

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

**Confronto tra distribuzioni dimensionali
di particelle misurate in due street
canyons della città di Bologna**

Relatore:
Prof.ssa. Erika Brattich

Presentata da:
Valeria Rusticali

Correlatore:
Prof. Federico Porcù

Anno Accademico 2017/2018

Abstract

Il particolato atmosferico è uno degli inquinanti atmosferici principali in quanto esercita effetti importanti su clima, tempo meteorologico, visibilità, salute umana, ambiente e beni culturali. Nonostante i numerosi studi, la conoscenza dei processi fisici che lo governano risulta ancora limitata. L'obiettivo della presente tesi è stato quello di analizzare le distribuzioni dimensionali di particelle di aerosol raccolte tramite due contatori ottici di particelle nel periodo Gennaio-Febbraio 2018 in due diverse aree urbane (*street canyons*) di Bologna, al fine di confrontarne l'andamento temporale e di analizzare l'importanza dei processi di rimozione dall'atmosfera. Lo studio si colloca all'interno del progetto H2020 'iSCAPE' ("Improving the Smart Control of Air Pollution in Europe", GA n. 689954), avente come oggetto il controllo della qualità dell'aria tramite lo sviluppo di tecniche innovative di controllo sostenibile e passivo. Dopo aver introdotto i concetti generali, si passa a descrivere l'area di studio ed infine i dati raccolti. Questi ultimi sono stati analizzati sviluppando appositi codici MatLab per la visualizzazione grafica, nonché per effettuare calcoli sulle distribuzioni ottenute. I risultati mostrano che entrambi i siti sono caratterizzati da fluttuazioni rapide del numero di particelle, con andamenti medi simili, soprattutto per quanto riguarda le particelle più piccole. Il confronto tra i due siti in varie condizioni meteorologiche (nebbia, cielo sereno, pioggia e neve) ha messo in evidenza i valori particolarmente elevati nelle giornate di nebbia e l'efficacia della rimozione umida tramite precipitazioni, soprattutto di quelle nevose, nella diminuzione delle concentrazioni di particelle di aerosol.

Indice

1	Introduzione	4
1.1	Aerosol atmosferico	4
1.1.1	Classificazione dimensionale	6
1.2	Processi di formazione	18
1.3	Sorgenti	19
1.3.1	Sorgenti naturali	20
1.3.2	Sorgenti antropiche	21
1.4	Destino ambientale	22
1.4.1	Trasporto	22
1.4.2	Rimozione	22
1.5	Effetti dell'aerosol	29
1.5.1	Effetti sull'ambiente	30
1.5.2	Effetti sulla salute umana	32
1.6	Influenza della vegetazione	34
1.6.1	Modelli per la canopy urbana	36
1.6.2	Deposizione	38
2	Materiali e metodi	41
2.1	Rilevatori ottici	42
2.1.1	Principio fisico dello scattering	44
2.1.2	Contatori ottici di singole particelle	50
2.2	Area di studio	52
2.2.1	Clima	55
2.2.2	Strumentazione	55
2.2.3	Scopo della tesi	57

3	Discussione dei risultati	59
3.1	Statistica descrittiva e andamento temporale	59
3.2	Distribuzione numerica	66
4	Conclusioni	75
	Bibliografia	78

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Aerosol atmosferico

L'aerosol atmosferico, altrimenti detto particolato atmosferico (spesso abbreviato in PM, dall'inglese *particulate matter*), è definito come l'insieme di particelle presenti in sospensione nell'atmosfera e aventi diametro compreso tra qualche nanometro e un centinaio (circa) di micrometri (VanLoon et al., 2000). Il materiale particellare consiste in una miscela estremamente variegata e complessa di sostanze solide e/o liquide, aventi dimensione, origine, forma, densità e composizione chimica molto variabili. In particolare, tra queste proprietà, la dimensione risulta essere la più importante.

Seppur sempre e ovunque presente in atmosfera, l'aerosol è caratterizzato da concentrazioni molto variabili, a causa dell'estrema eterogeneità nelle sorgenti e ai relativamente brevi tempi di residenza (da poche ore a qualche settimana). La maggior parte delle particelle non è visibile ad occhio nudo, le dimensioni delle particelle va da qualche nanometro a un centinaio di micrometri (VanLoon et al. 2000).

Una prima suddivisione si ha tra aerosol primario e secondario. Per aerosol primario si intende quello immesso direttamente in atmosfera che, come vedremo in seguito, può avere sorgenti sia naturali che antropiche, mentre con aerosol secondario si indica quello formato in atmosfera tramite processi, per lo più ossidativi, di conversione gas-particella che coinvolgono precursori gassosi presenti e/o immessi nell'aria. Una volta generato, l'aerosol può andare incontro a meccani-

smi di trasformazione che possono cambiarne forma, dimensione e composizione: condensazione o evaporazione di specie gassose, coagulazione con altre particelle in catene di processi che comportano la crescita nel tempo delle dimensioni medie, reazione chimiche, attivazione in presenza di acqua sopra satura, assorbimento o adsorbimento di sostanze esterne, nonché il desorbimento delle stesse o di altre sostanze formate alla superficie delle particelle stesse (Seinfeld and Pandis, 1998).

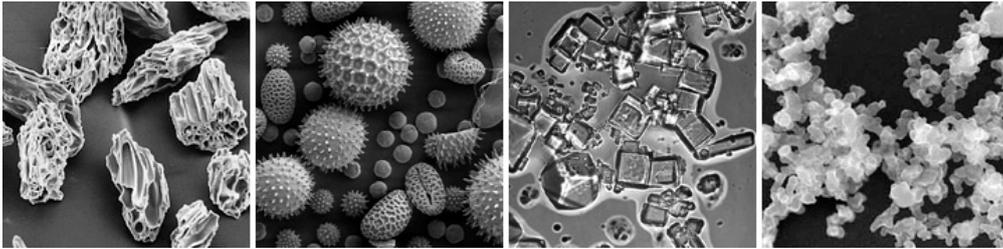


Figura 1.1: Immagini di particelle di aerosol al microscopio elettronico a scansione che ne mostra la varietà delle forme. Da sinistra a destra: cenere vulcanica, polline, sale marino, *soot* (non in scala). [NASA, USGS, UMBC, Arizona State University]

Il particolato può venire trasportato dai venti anche per lunghe distanze, il che favorisce l'eterogeneità delle particelle, ed infine viene rimosso tramite processi di deposizione che lo trasferiscono al suolo. Una volta depositato, il materiale interagisce in modo diretto o indiretto con i vari comparti della biosfera (idrosfera, litosfera, biosfera) causando effetti anche dannosi (Poschl, 2005).

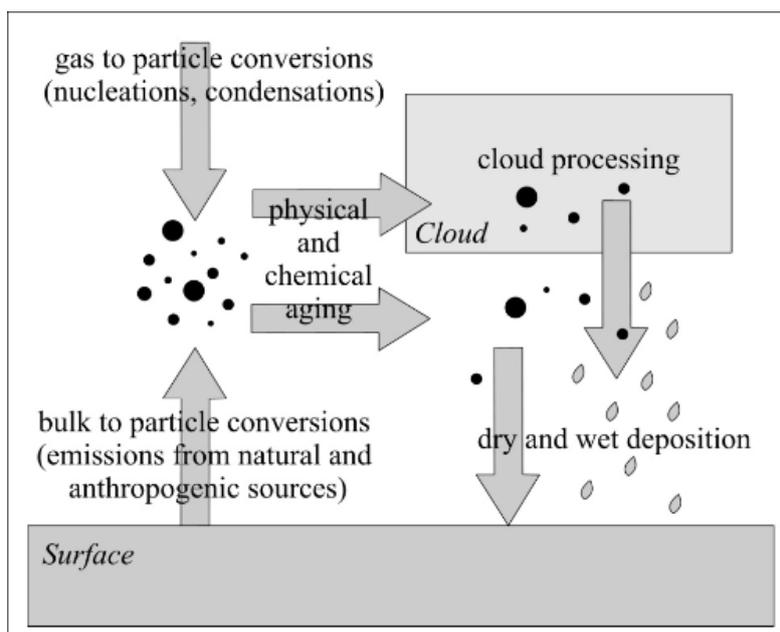


Figura 1.2: Ciclo di vita di una particella di aerosol atmosferico [Lagzi et al., 2013]

1.1.1 Classificazione dimensionale

L'aerosol atmosferico consiste di particelle con dimensioni che vanno da poche decine di angstrom (\AA) fino a diverse centinaia di micrometri, coprendo fino a quattro ordini di grandezza. Generalmente l'aerosol non è sferico, pertanto è necessario usare altre proprietà della particella che ne caratterizzino la dimensione in termini di un diametro equivalente. Per questo motivo è stato definito un diametro aerodinamico d_a , definito come quello di una sferetta avente densità unitaria e medesime proprietà aerodinamiche della particella di interesse. Un altro esempio di diametro equivalente è il diametro di diffusione luminosa, ovvero il diametro di una particella sferica con un indice di rifrazione specifico che diffonde una quantità di luce equivalente, o il diametro di equivalente volume d_e definito come il diametro di una particella sferica con lo stesso volume della particella considerata (Baron and Willeke, 2001).

Un motivo per cui risulta importante conoscere la dimensione della particella è che questa determina il suo comportamento in atmosfera, ed in particolare quale dei processi di deposizione che verranno esposti nel seguito risulti più efficiente:

ogni processo opera infatti in maniera differente a seconda del diametro della particella.

Diametro aerodinamico Il diametro aerodinamico viene usato principalmente per confrontare le proprietà dinamiche di particelle con forme/densità differenti. Il diametro aerodinamico d_a è definito come il diametro di una particella di forma e densità qualunque che assuma la velocità terminale (di sedimentazione) uguale a quella di una sferetta di dimensioni e densità unitarie con medesime proprietà aerodinamiche [Heyder et al., 1974]. Il diametro aerodinamico dipende dal regime del flusso: continuo o molecolare nei due casi limite (DeCarlo et al., 2004). Dal momento che d_a dipende dalla velocità terminale, è fondamentale introdurre prima questa grandezza e solo successivamente si deriverà l'equazione che lo definisce. La velocità di sedimentazione v_{TS} si scrive come

$$v_{TS} = \frac{\rho_p d_p^2 g C_c}{18\eta} \quad (1.1)$$

con ρ la densità, d_p il diametro particella assunta come sferica, g l'accelerazione di gravità, C_c fattore correttivo di Cunningham di scivolamento ed η coefficiente di viscosità dell'aria. Questa relazione si ottiene uguagliando la forza di trascinamento viscosa F_{drag} , che agisce su una qualunque particella in moto con velocità relativa v in un fluido di viscosità η , alla forza di gravità F_{grav}

$$F_{drag} = \frac{3\pi\eta v d_p}{C_c}; \quad (1.2)$$

$$F_{grav} = mg = \rho \frac{\pi d_p^3}{6} g, \quad (1.3)$$

$$F_{grav} = \rho \frac{\pi d_p^3}{6} g = \frac{3\pi\eta v d_p}{C_c} = F_{drag} \quad (1.4)$$

Il fattore moltiplicativo C_c viene usato in fluidodinamica per tenere conto degli effetti di non continuità, quando si calcola la forza di trascinamento agente su piccole particelle in moto in un fluido con numero di Knudsen ($Kn = \lambda/L$, λ = libero cammino medio, L = scala di lunghezza rappresentativa) tra il regime molecolare $Kn > 1$ e viscoso $Kn < 0.01$;

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d} (A_1 + A_2 e^{-A_3 d/\lambda}) \quad (1.5)$$

con A_n coefficienti sperimentali; per l'aria (Davies, 1945) $A_1 = 1.257$, $A_2 = 0.400$, $A_3 = 0.55$. In figura 1.3 vengono riportati alcuni valori di v_{TS} e C_c in funzione del diametro della particella.

<i>Diameter</i> (μm)	<i>Slip correction</i> C_c	<i>Terminal speed</i> V_{term} ($m s^{-1}$)
0.001	224	6.75E-9
0.01	23	6.92E-8
0.1	3	8.82E-7
1.0	1.2	3.48E-5
10.0	1.02	3.06E-3
100.0	1.002	2.49E-1

Figura 1.3: Correzione di Cunningham e velocità terminale di particelle sospese in aria (a 20°C e 1 atm) con densità dell'acqua per alcuni valori di diametro . [Tiwary e Colls, 2012]

Per una particella non sferica con diametro di volume equivalente d_e si introduce un fattore F che tiene conto dell'influenza della forma sulla viscosità. Tenendo conto di questa correzione la forza di trascinamento F_{drag} e la velocità di sedimentazione v_g diventano:

$$F_{drag} = \frac{F 3\pi\eta v d_e}{C_C} \quad ; \quad (1.6)$$

$$v_{TS} = \frac{\rho_{part} d^2 g C_C}{18\eta F} \quad . \quad (1.7)$$

Ora che si ha la relazione che descrive la velocità terminale (1.1) si può procedere applicando la definizione di diametro aerodinamico per trovarne l'espressione matematica.

Dalla relazione 1.4, tenendo conto della correzione dovuta a F , prendendo $v = v_{TS}$ e combinandola con

$$F_{grav} = \rho_0 \frac{\pi d^3}{6} g = \frac{F 3\pi\eta v_{TS} d_a}{C_C(d_a)} \quad (1.8)$$

cioè 1.4 con $\rho = \rho_0$, $F = 1$, $d = d_e$ si ottiene (Hinds, 1999)

$$d_a = d_{ve} \sqrt{\frac{1}{F} \frac{\rho_{part}}{\rho_0} \frac{C_C(d_{ev})}{C_C(d_a)}} \quad (1.9)$$

La dipendenza del diametro aerodinamico dal tipo di regime viene mostrato in figura 1.4, dove è rappresentato il rapporto d_a/d_e in funzione del numero di Knudsen. Ogni curva rappresenta una particella con diametro, densità, e forma fissata. Nel limite di regime continuo $C_c(d_{ca}) = C_c(d_{ve}) = 1$, ed il diametro aerodinamico si esprime come

$$d_{ca} = d_{ev} \sqrt{\frac{\rho_{part}}{\rho_0 F}} \quad (1.10)$$

Nel regime molecolare, d_a viene chiamato diametro aerodinamico del vuoto d_{va} (Jimenez et al., 2003),

$$d_{va} = \frac{\rho_{part}}{\rho_0} \frac{d_{ev}}{F} \quad (1.11)$$

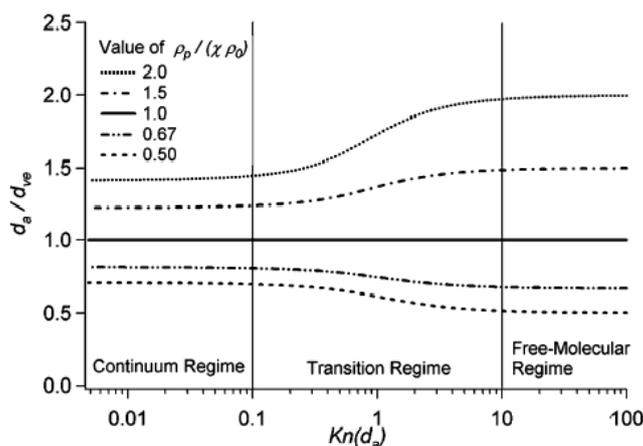


Figura 1.4: Il rapporto tra d_a e d_e come funzione di Kn. La figura illustra il fatto che ci sono due limiti asintotici per i valori di d_a , uno nel regime del continuo, l'altro nel regime molecolare. Tra questi due valori, nel regime di transizione, il rapporto d_a / d_e passa in maniera continua da uno all'altro. [DeCarlo et al., 2004]

Dimensioni In base al diametro aerodinamico l'aerosol si divide in tre classi dimensionali:

- particelle ultrafini o nanoparticelle ($d_a < 0.1 \mu\text{m}$)
- particelle fini ($0.1\mu\text{m} < d_a < 2.5 \mu\text{m}$)
- particelle grossolane ($d_a < 2.5 \mu\text{m}$)

La dimensione delle particelle di aerosol dipende dalla loro origine e dai processi che esse subiscono in atmosfera. Diversi per ogni classe sono i meccanismi di rimozione, la composizione, e dunque i metodi di misurazione. Il limite degli intervalli del diametro aerodinamico non sono netti, ma posti convenzionalmente, per cui talvolta la soglia tra particelle fini e grossolane viene posta a $1 \mu\text{m}$ anziché $2,5 \mu\text{m}$. Come già osservato, l'aerosol si presenta come un sistema polidisperso in cui le particelle che lo compongono coprono un ampio range dimensionale che varia di diversi ordini di grandezza ($1 \text{ nm} - 100 \mu\text{m}$).

Diversi studi hanno evidenziato come il numero di particelle presenti nell'atmosfera sia inversamente proporzionale alla loro massa: è presente un basso numero di polveri grossolane per unità di volume atmosferico che costituisce quasi la totalità della massa del particolato, mentre le particelle ultrafini (circa l'80% del numero totale) danno un contributo di circa 1-2% in massa (Van Dingenen et. al. 2005). Il particolato comunemente viene indicato come PM_x, dove x è il diametro aerodinamico massimo delle particelle. Gli indicatori PM₁₀ e PM_{2.5} sono i più comuni ed indicano rispettivamente il materiale particolato con diametro inferiore o uguale a 10 e $2.5\mu\text{m}$. Questi parametri sono riconosciuti a livello internazionale sia nel campo amministrativo che in quello di ricerca.

1.1 Distribuzioni dimensionali

L'impatto ambientale delle particelle atmosferiche dipende dalle loro proprietà chimiche e fisiche, dal tempo di residenza, e dalla loro abbondanza. Risulta quindi fondamentale trovare un sistema per classificare e caratterizzare quantitativamente l'aerosol.

Per farlo si ricorre alla distribuzione n_i di aerosol, espressa come il rapporto della concentrazione assoluta N_i per l'ampiezza ΔD_p dell'intervallo i -esimo del diametro D_p della particella. La concentrazione n_i di aerosol può essere calcolata tramite

$$N_i = n_i \Delta D_p. \quad (1.12)$$

Idealmente si possono utilizzare intervalli sempre più piccoli effettuando il limite $\Delta D_p \rightarrow 0$, cosicché il numero totale di particelle per cm^3 risulta essere

$$N_t = \int_0^\infty n_N(D_p) dD_p. \quad (1.13)$$

Utilizzando la funzione di distribuzione dimensionale $n_N(D_p)$ assumiamo implicitamente che la distribuzione numerica non sia più discreta, quanto una funzione continua rispetto al diametro D_p . Alternativamente $n_N(D_p)$ può essere espressa anche tramite la derivata della funzione di distribuzione cumulativa $N(D_p)$ rispetto a D_p :

$$n_N(D_p) = dN/dD_p \quad (1.14)$$

Nella pratica tuttavia, a causa dell'ampio intervallo da considerare, le distribuzioni dimensionali vengono espresse in funzione di $\log D_p$, ovvero formalmente $\log(D_p/1)$, dove al denominatore si ha il diametro di riferimento $1\mu\text{m}$, così da effettuare il logaritmo di una quantità adimensionale. In figura 1.5 viene mostrato come cambia graficamente la distribuzione. La concentrazione di particelle diviene quindi

$$N_t = \int_{-\infty}^{\infty} n_{N,\log}(\log D_p) d(\log D_p) \quad (1.15)$$

mentre la distribuzione numerica è

$$n_{N,\log} = \frac{dN}{d(\log D_p)} \quad (1.16)$$

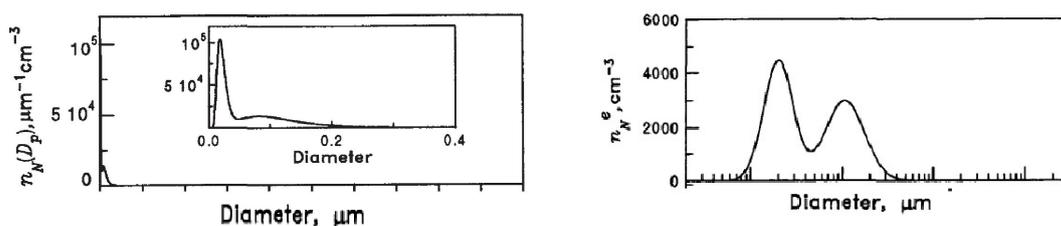


Figura 1.5: Distribuzione numerica di aerosol atmosferico: a sinistra come funzione del diametro D_p della particella (l'intervallo 0-0.4 μm è rappresentato nell'inserto); a destra come funzione di $\log D_p$ e raffigurata in scala logaritmica. [Seinfeld e Pandis, 2006]

Per descrivere la concentrazione si ricorre generalmente alle concentrazioni numerica, superficiale, volumetrica (o equivalentemente in massa) delle particelle. In analogia ai risultati ottenuti per N_t ed n_N , vengono soddisfatte le seguenti relazioni

$$S_t = \int_0^{\infty} n_S(D_p) dD_p \quad S_t = \int_{-\infty}^{\infty} n_S(\log D_p) d(\log D_p) \quad (1.17)$$

$$V_t = \int_0^{\infty} n_V(D_p) dD_p \quad V_t = \int_{-\infty}^{\infty} n_V(\log D_p) d(\log D_p) \quad (1.18)$$

$$n_S(D_p) = \pi D_p^2 n_N(D_p) = \frac{dS}{dD_p} \quad n_{S,\log}(\log D_p) = \pi D_p^2 n_{N,\log}(\log D_p) = \frac{dS}{d\log D_p} \quad (1.19)$$

$$n_V(D_p) = \frac{\pi}{6} D_p^3 n_N(D_p) = \frac{dV}{dD_p} \quad n_{V,\log}(\log D_p) = \frac{\pi}{6} D_p^3 n_{N,\log}(\log D_p) = \frac{dV}{d\log D_p} \quad (1.20)$$

La distribuzione in massa $n_M(D_p)$ rispetto al diametro della particella si ricava da quella volumetrica, una volta che la densità ρ è nota

$$n_M(D_p) = \left(\frac{\rho}{10^6} \right) n_V(D_p) = \left(\frac{\rho}{10^6} D_p^3 n_N(D_p) \right) \quad (1.21)$$

in cui il fattore 10^6 è necessario per ragioni di conversione così da esprimere convenzionalmente $n_M(D_p)$ in $(\mu\text{g } \mu\text{m}^{-1} \text{ cm}^{-3})$.

La legge di potenza. In alcuni casi, per rappresentare la distribuzione dimensionale dell'aerosol, può essere conveniente utilizzare un funzione matematica relativamente semplice che la descriva. Queste sono funzioni semi empiriche e vengono scelte perché sono in buon accordo con la forma delle distribuzioni osservate. Un esempio è la legge di potenza o distribuzione di Junge

$$n_{N,\log}(\log D_p) = \frac{C}{D_p^\alpha} \quad (1.22)$$

con C e α costanti positive. Effettuando il logaritmo a destra e a sinistra dell'uguale si ottiene $\log n_{N,\log} = \log C - \alpha \log D_p$, ovvero la distribuzione assume la forma di una retta con pendenza $-\alpha$ ed intercetta C . Analogamente, inserendo nella relazione 1.20 la legge 1.22 ed effettuando il logaritmo, si trova che anche la distribuzione

volumetrica è descritta teoricamente da una retta. Le legge di potenza, essendo una funzione monotona decrescente, riesce a descrivere accuratamente solo intervalli dimensionali limitati e l'estrapolazione a valori di diametro maggiori o minori possono indurre a errori significativi. La figura 1.6 mostra l'inadeguatezza di 1.22 nel descrivere la distribuzione volumetrica: si ha una sovrastima per piccole particelle ed una sottostima per quelle di dimensioni maggiori.

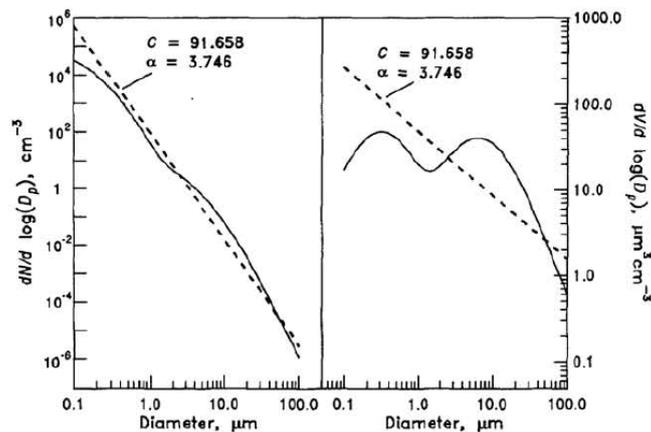


Figura 1.6: Fitting di una distribuzione numerica di aerosol urbano con una distribuzione di legge di potenza (sinistra) e confronto col la corrispondente distribuzione volumetrica (destra). Sebbene la legge di potenza sembra essere compatibile con la distribuzione numerica, fallisce nel riprodurre quella volumetrica. [Seinfeld e Pandis, 2006]

Rappresentazione delle distribuzione

Si noti, innanzitutto, che se tutte le particelle in un volume di gas avessero lo stesso diametro, la distribuzione dimensionale che ne risulterebbe sarebbe monodispersa; in una situazione reale tuttavia le distribuzioni sono sempre polidisperse. In particolare, basandosi sulle tipologie di distribuzioni sopra citate, si ottiene solitamente una distribuzione caratterizzata da 4 modi (*Aitken*, *nucleation*, *accumulation*, *coarse mode*, fig. 1.7) dovuta ai seguenti meccanismi:

- nucleazione ($d < 0.1\mu m$),
- accumulazione ($0.1\mu m < d < 1\mu m$),

- produzione meccanica ($d > 1\mu m$).

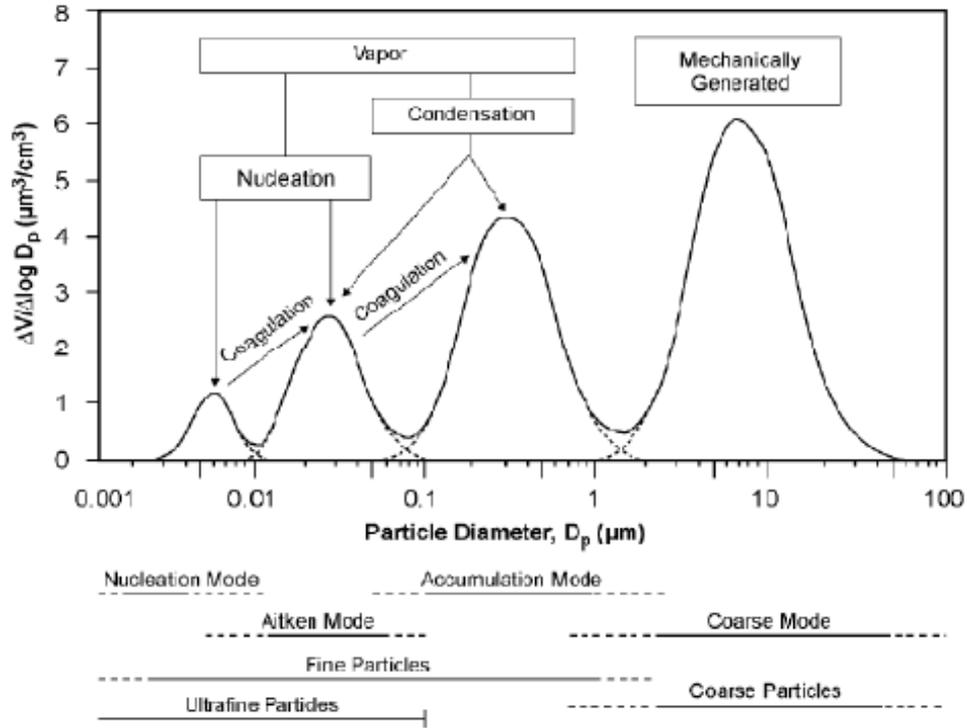


Figura 1.7: Distribuzione dimensionale ideale dell'aerosol atmosferico: i quattro massimi corrispondono ai quattro modi di formazione delle polveri [US EPA, 2004].

Si comprende quindi come la dimensione delle particelle sia legata ai processi di formazione e alla sorgente di quest'ultime. Per una spiegazione dei termini *nucleazione* e *coagulazione* si rimanda alla sezione successiva, 1.2 .

Nucleation mode. E' costituito da particelle con piccolo numero a diametri attorno a 10-12 nm; si formano a partire da vapori che a seguito di processi di reazione/condensazione, o meglio conversione *gas-to-particle*, passano dallo stato di molecola libera ad aggregati di particelle (*cluster*) ed infine a particelle con piccolo numero in coincidenza del valore precedentemente indicato.

Aitken mode. Coincide con la seconda famiglia di particelle, con piccolo numero per diametri di 70-80 nm; si formano per collisione/coagulazione delle precedenti e

possono ulteriormente aumentare di dimensione per condensazione di gas e vapori chimicamente differenziati sulla loro superficie.

Accumulation mode Modo di formazione di particelle aventi d_a compreso tra 0,2 e 1,0 μm , con picco numerico tra 300-700 nm, a partire dalle precedenti mode di distribuzione attraverso processi sequenziali di collisione, coagulazione e coalescenza.

Coarse mode Modo di formazione di particelle grossolane (*coarse*, $d_a > 1 \mu\text{m}$), generalmente per processi di erosione e abrasione meccanica di rocce ed evaporazione di gocce di acqua marina.

I meccanismi di nucleazione e di accumulazione insieme definiscono le particelle fini. Si osservi che le fonti delle varie tipologie di particelle possono essere molto diverse, influenzando l'eterogeneità caratteristica dell'aerosol atmosferico. In figura 1.8 viene riportato un riassunto delle caratteristiche principali dell'aerosol in base alla loro suddivisione.

Names	Fine particles ←			→ Coarse particles	
	Transient nuclei range	Accumulation range	Mechanical aerosol range		
Size, .001 μm	①	.01 ②	.1 ③	1	④ 10 ⑤ 100
Sources	- Combustion - Heterogeneous nucleation	- Coagulation from transient nuclei - Condensation - Combustion	- Windblown dust - Large particle emissions - Sea spray		
Lifetime	Less than 1 hour	Days	Hours	Days	Minutes Hours

Figura 1.8: Schema riassuntivo delle principali caratteristiche delle particelle di aerosol comprendente nomenclatura, sorgenti, tempi di vita in atmosfera e dimensioni che contribuiscono ai modi osservati di una distribuzione di aerosol. [Willeke e Whitby, 1975]

Un tipico andamento delle curve rappresentanti la distribuzione di aerosol è rappresentato in fig. 1.9, in cui si può osservare come le particelle più piccole, le cosiddette ultrafini, costituiscano la maggior parte delle particelle in numero ma, a causa della loro piccola dimensione, con un contributo minimo alla massa (volume) totale. Il modo di accumulazione è quello caratterizzato da superfici maggiori, mentre per quanto riguarda la distribuzione in volume/massa si ha una predominanza di particelle grossolane o fini con diametro superiore ai 100 nm. Queste curve assumono forme caratteristiche a seconda della posizione geografica considerata, anche se naturalmente i fattori da cui dipendono sono numerosi. Un altro elemento che influenza la forma delle distribuzioni dimensionali (quindi valor medio e deviazione standard) sono i processi, più o meno rapidi, che hanno luogo ed agiscono sulla particella, tra cui coagulazione, deposizione gravitazionale, condensazione e nucleazione.

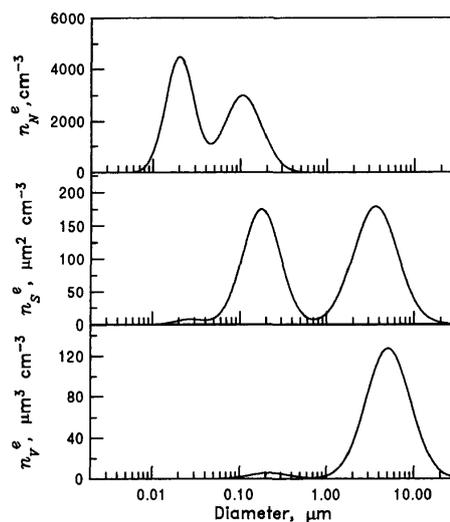


Figura 1.9: Distribuzione di aerosol di figura 1.5 espressa come funzione di $\log D_p$ in scala logaritmica. L'area al di sotto della curva rappresenta il numero totale di particelle. [Seinfeld e Pandis, 2006]

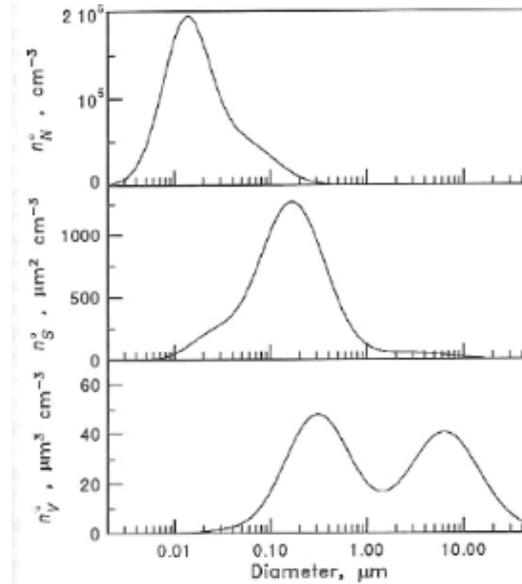


Figura 1.10: Tipiche distribuzioni numeriche, superficiali, volumetriche di aerosol urbano. [Seinfeld e Pandis, 2006]

L'aerosol di nostro interesse, ossia quello urbano, è formato in gran parte da piccole particelle di origine antropogenica ($d < 0.1\mu\text{m}$), ovvero misture di emissioni dirette da parte di processi industriali e trasporti, ma anche da materiale secondario formato tramite processi di conversione gas-particella. Per cui in questo caso la distribuzione numerica è caratterizzata prevalentemente da particelle con diametro $d < 0.1\mu\text{m}$, quella superficiale presenta un modo principale per $0.3\mu\text{m} < d < 0.5\mu\text{m}$, mentre quella volumetrica presenta solitamente due modi distinti: accumulation e coarse mode.

La distribuzione varia molto in funzione della distanza dalla sorgente dello strumento di misura usato.

Proprietà delle distribuzioni dimensionali Spesso è conveniente sintetizzare le caratteristiche di una distribuzione usando alcune sue proprietà (diametro medio, larghezza della distribuzione) piuttosto che con la funzione $n_N(D_p)$. Queste proprietà sono chiamate *momenti* della distribuzione.

Si assuma di avere una distribuzione discreta formata da M gruppi di particelle con diametro D_k , rispettive concentrazioni numeriche $N_k, k = 1, \dots, M$ e concentrazione numerica totale $N_t = \sum_{k=1}^M N_k$, allora si può definire il momento r -esimo,

definito rispetto al punto D_p come

$$\mu_r = \sum_{k=1}^M (D_k - D_p)^r N_k(D_p).$$

I due momenti più usati sono la media e la varianza, corrispondenti ai casi $r = 1$ e $r = 2$:

$$\bar{D}_p = \frac{\sum_{k=1}^M N_k D_k}{\sum_{k=1}^M N_k} = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^M N_k D_k \quad ; \quad (1.23)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{k=1}^M N_k (D_k - \bar{D}_p)^2}{\sum_{k=1}^M N_k} = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^M N_k (D_k - \bar{D}_p)^2 \quad . \quad (1.24)$$

La distribuzione monomodale sopracitata corrisponde al caso in cui tutte le particelle hanno diametro paro esattamente a \bar{D}_p e varianza σ^2 nulla.

1.2 Processi di formazione

Le modalità di formazione e accrescimento possibili, per piccole particelle, sono fondamentalmente tre:

- *Nucleazione omogenea*: si ha quando una sostanza presenta pressione parziale in fase gassosa maggiore rispetto alla sua pressione di vapore (condizione di sovra saturazione) ed avviene una condensazione del gas, che porta alla formazione di nuclei solidi o liquidi.
- *Nucleazione eterogenea*: è una condensazione di molecole gassose, le quali vanno a formare nuclei di particelle sulla superficie di altre particelle.
- *Coagulazione*: consiste in un'aggregazione di più particelle solide che collidono fra loro. Risulta essere particolarmente efficiente per grandi particelle e causa una diminuzione della concentrazione numerica di particelle in concomitanza con un aumento delle dimensioni.

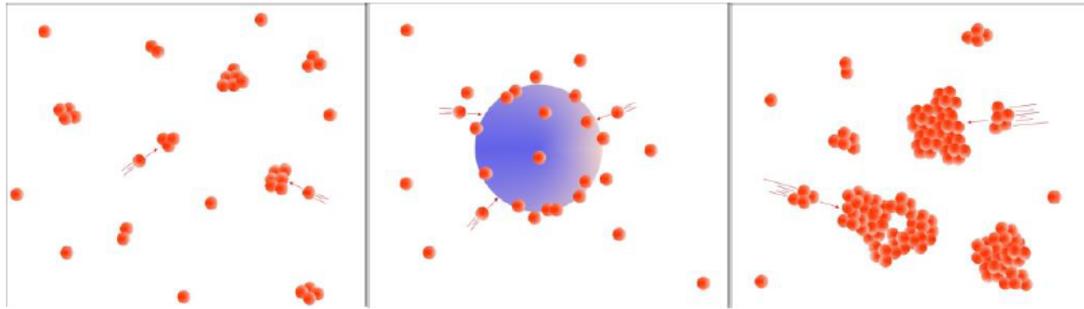


Figura 1.11: Modalità di accrescimento per particelle di aerosol atmosferico. Da sinistra a destra, processi di nucleazione, condensazione ed accrescimento. [Lagzi et al., 2013]

1.3 Sorgenti

L'aerosol viene immesso in atmosfera da una grande varietà di sorgenti, che possono essere naturali o antropiche (fig. 1.12). La figura 1.13 mostra una stima dei contributi delle emissioni globali di aerosol a seconda del tipo di sorgente. L'emissione è quantificata dal flusso di particelle, espresso in Tg/yr. I processi che hanno luogo portano alla formazione diretta o indiretta di particelle ognuna con ben determinate caratteristiche morfologiche, composizione chimica, proprietà ottiche (Tomasi e Lupi, 2016). Dalla figura 1.13 si vede che l'emissione delle particelle naturali supera in quantità quella derivata dai processi antropogenici, specialmente per quanto riguarda la produzione diretta.

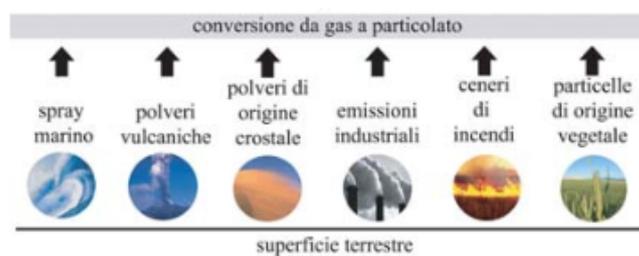


Figura 1.12: Schema delle principali sorgenti di particolato atmosferico: i mari sono produttori di spray marino; la superficie terrestre produce polveri dal suolo e dai vulcani; l'uomo produce emissioni industriali e partecipa all'immissione in atmosfera di polveri derivate dalle combustioni e dagli incendi. [Molinarioli e Masiol, 2006]

Source	Estimated Flux, Tg yr ⁻¹	Reference
Natural		
Primary		
Mineral dust		Zender et al. (2003)
0.1–1.0 μm	48	
1.0–2.5 μm	260	
2.5–5.0 μm	609	
5.0–10.0 μm	573	
0.1–10.0 μm	1490	
Seasalt	10,100	Gong et al. (2002)
Volcanic dust	30	Kiehl and Rodhe (1995)
Biological debris	50	Kiehl and Rodhe (1995)
Secondary		
Sulfates from DMS	12.4	Liao et al. (2003)
Sulfates from volcanic SO ₂	20	Kiehl and Rodhe (1995)
Organic aerosol from biogenic VOC	11.2	Chung and Seinfeld (2002)
Anthropogenic		
Primary		
Industrial dust (except black carbon)	100	Kiehl and Rodhe (1995)
Black carbon	12	Liou et al. (1996)
Organic aerosol	81	Liou et al. (1996)
Secondary		
Sulfates from SO ₂	48.6	Liao et al. (2003)
Nitrates from NO _x	21.3	Liao et al. (2004)

Figura 1.13: Stime delle emissioni globali per le principali classi di aerosol [Seinfeld and Pandis, 2006]

1.3.1 Sorgenti naturali

Aerosol primario. Tra le sorgenti naturali principali ci sono la risospensione dal suolo di polveri e lo spray marino.

Le polveri provengono da zone aride o semi aride del pianeta; una volta che sono sollevate dal vento sono soggette ad un trasporto su lunga distanza. Sebbene l'aerosol sia classificato come naturale la sua produzione viene influenzata dalle attività umane (agricoltura, deforestazione, etc.).

Lo spray marino proviene dai mari e dagli oceani, i quali costituiscono circa i due terzi delle terre emerse: quando una goccia d'acqua evapora il sale rimane sospeso in atmosfera formando una particella di aerosol marittimo (ad esempio $NaCl$, $MgSO_4$).

La terza fonte naturale per abbondanza sono i vulcani, che in generale danno un

contributo localizzato, tranne in rari casi.

Vi è poi una componente biogenica costituita principalmente da detriti vegetali, detriti animali, pollini, spore (frazione grossolana) o microorganismi con diametro d_a inferiore a $2 \mu\text{m}$.

Aerosol secondario. La biosfera vegetale è responsabile del rilascio di piccoli quantitativi di carbonio elementare (dovuto a incendi boschivi naturali), ma soprattutto di notevoli quantità di VOC (*Volatile Organic Compound*), i quali vengono ossidati per dare composti organici aventi più bassa pressione di vapore: in questo modo, vi è un'elevata probabilità che tali composti subiscano processi di nucleazione (Koch et al., 2000). Una piccola componente secondaria di origine naturale è costituita dai nitrati provenienti dagli ossidi di azoto (NOx) prodotti nel ciclo dell'azoto (Roelle et al., 2001) e dai fulmini (Price et al., 1997). Nitrati e NaCl sono le particelle fortemente igroscopiche grazie alle quali avviene la condensazione del vapore acqueo per formare le nubi.

1.3.2 Sorgenti antropiche

La maggior parte delle sorgenti dovute alle attività umane sono situate in zone urbanizzate. Sebbene sia stato detto che il contributo antropico è complessivamente inferiore a quello naturale, questo è vero solo su scala globale; nelle aree urbane ed industriali il particolato antropogenico è in genere la frazione più rilevante. Il particolato è dovuto in primo luogo a processi di combustione: utilizzo di combustibili fossili, processi di estrazione mineraria, emissioni industriali, fonti di riscaldamento; in questo caso è caratterizzata da un alto contenuto di carbonio. In secondo luogo si hanno le emissioni dovute alle sorgenti mobili, ovvero traffico dei mezzi di trasporto. Da tali processi si originano polveri primarie fini, costituite principalmente da "black carbon" (carbonio elementare). Le attività antropiche producono anche emissioni di precursori gassosi, che possono dar luogo alla formazione di aerosol secondario. Quest'ultimo è costituito prevalentemente da composti di zolfo, azoto o carbonio.

Nei processi di combustione vengono rilasciati nell'atmosfera anche idrocarburi volatili incombusti; questi sono precursori di aerosol secondario organico, analogamente ai VOC di origine naturale. Vi sono comunque alcune sorgenti antropiche di

particolato, generalmente primario, non legate a processi di combustione. Si possono citare come esempio le attività estrattive ed edilizie, l'usura delle componenti meccaniche degli autoveicoli (freni, motore, pneumatici) e l'abrasione del manto stradale ad opera del traffico veicolare; si tratta di sorgenti di particelle principalmente grossolane. Anche l'utilizzo di solventi organici volatili nelle industrie e nella vita quotidiana causa il rilascio di idrocarburi e altre sostanze organiche nell'atmosfera; queste subiscono il tipico destino dei VOC, vale a dire l'ossidazione e la nucleazione per formare specie più polari che condensano o coagulano.

1.4 Destino ambientale

1.4.1 Trasporto

Una volta emesso, il particolato atmosferico può viaggiare per distanze relativamente lunghe. Il tempo di residenza nell'atmosfera dipende dalla composizione chimica e dalle dimensioni delle particelle, così come dai flussi di apporto/rimozione e dalle condizioni meteorologiche (Molinari e Masiol, 2006). In generale, si osserva che il particolato con un diametro $d_a > 10 \mu\text{m}$ è caratterizzato da tempi di residenza brevi, a causa del peso relativamente elevato, mentre il particolato più fine può risiedere in atmosfera per tempi maggiori (circa una settimana). Tuttavia, anche le particelle più grossolane, nel caso di condizioni di vento forte, possono rimanere in sospensione per molti giorni e percorrere migliaia di km (Coudè-Gaussen et al., 1987), soprattutto se vengono prodotte in aree caratterizzate da intense correnti ascensionali che le sollevano ad altitudini elevate.

1.4.2 Rimozione

Come è stato accennato l'aerosol può essere rimosso dall'atmosfera in maniere differenti a seconda della sua dimensione e composizione. I due meccanismi principali di rimozione di particelle sono la deposizione umida e secca (Sportisse 2007, Petroff 2008). In media annua su scala globale, circa l'80-90% viene rimosso per deposizione umida, che coinvolge tutti i fenomeni precipitativi (pioggia, neve, grandine, nebbia, ecc.).

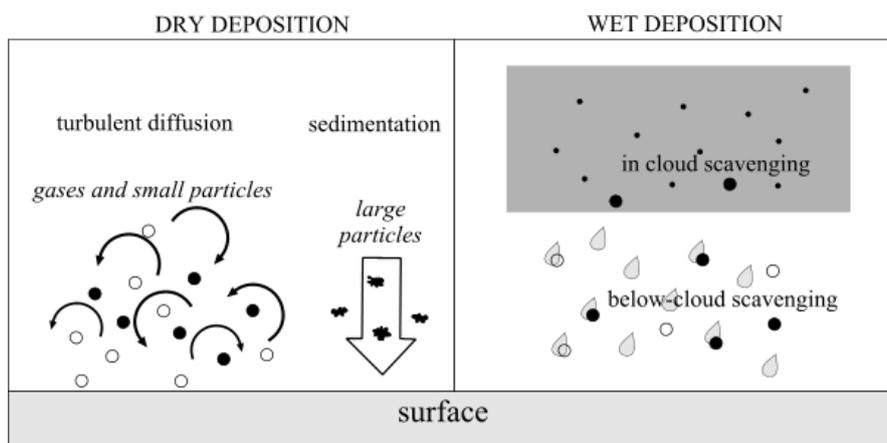


Figura 1.14: Processi di deposizione secca ed umida. [Lagzi et al., 2013]

Deposizione umida

Il termine deposizione umida si riferisce a quei processi naturali il cui l'aerosol, ed in generale i gas solubili, vengono rimossi dall'atmosfera attraverso fenomeni di precipitazione, ovvero nubi, nebbia, pioggia e neve. Si può distinguere in (Tiwary & Colls, 2010):

- *Precipitation scavenging*: rimozione attraverso una nube di pioggia;
- *Cloud interception*: impatto delle gocce della nube con il terreno, generalmente in montagna;
- *Fog deposition*: rimozione di materiali per sedimentazione di gocce di nebbia;
- *Snow deposition*: rimozione di materiale durante una nevicata.

Si distingue inoltre tra *rainout*, ossia incorporazione del particolato nelle gocce della stessa nuvola (per questo sono anche detti fenomeni di *scavenging in-cloud*) le quali possono poi cadere come pioggia, e *washout* attribuito allo *scavenging below-cloud* (al di sotto della nube). Il primo meccanismo, più efficace, determina la rimozione dei nuclei di condensazione e la formazione stessa delle nubi e dello sviluppo di fenomeni precipitativi. Il secondo meccanismo è meno efficace del primo poiché è minore la probabilità che le gocce in caduta dalle nubi collidano con particelle di aerosol. Affinché la rimozione possa avvenire sono necessari tre passaggi: innanzitutto la particella deve essere presente in concomitanza con acqua

condensata, viene quindi rimossa dalle idrometeore ed infine raggiunge la superficie terrestre. Durante ogni fase possono avvenire trasformazioni chimiche.

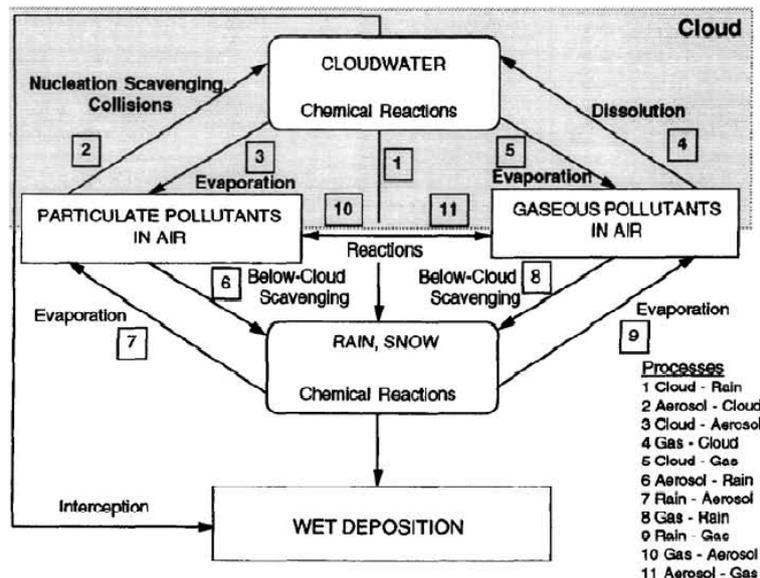


Figura 1.15: Struttura concettuale dei processi di deposizione umida. La presenza di doppie frecce indica la reversibilità del processo. [Seinfeld e Pandis, 2006]

La rimozione umida risulta molto complicata, dal momento che coinvolge più processi, numerose fasi fisiche ed è influenzata dalle varie scale di lunghezza caratteristiche. I mezzi (le fasi) possibili per ogni specie i sono quattro, ognuno caratterizzato da una propria concentrazione C_i :

- aria, $C_{i,air}$;
- goccia di una nube, $C_{i,cloud}$;
- goccia di pioggia, $C_{i,rain}$;
- particella di aerosol, $C_{i,par}$;

Queste concentrazioni sono descritte dall'equazione di diffusione atmosferica

$$\frac{\partial C_{i,n}}{\partial t} = -\mathbf{v}_m \cdot \nabla C_{i,n} + \nabla \cdot (\mathbf{K} \nabla C_{i,n}) + \sum_m W_{m/n}^i + R_{i,n} + E_{i,n} \quad (1.25)$$

che descrive la variazione temporale della concentrazione della specie i -esima come somma di cinque termini, avvezione, dispersione, trasporto, reazione ed emissione. Il tasso di trasporto di una particella tra i mezzi n e m si scrive, approssimando al primo ordine, come

$$W_{n/m} = \Lambda_i C_{i,part} \quad (1.26)$$

dove Λ_i è il coefficiente di *scavenging* per la specie i nella fase di particella. Questa formula è utilizzabile solamente se il processo è irreversibile e se è indipendente dalla quantità di materiale rimossa in precedenza. Il coefficiente di *scavenging*, in s^{-1} , viene stimato dalla relazione

$$\Lambda = Ar^B \quad (1.27)$$

r intensità della pioggia in mm/h , A e B costanti specifiche per un certo aerosol (Lagzi et al., 2013). La formula 1.26 permette di ricavare nel caso di un'atmosfera orizzontalmente omogenea il tasso di scavenging

$$F_{bc}(t) = \int_0^h \Lambda_i(z, t) C_i(z, t) dz \quad (1.28)$$

Below-cloud scavenging Durante la caduta, una goccia di pioggia collide e raccoglie particelle presenti in aria che a loro volta stanno subendo un processo di deposizione. Siano dunque $U_t(D_p)$ ed $u_t(d_p)$ rispettivamente la velocità di caduta della goccia di diametro D_p e di deposizione della particella di diametro d_p . Il volume di collisione per unità di tempo è $\pi(D_p + d_p)^2(U_t(D_p) - u_t(d_p))/4$. Una complicazione associata a questo processo è che durante la caduta, la goccia perturba l'aria che la circonda, modificando le linee di flusso. In questo modo quando si avvicina ad una particella, ne modifica la traiettoria. Il numero di collisioni tra una particella con diametro compreso nell'intervallo $[d_p; d_p + dd_p]$ e una goccia di diametro D_p è espresso in funzione dell'efficienza di collisione $E(D_p, d_p)$, ovvero la frazione di particelle di diametro d_p contenute nel volume di collisione che vengono raccolte,

$$\frac{\pi}{4}(D_p + d_p)^2[U_t(D_p) - u_t(d_p)]E(D_p, d_p)n(d_p)dd_p \quad (1.29)$$

con $n(d_p)$ la distribuzione dimensionale dell'aerosol. Da questa si ricava immediatamente il tasso di accumulazione in massa delle particelle, sostituendo $n(d_p)$ con

la distribuzione in massa $n_M(d_p)$. Se poi si integra sulla distribuzione dimensionale si ottiene il tasso totale di raccolta di massa di tutte le particelle con diametro d_p

$$W_{bc}(d_p) = n_M(d_p) dd_p \int_0^\infty \frac{\pi}{4} (D_p + d_p)^2 [U_t(D_p) - u_t(d_p)] E(D_p, d_p) N(D_p) dD_p \quad (1.30)$$

A questo punto si possono fare due approssimazioni:

- $U_t(D_p) \gg u_t(d_p)$
- $(D_p + d_p)^2 \simeq D_p^2$

ovvero la goccia ha un diametro e una velocità molto maggiore rispetto a quelle della particella. Inserendo queste approssimazioni in (1.30) si ottiene

$$W_{bc}(d_p) = n_M(d_p) dd_p \int_0^\infty \frac{\pi}{4} D_p^2 U_t(D_p) E(D_p, d_p) N(D_p) dD_p \quad (1.31)$$

$$= -\Lambda(d_p) n_M(d_p) dd_p \quad (1.32)$$

dove Λ nella formula (1.32) rappresenta il coefficiente di *scavenging*. Per cui la velocità di *scavenging below-cloud* di particelle di aerosol di diametro d_p si scrive come

$$\frac{dn_M(d_p)}{dt} = -\Lambda(d_p) n_M(d_p) \quad (1.33)$$

mentre il tasso di scavenging di massa totale risulta essere

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^\infty n_M(d_p) dd_p = - \int_0^\infty \Lambda(d_p) n_M(d_p) dd_p \quad (1.34)$$

In-cloud scavenging Le particelle di aerosol possono venire incorporate anche all'interno della nube e delle sue gocce di pioggia. Questo fa sì che ci sia una concentrazione iniziale di gocce prima che esse inizino a cadere. Per l'aerosol lo *scavenging in-cloud* è il risultato di due processi che dipendono dalla dimensione e dalla specie considerata:

1. *nucleation scavenging*: le particelle da nuclei di condensazione diventano gocce e la frazione di aerosol rimanente viene incorporata nella nube e nelle gocce d'acqua. Si tratta di un processo efficiente, soprattutto per gli aerosol solubili (Tost, 2007);

2. *impaction scavenging*: l'aerosol interstiziale viene raccolto dalle gocce della nube in un lento processo, rimuovendo una frazione trascurabile di aerosol.

Seguendo il modello esposto da Dingle (1973), si considera una nube formata da goccioline mescolate a particelle a queste attaccate o sospese in aria. Una pioggia intensa, indipendentemente da come è generata, rimuove particelle appartenenti ad entrambe le classi. La variazione temporale della concentrazione di aerosol è data da tre equazioni differenziali ordinarie, una per il *diffusive attachment*, le altre per i processi di impattazione e accrescimento.

$$\frac{dNa_i}{dt} = -\left[\sum_{j=1}^M \alpha_{ij} + \sum_{k=1}^N (\beta_{ik} + \gamma_{ik})\right]Na_i \quad \forall i \quad (1.35)$$

$$\frac{dNc_{ij}}{dt} = \alpha_{ij}Na_i - Nc_{ij} \sum_{k=1}^N \lambda_{jk} \quad \forall i, j \quad (1.36)$$

$$\frac{dNr_{ik}}{dt} = \sum_{j=1}^N \lambda_{jk} + Nc_{ij} + (\beta_{ik} + \lambda_{ik})Na_i \quad \forall i, k \quad (1.37)$$

dove Na , Nc e Nr sono le concentrazioni numeriche di aerosol (cm^{-3}) rispettivamente sospeso in aria, attaccato alle goccioline della nube, rimosso dalla pioggia; α il tasso di attaccamento diffusivo tra particelle e goccioline (s^{-1}), β quello tra particelle e gocce di pioggia (s^{-1}); γ tasso di raccolta di particelle per impattazione da parte delle gocce di pioggia (s^{-1}); λ il tasso di accrescimento delle goccioline a causa delle gocce di pioggia; i, j, k l'indice della classe della dimensione delle particelle, delle goccioline, e delle gocce di pioggia. Questo sistema di equazioni ha le caratteristiche di essere molto accurato nei calcoli, a svantaggio però del tempo di computazione. Se al posto di λ_{ij} si considera il valor medio $\tilde{\lambda}$, significa che le gocce della nube e di pioggia interagiscono tra di loro ad un tasso medio di accrescimento $\tilde{\lambda}$. Supponendo inoltre che tutte le particelle interagiscano con l'intera popolazione di goccioline presenti, le relazioni 1.35 - 1.37 si possono riscrivere in maniera semplificata, permettendo la valutazione delle costanti dei tassi di accrescimento a seconda dei processi fisici che avvengono.

Per concludere, si noti che le incertezze nella modellizzazione globale di deposizione umida sono elevata a causa della conoscenza ancora limitata, necessitando di un maggior lavoro sul campo e in laboratorio.

Deposizione secca

Il restante 20% del particolato è rimosso per deposizione secca, o *fall out*. Il processo è strettamente legato alle dimensioni della particella. A seconda del diametro aerodinamico possiamo avere o una rimozione di tipo diffusivo ($d_a < 1 \text{ Tm}$) o di tipo gravitazionale ($d_a > 1 \text{ Tm}$). La deposizione secca si verifica attraverso più processi:

- diffusione turbolenta: importante per particelle con diametro $d_a > 1 \mu\text{m}$;
- sedimentazione (deposizione gravitazionale): maggiore è il diametro delle particelle maggiore è l'effetto che ha la forza di gravità su di esse, causando una caduta verso la superficie terrestre;
- impattazione: particelle massive, con una grande inerzia, non riescono a seguire le linee di flusso dell'aria attorno ad un ostacolo;
- intercettazione: anche se un oggetto non è direttamente sul cammino della particella in moto in un gas, può comunque essere raccolto da questo se ci passa abbastanza vicino;
- diffusione browniana: piccolissime particelle in moto casuale urtano l'una con l'altra (coagulazione termica) o con altri e più grandi ostacoli. Questo processo domina per particelle con diametri inferiori a $0.2 \mu\text{m}$ ed ha un contributo che aumenta al diminuire della dimensione. Fa eccezione il caso in cui la diffusione browniana avvenga su strati superficiali dell'ordine del millimetro: la diffusione diventa importante anche per particelle più grandi.

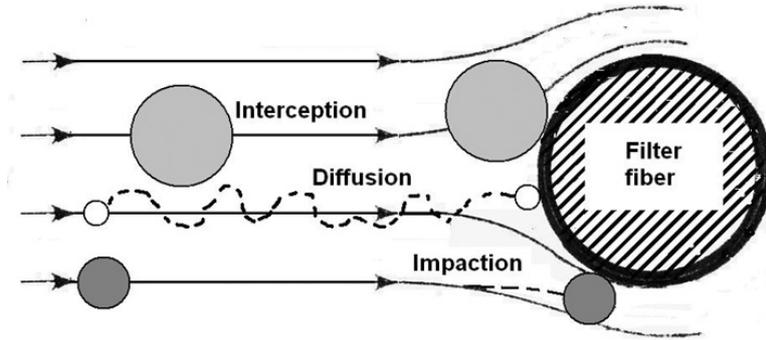


Figura 1.16: Alcuni dei meccanismi che contribuiscono alla deposizione secca di aerosol atmosferico. (<http://www.asbestosguru-oberta.com/HEPAfiltration/hepa.htm>)

Il tasso di deposizione è rappresentato dalla velocità di deposizione; essa dipende da variabili meteorologiche, come velocità del vento e stabilità atmosferica, e microfisiche, diametro della particella e sue caratteristiche, ad esempio l'igroscopia richiede termini correttivi (Vong et al., 2009) ed è minore per particelle di dimensione intermedia ovvero appartenenti all'*accumulation mode*. Su scala globale vi è dunque elevata variabilità spaziale e temporale, tuttavia si osserva che la velocità è compresa negli intervalli $0.01 - 0.2 \text{ cm/s}$ per particelle nel *nucleation mode*, $0.001 - 0.05 \text{ cm/s}$ nell'*accumulation mode*, $1.25 - 5 \text{ cm/s}$ per il *coarse mode* (Giorgi, 1986). La velocità di deposizione si ricava dalla relazione tra la densità di flusso F e la concentrazione c (Lagzi et al.2013)

$$F = vc$$

e si può scrivere come (Sportisse, 2007)

$$v_d = v_g + \frac{1}{R_a + R_b + v_g R_a R_b} \quad (1.38)$$

con v_g la velocità di sedimentazione gravitazionale, R_a , R_b termini resistivi.

1.5 Effetti dell'aerosol

La conoscenza delle sorgenti di aerosol è necessaria in quanto esse sono intimamente legate alle proprietà fisiche delle particelle, a meno di successive reazioni in

atmosfera. Solo con una conoscenza sempre più approfondita è possibile stabilire quali siano gli effetti che l'aerosol ha sull'ambiente e sulla salute degli esseri viventi. I parametri primari con cui si valutano gli effetti sono la concentrazione di particelle, la dimensione, la struttura e la composizione chimica. Questi, tuttavia, sono spazialmente e temporalmente molto variabili (Poschl, 2005).

1.5.1 Effetti sull'ambiente

Su scala globale possiamo rilevare gli effetti del particolato sul cosiddetto bilancio radiativo del pianeta definito come la differenza tra radiazione entrante, assorbita dalla terra, e quella riemessa dalla stessa.

Bilancio radiativo - Effetto diretto Le particelle di aerosol influenzano il bilancio radiativo terrestre riflettendo parte della radiazione solare a corta lunghezza d'onda, portando ad un raffreddamento dell'atmosfera terrestre. Al contrario, alcune particelle (principalmente *black carbon* e *soot*) sono in grado di assorbire la radiazione ad onda lunga emessa dalla superficie terrestre.

Bilancio radiativo - Effetto indiretto Un secondo modo in cui l'aerosol influenza il bilancio è attraverso la formazione di gocce di nubi. Queste si formano nella troposfera quando l'umidità relativa supera il livello di saturazione ed avviene la condensazione di vapor acqueo su particelle di aerosol, che vengono quindi chiamate *Cloud Condensation Nuclei* (CCN). Dalle caratteristiche dell'aerosol dipendono poi quelle delle nubi e delle precipitazioni.

Effetto	Tipo di nube	Processo
Albedo	Tutte	A parità di contenute di acqua o ghiaccio più particelle ma più piccole aumentano la quantità di radiazione solare riflessa
Tempo di vita	Tutte	Particelle più piccole diminuiscono l'efficienza delle precipitazioni prolungando il tempo di vita della nube
Semi-diretto	Tutte	Assorbimento di radiazione solare influenza la stabilità statica e il bilancio energetico superficiale della nube, portando eventualmente all'evaporazione di particelle della nube
Glaciazione	Fase mista	Un aumento dei CCN aumenta l'efficienza della precipitazione
Termodinamico	Fase mista	Particelle più piccole ritardano il congelamento, si formano nubi sopra raffreddate

Figura 1.17: Schema dei vari effetti indiretti dell'aerosol, del tipo di nube coinvolta e breve descrizione del processo che si verifica. Adattato da *IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change, 2007*

Nel complesso il contributo dell'aerosol al bilancio energetico terrestre è per lo più negativo, mitigando parzialmente l'effetto di riscaldamento dovuto ai gas serra (figura 1.18).

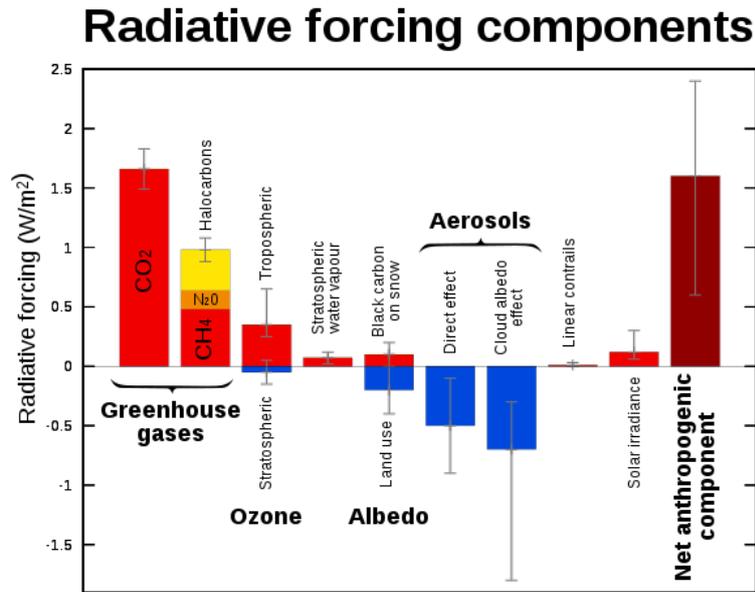


Figura 1.18: Componenti delle forze radiative che contribuiscono al bilancio radiativo globale. [IPCC, 2007]

Visibilità Le particelle fini sospese nella bassa atmosfera, in particolare quelle con diametro compreso tra 0.3 e $1.0 \mu\text{m}$, causano una riduzione della visibilità (*caligine*), poiché il diametro è simile alla lunghezza d'onda della luce e fa quindi interferenza con la radiazione visibile (Manzoor e Kulshrestha, 2015). Il tipo di contaminazione aerea connessa ad una ridotta visibilità viene chiamata “smog”. Questo fenomeno viene enfatizzato in particolare quando l'umidità relativa è alta: l'aerosol aumenta la sua sezione d'urto e disperde maggiormente la luce (Moses et al., 2017).

1.5.2 Effetti sulla salute umana

Numerosi studi hanno comprovato l'esistenza di una correlazione tra esposizione prolungata al particolato atmosferico e l'insorgenza di alcune patologie, talvolta mortali, di tipo cardiovascolare e respiratorio (Hoek et al. 2013). La quantità di particolato che può essere inalato e quindi assorbito lungo il sistema respiratorio umano dipende fortemente dalla dimensione delle particelle e dalla sua composizione. Più la particella è piccola più in profondità può andare, per poi depositarsi

tramite gli stessi meccanismi che caratterizzano l'aerosol quando è in atmosfera: impattazione, sedimentazione e diffusione. Allo stato attuale pare che un'elevata tossicità sia attribuibile al particolato dalle dimensioni minori di $1 \mu m$. Dunque sono le particelle fini ed ultrafini, piuttosto che le grossolane, quelle che causano maggiori danni: il tasso di mortalità cresce all'aumentare della concentrazioni di particolato con piccoli diametri (Seaton et al., 1995; Schwartz e Neats, 1998).

In figura 1.19 sono elencati i fattori che influenzano ogni intervallo di diametro della particella per quanto riguarda gli effetti sulla salute.

Donaldson e colleghi (2005) hanno stimato che in una giornata di basso inquinamento un adulto inala circa 200 miliardi di particelle, la metà delle quali si depositano nel polmone senza provocare, apparentemente, danni alla salute. Ad un'analisi più attenta, tuttavia, l'inalazione di particelle ultrafini dà origine a processi infiammatori indipendentemente dalla loro composizione.

Table II. Factors that influence particulate deposition in the human respiratory system (2I).

<i>Particle Size (μm)</i>	<i>Area Deposited</i>	<i>Method</i>	<i>Air Direction Change</i>	<i>Relative Air Velocity</i>
5-30	Nasopharyngeal	Impaction	Very abrupt	4
1-5	Tracheobronchial	Sedimentation	Less abrupt	3-2
<1	Pulmonary	Diffusion	Calm	0-1

Figura 1.19: Gli intervalli dimensionali sono etichettati tramite il diametro aerodinamico. (Gaffney e Marley, 2006)

Una volta introdotto nell'organismo per via respiratoria il particolato può diffondere, grazie alle sue ridotte dimensioni (e grazie anche ai danni da esso stesso provocati nel tessuto epiteliale), nei sistemi cardiovascolare e linfatico. La tossicità delle particelle inalate dipende da quanto queste vengono assorbite e rimosse dal sistema linfatico o da quanto si depositano negli organi (Gaffney e Marley, 2006). Si usa come standard per il controllo delle concentrazioni di inquinanti in atmosfera il PMx. Al PM10 fanno riferimento alcune normative ma, come si è visto, sono i PM2.5 e PM1 ad avere i maggiori effetti sulla salute umana. Nel 2006 l'Organizzazione mondiale della sanità (OMS), riconoscendo la correlazione fra esposizione ed insorgenza di malattie cardiovascolari e respiratorie, ha indicato il

PM2.5 come misura di riferimento delle polveri sottili nell'aria e ha posto i livelli di concentrazione massimi a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dati sperimentali indicano che un parametro importante in quest'ambito è l'area superficiale, così come la composizione chimica della particella di aerosol (Schwarz et al., 2006).

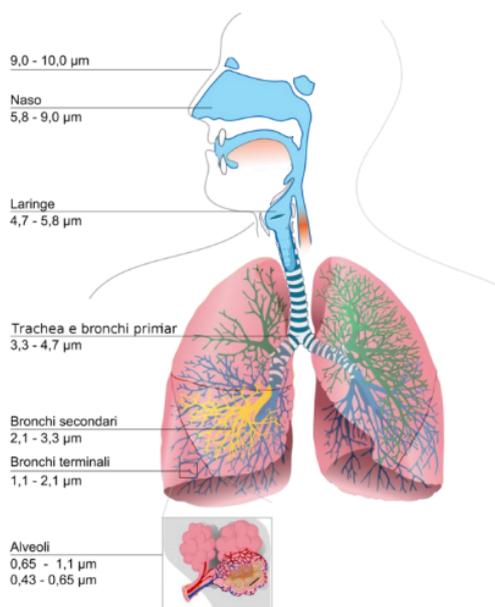


Figura 1.20: Penetrazione delle polveri nell'apparato respiratorio in relazione alle dimensioni delle particelle. (<http://it.wikipedia.org/wiki/Particolato>)

1.6 Influenza della vegetazione

Come discusso nella precedente sezione, l'inquinamento atmosferico può avere conseguenze significative sulla salute dell'uomo, essendo causa potenzialmente di malattie respiratorie e cardiovascolari, e anche sull'ambiente, con danni a piante ed alberi, ma anche formazione di piogge acide e riduzione della visibilità. Alcuni studi hanno indicato che una densità elevata di alberi in città è correlata ad una riduzione delle concentrazioni di inquinanti (Abhijith et al, 2017) e delle malattie respiratorie (Lovasi et al., 2008). Questi aspetti mostrano l'importanza della necessità di rimuovere e controllare le concentrazioni di inquinanti atmosferici. Esistono diversi modi per mitigare l'inquinamento: in generale, le concentrazioni

degli inquinanti possono venire ridotte agendo sulla loro dispersione e/o riducendo le loro emissioni, o ancora utilizzando un sistema di controllo a valle che rimuova i contaminanti tramite processi meccanici e/o chimici (Tiwary e Colls, 2010).

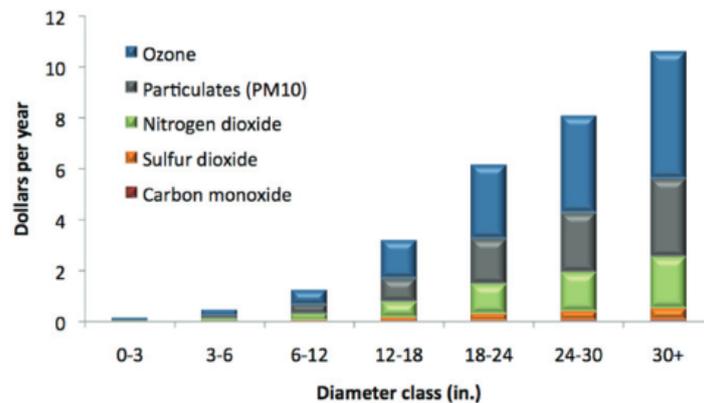


Figura 1.21: Stima del valore in dollari della rimozione di inquinanti da parte di alberi, suddivisi per diametro del tronco, a Chicago (Illinois). [*Air Quality Effects of Urban Trees and Parks*, 2010]

Come mostrato da alcuni studi (Nowak e Heisler, 2010), la presenza di vegetazione può giocare un ruolo fondamentale nella mitigazione dell'inquinamento atmosferico. Ad esempio, negli Stati Uniti è stato dimostrato come la presenza degli alberi nei parchi possa rimuovere fino a 75 000 tonnellate l'anno di inquinanti, per un risparmio di 500mila dollari sulla base delle stime dei costi medi nazionali dell'esternalità associate agli inquinanti (Murray et al., 1994). Un altro studio a Santiago, Cile, ha dimostrato che la vegetazione può abbattere in maniera efficace le concentrazioni di inquinanti, in particolare di PM10, con costi paragonabili a quelli di altre politiche di controllo (i.e. combustibili alternativi).

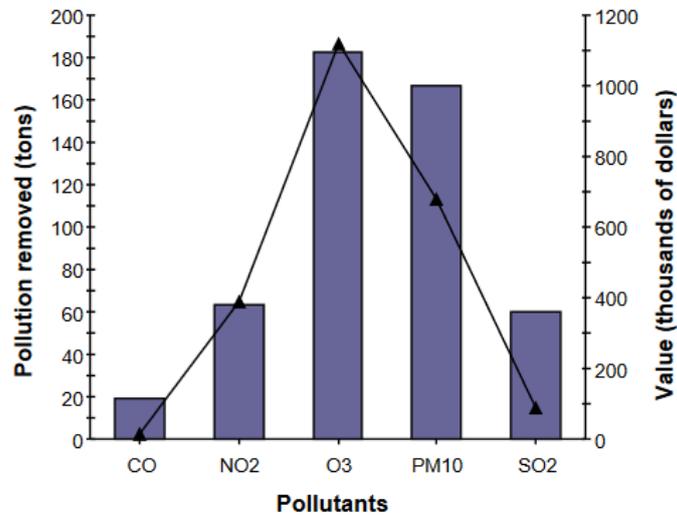


Figura 1.22: Rimozione di inquinanti e valore associato in dollari per gli alberi di Washington. [*Assessing Urban Forest Effects and Values*, 2006]

La rimozione, particolarmente efficiente se si considera il particolato, avviene tramite meccanismi di deposizione, sia umida che secca, mentre la frazione gassosa viene assorbita dalle foglie. La deposizione a livello della *canopy* è considerata un metodo fondamentale per la rimozione di particelle, specialmente ad altezze superiori ai 5m a causa delle velocità di deposizione secca molto elevata (Tiwary e Colls, 2010). La penetrazione verticale degli inquinanti attraverso la canopy è influenzata da vari fattori come i cambiamenti nella biomassa, la velocità del vento e la presenza di turbolenze.

1.6.1 Modelli per la canopy urbana

UFORE Il modello UFORE, *Urban Forest Effects*, fu sviluppato originariamente dal Dipartimento Americano per l'Agricoltura per fornire un supporto allo studio di foreste urbane, ed utilizza dati meteorologici per quantificare la composizione, la diversità delle specie, la distribuzione dei diametri, la densità e la salute degli alberi, la superficie delle foglie, le emissioni di VOC, *Volatile Organic Compound* e la rimozione oraria di inquinanti. Quest'ultima viene calcolata per l'ozono O_3 , il diossido di zolfo SO_2 , il diossido di azoto NO_2 , il monossido di carbonio CO ed infine il PM10 (Nowak e Crane, 1998). Sebbene esso sia stato largamente utiliz-

zato per stimare la rimozione di questi inquinanti da parte di alberi, si tratta di un modello semplificato poiché richiede assunzioni su variabili che sono difficili da quantificare, inoltre tiene in considerazione solamente la deposizione secca, sotto-stimando la reale deposizione totale. Il flusso discendente di inquinanti F viene calcolato tramite il prodotto della velocità di deposizione v_{TS} e la concentrazione di inquinanti incidente C_{in}

$$F = v_{TS} C_{in} \quad (1.39)$$

La velocità di deposizione, come visto in precedenza, si ricava a partire l'inverso della somma della resistenza aerodinamica R_a , di strato limite quasi laminare R_b e di canopy R_c

$$v_{TS} = (R_a + R_b + R_c)^{-1} \quad (1.40)$$

R_a e R_b si possono stimare a partire da dati orari meteorologici come il prodotto tra la velocità media del vento all'altezza z e la velocità di frizione. La dipendenza di R_a e R_b è piccola se confrontata con quella di R_c .

Un modello modificato di foglia grande e canopy multilivello viene usato per calcolare i valori di R_c per O_3 , SO_2 , e NO_2 :

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1}{r_s + R_m} + \frac{1}{r_t} \quad (1.41)$$

con r_s resistenza degli stomi, r_m = resistenza del mesofillo, r_t resistenza cuticolare. La rimozione di CO invece non è relazionata alla fotosintesi/traspirazione della vegetazione, per cui si assume che essa abbia un valore costante, circa 50000 sm^{-1} o 10^6 rispettivamente in una stagione con e senza foglie (Tiwary e Colls, 2010).

Per il PM10 invece R_c viene stimata a partire dalle medie annuali di R_a e R_b e per valori della velocità di deposizione v_{TS} specifici:

$$R_c = \frac{1}{v_{TS}} - (\bar{R}_a + \bar{R}_b). \quad (1.42)$$

Per stimare la rimozione di inquinamento da parte di tutti gli alberi urbani in una regione, i dati sulla concentrazione devono essere combinati con i tassi di rimozione di inquinanti standardizzati, locali o regionali. Poiché la variazione del flusso è direttamente proporzionale alla concentrazione di inquinanti, i tassi di rimozione standardizzati sono usati per tenere in considerazione le differenze di concentrazione su una scala spaziale. La rimozione totale per ogni inquinante in una certa

area urbana si trova moltiplicando il tasso di rimozione standardizzato con la concentrazione media di inquinanti e copertura totale di alberi. Il miglioramento della qualità dell'aria grazie agli alberi in zone urbane durante il giorno in periodi con le foglie è attorno allo 0.51% per PM_{10} , 0.45% per O_3 , 0.44% SO_2 , 0.33% NO_2 , 0.002% CO .

iTree Il servizio forestale americano nel 2006 ha sviluppato un software, “iTree”, che con i suoi strumenti è in grado di fornire un'analisi delle foreste urbane e rurali e dei benefici ambientali che si possono ottenere dagli alberi. In particolare sfruttando “iTree Canopy” e “iTreeEco” sono state svolte indagini sulla copertura totale di alberi, superficie delle foglie, rimozione di inquinanti e variazione della loro concentrazione (iTree, 2010).

1.6.2 Deposizione

La deposizione delle particelle sulle superfici di vegetazione viene influenzata dai parametri riportati di seguito.

Caratteristiche superficiali

- Geometria - espressa in termini del numero di Reynolds, ovvero il rapporto tra forza inerziale sulle particelle e forza viscosa del fluido in cui sono immerse. Sebbene sia stato suggerito che l'efficienza della collezione di particelle sia una funzione diretta della superficie disponibile, il parametro d'impatto ha una relazione inversa alla scala di lunghezza degli elementi collezionanti.
- Reattività - espressa in termini dell'affinità della superficie con la particella.
- Umidità e rugosità - le particelle (specialmente alle microscale) tendono ad impattare più facilmente su superfici bagnate, ruvide o cariche elettricamente. Per particelle nell'intervallo di $1 - 5\mu m$ la struttura dettagliata delle asperità della superficie gioca un ruolo molto importante, ad esempio la rugosità della superficie superiore di una foglia o la presenza di una venatura su quella inferiore aumenta la deposizione di particelle fino a 7 volte, a causa della generazione alla microscala di uno strato limite più turbolento. Questa

forte dipendenza dalla microstruttura della superficie rende ancora più complicato predire in maniera precisa la quantità di particelle depositate usando un approccio numerico.

Caratteristiche della particella

- Forma e dimensione - funzione del numero di Stokes della particella. Più grande è la particella maggiore è il numero di meccanismi che possono avvenire facendola depositare.
- Agglomerazione - le proprietà di reazione e la viscosità di certe particelle, specialmente quelle di origine biologica, implicano l'agglomerazione in particelle più grandi, modificando le loro proprietà di raccolta.
- Igroscopia - a seguito di una crescita igroscopica delle particelle si ha una variazione del tasso di deposizione. Molte particelle atmosferiche, come i nuclei di sale marino o i sali di nitrato e solfato di ammonio sono igroscopiche.

Condizioni atmosferiche

- Velocità del vento - l'efficienza della deposizione aumenta con la velocità media del vento, la quale aumenta il livello di turbolenza; diminuisce invece nel caso di steli e rami.
- Temperatura - influenza principalmente la stabilità atmosferica attraverso il profilo verticale di temperatura. In presenza di inversioni la particelle si accumulano nell'aria stabile, hanno tempi di residenza lunghi e quindi più facilmente si depositeranno.
- Umidità - la collezione di particelle tende ad aumentare su elementi bagnati poiché sono sfavoriti i processi di *bounce off* e di ri-inserimento. D'altra parte, l'umidità influisce anche sulla concentrazione ambientale e la quantità di *drift* che avviene per particelle volatili, influenzando specialmente la deposizione di pesticidi. Condiziona anche la crescita di particelle igroscopiche.

Come è stato accennato, fasce di vegetazione in area urbana possono essere pensate come dei pozzi naturali per la rimozione e la mitigazione di inquinanti a livello regionale. La presenza di alberi in uno *street canyon* (i.e. una strada con palazzi su entrambi i lati) permette anche di creare una separazione orizzontale tra il sopra e il sotto, favorendo una buona qualità dell'aria vicino al terreno, nel caso in cui non ci siano sorgenti nelle vicinanze (Nowak e Crane, 2006). Al pari degli alberi, un ruolo fondamentale viene giocato dalle siepi, capaci di creare flussi d'aria turbolenti e di favorire la deposizione di polveri e particolato PM10. Quantificare quanto la vegetazione riesca a filtrare tuttavia è molto complicato poiché vegetazione e fogliame hanno profili aerodinamici non uniformi e variabili nel tempo.

L'efficienza di raccolta di una barriera porosa, espressa per l'aerosol viene espressa in termini di numero di particelle (CE) o in termini di massa (CE_m), è il risultato di due processi: in primo luogo la deviazione di una porzione delle particelle incidente sulla siepe, che agisce come resistenza permeabile; in secondo luogo la filtrazione delle particelle dal flusso rimanente attraverso la distribuzione degli elementi raccolti.

$$CE = CE_{flow} \times CE_{filtration} \quad (1.43)$$

$$CE_{flow} = \frac{\text{flusso di particelle incidente effettivo}}{\text{flusso che inciderebbe se non venisse deviato}} \quad (1.44)$$

$$CE_{filtration} = \frac{\text{concentrazione di particelle filtrata}}{\text{concentrazione di particelle incidente}} \quad (1.45)$$

La vegetazione in realtà può agire sia rimuovendo gli inquinanti, tramite la loro deposizione, migliorando quindi la qualità dell'aria, sia favorendo l'inquinamento atmosferico, principalmente tramite il rilascio di pollini e BVCO (*Biogenic Volatile Organic Compound*).

Capitolo 2

Materiali e metodi

Esistono molte ragioni differenti per cui può essere necessario svolgere un'analisi su un campione di aria. I metodi e le tecniche di misura usati sono innumerevoli e dipendono fortemente da ciò che si vuole misurare, dalle sue proprietà e dallo scopo della misura: i gas traccia ad esempio, a causa della loro ridotta concentrazione descrivibile come parti per milione, ppm, o parti per trilione, ppt, richiedono strumenti molto più sensibili di quelli usati comunemente. Infatti, a causa della loro bassa concentrazione in atmosfera, necessitano di tecniche più raffinate rispetto alla filtrazione, usata per specie maggiormente concentrate come il biossido di carbonio, o di quelle utilizzate per il vapore acqueo.

Un primo modo per presentare i dati raccolti durante un lungo periodo è quello della media temporale aritmetica; a seconda del periodo di mediazione potranno essere più o meno evidenti le piccole fluttuazioni e potranno essere messe in luce certe variazioni caratteristiche piuttosto che altre. La maggior parte degli inquinanti sono molto variabili e spesso gli effetti sugli organismi si hanno a causa di alte concentrazioni durante brevi episodi. Un comune risultato ottenuto da un'esamina della distribuzione di frequenze è che il logaritmo della frequenza è distribuito normalmente con la concentrazione, il che rende possibile ed appropriato dal punto di vista statistico la rappresentazione dei dati tramite la media e la deviazione standard.

I motivi per cui è necessario campionare l'aria ambientale sono molti, tra cui:

- Controllare la qualità dell'aria in relazione agli effetti sulla salute, sulla società e sull'ambiente.

- Capire quanto una sorgente di emissioni influenzi la qualità dell'aria.
- Studiare i processi chimico-fisici che avvengono in atmosfera.

I metodi per campionare l'aria possono essere divisi in tre grandi categorie, sistemi a pompaggio, *pre-concentration* e *grab samplers*. Questi metodi sono accomunati dal fatto che l'aria contenente la specie di interesse viene raccolta e inviata allo strumento di analisi senza modificare la concentrazione della suddetta.

Indipendentemente dal metodo utilizzato, è fondamentale tenere conto della presenza in aria ambiente di particelle che possono produrre segnali spuri, che vanno quindi rimossi prima di procedere all'analisi dei dati raccolti.

I metodi di campionamento in cui l'aerosol si deposita su un filtro o su un altro tipo di substrato sono adatti quando si vogliono fare misure gravimetriche o per un'analisi chimica, ovvero quando si è interessati a misure mediate temporalmente. Tuttavia come è stato detto ci sono occasioni in cui si è interessati a misure in tempo reale.

Esiste una gamma di opzioni fisiche per il riconoscimento e la misurazione di particelle di aerosol a lettura diretta, tutte basate sulla rilevazione delle particelle come oggetti individuali o come ensemble, che sfruttano un trasduttore in grado di fornire un segnale elettrico rappresentativo che può essere letto o registrato, e riferito ad una calibrazione appropriata. La maggior parte degli strumenti di questa tipologia possono essere classificati in cinque categorie: ottici, elettrici, molecolari, meccanici e nucleari. Nella sezione successiva, si analizzerà in maniera più approfondita gli strumenti basati su un principio ottico, ovvero la categoria di strumenti utilizzata nel presente studio.

2.1 Rilevatori ottici

Per ottenere maggiori informazioni sugli effetti dell'aerosol c'è la necessità di avere informazioni più dettagliate sulla massa delle particelle in specifici intervalli di dimensioni. In particolare siamo interessati ad avere misure da $0.001\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$ (le emissioni dei veicoli ad esempio producono particelle inferiori al micrometro). Per far ciò si sfruttano i contatori ottici. Questi, rispetto a molti altri tipi di strumentazione, hanno il grande vantaggio che le misure possono essere fatte a distanza, in tempo reale, e senza 'disturbare' l'aerosol. Si dividono in due categorie

in base al fatto che l'interazione tra il raggio luminoso avvenga con l'aerosol nel suo insieme o come singola particella.

Le proprietà ottiche dell'aerosol dipendono dall'interazione che ha con la radiazione elettromagnetica. Se una particella ha proprietà dielettriche differenti rispetto a quelle del mezzo circostante, come si può vedere dai loro indici di rifrazione, si è in presenza di una disomogeneità dielettrica. Fisicamente, il problema può essere trattato in termini di un'onda piana elettromagnetica incidente su una particella, la cui superficie geometrica definisce la porzione di spazio con un indice di rifrazione diverso. Maxwell per primo, nel XIX secolo, trovò la formulazione matematica alla base di tali fenomeni, descrivendoli in termini di riflessione, diffrazione e rifrazione che, combinati opportunamente, portano anche alla diffusione (*scattering*) e assorbimento. La prima teoria di diffusione luminosa su piccole particelle sospese in aria fu pubblicata da Rayleigh a fine '800, mentre Mie agli inizi del '900 estese la teoria a grandi particelle. Successivamente lo scattering da parte di aerosol venne studiato e descritto da Van de Hulst, Kerker e Hodkinson. Si sono così delineate le fondamenta teoriche ai due approcci utilizzati nei processi di misura, ovvero quello basato sull'attenuazione luminosa (energia 'rimossa' dal raggio incidente) ed espressa in termini di trasmissione/estinzione; e quello basato su considerazioni sullo scattering stesso. Per analizzare in maniera quantitativa il primo metodo introduciamo le intensità I e I_0 rispettivamente dell'onda trasmessa e incidente, x la lunghezza del percorso fatto dall'onda all'interno dell'aerosol e c_p la concentrazione di area superficiale perpendicolare alla direzione di trasmissione dell'onda. L'estinzione luminosa è descritta dalla relazione

$$\frac{I}{I_0} = e^{-c_p Q} \quad (2.1)$$

in cui Q rappresenta il *coefficiente di estinzione* della particella ed è una funzione della lunghezza d'onda della luce così come di proprietà della particella (diametro geometrico, forma e composizione). Per poter utilizzare (2.1) nelle misurazioni di concentrazione di aerosol è necessario conoscere Q e la relazione che intercorre tra c_p e la metrica della concentrazione di aerosol (Vincent, 2007).

Se invece si desidera seguire il secondo approccio, quello dello *scattering*, è necessario fare considerazioni sulla distribuzione angolare della luce diffusa di un fascio collimato.

Gli strumenti ottici che si basano sullo *scattering* piuttosto che sulla trasmissione luminosa sono più sensibili a basse concentrazioni. Gebhart nel 1993 trovò il coefficiente di scattering volumetrico S_V , che si ottiene, una volta fissato l'angolo e l'indice di rifrazione, come

$$S_V = \frac{\text{flusso diffuso}}{\pi d^3/6} \quad (2.2)$$

il denominatore rappresenta il volume di una singola particella. Sperimentalmente si osserva che nell'intervallo $0.3\mu m \lesssim d \lesssim 3\mu m$, S_V è approssimativamente costante, per cui la luce diffusa è circa proporzionale al volume della particella, e quindi alla massa (Vincent, 2007).

2.1.1 Principio fisico dello scattering

Con il termine luce si fa riferimento alla porzione dello spettro elettromagnetico visibile ad occhio nudo, con lunghezza d'onda tra 400 e 700 nm circa. La luce, come tutte le onde elettromagnetiche, interagisce con la materia e può dare origine al fenomeno di diffusione o scattering. Lo scattering luminoso può essere pensato come la deviazione che la luce subisce quando un'onda elettromagnetica incontra un ostacolo, o in generale una disomogeneità, nel nostro caso la particella di aerosol. Quando l'onda interagisce con la particella, gli elettroni nelle molecole che la costituiscono vengono perturbati periodicamente, con la stessa frequenza del campo elettrico dell'onda elettromagnetica ν_0 . L'oscillazione porta ad una separazione periodica della carica nella molecola: si ha un momento di dipolo indotto. Come è ben noto dalla teoria elettromagnetica classica, una carica che oscilla produce a sua volta un campo elettromagnetico, ovvero la luce diffusa risultante. Nel caso in cui la luce emessa dalla particella abbia frequenza ν_0 lo scattering si dice elastico. Questo processo di interazione è rappresentato in figura 2.1 (Hahn, 2009).

Una teoria formale della diffusione luminosa prevede una distinzione tra scattering di Rayleigh e scattering di Mie. La teoria di Rayleigh è una teoria molecolare approssimata che si applica qualora le particelle (i centri diffusori) siano di piccole dimensioni, di materiale dielettrico (non assorbente) e sferiche; in questo caso la dispersione di luce è isotropa. La teoria di Mie invece prevede una soluzione più generale per particelle sferiche senza un particolare limite dimensionale e converge al limite di ottica geometrica per grandi particelle. Sebbene la teoria di Mie possa

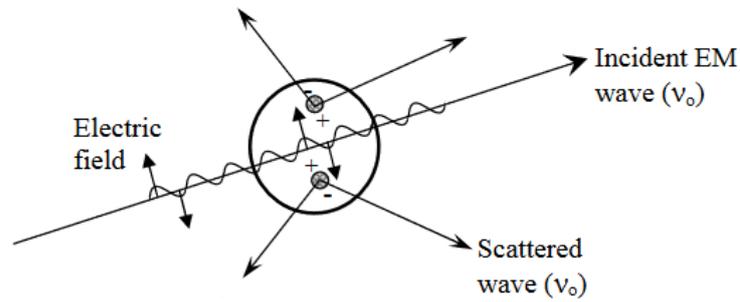


Figura 2.1: Scattering di un fascio luminoso dovuto al momento di dipolo indotto da un'onda elettromagnetica incidente. Si è indicata la frequenza dell'onda con ν_0 . [Hahn, 2009]

essere utilizzata per descrivere la maggior parte delle particelle sferiche, risulta molto complicata e generalmente si preferisce applicare lo scattering di Rayleigh.

Scattering di Mie

Nel 1908 Mie sviluppò una teoria per calcolare la relazione tra dimensione di una particella sferica di diametro d_p colpita da un fascio luminoso con lunghezza d'onda λ confrontabile con d_p e l'intensità di luce diffusa, avendo fissato l'angolo di diffusione e λ (fig. 2.2).

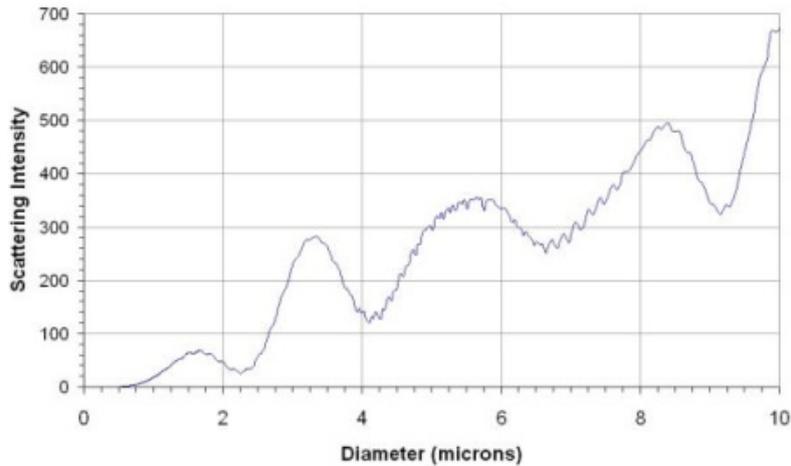


Figura 2.2: Intensità luminosa diffusa in funzione del diametro della particella in uno scattering Mie. Sono stati fissati i parametri: indice di rifrazione $n = 1.33$ (acqua), lunghezza d'onda incidente $\lambda = 633nm$, angolo di diffusione $\theta = 4.12^\circ$. [Werner et al., 1981]

La relazione derivata risulta essere molto più complicata rispetto ai casi in cui $\alpha \ll \lambda$ (scattering di Rayleigh) o $\alpha \gg \lambda$ (scattering geometrico semplificato) ed è trattabile analiticamente solo per particelle sferiche omogenee. Un'analisi completa dello scattering geometrico tuttavia è in grado di riprodurre in prima approssimazione i risultati della teoria di Mie se le particelle considerate hanno dimensioni limitate.

Per poter applicare la teoria di Mie bisogna essere nella condizione in cui la dimensione della particella considerata sia confrontabile con la lunghezza d'onda della luce incidente. Introducendo il parametro α per caratterizzare la dimensione, il vincolo precedente si traduce nella relazione

$$\alpha \sim \lambda, \quad \alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda} \quad (2.3)$$

dove λ è la lunghezza d'onda di scattering relativa, definita come il rapporto λ_o/m_o tra la lunghezza d'onda incidente rispetto al vuoto e l'indice di rifrazione del mezzo. L'indice di rifrazione della particella diffondente, m , si scrive generalmente come un numero complesso: la parte reale n indica la rifrazione della luce, la parte complessa k è collegato all'assorbimento tramite la relazione che determina il coefficiente di

assorbimento

$$absorption\ coefficient = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.4)$$

Passando in coordinate sferiche si trova che l'intensità della radiazione diffusa con polarizzazione rispettivamente verticale ed orizzontale rispetto al piano di scattering, definito dal raggio incidente e da quello diffuso, sono date da

$$I_\phi = I_o \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1 \sin^2 \phi = I_o \frac{1}{r^2} \sigma_{VV} , \quad (2.5)$$

$$I_\theta = I_o \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2 \cos^2 \phi = I_o \frac{1}{r^2} \sigma_{HH} \quad (2.6)$$

in cui i_1 e i_2 sono i *parametri dell'intensità di Mie*. Riscrivendo l'intensità in termini della sezione d'urto differenziale, considerando i casi particolari in cui $\phi = \pi/2$ e $\theta = 0$ e indicando tramite i pedici VV e HH lo stato di polarizzazione (*Vertical, Horizontal*) rispettivamente dell'onda incidente e di quella diffusa, si ottiene

$$I_{VV} = I_o \frac{1}{r^2} \sigma_{VV} , \quad (2.7)$$

$$I_{HH} = I_o \frac{1}{r^2} \sigma_{HH} . \quad (2.8)$$

Nel caso in cui il fascio incidente non sia polarizzato l'intensità non dipende dall'angolo ϕ , mentre la dipendenza da θ si ha tramite la sezione d'urto, ottenuta con la media tra σ_{VV} e σ_{HH}

$$I = I_o \frac{1}{r^2} \sigma, \quad (2.9)$$

$$\sigma = (\sigma_{VV} + \sigma_{HH})/2 = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} (i_1 + i_2). \quad (2.10)$$

In questa formulazione i parametri i_1 e i_2 sono calcolati come serie infinite dei parametri π_n e τ_n , espressi in termini dei polinomi di Legendre, e di a_n e b_n , espressi tramite le funzioni di Bessel del primo tipo di ordine semintero.

$$i_1 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)] \right|^2 \quad (2.11)$$

$$i_2 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \tau_n(\cos \theta) + b_n \pi_n(\cos \theta)] \right|^2 . \quad (2.12)$$

Lo scattering di Mie per la luce visibile ha un picco di efficienza per $0.3-0.7 \mu\text{m}$, circa le dimensioni delle tipiche particelle di aerosol atmosferico. L'andamento dei parametri i_1 , i_2 in funzione dell'angolo di scattering sono riportati in fig. 2.3 per valori di $\alpha=0.8, 2.0, 10$.

In diversi casi risulta particolarmente utile lavorare in condizioni di risonanza (*risonanze di Mie*), ovvero a determinate dimensioni per cui la diffusione è molto intensa. Lo scattering di Mie avviene prevalentemente nei primi 4.5 km della troposfera, dove le particelle possono essere considerate sferiche e soddisfano le condizioni necessarie all'applicazione del modello.

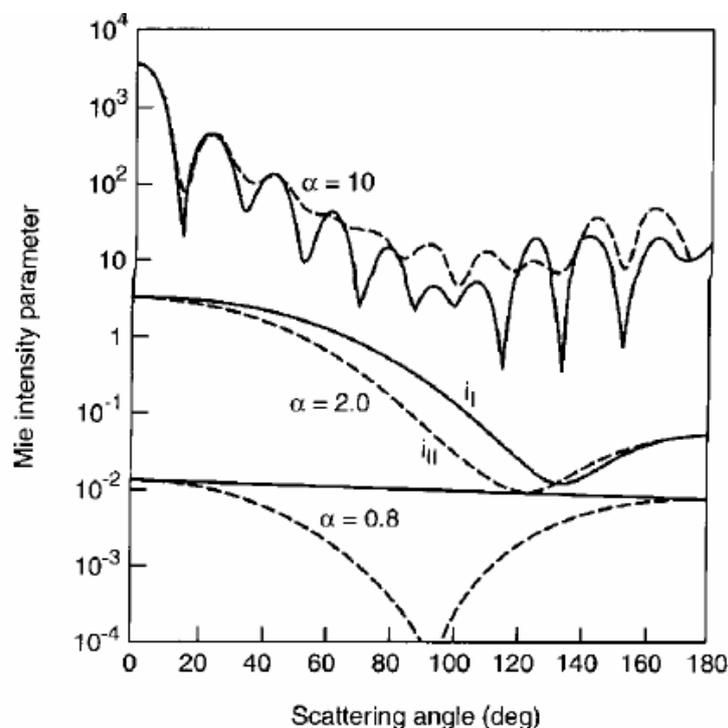


Figura 2.3: Intensità dei parametri i_1 (curva continua) e i_2 (curva tratteggiata) in funzione dell'angolo di scattering per gocce d'acqua ($n=1.33$) con $\alpha = 0.8, 2.0, 10$. [Hinds, 1982]

Aerosol e radiazione Grazie alle informazioni sulle proprietà ottiche dell'aerosol atmosferico è possibile determinare in che misura questo interagisce con la radiazione e quindi anche come influenza il bilancio radiativo terrestre. In quest'ottica è anche possibile rivedere l'effetto che l'aerosol ha sulla visibilità, la quale

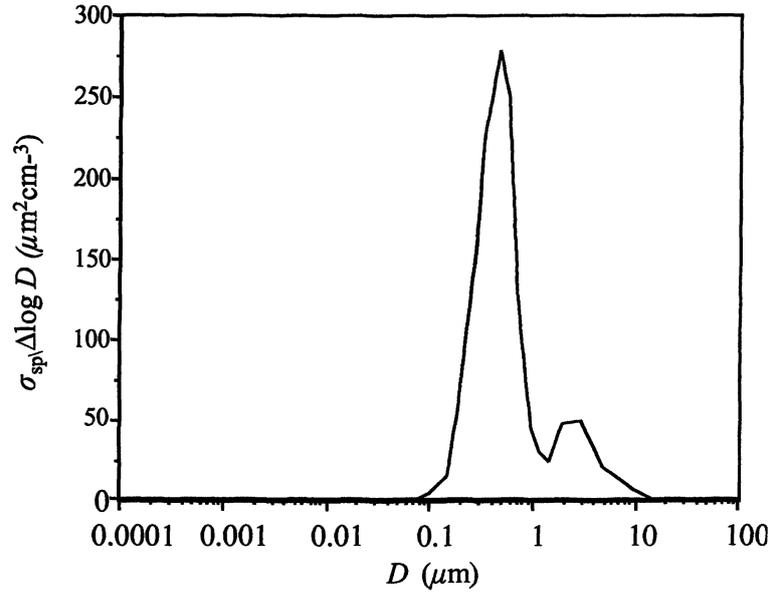


Figura 2.4: Coefficiente di scattering per particelle atmosferiche con indice di rifrazione $n=1.5$ [Marley e Gaffney, 2006]

dipende dalla concentrazione di aerosol presente in atmosfera che può assorbire e diffondere la luce visibile, causando così un cambiamento del colore percepito di oggetti lontani. La maggior parte dello scattering luminoso è dovuto a particelle con diametro nell'intervallo di $0,1 - 1 \mu m$, per cui ci si aspetta che siano quelle descritte dall' *accumulation mode* a dominare. L'effetto complessivo che l'aerosol ha sulla radiazione può essere espressa tramite il coefficiente di estinzione (attenuazione)

$$Q = Q_A + Q_S \quad (2.13)$$

Il coefficiente di assorbimento e di diffusione si ricavano rispettivamente dalla parte reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione, in particolare per il coefficiente di assorbimento vale la relazione 2.4. Il coefficiente di attenuazione di un certo volume di materiale indica quanto facilmente esso possa essere penetrato da un raggio incidente di energia o particelle, ed è definito da

$$Q = -\frac{1}{\Phi_e} \frac{d\Phi_e}{dz} \quad (2.14)$$

dove Φ_e è il flusso di radiazione e z è la lunghezza del cammino del raggio.

2.1.2 Contatori ottici di singole particelle

Il principio fisico dello scattering esposto nella sezione precedente può essere utilizzato per ottenere informazioni riguardanti la concentrazione numerica totale di particelle per cm^{-3} , le dimensioni del centro diffusore e la sua forma. I fotometri a dispersione luminosa possono essere basati sul concetto di scattering angolare da parte di un ensemble di particelle, il segnale che ne risulta può essere correlato ad un pertinente indice di concentrazione, oppure estendendo tali principi, sono stati costruiti dispositivi che permettessero la rilevazione di singole particelle. Nella presente sezione si cercherà di fornire una descrizione più dettagliata di come questo sia possibile e quali sono gli aspetti pratici della tecnica impiegata.

Se la luce diffusa da una sola particella viene acquisita e registrata elettronicamente, si può non solo effettuare un conteggio delle particelle, ma anche dedurne le dimensioni, ovvero posizzarle in un preciso intervallo a seconda dell'intensità dell'impulso elettrico ricevuto. Il principio generale è illustrato in figura 2.5. In questo modo possono essere costruiti degli strumenti che forniscono una distribuzione dimensionale di un determinato campione di aria.

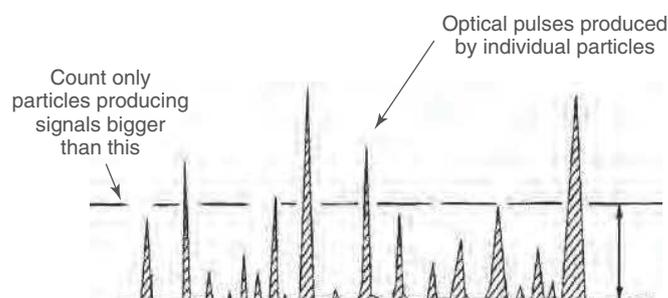


Figura 2.5: Illustrazione del principio di funzionamento di un contatore ottico di particelle. L'altezza degli impulsi rappresentano l'intensità del segnale dovuto alla luce diffusa, in base alla quale una certa particella viene o meno conteggiata e posiziona in un certo intervallo di diametro [Vincent, 2007]

La configurazione ottica di un tipico strumento viene mostrata schematicamente in figura 2.6 in cui si sottolinea la presenza di uno specchio ellittico, grazie al quale l'intervallo dell'angolo di scattering θ del contatore, $15^\circ < \theta < 105^\circ$, viene ampliato rispetto a come sarebbe se non ci fosse, $10^\circ < \theta < 30^\circ$ (Vincent, 2007).

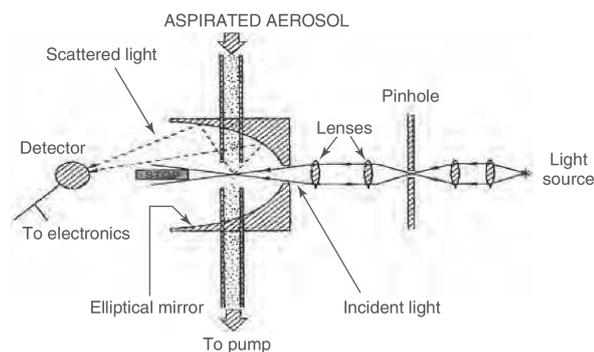


Figura 2.6: Diagramma che mostra la configurazione e la principale operazione di un contatore ottico. [Vincent, 2007]

Considerando le dimensioni delle particelle di aerosol, la maggior parte dei contatori di particelle operano con luce nel visibile o nel vicino infrarosso, ovvero tra 500 e 1100 nm. Attraverso un laser, ovvero un fascio di luce monocromatica collimata, si illumina un piccolo volume ($\sim \text{mm}^3$) di aria, causando una diffusione luminosa delle particelle in esso contenute e misurata poi ad un certo angolo da un fotomoltiplicatore.

Se nel volume non è presente alcuna particella il fotomoltiplicatore non riceve nessun raggio diffuso e non si ha alcun segnale. Una pompa aspira un campione d'aria attraverso il volumetto in modo che ci sia solitamente una sola particella al suo interno. Questa, una volta illuminata dal laser, diffonderà la luce tanto di più quanto maggiore è la sua dimensione. Il processo viene ripetuto fino a quando non sono state campionate abbastanza particelle da avere dei dati statistici. Laser più potenti possono in principio rilevare particelle più piccole, tuttavia sorgono

problemi con il loro riscaldamento. Il limite inferiore di concentrazione rilevabile con questa tecnica dipende dal tempo che viene impiegato per costruire una descrizione statistica della distribuzione di concentrazione, mentre il limite superiore è definito dalla sempre maggiore probabilità di avere più di una particella alla volta nel volumetto considerato. Se in un certo istante sono presenti più particelle nel volumetto illuminato il segnale sarà distorto, sia in termini di dimensioni che di conteggio. Un modo per evitare questo inconveniente è quello di diluire precedentemente l'aerosol, come si fa ad esempio nei monitoraggi dei sistemi di combustione, dove le concentrazioni di particelle sono molto alte.

Forma e dimensione La luce diffusa da un aerosol contiene molte informazioni per quanto riguarda la concentrazione, la dimensione, la forma e la composizione della particella. Trovare queste informazioni però non è affatto un compito semplice. Reid (1992) propose un sistema che ricavasse sia la forma che le dimensioni a partire dal pattern ottenuto dopo la diffusione su una singola particella passata attraverso un raggio laser. La forma era determinata da misurazioni del grado di simmetria cilindrica, ottenute posizionando tre rivelatori fotoelettrici attorno all'asse ottico. Quest'apparato era utile per differenziare particelle con una forma semplice e dimensioni come tre tra 1 e 10 μm . Successivi sviluppi portano ad un miglioramento, ampliando l'intervallo (0.5 – 20 μm) ed introducendo un fattore di asimmetria. Quest'ultimo è definito come una quantità adimensionale che è zero per particelle perfettamente sferiche e 100 per particelle molto longilinee.

2.2 Area di studio

Il campionamento oggetto di questo studio è stato effettuato in due siti localizzati a Bologna, capoluogo della regione Emilia-Romagna, nell'Italia centro-settentrionale (fig. 2.7).

Il comune di Bologna è situato nella zona meridionale della Pianura Padana, a ridosso dei primi rilievi collinari dell'Appennino tosco-emiliano. L'Emilia-Romagna è la seconda regione, dopo la Campania, col maggior numero di città ai primi posti per numero di abitanti: il comune di Bologna conta all'incirca 387 044 abitanti su una superficie di 140.86 km^2 . Bologna costituisce un importante nodo di comunicazioni stradali e ferroviarie del nord Italia ed è un'area in cui risiedono importanti

industrie meccaniche, elettroniche ed alimentari: i livelli di inquinamento atmosferico sono considerevoli, con un numero di 20-35 superamenti in un anno dei limiti di riferimento per gli inquinanti (Arpae). La media annua del 2017 di PM2.5 è compresa nell'intervallo $15 - 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, quella di PM10 in $20 - 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. I due *street canyons* in cui sono stati raccolti i dati (fig. 2.8), sebbene collocati uno nel centro storico (via Marconi) e l'altro in una zona residenziale (via Laura Bassi Veratti), presentano caratteristiche comuni: sono due vie parallele, con orientamento nord-sud, volume di traffico simile e con palazzi alti tra i 5m e i 25m. La differenza principale tra i due siti è data dalla diversa presenza di vegetazione: mentre via Laura Bassi è caratterizzata dalla presenza di alberi lungo entrambi i lati, in via Marconi la vegetazione è quasi totalmente assente (fig. 2.9). Quest'ultima particolarità viene messa in evidenza poiché lo studio è parte di un progetto europeo (v. sezione 2.2.3) nel cui ambito sono state organizzate le campagne sperimentali condotte a Bologna, volte nello specifico alla valutazione dell'effetto della presenza di alberi sulla ventilazione e sulla qualità dell'aria.

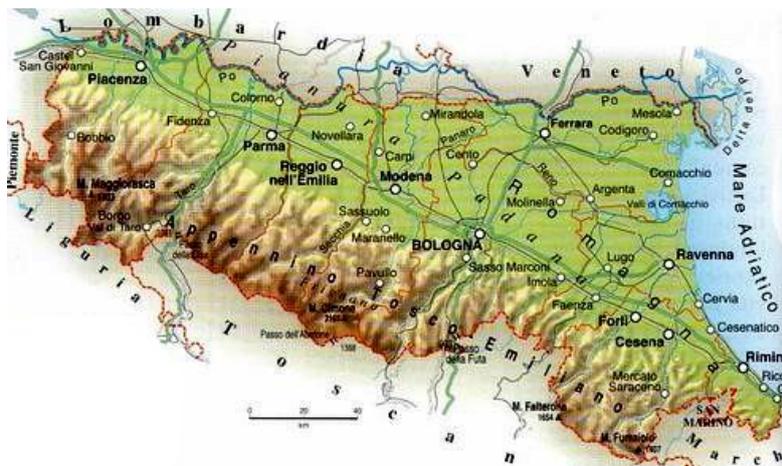


Figura 2.7: Mappa geo-politica della regione Emilia-Romagna. [<http://www.divonaspero.it>]

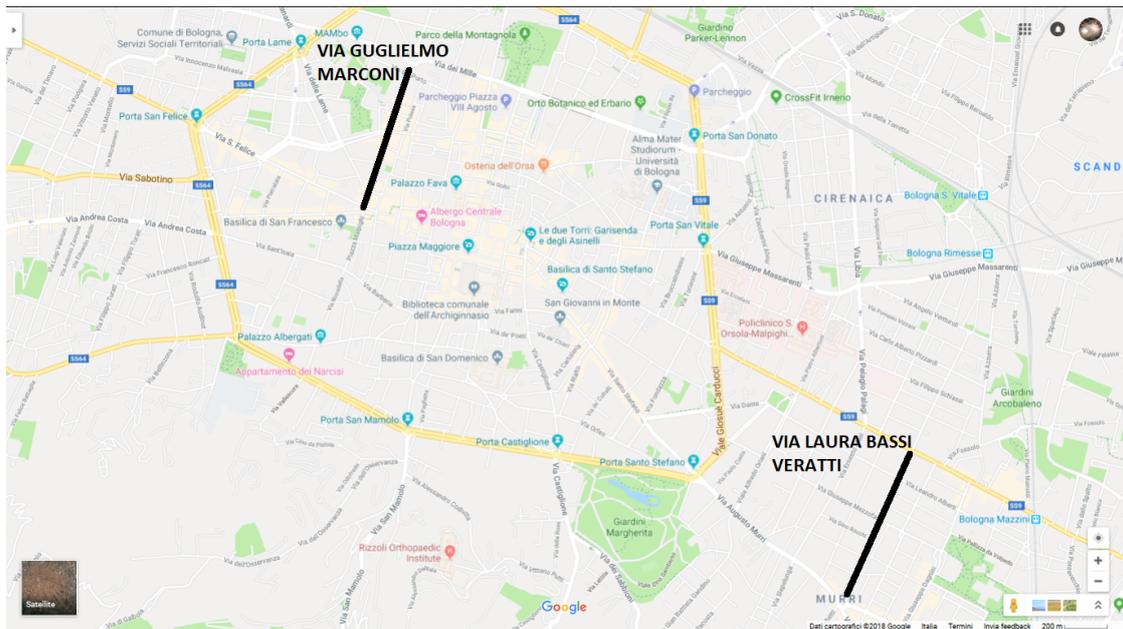


Figura 2.8: Via Marconi e via Laura Bassi Veratti, indicate in nero, in una mappa della città di Bologna. Da notare la simile orientazione geografica N-S e il fatto che la prima sia collocata nel centro urbano, mentre la seconda si trovi in una zona residenziale. [<https://www.google.it/maps>]



Figura 2.9: Foto delle due aree di studio: a sinistra via Marconi; a destra via Laura Bassi Veratti. Si noti la diversa presenza di vegetazione nei due siti. In basso a destra sono riportate alcune caratteristiche delle strade: larghezza W , altezza H , rapporto H/W , orientamento spaziale, zona della città a cui fanno riferimento ed infine se sono zone a traffico limitato o meno (LTZ, *Limited Traffic Zone*).

2.2.1 Clima

Bologna presenta un clima temperato umido, con estati calde e umide, seguite da inverni freddi e rigidi. La presenza del mare Adriatico, a causa della piccola estensione e della distanza, non influisce significativamente sulle condizioni termiche. Le precipitazioni medie in città oscillano da 600 a 900 mm, concentrate prevalentemente in primavera e autunno. In inverno poi si possono verificare occasionali nevicate, talvolta anche abbondanti. La ventilazione modesta contribuisce alla formazione di nebbie e foschie e alla permanenza di un elevato inquinamento atmosferico. I dati per il presente studio sono stati raccolti nei mesi di Gennaio e Febbraio 2018, più precisamente dal 16/01/2018 al 15/02/2018. Il periodo invernale della campagna è stato caratterizzato da diverse condizioni meteorologiche e di visibilità, quali pioggia, neve, foschia, cielo sereno e parzialmente nuvoloso.

2.2.2 Strumentazione

Per le misurazioni di aerosol si è utilizzato il contatore di particelle a otto canali, modello 212 della *Met One Instruments, Inc.*, i cui vantaggi sono: gli otto intervalli in base ai quali le particelle vengono contate e suddivise in tempo reale, il basso costo, la bassa potenza dissipata e la resistenza all'acqua. Tramite questo profiler è possibile misurare simultaneamente le dimensioni delle particelle e mostrare conteggi, concentrazione o massa del particolato. La sensibilità dello strumento è di $0.3 \mu\text{m}$ mentre la dimensione massima misurabile è $10 \mu\text{m}$: le particelle più grandi sono conteggiate e considerate di tale dimensione.



Figura 2.10: Model 212 Eight Channel Particle Counter (senza copertura), utilizzato per campionare l'aria ambiente. [<https://mail.metone.com/particulate-Aero212.htm>]

Funzionamento Il funzionamento del contatore si basa sul principio ottico dello scattering luminoso su particelle di un diodo laser, la cui vita media è tre volte quella di un laser normale. Il diodo laser interno invia radiazione elettromagnetica collimata nel vicino infrarosso sul campione d'aria. Questo viene trasportato all'interno del dispositivo tramite una pompa rotante ed il flusso viene controllato tramite un sensore e un sistema di impulsi con feedback modulati. Quando una particella trasportata dall'aria incontra il raggio laser diffonde la luce in maniera proporzionale alla sua sezione d'urto. La luce così diffusa viene deviata di un certo angolo e raggiunge un fotodiodo, il quale la converte in un segnale digitale di tensione. Questo segnale in uscita viene quindi analizzato in modo da ricavare il numero di particelle che diffondono la luce, e la quantità di luce, utile poi per misurare le dimensioni della particella. Infine si usa il diametro medio per calcolare la concentrazione in massa basandosi sulla densità standard.

Installazione L'installazione del contatore è rapida e molto semplice. È caratterizzato da un'elevata versatilità: può essere montato su un treppiedi, su un muro, un palo, etc. Nel presente studio i due contatori sono stati posti in due *street canyons* dell'area urbana di Bologna vicino ai laboratori mobili di ARPAE dove era installata ulteriore strumentazione per la misura di inquinanti e di parametri meteorologici ad alta risoluzione temporale. I dati vengono raccolti ad ogni inter-

vallo di campionamento, possono essere registrati da qualsiasi dispositivo seriale ed infine analizzati anche con software di base come Excel.

La figura 2.11 riporta le specifiche tecniche del contatore ottico di particelle 212. Dei due modelli previsti, 212-1 e 212-2, è stato utilizzato il secondo.

Measurement Principle	Optical, Light-Scatter using a Laser Diode
Flow Rate	1.0 LPM
Measuring Ranges	
212-1	0.5 μm to 10 μm (eight selectable sizes)
212-2	0.3 μm to 10 μm (eight selectable sizes)
Concentration	0-9,000,000 Particles per cubic ft.
Sample Flow Rate	1 LPM
Sample Interval	1 - 60 seconds
Accuracy	$\pm 10\%$ to calibration aerosol
Communication	RS232 Output
Power	12 VDC 240 mA maximum Inlet Heater, additional 750 mA
Temperature	212-1 0 to $+70^\circ\text{C}$ 212-2 0 to $+40^\circ\text{C}$
Weight	3 lb (1.2 kg)
Size	Diameter 4.0 in, Length 7.5 in +12" for inlet tube

Figura 2.11: Specifiche del contatore ottico di particelle ‘Eight Channel Particle Counter Model 212’. [<https://mail.metone.com/particulate-Aero212.htm>]

2.2.3 Scopo della tesi

Il lavoro svolto nel corso della presente tesi ha previsto l’analisi delle distribuzioni dimensionali di particelle di aerosol atmosferico raccolte nei due siti presentati in precedenza. I dati sono stati raccolti con frequenza temporale di un minuto nell’arco di un mese circa, nel periodo invernale, grazie a due contatori ottici di particelle posti in via Marconi e in via Laura Bassi nella città di Bologna. L’analisi dei dati raccolti ha consentito di ottenere le distribuzioni numeriche e l’andamento temporale della concentrazione di particelle suddivise in otto intervalli di diametro (aerodinamico) d differente, $0.3 < d < 0.5 \mu\text{m}$, $0.5 < d < 0.7 \mu\text{m}$, $0.7 < d < 1 \mu\text{m}$, $1.0 < d < 2.0 \mu\text{m}$, $2.0 < d < 3.0 \mu\text{m}$, $3.0 < d < 5.0 \mu\text{m}$, $5.0 < d < 10 \mu\text{m}$ e $d < 10 \mu\text{m}$. Dai grafici realizzati con Matlab è quindi stato possibile avere un confronto tra i dati raccolti nei due siti di misura e nelle varie condizioni meteorologiche di campionamento, allo scopo di analizzare i processi fisici responsabili delle sue variazioni ed in particolare della sua rimozione.

I dati oggetto di questo studio sono stati raccolti nel corso di una campagna

sperimentale organizzata all'interno del progetto H2020 iSCAPE (“Improving the Smart Control of Air Pollution in Europe”, www.iscapeproject.eu e GA n° 689954), avente come oggetto il controllo della qualità dell'aria tramite lo sviluppo di tecniche innovative di controllo sostenibile e passivo. In particolare, a Bologna, una delle città pilota del progetto, sono state condotte due campagne sperimentali intensive, una in estate 2017 e una in inverno 2018, con lo scopo di studiare l'impatto della vegetazione su ventilazione e qualità dell'aria. A tal fine, le due campagne hanno previsto l'installazione di strumentazione per la raccolta dei dati di qualità dell'aria (strumentazione ARPAE a bordo di laboratori mobili) e meteorologici ad alta risoluzione nei due *street canyons* dell'area urbana di Bologna. In particolare, durante la campagna invernale, la strumentazione ARPAE per la misura dei valori giornalieri di particolato (PM10 e PM2.5) è stata affiancata da due contatori ottici a laser scattering, per la misura ad alta risoluzione temporale delle distribuzioni numeriche delle particelle di aerosol. Questo allo scopo di aumentare la risoluzione temporale e confrontare le caratteristiche fisiche dell'aerosol campionato nei due *street canyons* nella stagione invernale caratterizzata da frequenti condizioni di stagnazione e ripetuti sforamenti dei limiti di legge per il particolato atmosferico.

Capitolo 3

Discussione dei risultati

3.1 Statistica descrittiva e andamento temporale

I dati analizzati in questo studio sono quelli raccolti durante il periodo di acquisizione comune dei due contatori ottici di particelle nei due siti di campionamento, ossia dal 26/01/2018 al 13/02/2018.

In tabella 3.1 viene presentata la statistica descrittiva del dataset così ottenuto: per ogni intervallo dimensionale (in μm) si riporta il numero di campionamenti effettuati nell'arco temporale totale (N), il valor medio e la deviazione standard della concentrazione numerica per ciascun sito di misura. Per confrontare le medie ottenute nei due siti di misura si è fatto uso del test statistico t-test: il test è significativo per ogni intervallo dimensionale, il che significa che la differenza tra i due siti è statisticamente significativa, e possiamo rifiutare l'ipotesi nulla che la loro differenza sia dovuta al caso, con probabilità del 95% .

Intervallo dimensionale	via Marconi			via Laura Bassi			t-test	
	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std.		
0.3-0.5	27360	1.79 10 ⁸	1.25 10 ⁸	27360	1.94 10 ⁸	1.43 10 ⁸	12.8	1
0.5-0.7	27360	2.41 10 ⁷	2.91 10 ⁷	27360	2.89 10 ⁷	3.69 10 ⁷	16.1	1
0.7-1.0	27360	4.34 10 ⁶	6.34 10 ⁶	27360	5.96 10 ⁶	9.61 10 ⁶	22.6	1
1.0-2.0	27360	1.03 10 ⁶	1.46 10 ⁶	27360	1.66 10 ⁶	2.81 10 ⁶	31.5	1
2.0-3.0	27360	2.36 10 ⁵	2.71 10 ⁵	27360	3.06 10 ⁵	4.45 10 ⁵	21.4	1
3.0-5.0	27340	7.90 10 ⁴	9.57 10 ⁴	27360	1.24 10 ⁵	3.32 10 ⁵	20.7	1
5.0-10	26379	2.16 10 ⁴	3.84 10 ⁴	27360	5.23 10 ⁴	2.56 10 ⁵	18.7	1
> 10	18657	3.40 10 ³	1.61 10 ⁴	15959	1.31 10 ⁴	9.62 10 ⁴	15.8	1

Tabella 3.1: Statistica descrittiva dei dati raccolti nei due siti di misura nel periodo 16/01-13/02/2018 ed utilizzati in questo studio. Per ogni intervallo dimensionale (μm) e per ogni sito si riporta il numero N di campionamenti al minuto validi, il valor medio e la deviazione standard della concentrazione numerica (in conteggi m^{-3}). Sono poi riportati t-test di Student e la sua significatività (1: significativo; 0: non significativo).

In figura 3.1 è riportato l'andamento temporale della media giornaliera della concentrazione numerica di particelle, nei due siti di misura, diviso per intervalli dimensionali. Indicando con d il diametro della particella questi sono $0.3 < d < 0.5 \mu\text{m}$, $0.5 < d < 0.7 \mu\text{m}$, $0.7 < d < 1.0 \mu\text{m}$, $1.0 < d < 2.0 \mu\text{m}$, $2.0 < d < 3.0 \mu\text{m}$, $3.0 < d < 5.0 \mu\text{m}$, $5.0 < d < 10 \mu\text{m}$, $d > 10 \mu\text{m}$; in ascissa sono riportati i giorni dal 26/01 al 13/02. Si noti che per quanto riguarda via Laura Bassi vi sono dei dati mancanti (28 Febbraio), dovuti ad un problema tecnico della strumentazione. La concentrazione numerica delle particelle più fini mostra una diminuzione abbastanza marcata durante il periodo, in entrambi i siti: in particolare, mentre inizialmente (26-27/01) le concentrazioni numeriche delle particelle fini mostrano valori particolarmente elevati, ossia pari ai massimi registrati nel periodo, il 03/02 viene raggiunto un minimo di concentrazione, in corrispondenza di un evento di precipitazione che verrà analizzato nel dettaglio più avanti. In generale le concentrazioni numeriche mostrano andamenti molto simili nei due *street canyons*, specie per quanto riguarda le particelle fini, mentre per quanto riguarda le particelle grossolane ($d > 2 \mu\text{m}$) le differenze risultano più marcate mostrando dei picchi isolati, associati probabilmente a sorgenti locali di particelle grossolane prodotte per origine meccanica (attrito, abrasione, ...).

In fig. 3.2 viene mostrato quindi l'andamento della media oraria nel corso di una giornata considerata tipica (30/01/2018) nei due siti per ciascun range dimensio-

nale. La curva blu è stata costruita a partire dai dati acquisiti in via Marconi, quella rossa invece si riferisce a via Laura Bassi. Anche in questo caso, si osserva che l'andamento temporale delle concentrazioni numeriche di particelle nei due siti è simile, soprattutto per quanto riguarda le particelle più piccole; ciò nonostante le concentrazioni osservate in via Laura Bassi sono maggiori rispetto a quelle osservate in via Marconi. La somiglianza tra i due siti di misura si perde invece considerando le particelle grossolane ($d > 2 \mu\text{m}$), dovuto probabilmente alla presenza di sorgenti localizzate dissimili per natura e pattern emissivo.

La differenza in magnitudine dei valori ($\sim 4 \times 10^8$) si può apprezzare maggiormente in figura 3.3 dove si mette in evidenza non più il confronto fra l'andamento temporale nelle due aree di studio, bensì quello per i vari intervalli dimensionali: si può infatti notare come la concentrazione vada da ordini di 10^3 fino a 10^8 .

La concentrazione numerica mostra notevoli fluttuazioni nell'arco della giornata, senza mostrare un andamento tipico di aumento nelle ore di punta del traffico (le cosiddette *rush hours*) pur presentando una diminuzione nelle ore serali, dovuta probabilmente alla riduzione delle sorgenti locali quali traffico e riscaldamento domestico (spegnimento del riscaldamento nelle ore serali). In figura 3.4 si osservano direttamente i dati campionati con risoluzione temporale del minuto, in cui è più facile osservare la presenza di notevoli fluttuazioni.

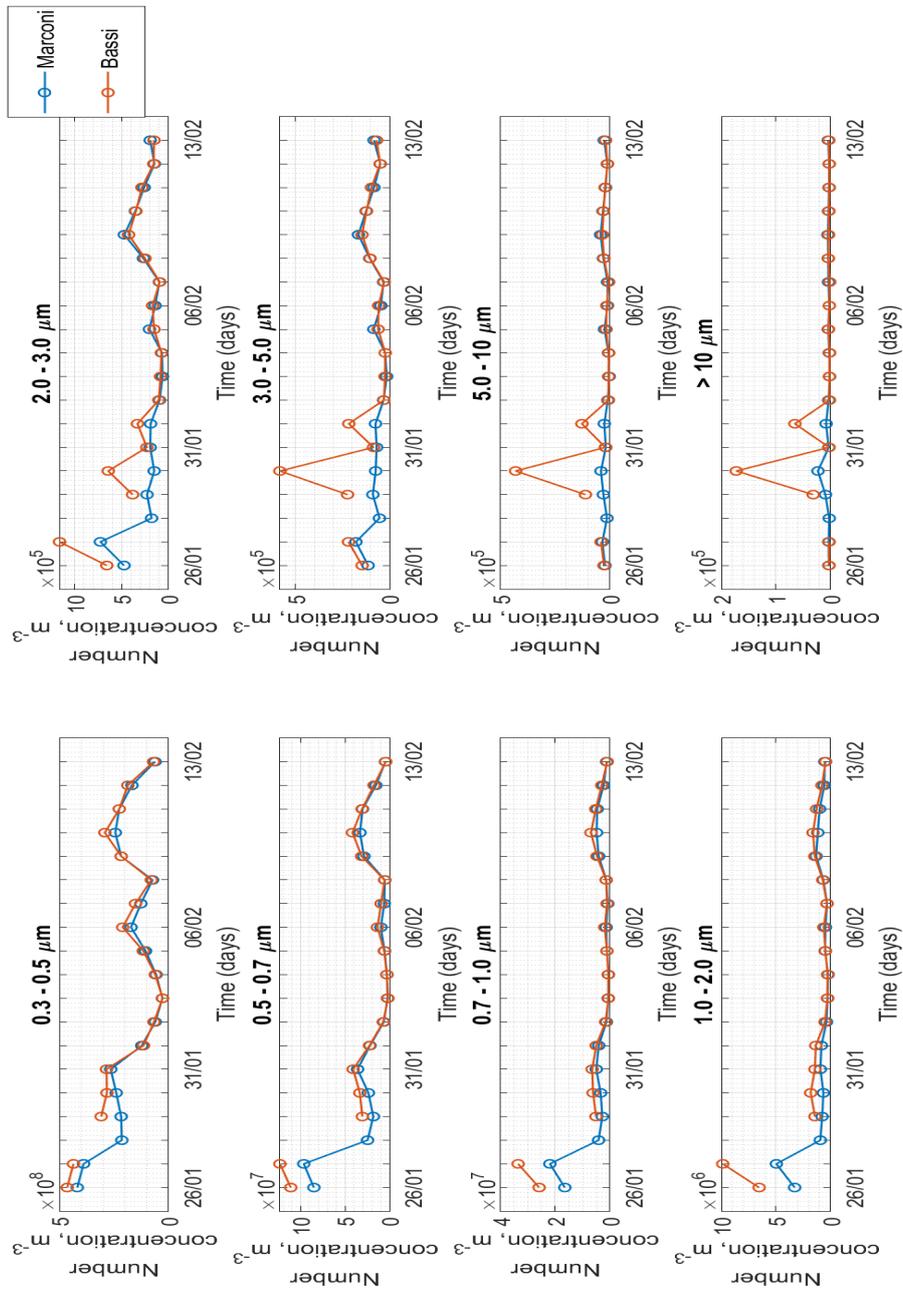


Figura 3.1: Andamento della media giornaliera della concentrazione numerica di particelle (in conteggi m^{-3}), nel periodo 26/01-13/02/2018, in ciascuno degli intervalli dimensionali rilevabili dai contatori ottici di particelle.

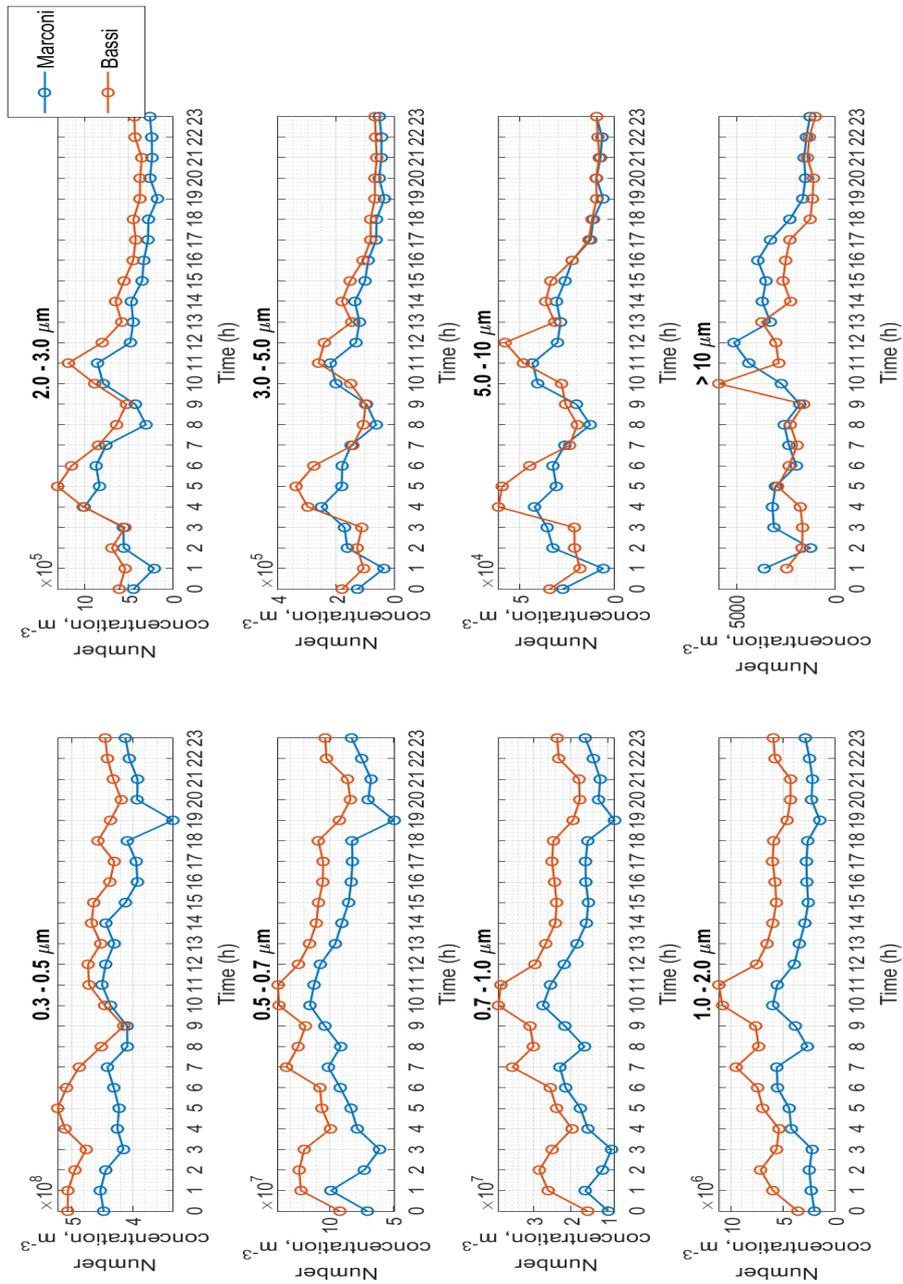


Figura 3.2: Andamento della media oraria della concentrazione numerica di particelle (in conteggi m^{-3}), osservato il giorno 30/01/2018, in ciascuno degli intervalli dimensionali rilevabili dai contatori ottici di particelle.

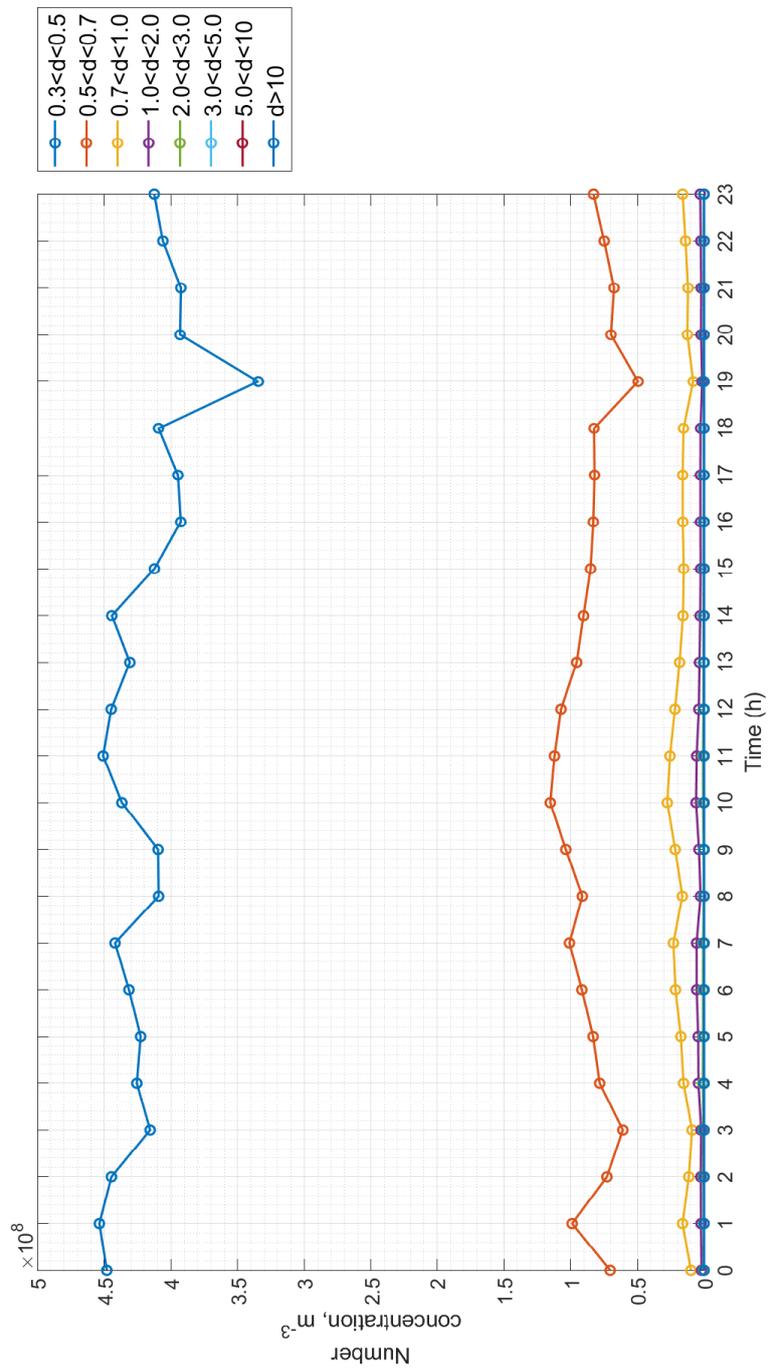


Figura 3.3: Come la 3.2 ma con un'unica scala per le ordinate, ossia rappresentando nello stesso grafico tutti gli intervalli dimensionali, il che permette di apprezzare le differenze di magnitudine a seconda della dimensione della particella. Nella legenda a destra, gli intervalli dimensionali sono espressi come diametro (μm). I dati sono relativi alla sola via Marconi.

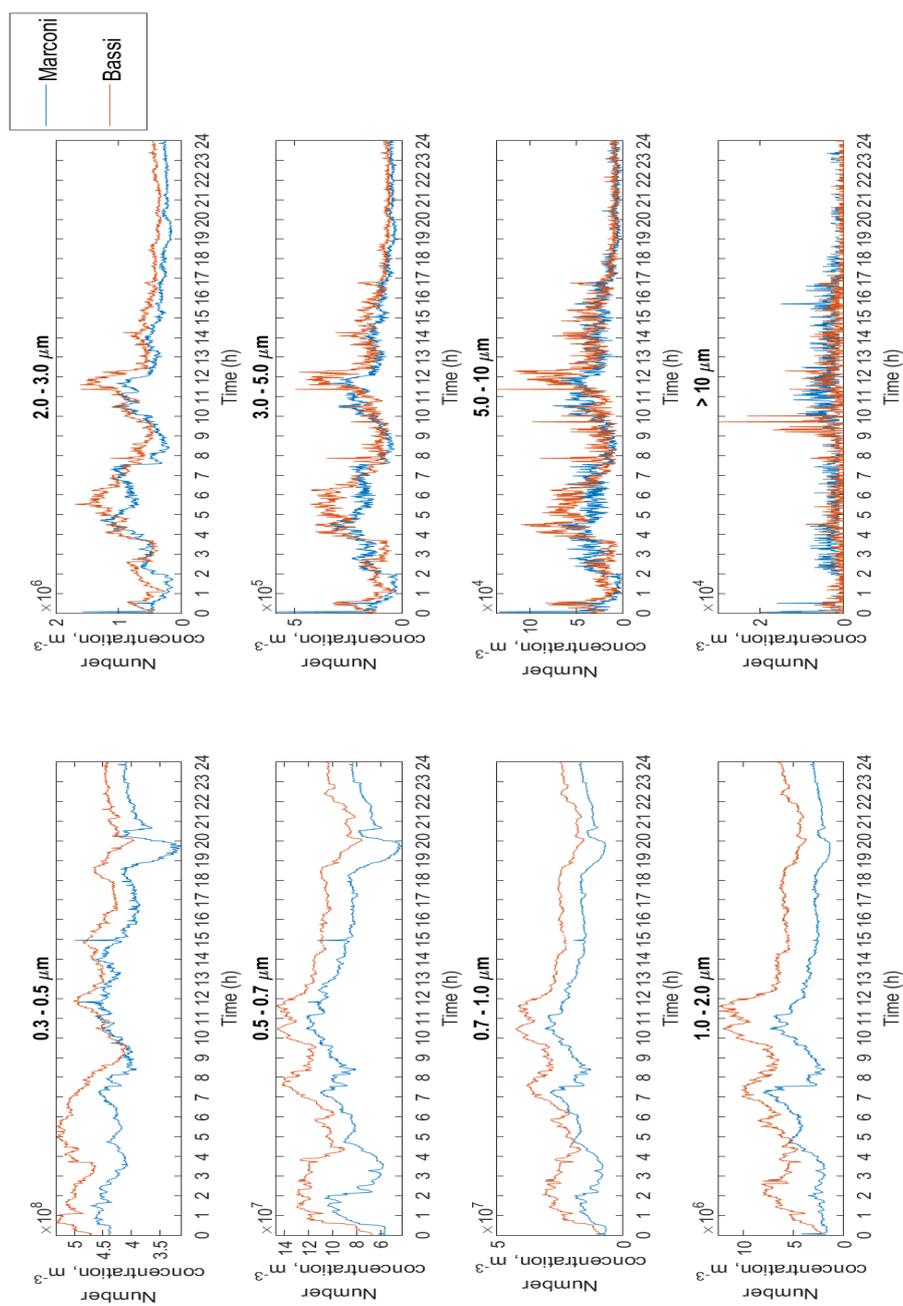


Figura 3.4: Andamento della concentrazione numerica di particelle (in conteggi m^{-3} , una misura al minuto), osservato il giorno 30/01/2018 nei due *street canyons*, negli intervalli dimensionali rilevabili dal contatore di particelle.

3.2 Distribuzione numerica

Nelle figure 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 sono rappresentate le concentrazioni numeriche, ovvero il numero di particelle per m^3 in funzione del diametro delle particelle di aerosol (in μm), calcolate come media giornaliera. In particolare per l'analisi è stato scelto di confrontare nel dettaglio, le distribuzioni dimensionali ottenute in quattro giornate caratterizzate da diverse condizioni meteorologiche, ossia cielo sereno, nebbia, pioggia e neve. Analogamente a quanto fatto in precedenza in tab. 3.1 per presentare il dataset totale, le statistiche descrittive relative ai dati raccolti in ognuna di queste giornate viene presentato nelle tabelle 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, del tutto analoghe alla tab.3.1 della sezione precedente. Per le ragioni esposte precedentemente (sezione 1.1.1), ovvero a causa dell'ampio *range* ricoperto dal diametro della particella, gli assi sono stati posti in scala logaritmica. Le curve per le due aree di studio sono analoghe e con un andamento decrescente, in accordo con quanto visto precedentemente nella teoria: in area urbana la distribuzione numerica, al contrario di quella volumetrica, è unimodale, con un massimo prossimo allo zero, corrispondente al *nucleation mode* ($d_a < 0.1 \mu\text{m}$). Nonostante gli strumenti utilizzati in questa campagna non siano in grado di osservare particelle con diametro inferiore a $0.3 \mu\text{m}$, l'osservazione di massimi di concentrazione per le particelle più piccole risulta facilmente spiegato in ragione delle principali sorgenti di aerosol in area urbana, e in special modo in uno *street canyon*, ossia principalmente fonti antropiche di combustione, quali in particolare traffico veicolare (gas di scarico) e riscaldamento domestico, che come noto emettono principalmente particelle fini, anche se l'emissione di particelle grossolane da parte dell'abrasione delle componenti meccaniche dei veicoli (freni, tamburi, pneumatici) non è assolutamente trascurabile.

In condizioni di cielo sereno e di neve, le differenze tra i due *street canyons*, non sono statisticamente significative per le particelle di dimensione più piccola (rispettivamente $0.3\text{-}0.5$ e $0.5\text{-}0.7 \mu\text{m}$, $0.3\text{-}0.5 \mu\text{m}$); al contrario, le concentrazioni numeriche per le particelle di dimensione maggiore risultano significativamente maggiori in via Laura Bassi. Nelle giornate di pioggia risultano statisticamente non significative le differenze per diametri maggiori di $10 \mu\text{m}$; in presenza di nebbia questo invece è verificato per diametri intermedi, compresi tra 0.7 e $1.0 \mu\text{m}$. Nell'insieme, questi risultati indicano che, sebbene i due siti siano complessivamente

caratterizzati da differenze significative considerando l'intero periodo, le differenze delle concentrazioni numeriche coinvolgono di volta in volta a seconda della condizione meteorologica diversi intervalli dimensionali di particelle.

Le principali differenze tra i due siti si osservano in condizioni di nebbia per particelle grossolane, prodotte per abrasione meccanica e rapidamente rimosse per deposizione gravitazionale, con limitate possibilità di trasporto se non da parte di venti particolarmente sostenuti, come ad esempio si osserva nel caso di eventi di trasporti di polveri dal deserto del Sahara. In particolare, per le particelle grossolane, le concentrazioni in via Laura Bassi risultano più elevate, ad indicare la presenza di sorgenti locali più importanti, come notato in precedenza.

Intervallo dimensionale	via Marconi			via Laura Bassi			t-test	
	N	Media	Dev.std.	N	Media	Dev.std.		
0.3-0.5	1440	$2.25 \cdot 10^8$	$5.36 \cdot 10^7$	1441	$2.24 \cdot 10^8$	$6.56 \cdot 10^7$	0.10	0
0.5-0.7	1440	$3.02 \cdot 10^7$	$9.43 \cdot 10^6$	1441	$3.08 \cdot 10^7$	$1.23 \cdot 10^7$	1.30	0
0.7-1.0	1440	$4.64 \cdot 10^6$	$1.14 \cdot 10^6$	1441	$5.18 \cdot 10^6$	$2.41 \cdot 10^6$	7.76	1
1.0-2.0	1440	$9.86 \cdot 10^6$	$2.07 \cdot 10^5$	1441	$1.26 \cdot 10^6$	$4.24 \cdot 10^5$	22.3	1
2.0-3.0	1440	$2.58 \cdot 10^5$	$7.80 \cdot 10^4$	1441	$2.81 \cdot 10^5$	$1.13 \cdot 10^5$	6.23	1
3.0-5.0	1440	$8.33 \cdot 10^4$	$3.80 \cdot 10^4$	1441	$9.63 \cdot 10^4$	$5.64 \cdot 10^4$	7.24	1
5.0-10	1440	$2.03 \cdot 10^4$	$1.35 \cdot 10^4$	1441	$2.25 \cdot 10^4$	$1.64 \cdot 10^4$	3.92	1
> 10	1103	$1.97 \cdot 10^3$	$2.39 \cdot 10^3$	820	$1.13 \cdot 10^3$	$1.54 \cdot 10^3$	11.22	1

Tabella 3.2: Statistica descrittiva dei dati raccolti durante il giorno di cielo sereno (11/02/2018). Per ogni intervallo dimensionale di diametro (μm) e per ogni sito si riporta il numero N di campionamenti totali validi, il valor medio e la deviazione standard della concentrazione numerica. Sono poi riportati t-test di Student e la sua significatività (1: significativo; 0: non significativo).

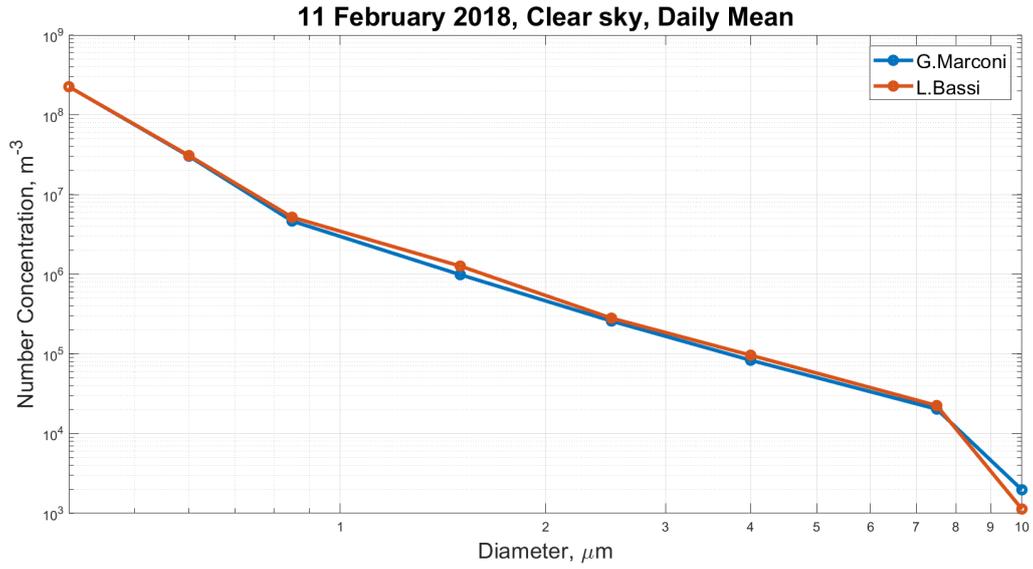


Figura 3.5: Confronto tra la media giornaliera della distribuzione dimensionale numerica misurata nei due siti in condizioni di cielo sereno (11 Febbraio 2018).

Diametro	via Marconi			via Laura Bassi			t-test	
	N	Media	Dev.std.	N	Media	Dev.std.		
0.3-0.5	1435	$2.38 \cdot 10^8$	$2.77 \cdot 10^7$	1440	$2.82 \cdot 10^8$	$3.49 \cdot 10^7$	36.9	1
0.5-0.7	1435	$3.39 \cdot 10^7$	$4.65 \cdot 10^6$	1440	$3.35 \cdot 10^7$	$7.28 \cdot 10^6$	42.4	1
0.7-1.0	1435	$3.39 \cdot 10^6$	$1.01 \cdot 10^6$	1440	$6.17 \cdot 10^6$	$2.02 \cdot 10^6$	46.7	0
1.0-2.0	1435	$6.41 \cdot 10^5$	$2.20 \cdot 10^5$	1440	$1.81 \cdot 10^6$	$1.02 \cdot 10^6$	42.2	1
2.0-3.0	1435	$1.49 \cdot 10^5$	$1.17 \cdot 10^5$	1440	$6.41 \cdot 10^5$	$8.79 \cdot 10^5$	21.0	1
3.0-5.0	1435	$7.38 \cdot 10^4$	$1.05 \cdot 10^5$	1440	$5.82 \cdot 10^5$	$9.95 \cdot 10^5$	19.3	1
5.0-10	1429	$4.08 \cdot 10^4$	$9.15 \cdot 10^4$	1440	$4.29 \cdot 10^5$	$7.94 \cdot 10^5$	18.4	1
> 10	1219	$1.94 \cdot 10^4$	$5.65 \cdot 10^4$	1283	$1.54 \cdot 10^5$	$3.08 \cdot 10^5$	16.3	1

Tabella 3.3: Come nella tabella 3.2 ma per la giornata di nebbia (30/01/2018).

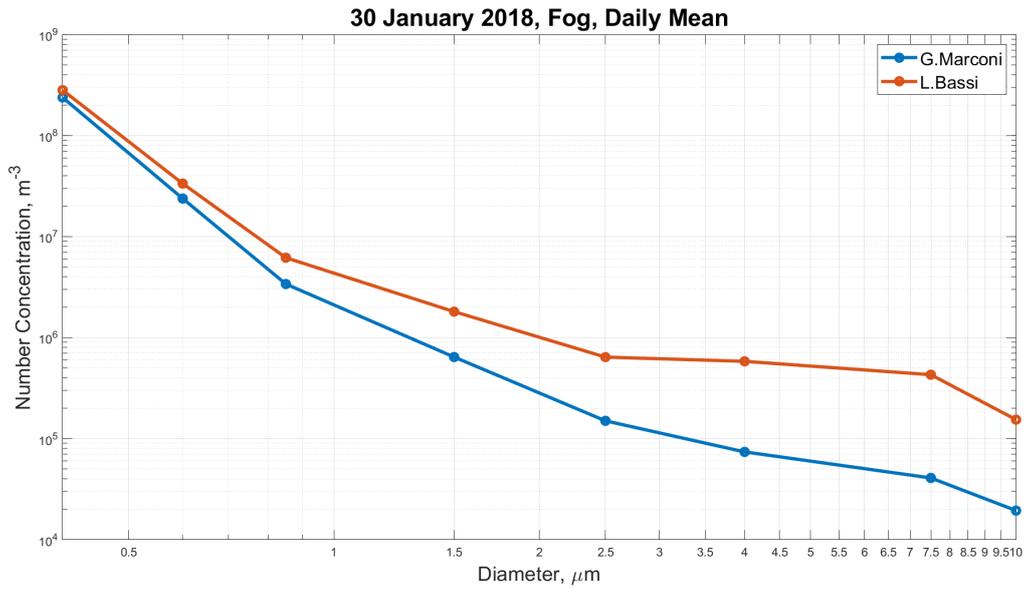


Figura 3.6: Come in Figura 3.5 ma per la giornata con condizioni di nebbia (30 Gennaio 2018).

Diametro	via Marconi			via Laura Bassi			t-test
	N	Media	Dev.std.	N	Media	Dev.std.	
0.3-0.5	1436	1.70 10 ⁸	7.36 10 ⁷	1440	2.09 10 ⁸	8.79 10 ⁷	12.7 1
0.5-0.7	1436	9.76 10 ⁶	4.69 10 ⁶	1440	1.36 10 ⁷	6.92 10 ⁶	17.4 1
0.7-1.0	1436	1.39 10 ⁶	5.74 10 ⁵	1440	1.91 10 ⁶	8.35 10 ⁵	19.8 1
1.0-2.0	1436	4.54 10 ⁵	1.96 10 ⁵	1440	6.05 10 ⁵	2.31 10 ⁵	18.9 1
2.0-3.0	1436	1.39 10 ⁵	7.53 10 ⁴	1440	1.67 10 ⁵	6.84 10 ⁴	10.1 1
3.0-5.0	1433	4.60 10 ⁴	3.32 10 ⁴	1440	5.78 10 ⁴	2.88 10 ⁴	10.1 1
5.0-10	1364	1.08 10 ⁴	1.12 10 ⁴	1440	1.45 10 ⁴	8.48 10 ³	9.75 1
> 10	920	1.31 10 ³	2.29 10 ³	949	1.27 10 ³	1.38 10 ³	0.57 0

Tabella 3.4: Come in Tabella 3.3 ma per la giornata di pioggia (06/02/2018).

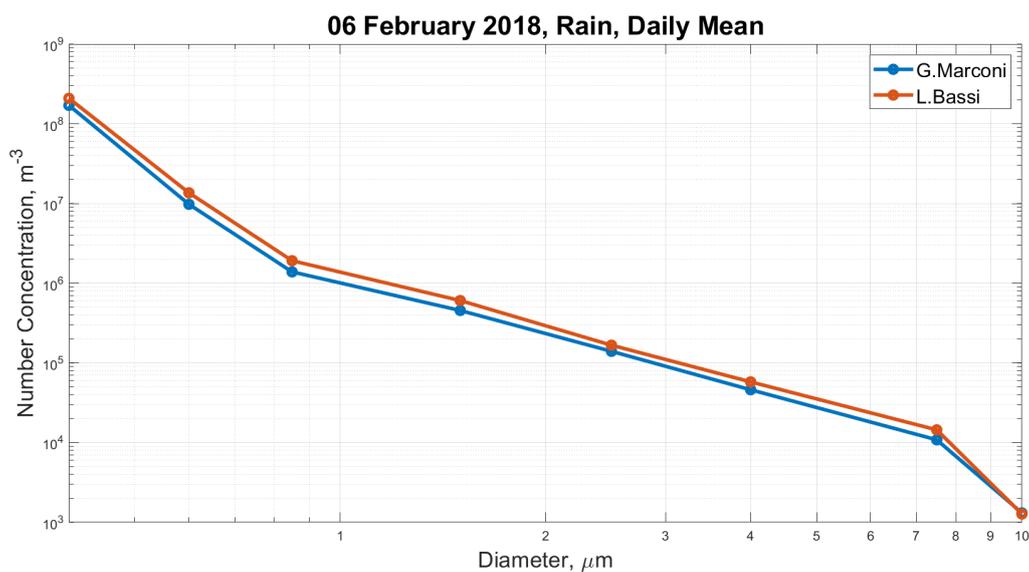


Figura 3.7: Come in Figura 3.5 ma per la giornata con condizioni di pioggia (06 Febbraio 2018).

Diametro	via Marconi			via Laura Bassi			t-test	
	N	Media	Dev.std.	N	Media	Dev.std.		
0.3-0.5	1440	2.72 10 ⁷	2.04 10 ⁷	1434	2.59 10 ⁷	1.59 10 ⁷	1.88	0
0.5-0.7	1440	2.35 10 ⁶	2.34 10 ⁶	1434	1.88 10 ⁶	7.03 10 ⁵	7.19	1
0.7-1.0	1440	6.77 10 ⁵	6.81 10 ⁵	1434	5.83 10 ⁵	2.74 10 ⁵	4.88	1
1.0-2.0	1440	2.53 10 ⁵	1.13 10 ⁵	1434	2.72 10 ⁵	1.66 10 ⁵	2.79	1
2.0-3.0	1440	6.08 10 ⁴	3.82 10 ⁴	1434	8.90 10 ⁴	5.74 10 ⁴	11.6	1
3.0-5.0	1440	1.56 10 ⁴	1.15 10 ⁴	1434	2.45 10 ⁴	1.57 10 ⁴	17.3	1
5.0-10	1249	3.20 10 ³	3.39 10 ³	1434	6.56 10 ³	5.25 10 ³	20.3	1
> 10	557	561	856	593	781	1.23 10 ³	5.57	1

Tabella 3.5: Come in tabella 3.3 ma per la giornata di neve (03/02/2018).

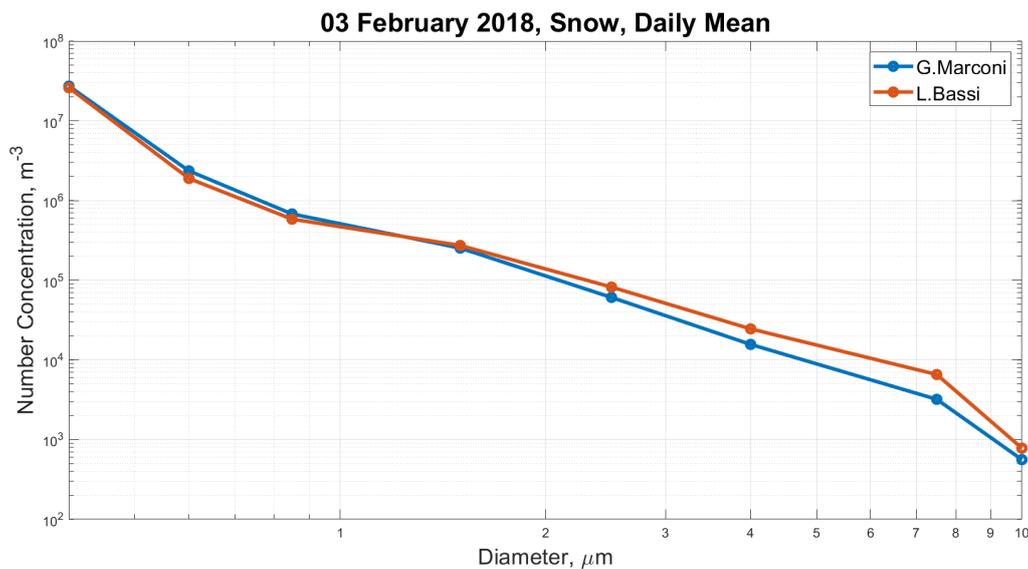


Figura 3.8: Come in Figura 3.5 ma per la giornata con condizioni di neve (03 Febbraio 2018).

Nelle figure 3.9 e 3.10 vengono confrontate le concentrazioni numeriche ottenute per via Marconi e via Laura Bassi nelle quattro giornate scelte. Dalla figura si vede come il numero di particelle segua il seguente ordine decrescente: nebbia > cielo sereno > pioggia > neve. Questo a causa dell'assenza di rimozione umida in condizioni di cielo sereno, e della limitata efficienza della rimozione umida nel caso di precipitazioni occulte (*fog deposition*). La diminuzione delle concentrazioni in condizioni di precipitazione risulta in accordo con l'importanza della rimozione per via umida dell'aerosol atmosferico: in particolare, la differente efficienza di rimozione in condizioni di pioggia o neve può dipendere dall'importanza dei processi di *scavenging below-cloud*, trascurabili in caso di pioggia, per cui dominano invece i processi *in-cloud* data la minore probabilità che le gocce in caduta dalle nubi collidano con particelle di aerosol. La probabilità di questi processi aumenta nel caso di precipitazioni nevose a causa della maggiore superficie specifica della neve; in particolare, nei due siti di indagine, sembrano risultare particolarmente rilevanti a causa della rilevanza delle sorgenti locali antropiche di aerosol negli *street canyons* urbani. Tali effetti sono stati osservati raramente in precedenza, specialmente in

siti urbani italiani come quelli oggetto di questo studio. Questa osservazione inoltre risulta enfatizzata quando si considerano le particelle più piccole, per cui la rimozione umida risulta maggiormente efficace; come noto e come discusso in precedenza, infatti, le particelle grossolane vengono rimosse principalmente tramite processi di deposizione gravitazionale. Il confronto delle distribuzioni numeriche valutate nelle varie condizioni meteorologiche evidenzia altresì l'aumentata concentrazione delle particelle grossolane nel corso della giornata di nebbia in entrambi i siti anche se più marcata in via Laura Bassi, mentre la presenza di differenze limitate tra le giornate caratterizzate da cielo sereno e nebbia sembra indicare la limitata efficienza dei processi di deposizione per nebbia nei due siti considerati.

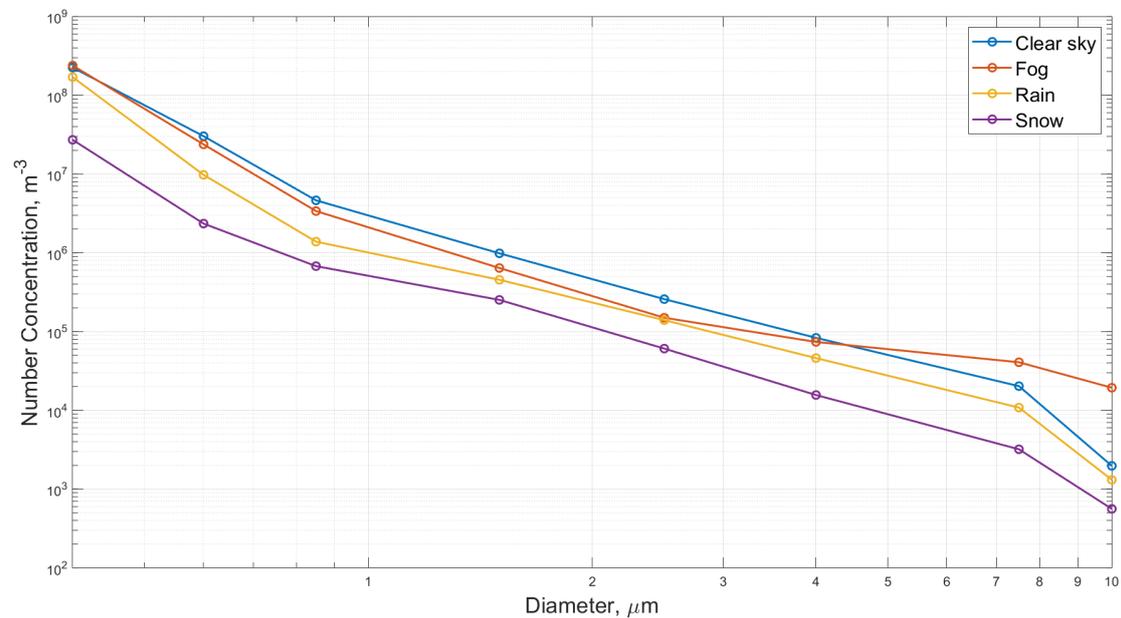


Figura 3.9: Confronto tra la media giornaliera della distribuzione dimensionale numerica misurata nel sito di via Marconi durante varie condizioni meteorologiche (cielo sereno, nebbia, pioggia, neve).

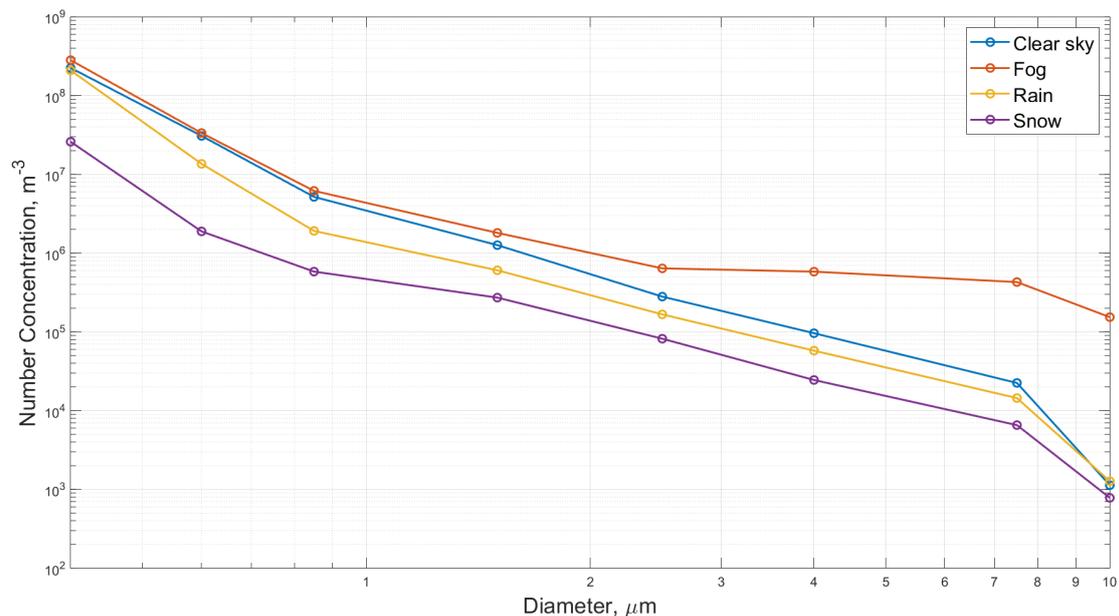


Figura 3.10: Confronto tra la media giornaliera della distribuzione dimensionale numerica misurata nel sito di via Laura Bassi durante varie condizioni meteorologiche (cielo sereno, nebbia, pioggia, neve).

In figura 3.11 vengono riportate le distribuzioni numeriche nei due siti in un giorno di nebbia (03/02/2018) e le corrispondenti distribuzioni volumetriche, ottenute a partire dalla formula 1.20, in analogia ai grafici precedenti, gli assi sono in scala logaritmica. Quello che si osserva è che le piccole particelle costituiscono una frazione numerica rilevante ma, proprio a causa delle loro dimensioni ridotte, esse danno un contributo minimo al volume totale. Al contrario, le particelle di grandi dimensioni non costituiscono che una piccola parte del numero totale di particelle, tuttavia il loro volume elevato è la ragione del picco nella distribuzione volumetrica. In questa maniera, risulta quindi ancora più evidente la differenza tra i due siti, ed in particolare la concentrazione elevata di particelle grossolane in via Laura Bassi.

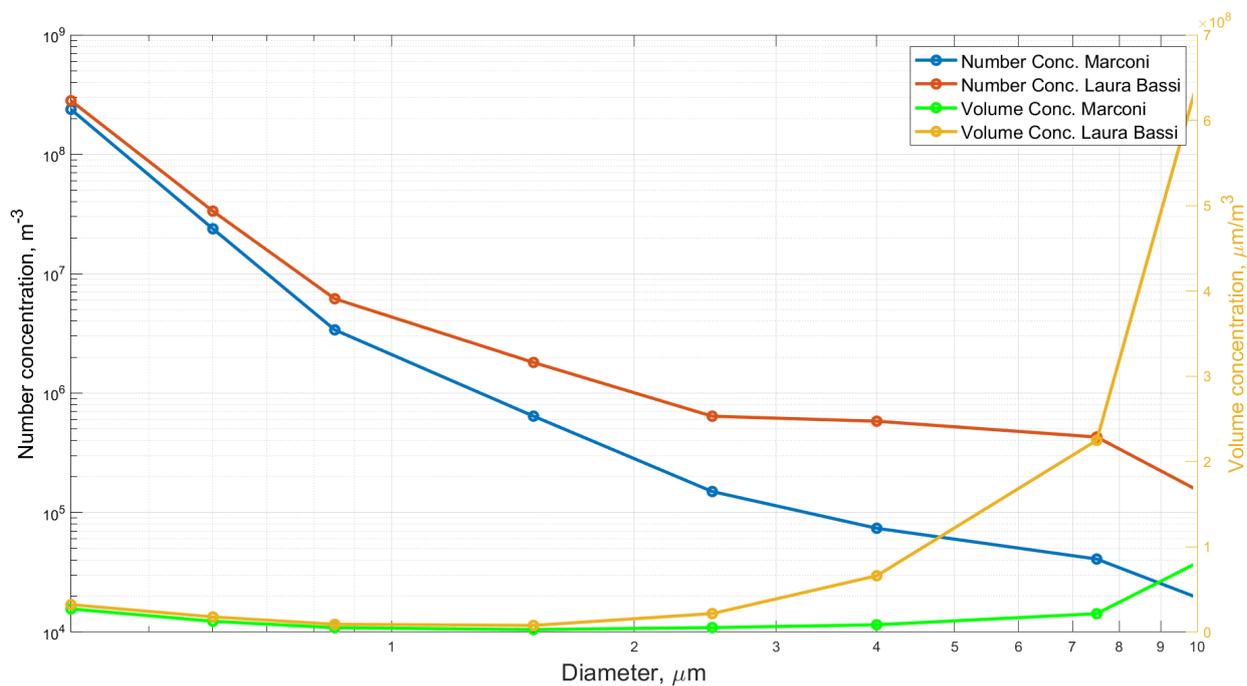


Figura 3.11: Distribuzione numerica (m^{-3}) e volumetrica ($\mu m^3/m^3$) delle particelle di aerosol; media giornaliera dei dati raccolti in via Marconi il 3 Febbraio, giorno caratterizzato da nebbia.

Capitolo 4

Conclusioni

Questo lavoro ha avuto come oggetto l'analisi dei dati delle distribuzioni dimensionali di particelle raccolti tramite due contatori ottici a scattering laser durante il periodo invernale (16/01/18 - 15/02/18) in due *street canyons* di Bologna nel corso di una delle campagne sperimentali intensive, organizzate nell'ambito del progetto H2020 iSCAPE (“Improving the Smart Control of Air Pollution in Europe”, www.iscapeproject.eu e GA n° 689954). In particolare, il progetto iSCAPE ha come oggetto il controllo della qualità dell'aria tramite lo sviluppo di tecniche di controllo sostenibile e passivo; in questo ambito, le campagne organizzate a Bologna, una delle città pilota del progetto, riguardano in particolare lo studio dell'effetto della presenza di vegetazione nel controllo della ventilazione e della qualità dell'aria in ambiente urbano. Nonostante le campagne sperimentali di Bologna abbiano previsto la raccolta e l'analisi di numerosi parametri meteorologici e di qualità dell'aria, questo studio ha riguardato nello specifico esclusivamente l'analisi della distribuzione dimensionale di particelle con diametro compreso tra $0.3 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$, raccolti tramite i due contatori ottici di cui sopra.

I dati sono stati raccolti in due *street canyons*, scelti sulla base di caratteristiche simili in termini di orientazione geografica (N-S) e intensità di traffico, ma caratterizzati da diversa presenza di vegetazione: infatti, mentre via Marconi è situata nel centro storico in quasi totale assenza di vegetazione, via Laura Bassi è una via posta in una zona residenziale e con presenza di alberi lungo ambo i lati della strada.

L'analisi degli andamenti temporali nonchè il confronto statistico tra i dati otte-

nuti nei due siti ha mostrato che le concentrazioni numeriche di particelle hanno andamenti analoghi nei due siti, sebbene caratterizzati da valori tendenzialmente più elevati in via Laura Bassi. L'andamento simile degli andamenti temporali delle concentrazioni numeriche di particelle nei due siti di misura, sia per quanto riguarda le medie giornaliere nel periodo di campionamento simultaneo che per le medie orarie nel corso del giorno, indica la presenza di simili sorgenti locali di aerosol, quali in particolare sorgenti antropiche di combustione (traffico e riscaldamento domestico). Al contrario, il diverso andamento e la diversa magnitudo osservata per le particelle con diametro maggiore di $2 \mu\text{m}$, indicano la presenza di diverse sorgenti locali di aerosol grossolano prodotto tramite processi meccanici di attrito e/o abrasione. In entrambi i siti le concentrazioni numeriche sono caratterizzate da notevoli fluttuazioni nel corso della giornata, senza apparenti pattern caratteristici, ma con diminuzioni nelle ore serali attribuibili alla diminuzione delle sorgenti antropiche quali traffico e riscaldamento domestico.

Questi risultati sembrano indicare, contrariamente a quanto atteso, l'assenza o la limitata presenza di mitigazione della presenza di vegetazione sulla concentrazione di aerosol atmosferico. Questo effetto può essere imputato all'assenza della copertura fogliare della vegetazione presente in via Laura Bassi; sebbene in minima parte dovrebbero aver luogo processi di sedimentazione su tronchi e rami, l'analisi dettagliata di questi processi necessiterebbe di ulteriori elaborazioni che esulano quindi dal trattamento di questa tesi.

Il confronto delle distribuzioni dimensionali ottenute nei due siti in condizioni meteorologiche differenti (cielo sereno, nebbia, neve, pioggia), ha mostrato che le concentrazioni maggiori si registrano in condizioni di nebbia, in particolare per le particelle grossolane, mentre la limitata differenza tra cielo sereno e nebbia per le particelle fini potrebbe essere dovuto al ridotto effetto della deposizione umida da nebbia (*fog deposition*). Le ridotte concentrazioni osservate invece in condizioni di pioggia e di neve sono attribuite all'effetto della rimozione umida delle particelle (*precipitation scavenging*), che risulta l'effetto principalmente responsabile della deposizione delle particelle al suolo. In particolare, le concentrazioni di particelle risultano fortemente diminuite in condizioni nevose, a causa dell'efficacia dei processi di *scavenging below-cloud*, limitati invece in caso di pioggia per cui dominano i processi *in-cloud* data la ridotta probabilità di collisione tra le gocce di pioggia in caduta e le particelle di aerosol.

Infine, il confronto tra la distribuzione numerica e volumetrica di particelle ha evidenziato ulteriormente i diversi contributi delle particelle fini e grossolane alle due distribuzioni, e la differenza tra i due *street canyons* in termini di concentrazione di particelle grossolane.

Bibliografia

- [1] Abhijith, K.V., Prashant Kumar, John Gallagher, Aonghus McNabola, Richard Baldauf, Francesco Pilla, Brian Broderick, Silvana Di Sabatino, and Beatrice Pulvirenti. 2017. "Air pollution abatement performances of green infrastructure in open road and built-up street canyon environments - A review". *Atmospheric Environment*. 162: 71-86.
- [2] Baron, Paul A., and Klaus Willeke. 2001. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. New York: Wiley.
- [3] Change, Intergovernmental Panel on Climate. 2007. *Climate Change 2007 - Mitigation of Climate Change: Working Group III contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [4] Coude-Gaussen, G., P. Rognon, G. Bergametti, L. Gomes, B. Strauss, J. M. Gros, and M. N. Le Coustumer. 1987. "Saharan dust on Fuerteventura Island (Canaries): Chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories, and probable sources". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 92 (D8): 9753-9771.
- [5] Davies, C N. 1945. "Definitive equations for the fluid resistance of spheres". *Proceedings of the Physical Society*. 57 (4): 259-270.
- [6] DeCarlo, Peter, Jay Slowik, Douglas Worsnop, Paul Davidovits, and Jose Jimenez. 2004. "Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory". *Aerosol Science and Technology*. 38 (12): 1185-1205.
- [7] Dingle, A. Nelson, and Yean Lee. 1973. "An Analysis of In-Cloud Scavenging". *Journal of Applied Meteorology (1962-1982)*. 12 (8): 1295-1302.

- [8] Donaldson, Ken, Tran, Lang, Jimenez, Luis, Duffin, Rodger, Newby, David E, Mills, Nicholas, MacNee, William, and Stone, Vicki. 2005. Combustion-derived nanoparticles: A review of their toxicology following inhalation exposure. BioMed Central Ltd. BioMed Central Ltd.
- [9] Emetere Moses and ML Akinyemi 2017 J. Phys.: Conf. Ser.852 012006
- [10] Escobedo, F., J. Wagner, et al. (2008). "Analyzing the cost effectiveness of Santiago, Chile's policy of using urban forests to improve air quality." *Journal of Environmental Management* 86 (1).
- [11] Gaffney, Jeffrey S., and Nancy A. Marley. 2006. *Urban aerosols and their impacts: lessons learned from the World Trade Center Tragedy*. Washington, DC: American Chemical Society.
- [12] Giorgi, Filippo. 1986. "A particle dry-deposition parameterization scheme for use in tracer transport models". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 91 (D9): 9794-9806.
- [13] Hahn David W., 2009, "Light scattering theory", Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Florida.
- [14] Heyder, J., and J. Porstendorfer. 1974. "Comparison of optical and centrifugal aerosol spectrometry: liquid and non-spherical particles". *Journal of Aerosol Science*. 5 (4): 387-400.
- [15] Hinds, William C. 1999. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. New York: J. Wiley & Sons.
- [16] Hoek, Gerard, Krishnan, Ranjini M, Beelen, Rob, Peters, Annette, Ostro, Bart, Brunekreef, Bert, and Kaufman, Joel D. 2013. Long-term air pollution exposure and cardio- respiratory mortality: a review. BioMed Central Ltd. BioMed Central Ltd.
- [17] i-Tree (2010). *i-Tree Ecosystem Analysis*. Washington. Urban Forest Effects and Values. January 2010.

- [18] Jimenez, Jose L., John T. Jayne, Quan Shi, Charles E. Kolb, Douglas R. Worsnop, Ivan Yourshaw, John H. Seinfeld, et al. 2003. "Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 108 (D7).
- [19] Journaux, Ludovic & Simon, Jean-Claude & Destain, Marie-France Cointault, Frederic & Miteran, Johel & Piron, Alexis. (2011). Plant Leaf Roughness Analysis by Texture Classification with Generalized Fourier Descriptors in different Dimensionality Reduction context. *Precision Agriculture*. 12. 345-360. 10.1007 /s11119-010-9208-z.
- [20] Lagzi, I., Mészáros, R., Gelybó, G., & Leelssy, Á., 2013. Atmospheric chemistry. Hungary: Eötvös Loránd University.
- [21] Lovasi, G.S., J.W. Quinn, K.M. Neckerman, M.S. Perzanowski, and A. Rundle. 2008. "Children living in areas with more street trees have lower prevalence of asthma". *Journal of Epidemiology and Community Health*. 62 (7): 647-649.
- [22] Manzoor, Shabana, and Umesh Kulshrestha. 2015. "Atmospheric Aerosols: Air Quality and Climate Change Perspectives". *Current World Environment*. 10 (3): 738-746.
- [23] Molinaroli, Emanuela, and Mauro Masiol. 2006. *Particolato atmosferico e ambiente mediterraneo: il caso delle polveri sahariane*. Roma: Aracne.
- [24] Murray, F.J., Marsh, L., Bradford, P.A., 1994. *New York State Energy Plan, vol. II: Issue Reports*. New York State Energy Office, Albany, NY.
- [25] Nowak, D. J., and D. E. Crane. 2000. "The Urban Forest Effects (UFORE) Model: Quantifying Urban Forest Structure and Functions". United States Department of Agriculture forest service general technical report nc. (212): 714-720.
- [26] Nowak, David J., and Gordon M. Heisler. 2010. *Air quality effects of urban trees and parks: executive summary*. Ashburn, VA: National Recreation and Park Association.

- [27] Petroff, A., A. Mailliat, M. Amielh, and F. Anselmet. 2008. "Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part II: A new modelling approach and applications". *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*. 42 (16): 3654-3683.
- [28] Poschl U., 2005. Atmospheric aerosol: composition, transformation, climate and health effects. *Anges. Chem. Int. Ed.* 44, 7520-7540.
- [29] Price, Colin, Penner, Joyce, and Prather, Michael. 1997. NO_x from lightning: 1. Global distribution based on lightning physics. *Journal of Geophysical Research*. eScholarship, University of California.
- [30] Reid, K., Martin, A.T. and Clark, J.M. (1992) Particle shape discrimination using the aerosol shape analysis system (ASAS), *Journal of Aerosol Science*, 23, S325-S328.
- [31] Roelle, P. A., B.-H. Baek, S. Aneja, and V. P. Aneja. 2001. "Nitric Oxide Emissions from Biosolid Amended Soils". *HYDROLOGICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*. 17: 305-316.
- [32] Schwartz, J.; Dockery, D. W.; Neas, L. M. J. *Air Waste Manage. Assoc.* 1996,45,927-939.
- [33] Seaton, A., D. Godden, W. MacNee, and K. Donaldson. 1995. "Particulate air pollution and acute health effects". *The Lancet*. 345 (8943): 176-178.
- [34] Seinfeld, J. N., and S. N. Pandis. 1997. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. New York: John Wiley and Sons.
- [35] Sportisse, Bruno. 2007. "A review of parameterizations for modelling dry deposition and scavenging of radionuclides". *Atmospheric Environment*. 41 (13): 2683-2698.
- [36] Tiwary, A., & Colls, J. (2010). *Air pollution measurement modelling and mitigation* (3rd ed.). London, New York: Routledge.
- [37] Tomasi, C. and Lupi, A. (2016). Primary and Secondary Sources of Atmospheric Aerosol. In *Atmospheric Aerosols* (eds C. Tomasi, S. Fuzzi and A. Kokhanovsky). doi:10.1002/9783527336449.ch1

- [38] Tost H., Jöckel P., Kerkweg A., Sander R., and Lelieveld J.. 2006. Technical note: a new comprehensive SCAVenging submodel for global atmospheric chemistry modelling. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 6. 565-574.
- [39] Van Dingenen, R., Putaud, J.-P., Martins-Dos Santos, S., and Raes, F. 2005. Physical aerosol properties and their relation to air mass origin at Monte Cimone (Italy) during the first MINATROC campaign. Copernicus GmbH.
- [40] Vincent, James H. 2007. *Aerosol sampling: science, standards, instrumentation and applications*. Oxford: John Wiley & Sons.
- [41] Vong R.J., Vong I.J., Vickers D., and Covert D.S. 2010. "Size-dependent aerosol deposition velocities during BEARPEX'07". *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 10 (2): 4649-4672.
- [42] Werner J., Glantschnig, and Sow-Hsin Chen. 1981. "Light scattering from water droplets in the geometrical optics approximation". *Applied Optics*. 20 (14): 2499.
- [43] Willeke K. & Kenneth T. Whitby (1975) Atmospheric Aerosols: Size Distribution Interpretation, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 25:5, 529-534, DOI: 10.1080/00022470.1975.10470110.

Ringraziamenti

Si ringrazia il programma H2020 della Commissione Europea, Grant Agreement NO. 689954, per il finanziamento del programma iSCAPE grazie al quale è stato possibile organizzare le campagne sperimentali di misura in cui sono stati raccolti i dati analizzati in questo studio; la Prof.ssa Laura Tositti del Dip. di Chimica “G.Ciamician” dell’Università di Bologna per gli strumenti con cui sono stati raccolti i dati ed il Dott. Francesco Barbano e Massimo Bacchetti del Dipartimento di Fisica e Astronomia per la loro installazione.

Un ringraziamento speciale va poi alla Prof.ssa Brattich, che mi ha guidato nel scrivere questa tesi e che si è dimostrata sempre disponibile per ogni mio chiarimento.