moulijn, J. . Restriction for the ELPI in diesel particulate measurements. *J. Aerosol Sci.* 32, 1117–1130. (2001).
123. Rostedt. Modification of the ELPI to measure mean particle effective density in real-time. *Journal of Aerosol Science*, 40(9), 823–831. (2009).
124. Shi. Particle size distribution from a modern heavy duty diesel engine. (1999).
125. Evans. The generation and characterisation of elemental carbon aerosols for human challenge studies. (2003).