



**UNIVERSITÀ
DI SIENA**
1240

DIPARTIMENTO DI BIOTECNOLOGIE, CHIMICA E FARMACIA

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE CHIMICHE

**ANALISI CHEMIOMETRICA DELLA DINAMICA
INTERTEMPORALE DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI
AROMATICI (PAH) IN TARANTO E ZONE LIMITROFE.**

Relatore: Chiar.mo Prof. Steven Arthur Loiselle

Tesi di laurea di:
Lucia Del Monaco

Anno accademico 2022/2023

Abstract:

Questa tesi riguarda lo studio della dinamica intertemporale annuale e mensile e inerente a quest'ultima possiamo associare un'analisi stagionale degli IPA in Taranto e zone limitrofe. Il periodo di campionamento è compreso tra 2016 e 2023 e i siti di misurazione sono Statte-Sorgenti, Taranto Cisi, Taranto Talsano, Taranto Machiavelli, Taranto Alto-Adige, Taranto San Vito. La qualità dell'aria è alterata dalla presenza di diversi inquinanti quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA), O_3 , PM10, PM2.5 prevalentemente l'attenzione si soffermerà sulla concentrazione degli idrocarburi policiclici aromatici ma anche i restanti composti sono stati trattati con test chemiometrici. Gli IPA, misurati mediante uno strumento quale Analizzatore ECOCHEM PAS 2000¹⁴ che si basa sulla fototoionizzazione selettiva degli IPA adsorbiti dal PM10, sono composti organici semivolatili che risultano essere inquinanti e presentano un'alta tossicità per vari organismi, in particolare per l'uomo; effettuando dei test analitici statistici si è osservato che Taranto-Machiavelli, centralina più vicina all'ILVA, ha rilevato in media maggiore concentrazione dell'analita inquinante interessato seguito da Taranto Alto Adige; questa elevata concentrazione di composto è scaturita dalla distanza probabilmente non molto elevata rispetto all'acciaieria Tarantina e all'andamento anemologico (vento NO, SE) mentre Statte-Sorgenti è la stazione che ha registrato in media, minore presenza di IPA nonostante fosse zona industriale e, fosse vicina all'ex ITALSIDER attuale ILVA ma si ipotizza che ciò sia determinato, prevalentemente per la direzione del vento; effettuando un'analisi della dinamica mensile mediante l'anova a due vie accostato a ciò, si è potuto commentare l'andamento stagionale, si è osservato un decrescere della concentrazione di IPA nei mesi estivi, giugno, luglio, agosto prevalentemente in quest'ultimo, per avere un aumento nei mesi invernali dicembre, gennaio, febbraio particolarmente durante il primo; ciò è ipoteticamente associabile a un meccanismo di reazione che denominiamo fotolisi che può essere di due caratteri fotolisi diretta o indiretta (fotossidazione). Svolgendo il Mann- Kendall e il Sen's Slope test si è ottenuto un trend annuale significativo in Statte-Sorgenti pari a $-0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, che nelle diverse analisi svolte è sempre risultata la centralina che ha rilevato minori valori e che dal 2016 all'anno corrente ha ottenuto degli ottimi risultati in quanto la concentrazione decresceva linearmente, a differenza di Taranto Machiavelli e Taranto Alto-Adige che permangono le stazioni con più alti valori tale da superare la soglia annuale stabilita ossia $[\text{IPA}] < 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Successivamente si è eseguita la correlazione di Pearson per verificare se le relazioni tra le due variabili quali $[\text{IPA}]$ e rispettivamente $[\text{O}_3]$, $[\text{PM10}]$, $[\text{PM2.5}]$ fossero positive o negative; l'esito è stato negativo al diminuire della concentrazione dell'IPA si aveva un aumento dei suddetti pertanto, non si assisteva a un miglioramento della qualità dell'aria. Conclusione di questa tesi è che la differenza tra le centraline è dovuta alla posizione di quest'ultime rispetto all'industria tarantina e all'andamento anemologico rilevato; la differenza mensile e in relazione a quest'ultima stagionale è determinata dalla fotolisi mentre, l'interessante trend significativo in Statte-Sorgenti è determinato da un maggiore utilizzo di macchine ibride, elettriche. Un aumento di pedoni, biciclette o diminuzione di produzione industriale.

INDICE

1 INTRODUZIONE ALL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO	1
1.1 IPA (IDROCARBURI POLICICLI AROMATICI)	1
1.1.1 Caratteristiche chimiche	1
1.1.2 Sorgenti di IPA	3
1.1.3 Tossicità	4
1.1.4 Monitoraggio dell'IPA	5
1.1.5 Strategie di mitigazione	7
1.2 PM10	7
1.2.1 Caratteristiche chimiche	7
1.2.2 Tossicità	8
1.2.3 Sorgenti di PM10	8
1.3 PM 2.5	11
1.3.1 Tossicità	11
1.3.2 Sorgenti di PM2.5	12
1.4 Ozono	14
1.4.1 Caratteristiche chimiche Ozono (O ₃)	14
1.4.2 Tossicità	14
1.4.3 Sorgenti di O ₃	15
1.5 Quadro analitico della qualità dell'aria	17
1.5.1 Monitoraggio dell'aria nell'area di Taranto	21
1.6 Scopo della tesi:	21
2 MATERIALI E METODI	23
2.1 PREMESSA AD UN'ANALISI CHIMICA ANALITICA	23
2.2 STRUMENTO IMPIEGATO PER L'ANALISI QUALITATIVA DELL'ARIA	23
2.2.1 Monitor "Standard Real-Time for Particle - Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"	23
2.3 Strumenti utilizzati per la misurazione del PM10 e PM2.5	25
2.3.1 l'OPC Multichannel Monitor	25
2.3.2 l' ELPI (Impattore a cascata multi stadio)	25
2.3.3 Aeroqual (misurazione dell'ozono)	26
2.4 DISPOSITIVO DI TARATURA E CALIBRAZIONE	27
2.5 WIND SELECT (MONITORINGSYSTEMS GmbH, Austria)	27
2.6 ANALISI CHEMIOMETRICA	27
2.6.1 Il limite della media	28

2.6.2	<i>Deviazione standard della media, o lo scarto quadratico medio</i>	28
2.6.3	<i>T, tabulato per test a una o due code</i>	28
2.6.4	<i>Test di significatività</i>	28
2.6.5	<i>ANOVA a una via</i>	28
2.6.6	<i>ANOVA a due vie</i>	29
2.6.7	<i>F-Test</i>	29
2.6.8	<i>T-test</i>	29
2.6.9	<i>Scarto di dati o outliers</i>	29
2.6.10	<i>Il test di Mann-Kendall</i>	30
2.6.11	<i>Sen's Slope test</i>	30
2.6.12	<i>Correlazione di Pearson</i>	30
3	RISULTATI	31
3.1	<i>IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (PAH)</i>	31
4	DISCUSSIONE	47
4.1	<i>Premessa della discussione</i>	47
4.2	<i>Differenza tra le stazioni di monitoraggio</i>	48
4.3	<i>Dinamica mensile/stagionale della concentrazione</i>	48
4.3.1	<i>Parametri atmosferici mensili-stagionali</i>	48
4.3.2	<i>Andamento anemologico mensile-stagionale</i>	49
4.3.3	<i>Andamento precipitazioni mensili-stagionali 2017-2019 e 2020-2022</i>	50
4.3.4	<i>Processo di combustione favorito dalla temperatura</i>	51
4.3.5	<i>Fotolisi</i>	52
4.3.5	<i>Precipitazione</i>	54
4.4	<i>Trend interannuale parametri atmosferici</i>	56
4.4.1	<i>Rosa dei venti triennio 2017-2019 e 2020-2022</i>	56
4.4.2	<i>Precipitazione annuale 2017-2019 e 2020-2022</i>	59
4.4.3	<i>Trend interannuale della [IPA]</i>	59
4.5	<i>Test di correlazione intermensile stagionale tra [IPA] e [O₃], [PM10], [PM2.5]</i>	60
4.5.1	<i>Correlazione tra [O₃] e [IPA]</i>	60
4.5.2	<i>Correlazione tra [IPA] e [PM10]</i>	62
4.5.3	<i>Correlazione [IPA] e [PM2.5]</i>	64
5	CONCLUSIONI	65
5.1	<i>Prospettive per il monitoraggio futuro:</i>	66
5.2	<i>Tecnica di mitigazione</i>	66
6	BIBLIOGRAFIA:	68
7	RINGRAMENTI.....	72

1 INTRODUZIONE ALL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO

L'inquinamento atmosferico è un problema molto serio che con il tempo preoccupa sempre di più gli scienziati per la salute del nostro meraviglioso pianeta. Secondo i dati riportati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, 9 persone su 10 nel mondo subiscono gli effetti dell'inquinamento, con conseguenze gravi che possono portare anche fino alla morte. Ogni Stato, ogni regione, ogni città segue le norme stipulate per contrastare la situazione cercando quindi, per esempio, di controllare le emissioni in atmosfera dei vari inquinanti e migliorare la qualità dell'aria. L'inquinante che ultimamente più allarma è il particolato atmosferico, costituito da PM10 e PM2.5 e anche da polveri con diametri inferiori.

Sebbene il ruolo patogenetico dell'inquinamento atmosferico abbia richiamato l'attenzione dei mass media solo negli ultimi anni, il fenomeno ha una storia che nasce e si evolve al passo con il processo di urbanizzazione ed industrializzazione (*Bell ML, 2004*); si può fare un accenno storico alla memorabile mattina del 5 dicembre 1952, quando i londinesi si trovarono avvolti in una nebbia creatasi nella capitale che, dopo poco tempo, verrà chiamato il "Grande Smog". La nebbia tossica, che aveva colpito la città, uccise in cinque giorni 12 mila persone; da ciò scaturirono problemi alle vie respiratorie e l'ospedalizzazione di oltre 150 mila abitanti. Il fenomeno causò un risveglio nelle coscienze degli abitanti i quali fino ad allora avevano ritenuto lo smog come il prezzo naturale da pagare in cambio dei posti di lavoro legati all'industria, degli elettrodomestici e del comfort nelle case, ottenuto grazie al riscaldamento con carbone. Si stima che i morti attribuibili all'esposizione al solo inquinamento atmosferico ambientale esterno, il cosiddetto inquinamento outdoor, nel 2016 siano stati 4,2 milioni; nello stesso periodo approssimativamente i decessi causati dagli inquinanti indoor sono stati circa 3,8 milioni. Più del 90% dei decessi correlabili ad inquinamento atmosferico avvengono nei paesi a basso e medio reddito, principalmente Asia, Africa, Paesi del bacino mediterraneo dell'Europa dell'Est, dell'Europa e dell'America. Si ritiene, inoltre, che in realtà il numero preciso di morti e disabilità dovuto alle patologie correlate ad inquinamento atmosferico non sia attualmente quantificato nelle stime. (*"Past, present and future, 2018"*). I trasporti e il riscaldamento domestico sono responsabili della emissione di inquinanti di interesse tossicologico che destano molta preoccupazione in termini di impatto sanitario a causa dell'elevato numero di persone esposte, in ambito urbano ed extraurbano. La produzione di composti inquinanti di tipo industriale contribuisce a peggiorare ulteriormente la qualità dell'aria, prevalentemente nelle aree periferiche. A quello fino ad ora analizzato, si aggiunge quello indoor dove oltre al fumo passivo, nocivo sulla salute umana, si associa una moltitudine di sostanze tossiche presenti nell'ambiente domestico (*"Comparing Urban Air Quality Across Borders, 2012"*).

Altri elementi nocivi, oltre alle polveri sottili le quali possono presentare un diametro inferiore ai 10 micron (PM10) o a 2,5 micron (PM2.5) che si trovano in sospensione nell'aria e si respirano sia all'aperto che dentro agli edifici tutti i giorni, sono IPA (idrocarburi policiclici aromatici) e O₃ (ozono).

1.1 IPA (IDROCARBURI POLICICLI AROMATICI)

1.1.1 Caratteristiche chimiche

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici, IPA o PAH nell'acronimo inglese, costituiscono una vasta classe di composti organici contenenti due o più anelli aromatici condensati. Si formano generalmente durante i processi di combustione, per polimerizzazione di frammenti di combustibile. I frammenti idrocarburici sono generati durante la reazione di demolizione delle frazioni più

altobollenti in frazioni più volatili, il processo è noto come cracking (*“Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter, 1987”*).

Tale reazione avviene, in particolare, in condizione di carenza di ossigeno: i frammenti di combustibile perdono atomi di idrogeno, che con l’ossigeno generano vapore acqueo, e i residui ricchi di carbonio si combinano in modo tale da dare origine agli idrocarburi policiclici aromatici, molecole relativamente stabili.

Il più semplice composto degli IPA è il naftalene (Figura 1), ottenuto dal processo precedentemente illustrato, che vede interessati due anelli benzenici. (*“Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter, 1987”*)

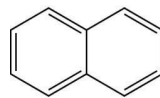


Figura 1: Naftalene

La fusione di una terza molecola di benzene porta a due diversi composti, in uno gli anelli sono disposti linearmente (antracene)(Figura 2) e nell’altro danno luogo ad una ramificazione (fenantrene)(Figura 3).

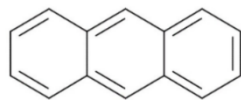


Figura 2: Antracene

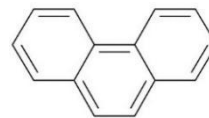
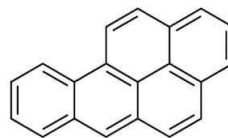


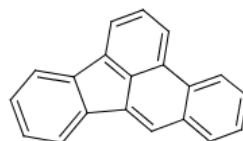
Figura 3: Fenantrene

Con l’aumentare degli anelli benzenici diventa maggiore il numero di composti possibili da ottenere in natura; dei più di cento diversi IPA, alcuni hanno effetti inquinanti e presentano un’alta tossicità per vari organismi, in particolare per l’uomo.

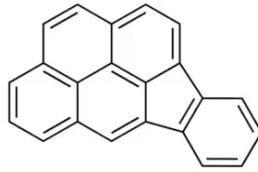
Le molecole riconosciute dannose per la salute degli animali e dell’uomo sono ad esempio:



Benzo(a)Pirene



Benzo(b)Fluorantene



Indeno(1,2,3-c,d)Pirene

Gli IPA possono provenire da sia fonti naturali che antropiche. Per quanto concerne queste ultime, l'origine è legata all'attività industriale (processi siderurgici, di incenerimento e di produzione di energia termica e di trasformazione di combustibili fossili) e civile (sistemi di riscaldamento domestico e traffico veicolare) (*S.O Baek, 1991*). Gli IPA ad alto peso molecolare come Benzo(a)Pirene sono presenti nell'asfalto, nel carbone e nella fuliggine di legna ottenuta sempre dalla combustione.

Gli idrocarburi policiclici aromatici sono solidi a temperatura ambiente, presentano punti di ebollizione e di fusione che aumentano con il loro peso molecolare, tendono a sublimare e presentano generalmente una tensione di vapore bassa e inversamente proporzionale al numero di anelli condensati. Gli IPA a basso peso molecolare, come naftalene e fluorene, essendo solubili in acqua, sono ubiquitari e pertanto possono inquinare le acque sotterranee. La solubilità di queste molecole in acqua decresce all'aumentare del peso molecolare. La reattività chimica degli IPA è influenzata da molti fattori ambientali fra i quali: la luce, la temperatura, i livelli di ossigeno e di ozono, la presenza di materiale di adsorbirli.

Gli IPA immessi in atmosfera con un numero di anelli benzenici minore o uguale a quattro tendono a restare allo stato gassoso e in un tempo ridotto subiscono una radicalica degradazione (*Baek et al, 1991*).

1.1.2 Sorgenti di IPA

L'inquinamento atmosferico dovuto agli IPA, nelle città in cui la loro concentrazione corrisponde a valori estremamente elevati, è responsabile di danni alla salute della popolazione. La quantità di IPA indoor è causata dal fumo del tabacco, della combustione di legno e di carbone o ad eventi come, ad esempio, alla fuoriuscita del petrolio dalle raffinerie, dalle petroliere e dalle trivellazioni del petrolio in mare aperto (*Dipple, 1985*).

Una quantità rilevante di IPA è assunta dall'uomo attraverso alcuni cibi cotti a temperatura elevata (cibi grigliati o affumicati) o contenenti vegetali a foglia larga su cui si possono depositare queste sostanze presenti nell'atmosfera sottoforma di aerosol.

Altri meccanismi che favoriscono la formazione degli IPA sono meccanismi di petrogenesi come nel caso di magma vulcanico o di combustibili fossili. Un'ulteriore origine è rappresentata dalla biogenesi; alcuni di essi, sono legati alla biosintesi de novo da parte di batteri aerobici e anerobici, funghi e piante; altri sono derivanti da reazioni di riduzione di materia organica in ambienti anossici ad opera di particolari gruppi microbici (*Dipple, 1985*).

1.1.3 Tossicità

A causa delle numerose e diffuse sorgenti, gli IPA si ritrovano dunque sia in ambienti indoor che outdoor, nei quali essi entrano soprattutto attraverso l'atmosfera. Si è osservato che non tutti gli IPA hanno i medesimi effetti tossici, alcuni sono più pericolosi degli altri; ciò varia in relazione alle posizioni degli anelli condensati, i quali quindi svolgono un ruolo estremamente importante nel determinare la potenziale cancerogenicità per l'uomo. La struttura del Benzo(a)pirene, capostipite della classe dei idrocarburi policiclici aromatici, possiede una “regione di recesso” (Figura 4); essa è formata da una ramificazione nella sequenza di atomi costituenti gli anelli benzenici che nell'organismo subisce un'ossidazione ad opera dei sistemi enzimatici presenti negli organi come, esempio, il fegato.

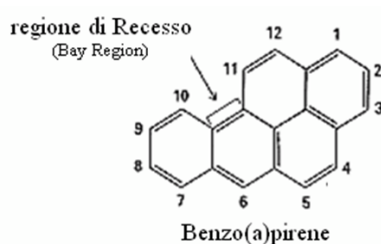


Figura 4 : Regione che svolge un ruolo importante nel determinare la potenziale cancerogenicità per l'uomo

L'IARC nel 2008 ha inserito il benzo(a)pirene -BaP- nella categoria 1 tra le sostanze cancerogene per l'uomo. Gli IPA non sono di per sé agenti cancerogeni ma possono dare origine a molecole cancerogenicamente attive durante i processi metabolici che subiscono negli organismi viventi.

Il processo di Epossidazione, ad esempio, con successiva addizione di una molecola d'acqua (Figura 5) è una normale reazione metabolica utilizzata dagli organismi viventi per detossificare, rendendo le molecole idrofobe, come gli IPA, più solubili in acqua seguito dell'addizione dei gruppi -OH. (Figura 5)

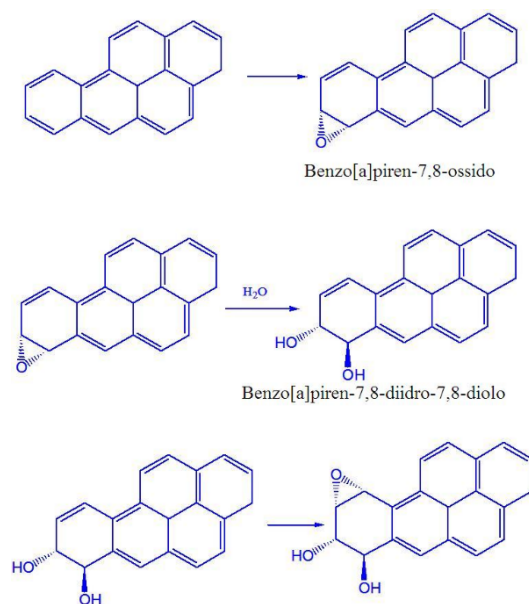


Figura 5: Trasformazione del Benzo(a)pirene

La Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale e l'AIRC classificano le sostanze "sicuramente" cancerogene per l'uomo sulla base di studi epidemiologici ed evidenze scientifiche; sono dunque tali la pece, il catrame, la fuliggine e il fumo di sigarette, prodotti che contengono rilevanti quantitativi di IPA. Alcuni idrocarburi policiclici aromatici sono invece inseriti nel gruppo di probabili cancerogeni per l'uomo sulla base degli studi tossicologici condotti su animali da laboratorio. È impossibile portare avanti studi epidemiologici sulle singole molecole in quanto gli IPA in natura, proprio a causa della modalità con cui si formano, sono riscontrabili sempre in miscela con precisi rapporti di concentrazione tra loro a seconda della tipologia di fonte inquinante. Alcuni decenni fa, l'Agenzia Americana per la Protezione dell'Ambiente (EPA) ha individuato un elenco di 16 IPA (otto di questi IPA sono conosciuti come cancerogeni o genotossici) definiti contaminanti prioritari. Nonostante il benzo(a)pirene contribuisca solo per l'1-20% alla cancerogenesi, la normativa in vigore (1881/2006/CE), lo utilizza come indicatore della contaminazione dai 16 IPA individuati come contaminanti prioritari dall'SFC (Safety Food Committee) nel parere del 04 dicembre 2002. L'SFC, l'organo tecnico dell'EFSA (Environmental Food Safety Agency), ha valutato 33 IPA e dichiarato che l'esposizione a 15 di essi pone in serio rischio la salute umana a causa delle loro proprietà tossiche (*"Journal of Chromatography, 2006"*).

1.1.4 Monitoraggio dell'IPA

Sono stati esaminati i livelli atmosferici di idrocarburi policiclici aromatici (IPA), misurati dalla metà degli anni '70 in circa 60 città in tutto il mondo. Per ogni indagine viene fornita anche una sintetica descrizione delle condizioni di campionamento e dei metodi analitici. Il benzo(a)pirene, fortemente cancerogeno, è stato tipicamente trovato nell'intervallo 1–20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Europa e intorno a 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ negli Stati Uniti.

Per altri IPA, le singole concentrazioni erano generalmente comprese tra 1 e 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Europa, 0,1–1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Nord e Sud America e in Australia, 1–10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Giappone e 10–100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in due città dell'India e della Nuova Zelanda.

Sono stati inoltre presentati i dati sulla distribuzione dimensionale delle particelle contenenti IPA, che mostrano che il loro contenuto viene assorbito principalmente sulle particelle respirabili. I rapporti tra i livelli stagionali e tra i livelli urbani e rurali rientrano nell'intervallo 2-10 in entrambi i casi (*Beak, 1992 e Nielsen, 1999*).

A Hong Kong, gli aerosol hanno rappresentato uno dei più gravi problemi di inquinamento atmosferico, secondo gli studi statistici del governo (*Beak, 1992 e Nielsen, 1999*). Nella città c'erano 500.000 veicoli immatricolati nel 1997 e 526.000 nel 2002 ("*Hong Kong Census and Statistical Department, 2003*"). Precedenti studi hanno constatato che i composti interessati nel particolato totale sospeso (TSP) provenivano principalmente dallo scarico dei veicoli nelle aree urbane della città ("*Zheng, 1997; Panther, 1999; Lee, 2001; Ho, 2002; Ho e Lee, 2002*"). Inoltre, il contributo delle emissioni derivanti dalle attività di cottura è particolarmente significativo a causa del caratteristico processo di cottura in padella cinese ("*Lee, 2002*"). Oltre alle fonti locali, le condizioni meteorologiche possono condizionare in modo significativo l'abbondanza e il processo di formazione di IPA negli aerosol. Hong Kong si trova all'estremità meridionale del delta del Fiume delle Perle (PRD) nel sud della Cina. La regione del PRD ospita diverse grandi città come Guangzhou, Shenzhen, Macao e Zhuhai. Questa regione ha vissuto il suo sviluppo con una rapida urbanizzazione e industrializzazione negli ultimi due decenni. Le principali fonti antropogeniche di particolato nella regione del PRD si trovano a est, nord e sud-ovest; si ipotizza che i veicoli a motore, l'industria e le centrali elettriche presenti nella regione del PRD siano i principali artefici dell'inquinamento atmosferico regionale.

Non è stata invece condotta alcuna indagine completa per le fonti di emissione di IPA né per le fasi gassose né particellari nelle regioni nord-orientali della Cina, dove le caratteristiche climatiche e le strutture energetiche sono molto diverse da quelle della Cina meridionale, determinando diversi modelli di variazioni stagionali di emissioni di IPA

Gli IPA possano viaggiare su lunghe distanze ed essere depositati nelle aree più remote, i flussi di deposizione più elevati sono stati monitorati in prossimità delle aree urbane e industriali.

In Cina a causa della crescita della popolazione, del consumo di energia, dei trasporti e delle industrie, negli ultimi decenni sono stati registrati livelli più elevati di IPA. Essendo una delle regioni economiche più prospere di tale nazione, il Pearl River Delta (PRD), ha sofferto a causa del deterioramento della qualità dell'aria; ci sono ancora studi limitati che hanno tentato di descrivere il processo di deposizione atmosferica e scambio aria-acqua di composti organici semivolatili (SOC) in questa regione nei sedimenti dell'estuario del Fiume delle Perle.

Nielsen (1996) ha dimostrato che i veicoli a motore potrebbero rappresentare fino al 90% della massa di IPA legata alle particelle nell'aria nel centro di Copenaghen e che i livelli di IPA variavano sia temporalmente che spazialmente in funzione dei modelli di traffico. Harrison (1996) ha riportato risultati simili per un sito a Birmingham (Regno Unito) in cui le emissioni veicolari primarie rappresentavano il 44-93% della massa dei singoli IPA nelle particelle sospese nell'aria. I veicoli che si segnalano per avere i più alti tassi di emissioni di IPA sono quelli con motori diesel e veicoli a benzina che non possiedono convertitori catalitici. Rogge nel 1993 ha affermato che le emissioni di IPA per chilometro percorso per autocarri diesel e autovetture senza catalizzatore sono rispettivamente ~4 e ~25 volte superiori rispetto alle autovetture con catalizzatore. Dai risultati di questi studi si deduce come in alcune città i livelli di IPA nell'aria potrebbero essere notevolmente ridotti, sviluppando strategie di controllo dell'inquinamento mirate ai veicoli a motore, e in

particolare ai camion diesel e alle autovetture più vecchie che non dispongono di convertitori catalitici.

1.1.5 Strategie di mitigazione

Per sviluppare efficaci strategie di riduzione delle emissioni di IPA, sono necessarie informazioni sulle tipologie e sul numero di veicoli che circolano nelle aree urbane, oltre che sui tassi di emissione di IPA per ciascun tipo di veicolo. Tuttavia è difficile ottenere misure rappresentative dei tassi di emissione di IPA perché esistono molti tipi di motori diversi attualmente in uso, inoltre all'interno di ciascuna categoria di veicoli (ad esempio veicoli passeggeri alimentati a benzina) possono esistere sottocategorie, con tassi di emissione distinti a seconda della presenza di convertitori catalitici e dello stato di manutenzione del motore. Ancora, i tassi di emissioni di IPA variano a seconda che un veicolo a motore stia accelerando, decelerando o sia fermo (*Pedersen, 1980; Jensen e Hites, 1983*). Alcuni ricercatori hanno affrontato la sfida raccogliendo campioni di emissioni da diversi tipi di motore utilizzati in condizioni diverse e quantificando i livelli di IPA in tali campioni (*Benner, 1989; Westerholm, 1992; Rogge, 1993; Khalili, 1995*). Altri hanno raccolto e analizzato campioni di aria e hanno utilizzato metodi di riconciliazione fonte-tracciante per stimare il contributo delle emissioni veicolari agli IPA aerodispersi (*Harrison, 1996; Nielsen, 1996*).

Negli ultimi due decenni la percentuale della popolazione che vive nelle aree urbane è salita a oltre il 50% del totale e si prevede che questa percentuale aumenterà fino a superare il 70% entro il 2050 (*OMS-UN-UNHABITAT, 2011*). Nelle aree densamente popolate, le attività antropogeniche possono causare concentrazioni molto elevate di inquinanti atmosferici. Ciò include le emissioni sia da fonti fisse, come l'industria e la combustione domestica, che da fonti mobili, in particolare il traffico stradale. Vari inquinanti organici e inorganici sono stati studiati come traccianti di inquinanti atmosferici urbani su scala regionale

I rapporti diagnostici sono stati ampiamente utilizzati in particolare per distinguere gli IPA petrogenici (originati dal petrolio) e pirogenici (derivati dalla combustione) per molti anni. Questa tecnica utilizza i rapporti tra due congeneri di IPA come una forma di marcatore di origine, ma in una situazione in cui più fonti contribuiscono alle concentrazioni aeree, i rapporti diagnostici hanno un valore molto limitato (*Galarneau, 2008*). Inoltre, la partizione della fase vapore-particolato può influenzare i rapporti misurati poiché questi sono tipicamente misurati nella fase particellare.

1.2 PM10

1.2.1 Caratteristiche chimiche

Il particolato (PM) è una miscela complessa di particelle solide e liquide con caratteristiche fisiche, mineralogiche e chimiche variabili dipendenti da categorie identificate in base al loro diametro aerodinamico, in questo caso il PM10 ($d_a < 10$ micron). I costituenti chimici comuni del PM includono materiale crostale, sale marino, carbonio organico (OC), carbonio elementare (EC), aerosol inorganici secondari (SIA inclusi solfati, nitrati, ammoniaca) e oligoelementi (TE), nonché acqua legata alle particelle e composti non specificati. Le particelle possono essere emesse direttamente da fonti naturali e virtualmente da tutti i tipi di attività antropogeniche, o essere

formate nell'atmosfera da altri inquinanti mediante processi di conversione da gas a particelle. I numerosi studi effettuati fino ad adesso hanno dimostrato l'effetto avverso sulla salute umana: con l'esposizione al particolato sia per periodi brevi (giorni) che lunghi (un anno o più) possono essere causa di malattie cardiovascolari e respiratorie come il cancro ai polmoni (*es,2002, Brunekreef e Forsberg 2005; Rueckerl, 2011*). Secondo gli ultimi dati, l'inquinamento atmosferico da particolato costituisce il sesto fattore di rischio (tra i 43 classificati), che corrisponde a oltre 3 milioni di morti ogni anno nel mondo (*Lim, 2012*). Se non verranno attuate nuove politiche, entro il 2050 si prevede che l'inquinamento atmosferico esterno diventerà la principale causa di decessi legati all'ambiente in tutto il mondo (*OCSE, 2012*).

1.2.2 Tossicità

La scarsa qualità dell'aria urbana dovuta alle alte concentrazioni di PM rimane un grave problema di salute pubblica in tutto il mondo. Gravi episodi si stanno verificando ripetutamente in molte città in tutto il mondo, ad esempio a Cracovia e Varsavia (gennaio 2006), Nuova Delhi (novembre 2011), Atene (dicembre 2012), Pechino (gennaio 2013), Salt Lake City (gennaio 2013), Londra (febbraio 2014) e Parigi (marzo 2014). Secondo l'ultimo rapporto dell'Agenzia europea dell'ambiente, fino a un terzo della popolazione urbana dell'Unione europea (UE) è esposta a livelli di PM10 superamento del valore limite giornaliero di qualità dell'aria ($50 \mu\text{g m}^{-3}$), mentre l'esposizione a livelli di PM10 che non soddisfano la linea guida annuale sulla qualità dell'aria ($20 \mu\text{g m}^{-3}$) stabilita dall'OMS è significativamente più elevata, comprendendo oltre l'80% della popolazione urbana dell'UE (EEA 2014). Inoltre, solo il 2% della popolazione urbana globale vive in aree in cui le concentrazioni di PM10 sono inferiori alle linee guida sulla qualità dell'aria dell'OMS (*OCSE 2012*).

Pertanto, è fondamentale acquisire conoscenze sui tipi di fonti di emissione responsabili di gravi eventi di PM10.

In Polonia, come nella maggior parte dei paesi dell'Europa centro-orientale, la dipendenza dell'economia dal carbone è ancora maggiore che nei paesi dell'Europa occidentale. Il carbon fossile e la lignite ammontano rispettivamente al 50, 77, 80% circa nelle strutture di energia primaria, elettricità e consumo di calore. È ben noto che la combustione del carbone è una delle principali fonti di emissioni primarie di PM e gas precursori. Il documento citato si propone di distinguere i diversi tipi di fonti di emissione di PM, nonché la combustione del carbone in fonti industriali e domestiche da cui provengono alte concentrazioni di PM10 nelle aree urbane polacche. (*Reizer, 2013*). In generale la propagazione di queste polveri si verifica in diverse situazioni sinottiche; tuttavia, la frequenza maggiore si osserva in condizioni anticicloniche con le masse d'aria provenienti dalle direzioni est, sud-est e sud (*Reizer, 2013; GIOŚ, 2013*).

1.2.3 Sorgenti di PM10

Diverse aree urbane in Europa non soddisfano gli standard per il particolato atmosferico inferiore a $10 \mu\text{m}$ (PM₁₀). Andando avanti con il tempo, le emissioni di scarico dei motori diminuiscono in seguito all'emanazione di leggi che stabiliscono dei limiti a tale riguardo, si assiste inoltre al miglioramento della tecnologia automobilistica. (*Denier van der Gon, 2013; Pant e Harrison, 2013; Rexis e Hausberger, 2009*). La risospensione della polvere stradale dovuta alla turbolenza

generata dai veicoli o dal vento rappresenta una delle principali fonti non di scarico nell'aria urbana. Essa pertanto è un'importante fonte di inquinamento atmosferico da particolato che contribuisce notevolmente al superamento dei valori limite giornalieri previsti dalla normativa. Nell'Europa meridionale, le scarse precipitazioni riducono il dilavamento e l'umidificazione del manto stradale, favorendo le emissioni di polveri stradali nell'aria ambiente (Amato, 2011). D'altra parte, i paesi nordici soffrono di un periodico peggioramento della qualità dell'aria durante la primavera. Concentrazioni di picco elevato di PM10 con cifre elevate di particelle grossolane (PM10) sono generalmente registrati in questa stagione, una firma di polvere da traffico non di scarico formata dallo sfregamento di pneumatici chiodati sulla pavimentazione usurata o dovuta a levigatura e salatura per trazione. Durante le condizioni climatiche fredde e umide in inverno, la polvere si accumula nella neve e nel ghiaccio, nonché nella struttura umida del manto stradale. In primavera, quando la neve e il ghiaccio si sciolgono e le superfici stradali si seccano, si rendono disponibili elevate quantità di polvere per la sospensione (Kupiainen, 2017). Molti contaminanti si trovano o sono associati alla polvere, inclusi metalli (Amato et al., 2009a), pesticidi (Richards, 2016), bifenili policlorurati (Shi., 2013) e radionuclidi (Igarashi, 2005; Pham, 2017). Inoltre, la polvere risospesa potrebbe esercitare un ruolo anche nella qualità dell'aria urbana (Paz, 2015), nel cambiamento climatico globale (Cook, 2013), così come nella mediazione delle reazioni chimiche atmosferiche (Usher, 2003). Secondo un recente studio condotto a Stoccolma, la polvere stradale in sospensione, causata da pneumatici chiodati, sale stradale e sabbia utilizzata in inverno, potrebbe essere importante almeno quanto le emissioni di altri veicoli nel contribuire ai tassi di mortalità; ciò suggerisce che, queste particelle grossolane, dovrebbero essere controllate separatamente dalle particelle fini (Maister, 2011).

Nonostante l'elevato carico ambientale e sanitario della risospensione delle polveri stradali in ambiente urbano, queste emissioni sono scarsamente caratterizzate. Nella maggior parte dei Paesi, le politiche riguardanti i loro limiti sono state e/o vengono stabilite con l'obiettivo di affrontare l'inquinamento ambientale. Uno degli inquinanti attualmente legiferati nell'Unione Europea è il particolato di dimensione aerodinamica inferiore a 10 μm di diametro (PM10), con limite nelle 24 ore di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 35 volte in anno solare e con un limite annuo di 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ applicabile entro il 2005 (Direttiva 1999/30/CE sulla qualità dell'aria). In una seconda fase, il limite annuale di PM10 è di 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ con un limite di 24 ore di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 7 volte in un anno solare entro il 2010 (Direttiva 1999/30/CE sulla qualità dell'aria). Secondo gli Stati Uniti, i National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) per il PM10 non dovrebbero superare i 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ su periodi di 24 ore o una media superiore a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ su base annua (US EPA, 1997). Uno dei tanti aspetti interessanti dello studio PM si basa sulla sua composizione. Il particolato aerodisperso può essere composto e/o supportato da inquinanti tossici organici e inorganici. In effetti, diversi studi relativi agli effetti sulla salute dell'inquinamento atmosferico hanno dimostrato la connessione tra alti livelli di PM ed effetti sulla salute per elevato tasso di malattie respiratorie e cardiache (Docker and Pope, 1994). La natura del PM può essere inorganica, organica o una miscela di esse, essendo il contributo dei composti organici compreso tra il 10% e il 40% della massa del PM. Tra gli elementi inorganici che costituiscono il PM, i metalli pesanti e altri elementi tossici sono un gruppo importante da considerare, che derivano da diverse fonti ambientali. Alcuni di questi elementi, come As, Pb, Cd, Hg, Zn, Ni, Cu e Cr sono interessanti per il loro carattere tossico mentre altri, come Fe, Ca, Ba e Mn sono principalmente legati alla crosta terrestre o terreno risospeso. A causa del loro impatto negativo sulla salute umana, As, Ni e Cd sono coinvolti anche

nella prossima norma UE, con valori di 6, 20 e 5 ng/m³, rispettivamente, dopo la Commissione Europea del 2000 (EC, 2003b ; EC 2003/0164 COD; EC, 2000). Altri elementi, come Cr, al momento non sono sottoposti ad alcuna regolamentazione. Il particolato con diametro aerodinamico <10 µm (PM 10) sarà il parametro utilizzato per misurare e controllare l'inquinamento atmosferico da particelle aerodisperse.

Il trasporto su gomma è noto per essere una delle principali fonti di inquinamento urbano, sebbene anche altre fonti legate anche ai processi di combustione, come il riscaldamento domestico-residenziale e istituzionale, contribuiscano a significative emissioni inquinanti nelle aree urbane. Il trasporto su strada nella regione di Madrid è all'incirca responsabile dell'80% delle emissioni di CO e NOx e di oltre il 50% delle emissioni di idrocarburi non metanici (NMHC) (MIMAM, 1996).

Il parco auto a Madrid nel 2000 ammontava a 2,5 milioni di veicoli, di cui oltre l'80% erano autovetture. Il numero di veicoli circolanti per le strade del capoluogo e le principali autostrade dell'area metropolitana ogni giorno lavorativo è stato stimato in $1,8 \times 10^6$ unità. Di questi, l'83% ha motori a benzina, mentre il restante 17% usa il gasolio come carburante (Palacios, 2001).

Alcune delle più recenti e più estese metodologie applicate utilizzate per stimare le emissioni del trasporto su strada (Ntziachristos e Samaras, 2000) in Europa considerano solo l'emissione primaria di particelle atmosferiche totali, che comunemente si presume essere PM10; poiché i dati sulle emissioni sperimentali ottenuti per i veicoli diesel sono circa un ordine di grandezza superiori a quelli per i veicoli con motore a benzina (Berdowski, 1996), la maggior parte dei dati considera solo il PM10 emesso dai motori diesel. Le emissioni di particelle primarie del trasporto su strada risultanti dall'usura di pneumatici, freni e dalla risospensione della polvere sono spesso trascurate. Sono infatti inferiori rispetto agli scarichi diretti dei veicoli ma la loro somma può dar luogo a una sottostima delle emissioni di PM10 del trasporto su strada nei dati attuali.

L'assenza di dati affidabili e adeguati sulle emissioni del trasporto su strada in molti paesi e altre incertezze associate al traffico stradale rendono il particolato un problema importante, motivo di preoccupazione per i gestori della qualità dell'aria nella maggior parte delle città del mondo. Le recenti politiche della Comunità Europea, che favoriscono il consumo di benzina senza piombo o l'utilizzo di veicoli più efficienti, hanno avuto come obiettivo la riduzione delle emissioni dovute al trasporto su strada. Tuttavia, il numero sempre crescente di veicoli, forse a causa della centralizzazione delle grandi città e dei nuovi modelli e abitudini sociali, oscura l'efficacia di queste misure tecniche.

È stato condotto un lavoro che si è proposto di analizzare i valori medi di PM10 e l'evoluzione stagionale della rete di qualità dell'aria di Madrid negli ultimi anni; i risultati della composizione chimica delle frazioni PM10 campionate durante tale studio è stato intrapreso in un sito urbano rappresentativo influenzato dal traffico. I componenti principali di queste frazioni differivano e si evolvevano in modi diversi, consentendo un'indagine sul contributo di cinque principali fonti di particelle nel sito. L'influenza del traffico sul particolato atmosferico è rilevante, ma dovrebbe essere preso in considerazione anche il contributo minerale. I rapporti PM2.5 /PM10 e PM1/PM2.5 vengono analizzati in termini di traffico e di influenza di altre fonti naturali di particelle.

La qualità dell'aria nei siti di fondo urbano è fortemente influenzata dalle emissioni del traffico stradale, essendo quest'ultimo la fonte di emissione più importante, per quanto riguarda il suo contributo ai livelli di particolato ambientale. L'evoluzione giornaliera dei livelli di aerosol è in generale molto dipendente dalle emissioni del traffico stradale e questa influenza può essere

osservata nell'evoluzione dei livelli di tutti gli intervalli di granulometria dell'aerosol (aerosol ultrafini, fini o grossolani) e di tutti i parametri di monitoraggio, come concentrazione numerica (N), concentrazione di carbonio nero (BC) o concentrazioni di massa (*Harrison, 2000; Rodriguez, 2008*).

I veicoli producono emissioni di gas di scarico e non di scarico. Le emissioni di scarico di aerosol possono essere emesse direttamente come particelle: fuliggine, aggregati carboniosi formati durante la combustione del carburante nel motore, (*CitazioneFrazer, 2003 ;CitazioneBrandenberger, 2005*) o formati durante l'emissione, la diluizione, la miscelazione e il raffreddamento dei gas di scarico del veicolo nell'aria ambiente (nucleazione di H_2O - H_2SO_4 e di alcuni composti organici semivolatili (*Rodriguez, 2007; Casati, 2007; Jamriska, 2008; Robinson, 2007*). Entrambi i tipi di particelle di scarico si accumulano principalmente nell'intervallo di dimensioni < 100 nm e si trovano in alte concentrazioni vicino alle fonti di emissione (*CitazioneMorawska, 1998*). Le distribuzioni delle dimensioni delle nanoparticelle cambiano rapidamente con la distanza dalle fonti di emissione poiché le particelle della modalità di nucleazione crescono rapidamente mediante i processi di coagulazione e condensazione (*CitazioneCharron, 2003; CitazioneZhang e Wexler, 2004; CitazioneZhang, 2004*). La qualità dell'aria nei contesti urbani dipende dalle emissioni locali ma anche dalle emissioni regionali e dalle caratteristiche geografiche e meteorologiche dell'area. Differenti situazioni meteorologiche danno luogo a caratteristici episodi di inquinamento atmosferico. Ad esempio, i trasporti a lungo raggio (focolai di polvere africana o trasporti dall'Europa) trasportano inquinanti esotici (*CitazioneEscudero, 2005*), mentre gli episodi di stabilità atmosferica favoriscono l'accumulo di inquinanti locali, al contrario le avvezioni atlantiche puliscono l'atmosfera. Di conseguenza, la formazione, il trasporto e la dispersione degli inquinanti nelle aree urbane dovrebbero essere studiati a livello locale. L'attuale sviluppo delle tecnologie di monitoraggio degli aerosol rende possibili misurazioni continue in tempo reale delle concentrazioni di aerosol con diverse metriche, nonché la caratterizzazione e la quantificazione dei diversi componenti dell'aerosol. Tuttavia, i dati disponibili sul monitoraggio a lungo termine dei livelli di concentrazione di PM₁, N o BC sono molto scarsi nei paesi del Mediterraneo. Le direttive sul monitoraggio della qualità dell'aria richiedono la misurazione dei livelli di concentrazione di PM₁₀ e PM_{2.5}. Tuttavia, negli ambienti urbani il monitoraggio delle particelle fini ($< 1 \mu m$) e ultrafini ($< 0,1 \mu m$) diventa molto importante, in quanto le frazioni più fini sono strettamente correlate alle emissioni del traffico stradale e a importanti effetti sulla salute (*CitazionePapa e Dockery, 2006*). Il monitoraggio di N, BC, PM₁ e PM₁₀ e la caratterizzazione chimica dei principali componenti del PM sono molto importanti per la definizione di strategie di abbattimento dell'inquinamento nelle aree urbane.

1.3 PM 2.5

1.3.1 Tossicità

Gli effetti della rapida crescita della popolazione mondiale si riflettono nell'uso eccessivo e nella scarsità delle risorse naturali, nella deforestazione, nei cambiamenti climatici e soprattutto nell'inquinamento ambientale. Attualmente, più della metà della popolazione mondiale vive nelle aree urbane e si prevede che questo numero crescerà fino a circa il 66% entro il 2050,

principalmente a causa delle tendenze all'urbanizzazione nei paesi in via di sviluppo (Nazioni Unite, Dipartimento degli affari economici e sociali (2015). World Population Prospects, the 2015 Revision, in Population Division edited, UN.). Secondo l'ultimo database sulla qualità dell'aria urbana, il 98% delle città nei paesi a basso e medio reddito con più di 100.000 abitanti non soddisfa le linee guida sulla qualità dell'aria dell'Organizzazione mondiale della sanità (Organizzazione mondiale della sanità, Media Center, 2016). Uno studio recente che utilizza un modello di chimica atmosferica globale ha stimato che 3,3 milioni di morti premature annuali in tutto il mondo sono legate all'inquinamento dell'aria esterna, che dovrebbe raddoppiare entro il 2050, principalmente a causa del particolato fine antropogenico, cioè dal diametro aerodinamico $< 2,5 \mu\text{m}$: PM2.5 (*J. Lelieveld, 2015*). Nell'ultimo decennio, sono aumentate le prove che l'esposizione all'inquinamento atmosferico da particolato fine ha effetti negativi sulla salute cardiopolmonare (Journal of the Air and Waste Management Association, 2006).

1.3.2 Sorgenti di PM2.5

Un recente studio sulla qualità dell'aria a Quito, la capitale dell'Ecuador, dimostra che i livelli a lungo termine di inquinamento da particolato fine non solo superano i livelli raccomandati dall'OMS di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ma sono anche superiori agli standard nazionali di $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (*Y. Rybarczyk, 2016*), anche se i livelli complessivi di inquinamento da particolato fine sono diminuiti, grazie agli sforzi attivi dei governi locali e nazionali nell'ultimo decennio, in alcune località della città la qualità dell'aria ha continuato a peggiorare. Quest'ultimo riflette le tendenze globali di urbanizzazione e motorizzazione.

Oltre all'impatto dell'urbanizzazione e della rapida crescita della popolazione, i livelli di inquinamento nelle città sono modulati da fattori meteorologici *M* (*A. Pohjola, 2002*). Importante è lo spessore dello strato di miscelazione: lo strato inferiore delle emissioni superficiali di miscelazione della troposfera dipende spesso dalla radiazione solare, la quale mostra un impatto riducente sui livelli di particolato fine, attraverso la convezione. Più bassa è la profondità di miscelazione, meno diluite diventano le emissioni giornaliere (*Y. Li, 2015*). Inoltre, la formazione e l'evoluzione dello smog fotochimico dipendono dalla radiazione solare e dalla temperatura; nel frattempo, la velocità del vento tende ad aiutare a ventilare gli inquinanti atmosferici e/o a trasportarli in altre aree, anche se le fonti di emissione non sono presenti in quella regione. (*Wang, 2015; F. Zhang, 2014*). È stato dimostrato che l'aumento dell'umidità relativa rende più pesanti anche le particelle fini, favorendo il processo di rimozione della deposizione a secco, mentre la precipitazione ha un effetto diretto di lavaggio mediante deposizione a umido (*Y. Li, 2015, Wang e S. Ogawa, 2015*). È chiaramente impossibile fare affidamento su un unico parametro per comprendere appieno l'inquinamento urbano, soprattutto se l'area di studio si trova in un terreno disomogeneo e complesso. Questo fatto giustifica l'elaborazione di modelli che tengano conto di dati eterogenei per prevedere la qualità dell'aria.

A Quito si presenta una visualizzazione spaziale della distribuzione delle tendenze del particolato fine in base ai parametri del vento (velocità e direzione) e delle precipitazioni in due località prima denominata. Questa parte include una descrizione della preparazione dei dati per la classificazione di PM2.5.

Il Brasile ha un territorio di 8,5 milioni di chilometri quadrati e una popolazione di oltre 160 milioni di abitanti, distribuiti in 26 stati. Le capitali di quegli stati sono state fortemente colpite dall'inquinamento atmosferico. Nelle aree urbane, le particelle atmosferiche che causano problemi di salute sono inquinanti comuni. Ciò richiede studi esaustivi sulle concentrazioni di massa e sulla composizione dell'aerosol, poiché elevate concentrazioni di particolato (PM) sono state associate a un aumento della morbilità e della mortalità della stessa tipologia già precedentemente elencate (*Saldiva, 1994; Lanki, 2006; Stolzel, 2007; Pope e Dockery, 2006*).

Gli aerosol vengono introdotti nell'atmosfera da una varietà di fonti antropogeniche, inclusi trasporti, attività industriali e combustione di biomasse, nonché da fonti naturali, come eruzioni vulcaniche, sale marino, sospensione di polvere nel suolo e incendi boschivi. L'inquinamento urbano è generalmente composto da particolato grossolano e fine, da polveri minerali, processi di combustione, anidride solforosa (SO₂), ossidi di azoto, ammoniaca, composti organici volatili (COV) e carbonio (nero e organico). L'SO₂, l'ammoniaca e gli ossidi di azoto sono precursori delle particelle di acido solforico, bisolfato di ammonio, solfato di ammonio e nitrato di ammonio che spesso costituiscono frazioni maggiori di PM_{2.5} e PM₁₀. La maggior parte delle emissioni di particolato da fonti di combustione sono frazioni di massa PM_{2.5}. Le particelle fini possono essere emesse direttamente da fonti o prodotte mediante condensazione, coagulazione o conversione da gas a particella, quest'ultima comune alle fonti di combustione. Descrizioni dettagliate degli aerosol atmosferici possono essere trovate in letteratura (*Seinfeld e Pandis, 1998; Finlayson-Pitts e Pitts, 2000*).

Il Brasile è l'unico tra i Paesi ad ottenere il 70% della sua elettricità da centrali idroelettriche e ad utilizzare etanolo e benzina su larga scala per la sua flotta di veicoli leggeri. I trasporti sono responsabili di oltre il 60% di tutto il consumo di petrolio in Brasile (*BEN, 2009*). Nelle aree urbane, i veicoli pesanti alimentati a diesel sono la principale fonte di PM_{2.5}, il cui marcatore principale è il nerofumo (*Sanchez-Ccoyllo, 2009*).

Lo standard nazionale brasiliano per la qualità dell'aria ambiente (NAAQS) fissa il limite di 24 ore per il particolato grossolano inalabile (PM_{2.5}) a 150 µg m⁻³. Tuttavia, per le particelle fini (PM_{2.5}) non esiste NAAQS (*CETESB 2009*). È interessante notare che il PM_{2.5} può penetrare più profondamente nel sistema respiratorio umano rispetto al PM₁₀ (*Saldiva, 1994; Lanki, 2006; Stolzel, 2007*).

In Brasile si è effettuato uno studio il cui fine era determinare le concentrazioni di particolato, al fine di indagare le differenze tra quelle estive e invernali, le influenze meteorologiche, i profili fisico-chimici e gli effetti che le concentrazioni di PM_{2.5} hanno sulla salute umana, in sei grandi città brasiliane: São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Curitiba, Recife e Porto Alegre, tutte capitali di stato.

L'area metropolitana di San Paolo (MASP) è l'area più ricca del Brasile ed è una delle più grandi megalopoli del mondo, con oltre 19 milioni di abitanti e 6 milioni di veicoli, nonché un importante parco industriale e tecnologico. Tuttavia, negli ultimi decenni, la situazione economica è cambiata e l'economia del MASP, che in precedenza aveva un forte profilo industriale, è diventata un'economia incentrata sui servizi e sul commercio. Il clima è stato influenzato dall'urbanizzazione (*Rodriguez, 2010*). L'inquinamento atmosferico, l'elevata densità edilizia e la mancanza di aree verdi, combinate con la proliferazione di superfici in asfalto e cemento, hanno determinato un maggior numero di effetti di isole di calore urbane, minori eventi di pioviggine e eventi di pioggia di maggiore intensità. Il MASP dispone di un'ampia rete di monitoraggio della qualità dell'aria, che ha

dimostrato che i livelli di ozono spesso superano il limite NAAQS durante la primavera e l'estate e che le concentrazioni di particelle inalabili superano il limite NAAQS principalmente durante l'inverno, da giugno ad agosto (CETESB 2009). In inverno e in estate, rispettivamente la stagione secca e quella umida, le temperature variano da moderate, con una media di 16°C a luglio, a elevate con una media di 28°C a febbraio (*Inmet-National Institute of Meteorology- www.inmet.gov.br*). La precipitazione annuale media storica è di 1.465 mm, i mesi più piovosi sono dicembre, gennaio e febbraio (>300 mm/mese). Gli studi sull'inquinamento atmosferico nel MASP sono stati condotti dagli anni '70 (*Boueres e Orsini, 1981; Orsini, 1986; Andrade, 1994*). I risultati di tali studi hanno dimostrato che le concentrazioni di aerosol sono più elevate in inverno e che le emissioni dei veicoli costituiscono la principale fonte di inquinanti urbani.

1.4 Ozono

1.4.1 Caratteristiche chimiche Ozono (O₃)

L'ozono superficiale (O₃), il più noto inquinante secondario dell'aria prodotto da reazioni fotochimiche (Figura 6) che coinvolgono i suoi precursori come ossidi di azoto (NO_x), monossido di carbonio (CO) e composti organici volatili (COV), svolge un ruolo importante nell'influenzare i climi regionali e causare effetti negativi sulla salute umana e sulla vegetazione.

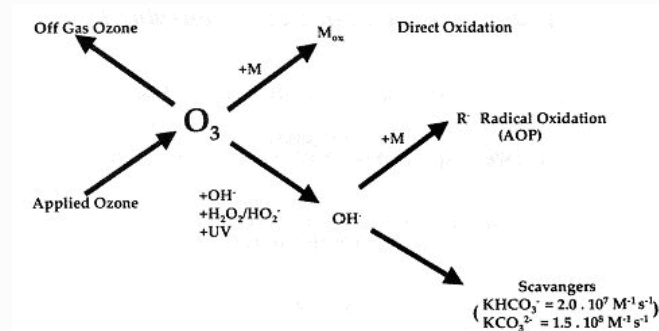


Figura 6: Ozono (O₃), Caratteristiche chimiche

Le variazioni stagionali e diurne dell'ozono superficiale e dei suoi precursori e la relativa meteorologia sono state ampiamente studiate in tutto il mondo, in particolare in Europa (*Danalatos e Glavas, 1996; Cárdenas, 1998; Chatterton, 2000; Dueñas, 2002*) e in Nord America (*Aneja, 1997; Olszyna, 1997; Raddatz e Cummine, 2001; Lehman, 2004*) permettendo così una migliore conoscenza dei fattori e dei processi che influenzano la formazione e l'accumulo di ozono su scala locale o regionale; la chimica dell'ozono e gli effetti delle condizioni meteorologiche possono variare a seconda delle caratteristiche del clima e delle emissioni di inquinanti atmosferici nel luogo di interesse, come hanno constatato tali studi.

1.4.2 Tossicità

Negli ultimi anni, la chimica dell'O₃ ha ricevuto una maggiore attenzione in Asia a causa del rapido sviluppo economico e industriale, accompagnato dalle sue crescenti emissioni di inquinanti atmosferici. Le variazioni temporali di O₃ sono state riportate in molti siti, inclusi quelli rurali, urbani, costieri e montani in India (*Lal, 2000; Nair, 2002; Debaje, 2003; Naja, 2003; Satsangi, 2004*), Giappone (*Minoura, 1999; Tsutsumi e Matsueda, 2000; Saito, 2002*) e Thailandia (*Pochanart, 2001; Zhang e Oanh, 2002*). Da tale indagine è emerso che vi è anche una grande variabilità spaziale: valori di O₃ più elevati non sono apparsi durante il giorno in un sito di montagna in India (*Naja, 2003*), mentre in aumento significativo durante il giorno sono stati osservati in un sito urbano, Ahmedabad, nell'India tropicale (*Lal, 2000*). La variazione stagionale di O₃ ad Ahmedabad, ha mostrato che le concentrazioni di O₃ nei mesi autunnali e invernali erano più alte, mentre quelle nei mesi estivi erano più basse (*Lal, 2000*). Al contrario, la variazione stagionale di O₃ in un'area urbana, Nagoya, in Giappone, ha mostrato che sono state osservate concentrazioni più elevate dalla tarda primavera all'estate, mentre concentrazioni più basse sono state osservate in inverno (*Saito, 2002*).

Sebbene, come abbiamo visto, sia stato segnalato un numero crescente di studi sull'O₃ in Asia, sono stati condotti studi limitati sulla superficie dell'O₃ nella vasta massa continentale della Cina, la quale è stata uno dei paesi con la più rapida urbanizzazione, industrializzazione e sviluppo economico al mondo dall'inizio degli anni '80, il che ha comportato un drastico aumento delle emissioni di inquinanti atmosferici nell'atmosfera (*Aardenne, 1999; Strade e Waldhoff, 2000*). Si ritiene che l'inquinamento fotochimico da O₃ e i suoi precursori nelle principali aree urbane della Cina siano aumentati e continueranno ad aumentare. È necessario e abbastanza urgente ottenere una buona comprensione dell'inquinamento da O₃, ma purtroppo la maggior parte dell'attenzione si è concentrata sulle precipitazioni acide e sugli inquinanti tradizionali come SO₂, NO_x e particolato (TSP e PM10); che sono anche i principali inquinanti atmosferici che devono essere monitorati nelle principali città dalla State Environmental Protection Administration of China (*Briant e Guo, 2000; Wang, 2002; Amministrazione statale per la protezione ambientale della Cina, 2004; Tu, 2005*). Gli studi sulla concentrazione di O₃ in Cina si sono sviluppati principalmente a Hong Kong (*Chan, 1998; Wu e Chan, 2001; So e Wang, 2003; Lam, 2005*). Studi sparsi sono stati riportati anche per Shanghai (*Xu, 1997*), Chongqin (*Zheng, 1998*), in diversi siti rurali nel delta del fiume Yangtze (*Cheung e Wang, 2001; Chan, 2003*) e un sito di montagna nella Cina centro-orientale (*Gao, 2005*).

1.4.3 Sorgenti di O₃

La meteorologia svolge un ruolo importante nella formazione, dispersione, trasporto e diluizione degli inquinanti atmosferici, ciò implica che le variazioni delle condizioni meteorologiche locali, come la direzione e la velocità del vento, la temperatura e l'umidità relativa, possono influenzare le variazioni temporali di O₃ e dei suoi precursori (*Dueñas, 2002; Elminir, 2005; Satsangi, 2004*). Un'analisi su tale argomento può contribuire a una migliore comprensione delle cause locali e regionali dell'inquinamento da O₃.

Nell'Asia orientale, le condizioni meteorologiche locali sono associate ai monsoni che influenzano anche la qualità dell'aria locale e regionale attraverso trasporti a distanza di inquinanti atmosferici. L'incursione dei monsoni continentali, di solito, provoca un aumento della concentrazione di O₃ perché essi sono solitamente correlati alle elevate emissioni di inquinanti atmosferici da fonti antropogeniche. Al contrario, i monsoni marittimi di solito contribuiscono a

diminuire la concentrazione di ozono perché sono associati a masse d'aria pulite considerate meno influenzate dalle attività umane (*Xu, 1997; Chan, 1998; Lam, 2001; Saito, 2002; Chou, 2006*). Ad esempio, a Hong Kong le masse d'aria continentali dominanti in autunno e in inverno causano elevate concentrazioni di O₃ durante queste due stagioni, mentre le masse d'aria marittime prevalenti in estate portano un minimo estivo di O₃ (*Chan, 1998*).

Tuttavia, prima che gli stessi raggiungano le vaste aree interne della Cina, devono passare sulle zone costiere meridionali o orientali, che sono le aree più industrializzate e urbanizzate della Cina, ciò comporta che le masse d'aria marittime potrebbero anche contribuire all'inquinamento da O₃ nelle zone interne dovuto a trasporti distanti.

La città di Nanjing si trova nella parte nord-occidentale del delta del fiume Yangtze, in Cina (31°14'–32°36'N, 118°22'–119°14'E), 380 km a ovest del Mar Cinese Orientale. A sud-ovest si trovano le province agricole dell'entroterra, Anhui e Jiangxi, e la regione del delta del Fiume delle Perle nella Cina meridionale, la quale ha testato la probabile ipotesi. Queste due regioni delta che contengono molte delle città più produttive della Cina, come Shanghai, Hong Kong e Guangzhou, stanno vivendo i più rapidi sviluppi economici, industriali e urbani della Cina e probabilmente del mondo. A nord e a ovest della città di Nanjing si trovano le province agricole interne, come Anhui e Henan. La popolazione della città di Nanchino è di 5,63 milioni. La sua superficie è di 6597 km², di cui il 15,6% è urbano, mentre l'84,4% è rurale.

La città di Nanchino e l'area circostante ospitano un numero significativo di importanti industrie chimiche cinesi: automobilistiche, metallurgiche e centrali elettriche. Nel 2002, il numero totale di fabbriche a Nanchino ha raggiunto circa 15.000. Il valore della produzione lorda dell'industria rappresentava il 38,6% del PIL (prodotto interno lordo) nel 2002 (Nanjing Statistical Bureau, 2003). La maggior parte delle grandi fabbriche è concentrata nelle aree urbane settentrionali, nord-orientali e sud-occidentali.

Il clima nord-subtropico di Nanchino è influenzato dal regime dei monsoni. La direzione del vento tra l'inverno e l'estate cambia in modo significativo o addirittura si inverte: i freddi e secchi monsoni settentrionali dominano in inverno, mentre i caldi e umidi monsoni meridionali e sudorientali prevalgono in estate (*Zhao, 1986*).

La United States Environmental Protection Agency (US EPA) pubblica rapporti periodici che descrivono lo stato e le tendenze della qualità dell'aria negli Stati Uniti (US Environmental Protection Agency, 2005).

La comprensione dell'ozono troposferico è molto importante perché, oltre ad essere un gas serra, è un precursore del radicale idrossile altamente reattivo, che determina la composizione chimica della troposfera. L'ozono è uno degli inquinanti atmosferici secondari la cui elevata concentrazione è dannosa per l'uomo e le piante (*Finnan, 1997*). Si osserva che la sua concentrazione aumenta a un tasso dell'1–2% annuo⁻¹ nella troposfera libera così come vicino alla superficie terrestre in molte parti dell'emisfero settentrionale (ad es. *Volz e Kley, 1988; Logan, 1994; Marengo, 1994; Oltmans e Levy, 1994; Naja e Lal, 1996*). Il contributo dell'ozono troposferico al cambiamento del forzante radiativo è risultato essere molto significativo a causa della sua tendenza all'aumento (*Marengo, 1994; Portmann, 1997; Brasseur, 1998*). Tuttavia, in molte località sono state osservate anche tendenze che non mostrano alcun cambiamento, in particolare dal 1980, e persino una diminuzione delle concentrazioni di ozono (*Logan, 1994; Oltmans e Levy, 1994; Oltmans, 1998; Fiore, 1998*).

Nella bassa troposfera, l'ozono è prodotto principalmente dalla fotochimica che coinvolge inquinanti che vengono rilasciati da varie attività industriali e altre attività antropogeniche. La

produzione fotochimica di ozono avviene per fotoossidazione di CH₄, CO e NMHC in presenza di una quantità sufficiente di NO_x. In caso di aria ricca di NO_x, la produzione di NO₂ avviene mediante la reazione di NO con HO₂ o RO₂ (radicali perossidici), che alla fine favorisce la produzione di ozono. Ma in caso di aria povera di NO_x, questi radicali perossidici reagiscono con l'ozono e portano alla perdita di ozono (Lin, 1988).

C'è una mancanza di studi relativi alla chimica troposferica nella regione tropicale. Questa è la regione delle grandi emissioni biogeniche e pirogeniche di gas in tracce, compresi gli NMHC, che reagiscono con un'elevata concentrazione di radicali OH e quindi la rendono la regione fotochimica più attiva dell'atmosfera (Andreae e Crutzen, 1997). Le stime effettuate utilizzando il modello di trasporto chimico (NASA/GISS) hanno mostrato che aumentando le emissioni antropogeniche (di due e quattro volte), l'efficienza di produzione di ozono è massima nella regione indiana, seguita da Giappone e Cina, il che si spiega sulla base di un aumento dei radicali OH e perossidici (Berntsen, 1996; Brasseur, 1998); si è anche dimostrato che la variazione dell'ozono tropicale è molto sensibile al forzante climatico. I calcoli mostrano che la concentrazione di ozono aumenta nella troposfera superiore, dalle condizioni preindustriali al 1990, di circa il 40% ai tropici, seguita dal 20% a 45°N. Con una popolazione di oltre 15 milioni di abitanti, Pechino è una delle più grandi metropoli del mondo. Come altre megalopoli (definite tali perché aventi una popolazione di almeno 10 milioni di abitanti), Pechino affronta gravi problemi di inquinamento atmosferico che sono stati caratterizzati da alte concentrazioni di particolato e anidride solforosa, dovuti alla combustione di carbone, polveri fuggitive e, più recentemente, a rapido aumento delle emissioni veicolari (Hao e Wang, 2005; Molina e Molina, 2004). I precedenti sforzi di ricerca e gestione dell'aria si sono concentrati sul particolato e sui composti dello zolfo; invece sono stati pubblicati solo studi limitati e sparsi sull'inquinamento fotochimico da ozono. Tuttavia i dati disponibili indicano un inquinamento da ozono piuttosto grave a Pechino (Tang, 2004; Hao e Wang, 2005; Molina e Molina, 2004). Nell'estate del 2005 nell'area di Pechino sono effettuate delle misurazioni di numerosi gas e aerosol; tra i gas troviamo monossido di carbonio (CO), azoto reattivo totale (NO_y) e anidride solforosa (SO₂). Questi gas traccia forniscono informazioni utili sull'impatto delle emissioni urbane generali veicolari (CO e NO_y) e delle centrali elettriche a carbone (SO₂ e NO_y). I dati rivelano un grave inquinamento da ozono (molto alto e frequente) nelle aree montuose a nord di Pechino con livelli orari di ozono che raggiungono i 286 ppbv, che è il valore più alto riportato in letteratura per la Cina. Oggetto in esame sono state anche le traiettorie del vento e di ritorno e altri dati sui gas traccia per indicare la regione di origine e le caratteristiche dei pennacchi misurati. Si può affermare in seguito a delle analisi compiute che il composto d'interesse può avere effetti dannosi sulla salute; molti studi di serie temporali hanno identificato un'associazione positiva della concentrazione di ozono con i conteggi della mortalità giornaliera, mentre altri hanno prodotto prove inconcludenti, tra cui un'associazione negativa, nessuna associazione o un'associazione positiva che non era statisticamente significativa.

1.5 Quadro analitico della qualità dell'aria

Il combinare i diversi risultati per ogni rispettiva città è un approccio ragionevole per stimare un effetto complessivo e per esplorare le fonti di eterogeneità. Esistono due approcci principali per combinare le informazioni. Il primo è una meta-analisi quantitativa dei risultati pubblicati; il secondo è uno studio multicittà in cui viene applicato un quadro analitico uniforme ai dati di serie temporali per singole città, quindi le stime specifiche della città vengono raggruppate per generare

una stima complessiva. Questi due approcci possono essere di aiuto nel risolvere le controversie derivanti da stime di studi individuali apparentemente divergenti, aumentare il potere statistico e migliorare la generalizzabilità dei risultati.

NMMAAPS ha utilizzato inizialmente i dati sulla mortalità per 90 grandi comunità urbane statunitensi dal 1987 al 1994 (*Istituto per gli effetti sulla salute. Analisi riviste di studi di serie temporali sull'inquinamento atmosferico e sulla salute: analisi riviste dello studio nazionale su morbilità, mortalità e inquinamento atmosferico, parte II, analisi riviste di studi di serie temporali selezionati. Cambridge, MA; Istituto per gli effetti sulla salute, 2003; Samet JM, Dominici, 1987-1994; Inglese e Med, 2000; Dominici F, 1742-1749*). Il Database NMMAAPS ampliato e aggiornato per il periodo 1987-2000 ha incluso 95 centri urbani negli Stati Uniti e ha utilizzato una statistica uniforme quadro all'interno di ciascuna città per stimare un'associazione media nazionale tra i cambiamenti a breve termine dell'ozono e la mortalità (*Bell ML, 1987-2000; GIAMA, 2004*). Il lavoro illustrato precedentemente vede interessate più strutture del modello, una varietà di tempi di ritardo (incluso un ritardo distribuito di una settimana e vari ritardi di un solo giorno), diverse metriche di concentrazione e potenziale confusione da particolato (PM) e condizioni meteorologiche come la temperatura e la temperatura del punto di rugiada. Si considera la mortalità totale, cardiovascolare e respiratoria e diverse categorie di età. Le stime specifiche per città sono state combinate utilizzando un approccio gerarchico Bayesiano per calcolare l'effetto complessivo dell'ozono sulla mortalità. I vantaggi di uno di questi approcci rispetto a una stima di una singola città sono i guadagni in potenza statistica, la stima di un effetto complessivo e l'esplorazione dell'eterogeneità. Negli ultimi decenni la concentrazione di IPA è progressivamente diminuita in seguito all'inserimento delle normative antifumo e della diminuzione della combustione del carbone per il riscaldamento. Le possibili misurazioni effettuate possono essere paragonate o meglio confrontate con attenzione a causa di fattori di campionamento che possono influenzare i risultati infatti, vengono discusse le fonti di contaminazione urbana da PAH e la variabilità dei livelli. (*Baek, 1991; Nielsen, 1999*) Per affrontare tale argomento, da cui scaturiscono dei problemi, esistono diversi metodi di ripartizione della fonte (SA), ampiamente utilizzati negli studi in tutto il mondo. Due risultano essere i tipi principali di approccio: i metodi bottom-up basati su modelli di dispersione numerica e i metodi top-down che applicano tecniche di modellizzazione dei recettori (RM). L'utilizzo di modelli di dispersione, che riproducono l'emissione, la formazione, il trasporto e la deposizione di aerosol, sulla base di rilevazione dettagliati delle emissioni nonché di dati meteorologici e topografici, è limitato nelle analisi SA dall'accuratezza dei dati di input, in particolare dei dati sulle emissioni (*Juda-Rezler, 2010; Kiesewetter, 2015*). Questi modelli sono spesso preferiti quando le fonti naturali di PM sono di particolare interesse (*Fragkou, 2012*). I modelli bottom-up più utilizzati sono i modelli di trasporto chimico euleriano, seguiti da quelli lagrangiani. Diversamente, i modelli RM, basati sull'analisi statistica multidimensionale delle concentrazioni ambientali di PM e della sua composizione chimica, sono indipendenti dagli inventari delle emissioni e dai dati meteorologici. Sono attualmente disponibili numerosi strumenti RM, che vanno da semplici tecniche che applicano calcoli matematici elementari e ipotesi fisiche di base, fino a modelli complessi che richiedono pre e post-elaborazione dei dati. Fino al 2005, l'analisi delle componenti principali (PCA) era il modello RM utilizzato più di frequente (*Viana, 2008*), mentre negli ultimi anni si è osservato uno spostamento verso metodi più avanzati, che richiedono anche più dati di input, come la fattorizzazione positiva della matrice (PMF) e il bilancio

chimico di massa (CMB) (Belis, 2013). Il metodo PMF richiede le incertezze delle concentrazioni ambientali, mentre il CMB richiede i profili di emissione delle fonti pertinenti nonché le incertezze sia delle concentrazioni ambientali che dei profili di emissione. Meta-analisi di 108 studi europei SA condotti (Belis, 2013) hanno indicato sei principali categorie di fonti per il particolato in Europa: formazione atmosferica di aerosol inorganico secondario, traffico, risospensione di polveri crostali/minerali, combustione di biomasse, fonti puntuali (industriali) e sale marino/stradale. Una revisione delle tecniche SA condotta da Johnson nel 2011 ha individuato 11 categorie comuni di fonti di particolato in 18 paesi in via di sviluppo dell'Asia, dell'Africa e dell'America latina, raggruppate in 4 tipi principali: (1) emissioni di polveri, tra cui polvere stradale, polvere del suolo, risospensione, polvere fuggitiva e costruzione; (2) trasporto (benzina, diesel); (3) attività industriali, compresa la combustione di carbone e petrolio, fornaci per mattoni e centrali elettriche; nonché (4) non urbane, compresa la combustione della biomassa, il trasporto a lungo raggio e le fonti marine. Alcuni studi di ripartizione delle fonti, applicando modelli di recettori (es. Bilancio di Massa Chimica e Fattorizzazione della Matrice Positiva) in luoghi urbani, hanno manifestato la difficoltà di individuare una fonte di polvere stradale separatamente da altre fonti minerali o scarichi di veicoli questo, in seguito alla mancanza di carichi di polvere e al fatto che la composizione chimica della polvere varia stagionalmente e tra i siti, rendendo difficile la creazione di profili chimicamente dettagliati universali per questa fonte di emissione (Amato, 2009a, 2009b). Nuovo PM10 i carichi di polvere e i profili chimici possono migliorare significativamente la distribuzione spaziale dal basso verso l'alto delle emissioni e la gestione della qualità dell'aria, consentendo di definire quelle strade con maggiori quantità di materiale particolato riutilizzabile, o quelle la cui polvere depositata contribuisce al rilascio nell'atmosfera di sostanze chimiche più pericolose; ciò avviene al fine di adottare le più opportune misure di mitigazione. Con l'obiettivo di contribuire con nuovi dati a migliorare la registrazione delle emissioni, le metodologie di ripartizione delle fonti e i modelli atmosferici e per comprendere meglio gli effetti sulla salute, è stata effettuata, per la prima volta, in Portogallo una campagna di campionamento della polvere stradale urbana. Oltre ai carichi di polvere stradale di PM10, sono stati ottenuti profili chimici dettagliati. Attualmente, vengono utilizzati tre approcci principali per prevedere le concentrazioni di PM2.5: modelli statistici, trasporto chimico e apprendimento automatico. I modelli statistici, che si basano principalmente sulla regressione lineare a variabile singola, hanno mostrato una correlazione negativa tra i diversi parametri meteorologici (vento, precipitazioni e temperatura) e le concentrazioni di PM (PM10, PM 2.5). Il trasporto chimico e la modellazione della dispersione atmosferica sono metodi numerici e i più avanzati sono WRF-Chem e CMAQ. Il primo è un modello di ricerca e previsione meteorologica abbinato alla chimica, il secondo CMAQ è un progetto di sviluppo open source attivo dell'EPA statunitense che consiste in una suite di programmi per condurre simulazioni di modelli di qualità dell'aria. CMAQ è supportato e distribuito dal Centro CMAS; combina le conoscenze attuali nella scienza dell'atmosfera e nella modellazione della qualità dell'aria con tecniche di calcolo multiprocessore in un framework open source per fornire stime rapide e tecnicamente valide di ozono, particolato, sostanze tossiche e deposizione acida.

Essi possono essere utilizzati per prevedere l'inquinamento atmosferico ma la loro accuratezza si basa su un elenco di fonti aggiornato che è molto difficile da produrre (Hammamet, Tunisia, novembre 2015). Inoltre, le complesse caratteristiche geofisiche di luoghi con terreno complesso, complicano l'attivazione di questi modelli di previsioni meteorologiche e di inquinamento

principalmente a causa della complessità dei flussi d'aria (velocità e direzione del vento) intorno alle caratteristiche topografiche (*Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 2012). A differenza di un metodo statistico puro, un approccio di machine learning può considerare diversi parametri in un unico modello. Altra modalità per prevedere l'inquinamento dai dati meteorologici sono le reti neurali artificiali (X. Ni, H. Huang, 2017; J. Zhang e W. Ding, 2017). Altri studi di successo usufruiscono di modelli ibridi o misti che combinano diversi algoritmi di intelligenza artificiale, come la logica fuzzy ossia quella a logica fuzzy (o logica sfumata o logica sfocata), una logica in cui si può attribuire a ciascuna proposizione un grado di verità diverso da 0 e 1 e compreso tra di loro. È una logica polivalente e la rete neurale (*Journal of Environmental Management*, 2017; KP Singh, 2013) o metodi numerici e machine learning (X. Xi, 2015).

Studi recenti mostrano che l'approccio del machine learning sembra andare oltre gli altri due metodi di previsione dell'inquinamento (F. Zhang, 2014; X. Xi, Z. Wei, 2015). Questo giustifica il fatto per cui è sempre più utilizzato per prevedere la qualità dell'aria (X. Ni, H. Huang, 2017; KP Singh, 2013; M. Fu, 2015). Tuttavia, il data mining non differisce solo da uno studio all'altro in termini di algoritmi di classificazione, ma anche per quanto riguarda le funzionalità utilizzate. Alcuni considerano un elenco abbastanza esaustivo di fattori meteorologici (J. Zhang, 2017; P. Jiang, 2017), mentre altri procedono con un'attenta selezione (X. Ni, H. Huang, 2017; J. Chen, 2017; KP Singh, 2013; W. Sun, 2017) o addirittura non utilizzano affatto i parametri climatici (C. Brokamp, 2017). Poiché l'apprendimento automatico è un metodo molto promettente per prevedere l'inquinamento, si propone di applicare questo approccio per prevedere la concentrazione di PM2.5 ad esempio nel sito Quito. Un'altra metodologia si fonda su una selezione di caratteristiche meteorologiche per due motivi principali: primo perché un modello che utilizza solo dati meteorologici, facilmente ottenibili in qualsiasi area urbana, è quindi più economico di un sistema di monitoraggio della qualità dell'aria e secondo perché un modello generale che può lavorare per qualsiasi città non è realistico (X. Xi, Z. Wei, 2015) il che implica che debba essere effettuata una selezione di parametri meteorologici per trovare il modello migliore per la capitale dell'Ecuador. Quito infatti si trova nella cordigliera delle Ande nella zona climatica tropicale, caratterizzata da due stagioni con diverso accumulo di precipitazioni. La temperatura, la pressione e persino la quantità di radiazione solare non variano molto durante l'anno. La direzione e la velocità del vento dipendono fortemente dalle caratteristiche topografiche del terreno complesso in cui è posizionata una città e di solito rappresentano una delle maggiori sfide nella previsione del tempo e della qualità dell'aria. Pertanto, questa ricerca mira a studiare la connettività tra tre fattori meteorologici selezionati, velocità del vento, direzione del vento e precipitazioni e PM2.5 inquinamento in due distretti situati nel nord-ovest di Quito.

La maggior parte di questi studi ha utilizzato misurazioni discrete su un breve periodo di tempo, pertanto si rivelano non più sufficienti per fornire una comprensione generale dell'inquinamento da O₃ in Cina, specialmente nel vasto entroterra.

Per quanto concerne la metodologia per ottenere i dati registrati nelle aree di Taranto e Statte, la norma di riferimento è il D. Lgs. n.55/2010; particolare approfondimento è riservato ai dati acquisiti nei siti di monitoraggio ricadenti nel quartiere Tamburi di Taranto (classificati ex D. Lgs. n.155/2010 come industriali), posti a confronto con siti classificati come traffico e fondo. Secondo quanto stabilito dalla normativa di riferimento, infatti, la valutazione dello stato della qualità dell'aria può essere condotta attraverso l'integrazione delle misurazioni nei siti fissi di monitoraggio e le stime determinate dall'utilizzo di altre tecniche (stima obiettiva e modellistica). In questo modo

la valutazione può essere estesa ad un'area ampia, come richiesto dalla normativa. Si richiama che Arcelor Mittal Italia è subentrata nella gestione dello Stabilimento siderurgico ex Ilva nel mese di novembre 2018. Si considererà, di conseguenza, il 2019 come il primo anno intero di gestione della Società AdI. Successivamente con comunicazione del 24/04/2021 prot. ARPA 2021.0030081 del 27/04/2021 la gestione dello stabilimento è passata ad Acciaierie d'Italia S.p.A. (di seguito ADI) a decorrere dal 26/04/2021.

1.5.1 Monitoraggio dell'aria nell'area di Taranto

Il monitoraggio della qualità dell'aria è condotto da ARPA Puglia attraverso la Rete Regionale di monitoraggio della Qualità dell'Aria (di seguito RRQA), di proprietà della Regione Puglia, conforme, come detto, ai criteri stabiliti dal D. Lgs. n.155/2010 e approvata con DGR n.2420/2013, costituita da n. 53 stazioni fisse (di cui 41 di proprietà pubblica e 12 private). ARPA gestisce, inoltre, n. 6 laboratori mobili, due dei quali di recente acquisizione. I dati di qualità dell'aria validati della RRQA, a partire dal 2005, sono pubblicati sul trasmessi al MASE per tutta la rete della Regione Puglia. Tale operazione come anticipato è stata effettuata nei Comuni di Taranto e Statte, nei quali sono presenti stazioni di misurazione della qualità dell'aria da traffico (Via Adige), industriali (Machiavelli, Archimede, Paolo VI Cisi, SS-Massafrà Ponte Wind e Statte-Sorgenti) e di fondo (Talsano e San Vito), ai sensi del D. Lgs. n.155/2010. La classificazione è stata realizzata in conformità ai criteri indicati nell'Allegato III del D. Lgs. n.155/2010. Le stazioni di tipo industriale sono così definite: "stazioni ubicate in posizione tale che il livello di inquinamento sia influenzato prevalentemente da singole fonti industriali o da zone industriali limitrofe".

Si valuta l'esposizione indiretta della popolazione agli inquinanti attraverso la catena alimentare. Le posizioni dei punti di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche dei metalli e/o dei microinquinanti organici gestite da ARPA Puglia, attualmente attive, un dettaglio sulla distribuzione delle postazioni di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche nella provincia di Taranto. Non sono vigenti normative specifiche o linee guida nazionali (eccetto le classi di polverosità di cui, nel seguito, si riferisce, elaborate dalla Commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico istituita dal Ministero dell'Ambiente nel 1983), esistono, tuttavia, valori di riferimento internazionali sviluppati sulla base della valutazione del rischio per la popolazione esposta e dello specifico utilizzo delle aree indagate o sull'analisi statistica dei valori osservati.

La normativa italiana non prevede valori limite applicabili per i parametri di deposizione atmosferica di polveri e di metalli e metalloidi; tuttavia esistono valori di riferimento o limiti suggeriti in linee guida o in normative di altri paesi industrializzati con economie analoghe all'Italia ai quali si può fare riferimento.

1.6 Scopo della tesi:

La tesi si propone di osservare la qualità dell'aria in Taranto e zone limitrofe.

I dati della concentrazione dell'analita, quale gli idrocarburi policiclici aromatici IPA adsorbiti sulle particelle di aerosol nelle diverse centraline interessate, sono stati forniti dall'ARPA Puglia e rilevati in tempo reale mediante strumento quale Monitor "Standard Real-Time for Particle - Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"; nello specifico si è prefissato di valutare la variazione della quantità di IPA presente nell'aria nel periodo annuale, mensile e, in relazione a quest'ultimo, stagionale.

Diversi sono i fattori che possono implicare la presenza degli idrocarburi policiclici aromatici a temperatura ambiente, indoor e outdoor, ma sarà oggetto di studio soltanto la qualità dell'aria nell'ambiente esterno. La presenza di temperatura elevata, in primis, favorisce il processo di combustione e quindi la presenza di idrocarburi policiclici aromatici.

Un altro fattore è rappresentato dall'elevata persistenza di precipitazioni, la quale determina la presenza di vapore acqueo che si va a formare, determinando la presenza degli idrocarburi policiclici aromatici.

Il traffico veicolare è inoltre molto importante, in quanto l'emissione di benzina ha una ipotetica valenza per il cambiamento della concentrazione dell'inquinante. Infine non è trascurabile la fotolisi, sia di carattere "diretto" sia "indiretto", processo che potrebbe promuovere la degradazione dell'analita inquinante analizzato.

Questi fattori sono i medesimi che determinano la presenza o l'assenza del PM10, PM2.5 e O₃, composti inquinati, i cui dati sono stati sempre forniti dall'ARPA Puglia; con la concentrazione rilevata sono stati effettuati gli stessi calcoli statistici analitici ma l'attenzione si è soffermata sull'analisi del test chemiometrico dell'ANOVA a due vie messo a confronto con quello dell'IPA e il test di correlazione per valutare un positivo e lineare miglioramento della qualità dell'aria.

2 MATERIALI E METODI

2.1 PREMESSA AD UN'ANALISI CHIMICA ANALITICA

L'analisi chimica rappresenta una somma delle operazioni eseguite sul posto o in laboratorio per fornire informazioni qualitative e quantitative in merito alla composizione di un campione complesso; consiste nel caratterizzare quest'ultimo dal punto di vista della sua costituzione chimica e di base, si fonda su una proprietà misurabile del soluto (analita), a volte della soluzione (campione). La maggior parte delle analisi ambientali sono regolate da standard che sono soggetti a revisione di volta in volta, a seconda dei metodi analitici e dello stato di sviluppo delle attrezzature. I metodi analitici possono essere raggruppati in due categorie:

Metodi analitici classici, o anche denominati metodi chimici umidi, e metodi analitici moderni o strumentali.

I metodi chimici (classici) sono stati sviluppati per primi, dipendendo dallo sviluppo della tecnologia nel tempo; si basano sulle reazioni chimiche che avvengono tra l'analita e i reagenti specifici, quindi sono metodi distruttivi.

I metodi analitici strumentali si sono sviluppati più recentemente sulla base della trasformazione fisica dell'analita. Non sono distruttivi ma, essendo necessaria a volte una combinazione di trasformazione fisica e chimica, i metodi sono denominati fisico-chimici. Di solito, si verifica un pretrattamento chimico dell'analita (ad esempio una derivatizzazione), seguito da una trasformazione della proprietà fisica.

2.2 STRUMENTO IMPIEGATO PER L'ANALISI QUALITATIVA DELL'ARIA

2.2.1 Monitor "Standard Real-Time for Particle - Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"

Il Benzo(a)Pirene per legge (dlgs155/2020) deve essere determinato sulla frazione PM10 del particolato campionato su filtri in fibra di quarzo. (Figura 7)



Figura 7 : filtri in fibra di quarzo

I dati, forniti dall'ARPA di Taranto, che verranno successivamente descritti sono dati in tempo reale con un principio di funzionamento diverso.

Il valore degli idrocarburi policiclici aromatici sono rilevati nell'aria con il Monitor "Standard Real-Time for Particle - Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" (ECO-CHEM mod. PAS 2000¹⁴) che si serve del metodo della fotoionizzazione selettiva degli IPA totali adsorbiti sulla

frazione di particolato di PM10 che consente misure continue e in tempi rapidi, richiedendo il ricorso alle tecniche ufficiali solo per la calibrazione e il controllo dei dati ottenuti. (Figura 8)

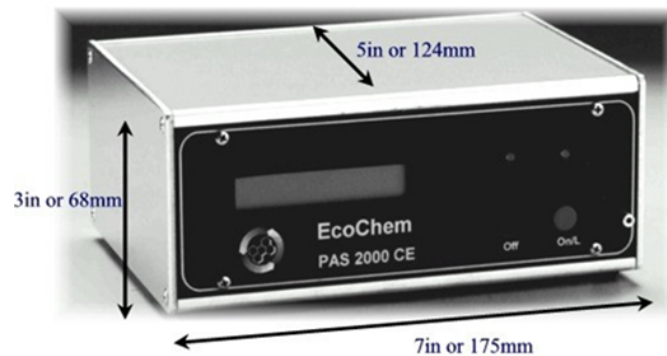


Figura 8: Analizzatore EcoChem PAS 2000¹⁴

L'analizzatore (Figura 9) che viene impiegato funziona, come anticipato, sul principio della fotoionizzazione selettiva degli IPA adsorbiti sulle particelle di aerosol carboniose con diametro compreso tra 0,01 e 1 nm; particelle che rappresentano una frazione pari o superiore al 95% degli IPA aerodispersi.

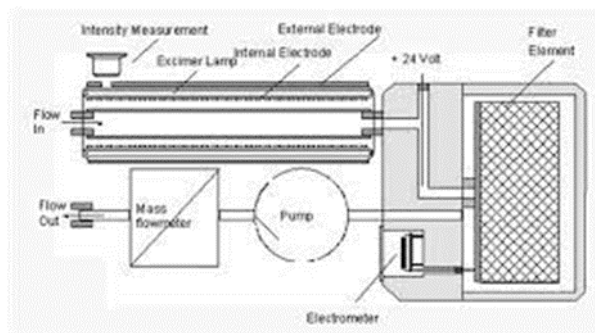


Figura 9: PAS è l'acronimo di Photoelectric Aerosol Sensor (scheletro dell'apparecchio)

Gli aerosol sono esposti ad una stretta e intensa banda di radiazioni UV la cui lunghezza d'onda, corrispondente a 185 nm, è scelta opportunamente in modo che solo le particelle di aerosol contenenti le molecole di IPA adsorbiti sono ionizzate, mentre le particelle di gas e gli aerosol di carbonio restano invariate. Gli elettroni emessi vengono successivamente rimossi applicando un campo elettrico.

Le particelle cariche positivamente rimanenti sono raccolti su un filtro all'interno di un elettrometro dove si misura la carica. La corrente elettrica risultante stabilisce un segnale che è proporzionale alla concentrazione totale delle molecole che contengono gli IPA legati.

Peculiarità principali dello strumento utilizzato sono:

- Utilizzo di lampada UV ad eccimeri pulsante per eliminare il rumore di fondo;
- Calibrazione dello zero automatica allo spegnimento della pompa interna allo strumento;
- Risposta dello strumento calibrabile per confronto con analisi chimiche effettuate nel sito;
- Limite di rilevabilità: $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Intervallo di misura: $0\text{-}1000 \text{ ng}/\text{m}^3$

Lo strumento, attraverso opportuni software può essere tarato per una valutazione mirata dell'inquinamento da traffico urbano o industriale.

(“Relazione annuali sui dati della qualità dell’aria di Taranto 2022 paragrafo 2.6, pagina 79-88, ARPA PUGLIA.”)

2.3 Strumenti utilizzati per la misurazione del PM10 e PM2.5

Nella Regione Puglia la misurazione PM10 e PM 2.5, la valutazione dell’esposizione richiederà uno studio più approfondito dalla qualità dell’aria affiancando strumentazione in continuo di nuova generazione a quella convenzionale; sarà sperimentato sul campo un sistema integrato in grado di effettuare in continuo il monitoraggio e la caratterizzazione chimicodimensionale del PM. La misurazione del PM10 E PM2.5 può essere effettuata con diverse tipologie di strumenti ma il D.M.60/2002 e la norma EN 12341 stabiliscono che il metodo di riferimento sia quello gravimetrico

2.3.1 l’OPC Multichannel Monitor

L’OPC Multichannel Monitor (contatore ottico multicanale di particelle con diametro ottico maggiore di $0.3 \mu\text{m}$) (Figura 10)



Figura 10: L’OPC Multichannel Monitor

Lo strumento è impiegato per la caratterizzazione in tempo reale della distribuzione granulometrica del materiale particolato aerodisperso pertanto fornisce informazioni inerenti agli andamenti temporali della distribuzione granulometrica del materiale particolato per le frazioni $> 0.28 \mu\text{m}$ e integrazione delle informazioni sullo stato della qualità dell’aria. (“Arpa Puglia”)

2.3.2 l’ ELPI (Impattore a cascata multi stadio)

Impattore a cascata multi stadio (Figura 11) per la misura in tempo reale delle particelle con dimensioni tra $6 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$, che compongono tale sistema, permetteranno di caratterizzare gli andamenti inerenti alla concentrazione e alla distribuzione dimensionali del particolato fine e ultrafine nelle diverse aree di studio



Figura 11: Impattore a cascata multi stadio

In Appendice all' Allegato XI del D.M.60/2002 si legge: "Il valore di concentrazione di massa del materiale particolato è il risultato finale di un processo che include la separazione granulometrica della frazione PM10, la sua accumulazione sul mezzo filtrante e la relativa misura di massa con il metodo gravimetrico. Un sistema di campionamento, operante a portata volumetrica costante in ingresso, preleva aria, attraverso un appropriata testa di campionamento e un successivo separatore a impatto inerziale. La frazione PM10 così ottenuta viene trasportata su un mezzo filtrante a temperatura ambiente. La determinazione della quantità di massa PM10 viene eseguita calcolando la differenza fra il peso del filtro campionato e il peso del filtro bianco." Il separatore ad impatto inerziale descritto nella norma EN 12341 ha un'efficienza nominale di penetrazione del 50% per particelle con diametro aerodinamico di 10 μ m, quando è utilizzato ad una portata volumetrica di 2.3 m³ ("Arpa Puglia")

2.3.3 Aeroqual (misurazione dell'ozono)

Aeroqual è uno strumento impiegato per rilevare la concentrazione di ozono nell'aria (Figura12)



Figura 12: Aeroqual

Misuratore preciso per il monitoraggio delle concentrazioni dell'ozono nell'aria. Il rilevatore di ozono può essere dotato con quattro sensori che si differenziano per il range di misura, esistono inoltre sensori adatti alla misura di altri tipi di gas che vengono riconosciuti automaticamente quando si collega il sensore al dispositivo. Per questo motivo è possibile usare il rilevatore di ozono in molti settori differenti. Grazie alla tecnologia dei sensori GSS, il rilevatore di ozono Aeroqual garantisce una precisione molto alta e una lunga durata dei sensori. Nel display vengono visualizzati, oltre ai valori in unità di misura ppm o mg/m³, anche i valori limite di allarme alto e basso. ("Arpa Puglia")

2.4 DISPOSITIVO DI TARATURA E CALIBRAZIONE

Nel 2020 il CRA ha avviato anche le attività di calibrazione degli analizzatori di BTEX per quest'ultimo, bombole a bassa concentrazione (circa 5 ppb di Benzene, 10 ppb di Toluene, 5 ppb di Xileni). Durante il 2020, i tecnici di ARPA hanno avviato queste verifiche sulla RRQA, effettuando verifiche di seconda parte sullo span di 3 analizzatori di BTEX. La bombola utilizzata è stata certificata mediante bombola ACCREDIA prima di effettuare le verifiche, in modo da garantire la riferibilità metrologica delle misure.

Il controllo di qualità sugli analizzatori di BTEX sarà un'attività che verrà portata a regime negli anni a venire (“ARPA PUGLIA”).

Dopo aver illustrato lo strumento analitico impiegato dall'ARPA di Taranto per estrarre il valore di concentrazione nell'aria del composto semivolatile inquinante in esame ovvero l'IPA, si è passati ad effettuare un'analisi chemiometrica con i dati precedentemente citati.

2.5 WIND SELECT (MONITORINGSYSTEMS GmbH, Austria)

Il Wind Select (MonitoringSystems GmbH, Austria) è un apparato composto da una pompa di aspirazione, un sistema di rilevazione della velocità e direzione del vento ed un meccanismo di valvole che, in funzione del segnale rilevato dal sensore meteo, può dirigere i flussi campionati in apposite e distinte cartucce sulle quali sono raccolte, in maniera simultanea, le frazioni di particolato atmosferico di interesse. È possibile, pertanto, programmare i campionamenti sia in funzione della direzione che della velocità del vento. Nel caso specifico, sono state impiegate tre cartucce dotate di filtro piano, per materiale particellare, e filtro adsorbente in schiuma di poliuretano (PUF). Il settore sottovento comprende le sorgenti emissive della zona industriale di Taranto. Nel periodo in questione, l'aria ambiente campionata nella direzione sottovento (140°-220°), e aspirata dalla cartuccia n. 1, ha coperto un angolo di 80° centrato sulla zona industriale. Sulla cartuccia n. 2 il campionamento è stato impostato in modo tale da coprire un angolo di 190° (da 270° a 100°) e poter prelevare quanto proveniente dall'area urbana di Statte. Il flusso aspirato sulla cartuccia n. 3 è relativo alle condizioni di calma di vento (velocità < 0,5 m/s). La misura sopravvento (cartuccia n. 2) non risente delle emissioni industriali. Il campionatore è stato installato nel territorio comunale di Statte, nel cortile della scuola media statale “Leonardo da Vinci” in via delle Sorgenti.

ARPA Puglia non dispone di dati meteo localizzati nella sede di Statte poiché la centralina è sprovvista di sensori per il monitoraggio dei parametri meteorologici. I dati meteo sono tratti dalla centralina della RRQA di Taranto – S. Vito, distante circa 15 km in linea d'aria dal sito di monitoraggio. (“*Report sulla campagna di monitoraggio vento-selettiva per l'analisi dei microinquinanti organici nel comune di Statte, Arpa Puglia*”)

2.6 ANALISI CHEMIOMETRICA

La Chemiometria è un settore della chimica che studia l'applicazione dei metodi matematici o statistici ai dati chimici; infatti accompagna il processo chimico, in particolare chimico-analitico, lungo tutte le sue fasi a partire dal campionamento fino all'ottimizzazione di metodi e procedure e alla conversione del dato grezzo in informazione fino a una rappresentazione grafica di

quest'ultima. Tecniche chemiometriche sono state utilizzate per il trattamento dati intermensili, interannuali, interstagionali dell'inquinante in oggetto. Le tecniche eseguite sono:

2.6.1 Il limite della media

Il limite della media, m , è il valore asintotico; ciò che tende ad avvicinarsi sempre più a una generica misura senza mai raggiungerla o coincidere con essa; si ottiene per un numero infinito di misure.

2.6.2 Deviazione standard della media, o lo scarto quadratico medio

La deviazione standard della media, o lo scarto quadratico medio, è un indice di dispersione statistico; una stima della variabilità di una popolazione di dati o di una variabile casuale. La deviazione standard è fondamentale per esprimere la tendenza dei dati a variare; essa è anche ciò che permette di distinguere dal punto di vista statistico situazioni completamente differenti che, calcolando unicamente la media, potrebbero risultare uguali.

2.6.3 T, tabulato per test a una o due code

Si parla di **test a una coda** per dimostrare che la media campionaria sarebbe superiore o inferiore alla media della popolazione. Il test a una coda prende il nome dal testare l'area sotto una delle code (lati) di una distribuzione normale. Se il campione in esame ricade nell'area critica unilaterale, sarà accettata l'ipotesi alternativa invece dell'ipotesi nulla. Un test a una coda è anche noto come test unidirezionale.

Il test a due code è progettato per esaminare entrambi i lati (code) di un intervallo di dati specificato come designato dalla distribuzione di probabilità coinvolta. Quest'ultima dovrebbe rappresentare la probabilità di un risultato specifico sulla base di standard predeterminati; ciò richiede l'impostazione di un limite che designa i valori delle variabili accettati più alto (o superiore) e più basso (o inferiore) compresi nell'intervallo. Qualsiasi punto dati che esiste al di sopra del limite superiore o al di sotto del limite inferiore è considerato fuori dall'intervallo di accettazione, un'area denominata intervallo di rifiuto.

2.6.4 Test di significatività

Il livello di significatività di un test è dato solitamente da una verifica del test d'ipotesi. Nel caso più semplice è definita come la probabilità di accettare o rigettare l'ipotesi nulla. I livelli di significatività sono solitamente rappresentati con la lettera greca α (alfa); essi sono 5% ($\alpha=0,05$) e 1% ($\alpha=0,01$), 10% ($\alpha=0,1$). Se il test di verifica d'ipotesi attribuisce un valore p minore del livello α , l'ipotesi nulla è rifiutata. Tali prodotti sono statisticamente significativi. Nel risultato finale di un esperimento o di un altro studio, il p -valore deve essere considerato esplicitamente. Inoltre, ed è importante, bisogna considerare se e come il p -valore è significativo o meno. Questo consente di accedere al massimo delle informazioni che devono essere trasferiti da un riassunto degli studi nelle meta-analisi.

2.6.5 ANOVA a una via

L'analisi della varianza, è un metodo sviluppato da Fisher, il quale è fondamentale per l'interpretazione statistica. Analysis of Variance, abbreviata con l'acronimo ANOVA definisce se la

differenza nei valori medi è statisticamente significativa; rivela inoltre, indirettamente, se una variabile indipendente sta influenzando la variabile dipendente. Quando le medie sono solamente due si può usufruire del t-test.

$$F = \frac{\frac{SCR}{k}}{\frac{SCE}{n - k - 1}}$$

Figura 13 : Formula matematica per il calcolo dell'ANOVA

2.6.6 ANOVA a due vie

ANOVA a due vie è un'estensione dell'ANOVA a una via. Le variabili indipendenti sono due; essa serve ad osservare l'interazione tra due fattori e verificare l'effetto di due fattori contemporaneamente.

2.6.7 F-Test

Verifica dell'ipotesi nulla.

Questa metodologia statistica confronta la variabilità interna a questi gruppi con la variabilità tra i gruppi. La statistica F consente di coniugare queste due parti della varianza totale; la medesima è pari al rapporto tra la varianza tra i gruppi e la varianza entro i gruppi.

Il valore di F è comparato con la statistica F critica, in una distribuzione di Fischer, con i gradi di libertà e α corrispondenti. L'obiettivo di questo test è decidere se accettare o rifiutare l'ipotesi nulla, la quale stabilisce se le medie dei gruppi nella popolazione siano tutte uguali tra loro.

Il test definisce che se $F > F$ critico, allora si rifiuta l'ipotesi nulla e si afferma che l'indagine statistica applicata è significativa, ovvero si è riscontrata una significativa differenza tra le medie nei gruppi; in caso contrario l'ipotesi è nulla.

La scelta tra le due ipotesi è fondata sulla probabilità di ottenere fortuitamente il risultato osservato o, un risultato che si discosta notevolmente da quanto atteso, nella condizione che l'ipotesi nulla sia vera. Quanto più tale probabilità (indicata con α) è minore, tanto più è improbabile che l'ipotesi nulla sia vera. Per consolidata convenzione i livelli di soglia delle probabilità α ai quali di norma si ricorre, sono tre: 0.05 (5%); 0.01 (1%); 0.001 (0.1%). Nella presentazione sintetica:

LIVELLO DI PROBABILITA'

$P < 0.05$ (livello 5%) significativo

$P < 0.01$ (livello 1%) molto significativo

$P < 0.001$ (livello 0,1%) altamente significativo.

2.6.8 T-test

Il T-test comprova l'accuratezza della media con un valore certificato μ o con un valore preso come valore di riferimento. Si replicano n misure e si calcola x medio e deviazione standard; si misura

l'intervallo di confidenza della media. Si verifica se il valore teorico rientra nell'intervallo di confidenza.

2.6.9 Scarto di dati o outliers

Si tratta di test che permettono di valutare se un dato, che in apparenza è anomalo, è da scartare.

2.6.10 Il test di Mann-Kendall

Il test MK verifica se rifiutare l'ipotesi nulla e accettare l'ipotesi alternativa.

Alla base del test MK vi sono le seguenti ipotesi: vi è un trend monotono, quando le misurazioni (osservazioni o dati) ottenute nel tempo sono indipendenti e identicamente distribuite; in caso contrario, il test MK sta a indicare che è stata rilevata una variazione. Premettendo che tale test è un'analisi di carattere non parametrico, può essere utilizzato al posto di un'analisi di regressione lineare parametrica, per verificare che la pendenza della linea di regressione lineare stimata è diversa da zero. L'analisi di regressione richiede che i residui della retta di regressione adattata siano distribuiti normalmente.

2.6.11 Sen's Slope test

Lo stimatore Theil – Sen (*Theil H., P.Sen*, 1950- 1968), detto anche Sen's Slope, è un metodo statistico di tipo non parametrico impiegato per le operazioni di interpolazione lineare in un campione di osservazioni; ha un'elevata efficienza asintotica. Nel campo dell'analisi dei composti inquinanti, lo stimatore Sen's Slope viene impiegato per individuare la presenza di trend temporali all'interno dei campioni studiati. Ovviamente, valori negativi indicano la presenza di un andamento di tipo decrescente mentre valori positivi corrispondono alla presenza di un trend in aumento.

2.6.12 Correlazione di Pearson

Nel campo statistico, il coefficiente di correlazione di Pearson è un numero che determina la relazione lineare tra una coppia di variabili, si rappresenta con la lettera "r" e può assumere valori compresi nell'intervallo tra -1 e +1. Se il coefficiente di correlazione denota misure pari o vicino a zero non implica obbligatoriamente una relazione tra le variabili ma non si tratta di una relazione lineare.

“-“ vi è una relazione negativa, sono inversamente correlate

“+” vi è una relazione positiva, al crescere di una variabile si ha un aumento dell'altra.

Il segno è molto importante in quanto definisce il genere di relazione vigente tra le due variabili (Figura 14)

Value of X Value of Y

Summation: Mean of X Mean of Y
 "Take The Sum Of" Variable Variable

↓ ↓ ↓ ↓

Sample Correlation Coefficient

$$r = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\underbrace{\sum (x_i - \bar{x})^2}_{\text{Sum of the squared deviations for X}} * \underbrace{\sum (y_i - \bar{y})^2}_{\text{Sum of the squared deviations for Y}}}}$$

↑

Square Root

Figura 14: Calcolo matematico della correlazione tra variabili

3 RISULTATI

In questo capitolo verranno illustrati i risultati, prodotto di un'analisi chemiometrica dei dati relativi alla concentrazione dell'IPA nell'aria, per poter osservare la variazione dell'analita annualmente, mensilmente e in relazione alle diverse stagioni.

L'arco temporale interessato è quello compreso tra 2016 e 2022, le misurazioni del composto suddetto sono state effettuate dall'ARPA di Taranto precisamente presso le stazioni Statte-Sorgenti, Taranto-Alto Adige, Taranto-CISI, Taranto-Machiavelli, Taranto-San Vito, Taranto-Talsano.

3.1 IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (PAH)

Poiché nel periodo che intercorre tra il 2016 e 2022 è stato eseguito un numero elevato di campionamenti per le diverse centraline su elencate, si è iniziato effettuando un test parametrico, ossia il calcolo del valore totale, medio, delle misurazioni effettuate che è pari a 2719; si è ricavata nel contempo la concentrazione annuale media dell'IPA che è uguale a 4,84 $\mu\text{g/L}$ (Tabella 3.1).

Anno	Concentrazione media IPA $\mu\text{g/L}$
2016	10,7 $\mu\text{g/L}$
2017	6,5 $\mu\text{g/L}$
2018	7,8 $\mu\text{g/L}$
2019	3,4 $\mu\text{g/L}$
2020	2,9 $\mu\text{g/L}$
2021	2,8 $\mu\text{g/L}$
2022	2,3 $\mu\text{g/L}$

Tabella 3.1 Dati medi annuali IPA nelle centraline in oggetto

Si nota che si è avuto un intervallare annuale quasi lineare e, con ottimi risultati; si è passati dal 2016, in cui è stata rilevata la più elevata concentrazione di IPA, per poi avere un trans temporale di abbassamento e rialzo, rispettivamente nell'anno 2017 e 2018; dal 2019 si assiste al solo decrescere dei valori fino al 2022 (Grafico 3.1).

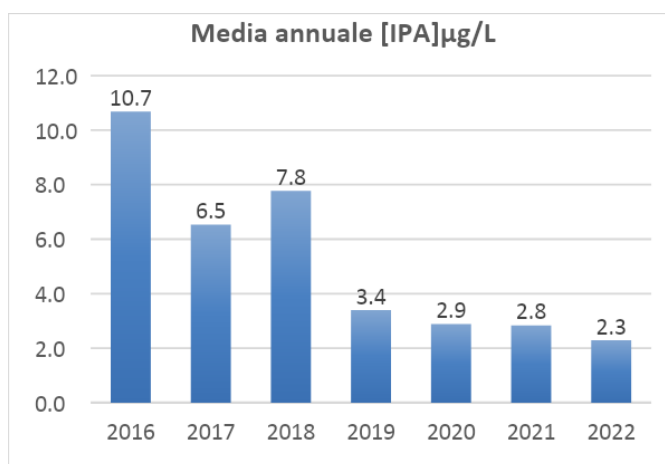


Grafico 3.1 : Istogramma: IPA

Il medesimo calcolo su descritto è stato effettuato per poter esaminare l'andamento della concentrazione degli idrocarburi policiclici aromatici nelle diverse centraline, ma mensilmente. Il valore totale, medio, delle misurazioni eseguite per i rispettivi mesi e sorgenti risale a 13235 mentre la concentrazione media mensile totale dell'IPA è uguale a 6,38 $\mu\text{g/L}$ (Tabella 3.2).

Mese	Concentrazione media IPA $\mu\text{g/L}$
1	8,50 $\mu\text{g/L}$
2	7,65 $\mu\text{g/L}$
3	6,02 $\mu\text{g/L}$
4	5,07 $\mu\text{g/L}$
5	4,74 $\mu\text{g/L}$
6	4,93 $\mu\text{g/L}$
7	4,81 $\mu\text{g/L}$
8	4,62 $\mu\text{g/L}$
9	4,84 $\mu\text{g/L}$
10	6,84 $\mu\text{g/L}$
11	8,21 $\mu\text{g/L}$
12	9,58 $\mu\text{g/L}$

Tabella 3.2 Dati medi mensili IPA

L'iter mensile non è quasi lineare come il percorso annuale precedentemente commentato ma traccia una specie di parabola che sta a delineare i mesi in cui si ha minore e maggiore concentrazione. Il primo è agosto, il secondo è dicembre; in relazione a ciò si può descrivere che l'intervallo temporale stagionale in cui è stata registrata minore concentrazione è il periodo estivo, l'inverno è quello a più alta (Grafico 3.2).

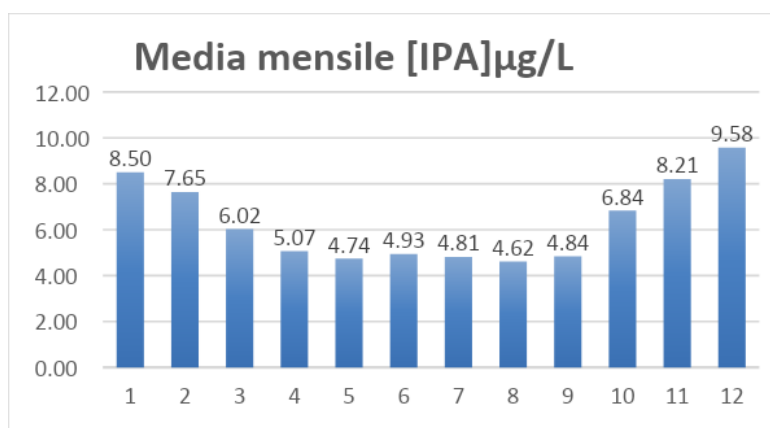


Grafico 3.2 : Istogramma: andamento della concentrazione media mensile di IPA con test parametrico effettuato per la media.

Successivamente è stato eseguito il calcolo del numero medio totale di misurazioni svolte dalle diverse stazioni interessate ed è pari a 13235 e la concentrazione media presente dell'inquinante è di 6,38 µg/L (Tabella 3.3).

Centraline	Concentrazione media IPA µg/L
Statte - Sorgenti	3,4 µg/L
Taranto - Alto Adige	10,8 µg/L
Taranto - CISI	4,4 µg/L
Taranto - Machiavelli	11,4 µg/L
Taranto - San Vito	4,3 µg/L
Taranto - Talsano	3,8 µg/L

Tabella 3.3: Dati medi IPA nelle rispettive centraline

Il Grafico 3.3 seguente rende esplicitamente chiaro l'andamento; Statte-Sorgente risulta essere la sede con minore concentrazione, anche se non si discosta molto da essa Taranto Talsano mentre Taranto Machiavelli è quella in cui convergono maggiore quantità di particelle di IPA.

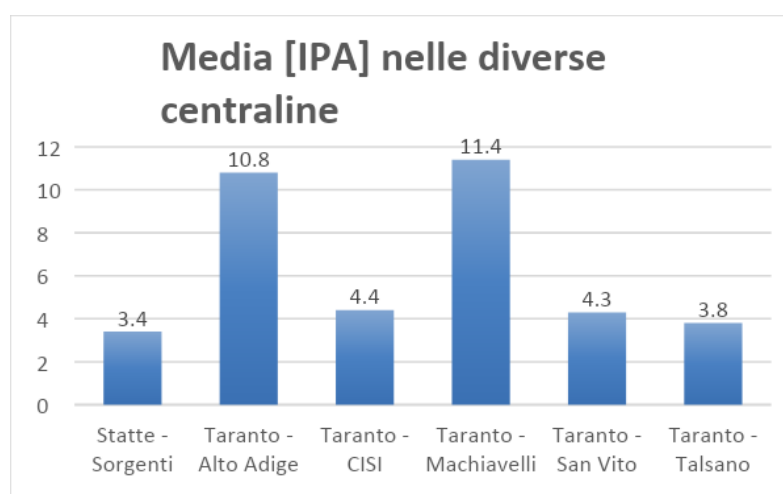


Grafico 3.3: Istogramma [IPA] media presente nelle diverse stazioni di Taranto e Statte

In presenza di una distribuzione libera di dati rappresentanti la concentrazione dell'inquinante interessato è stata applicata, successivamente, un'altra tipologia di analisi parametrica, ossia il t-test; che ha visto interessati i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di IPA nel lasso di tempo delle diverse stagioni. Importante è osservare il valore p (in inglese p-value) che sta a rappresentare la veridicità di quello che si sta ipotizzando con un piccolo margine di errore (Tabella 3.4).

Test t: due campioni assumendo varianze diverse		
	<i>Inverno</i>	<i>Primavera</i>
		<i>a</i>
Media	7,83	4,77
Varianza	39,93	7,74
Osservazioni	810	812
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
Gdl	1111,00	
Stat t	12,63	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse		
	<i>Inverno</i>	<i>Estate</i>
Media	7,83	3,43
Varianza	39,93	6,18
Osservazioni	810	804
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	1055,00	
Stat t	18,43	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	
Test t: due campioni assumendo varianze diverse		
	<i>Inverno</i>	<i>Autunno</i>
		<i>o</i>
Media	7,83	5,86
Varianza	39,93	35,52
Osservazioni	810	805

Differenza ipotizzata per le medie	0,00
Gdl	1609,00
Stat t	6,45
P(T<=t) due code	0,00
t critico due code	1,96

Test t: due campioni assumendo varianze diverse		
	<i>Primavera</i>	<i>Estate</i>
Media	4,77	3,43
Varianza	7,74	6,18
Osservazioni	812	804
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
Gdl	1597,00	
Stat t	10,18	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse		
	<i>Primavera</i>	<i>Autunno</i>
Media	4,77	5,86
Varianza	7,74	35,52
Osservazioni	812	805
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
Gdl	1136,00	
Stat t	-4,72	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse		
	<i>Autunno</i>	<i>Estate</i>
Media	5,86	3,43
Varianza	35,52	6,18

Osservazioni	805	804
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
Gdl	1076,00	
Stat t	10,67	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Tabella 3.4 T-test stagionali.

Prima di descrivere i test si anticipano, in sintesi, le stagioni in cui è stata rilevata la quantità media maggiore e quella minore.

- Primavera, estate → concentrazione media minore
- Inverno, autunno → concentrazione media maggiore

In seguito a queste misurazioni è risultato un p-value < 0.05 (α) in tutti i t-test effettuati; si può affermare che vi è evidenza statistica (significatività) quindi, vi è differenza significativa tra le stagioni.

La differenza media più alta della concentrazione dell'IPA è pari a 5.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel rapporto stagionale estate- inverno mentre quella con più bassa concentrazione è primavera-estate ed equivale a 1.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Mettendo in relazioni le stagioni con i mesi possiamo confermare l'ipotesi che la primavera e l'estate sono le stagioni a minor concentrazione, la quale risulta essere più elevata in inverno e in autunno.

Si è effettuata successivamente un'estensione del t-test, in quanto quest'ultimo si limita a confrontare solo due medie, tale è l'ANOVA, analisi varianza ad un fattore (Tabella 3.5).

Analisi varianza: ad un fattore				
RIEPILOGO				
	<i>Conteggi</i>			
<i>Gruppi</i>	<i>o</i>	<i>Somma</i>	<i>Media</i>	<i>Varianza</i>
Inverno	810	6343	7,83	39,93
Primavera	812	3871	4,77	7,74
Estate	804	2759	3,43	6,18
Autunno	805	4717	5,86	35,52
ANALISI VARIANZA				

<i>Origine della variazione</i>	<i>SQ</i>	<i>Gdl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valore di significatività</i>	<i>F crit</i>
Tra gruppi	8378,53	3,00	2792,8	124,99	0,00	2,61
In gruppi	72103,21	3227,00	22,34			
Totale	80481,74	3230,00				

Tabella 3.5 ANOVA ad una via stagionale

L'Analisi varianza a un fattore verifica se il valore obiettivo medio varia tra le categorie di input. Possiamo affermare che il test analitico è stato eseguito per dimostrare la differenza tra le medie campionarie tratte statisticamente.

Elemento importante è F e F_{critico} nel caso in cui

- $F > F_{\text{critico}}$ è presente una differenza significativa, si afferma che almeno uno dei gruppi differisce dagli altri;
- $F < F_{\text{critico}}$, le medie dei gruppi si possono ritenere uguali.

In questo caso è valida la prima situazione, pertanto è possibile confermare l'ipotesi che la maggior concentrazione media si ritrova in inverno, mentre si registra un calo significativo in estate.

Riprendendo il valore p e quello attribuito al valore di significatività, possiamo introdurre il concetto del limite di rilevabilità; quando esso è maggiore, corrisponde alla minima quantità misurabile con diversi approcci dipendenti dalla tecnica analitica o dal criterio statistico, dalla quale è possibile dedurre la presenza dell'analita erroneamente.

Le analisi parametriche su illustrate sono state eseguite anche per le diverse centraline che hanno effettuato la misurazione di campionamento dell'IPA (Tabella 3.6).

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Statte Sorgenti</i>	<i>Taranto-Alto Adige</i>
Media	3,41	10,82
Varianza	7,91	58,97
Osservazioni	2209	2226
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	2815,00	
Stat t	-42,74	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Statte Sorgenti</i>	<i>Taranto-CISI</i>
Media	3,41	4,44
Varianza	7,91	9,35
Osservazioni	2209	2204
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	4379,00	
Stat t	-11,63	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Statte Sorgenti</i>	<i>Taranto-Machiavelli</i>
Media	3,41	11,43
Varianza	7,91	56,19
Osservazioni	2209	2222
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	2837,00	
Stat t	-47,22	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Statte Sorgenti</i>	<i>Taranto-San Vito</i>
Media	3,41	4,28
Varianza	7,91	20,98
Osservazioni	2209	2185
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	3619,00	
Stat t	-7,62	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Statte Sorgenti</i>	<i>Taranto-Talsano</i>
Media	3,41	3,78
Varianza	7,91	7,18
Osservazioni	2209	2189
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	

gdl	4389,00
Stat t	-4,54
P(T<=t) due code	0,00
t critico due code	1,96

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Taranto-Alto Adige</i>	<i>Taranto-CISI</i>
Media	10,82	4,44
Varianza	58,97	9,35
Osservazioni	2226	2204
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	2919,00	
Stat t	36,40	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Taranto-Alto Adige</i>	<i>Taranto-Machiavelli</i>
Media	10,82	11,43
Varianza	58,97	56,19
Osservazioni	2226	2222
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	4444,00	
Stat t	-2,69	
P(T<=t) due code	0,01	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Taranto-Alto Adige</i>	<i>Taranto-San Vito</i>
Media	10,82	4,28
Varianza	58,97	20,98
Osservazioni	2226	2185
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	3643,00	
Stat t	34,41	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Taranto-Alto Adige</i>	<i>Taranto-Talsano</i>
Media	10,82	3,78
Varianza	58,97	7,18
Osservazioni	2226	2189
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	2767,00	
Stat t	40,78	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Taranto-CISI</i>	<i>Taranto-Machiavelli</i>
Media	4,44	11,43
Varianza	9,35	56,19
Osservazioni	2204	2222
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	2945,00	
Stat t	-40,69	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Taranto-CISI</i>	<i>Taranto-San Vito</i>
Media	4,44	4,28
Varianza	9,35	20,98
Osservazioni	2204	2185
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	3804,00	
Stat t	1,31	
P(T<=t) due code	0,19	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Taranto-CISI</i>	<i>Taranto-Talsano</i>
Media	4,44	3,78
Varianza	9,35	7,18
Osservazioni	2204	2189

Differenza ipotizzata per le medie	0,00
gdl	4324,00
Stat t	7,53
P(T<=t) due code	0,00
t critico due code	1,96

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Taranto-Machiavelli</i>	<i>Taranto-Talsano</i>
Media	11,43	3,78
Varianza	56,19	7,18
Osservazioni	2222	2189
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	2787,00	
Stat t	45,24	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Test t: due campioni assumendo varianze diverse

	<i>Taranto-San Vito</i>	<i>Taranto-Talsano</i>
Media	4,28	3,78
Varianza	20,98	7,18
Osservazioni	2185	2189
Differenza ipotizzata per le medie	0,00	
gdl	3521,00	
Stat t	4,39	
P(T<=t) due code	0,00	
t critico due code	1,96	

Tabella 3.6: T- test delle diverse stazioni

In questi T-test in analisi avendo un p-value inferiore alla soglia del 5%, solo la relazione Taranto Cisi- Taranto San Vito è nulla poiché non soddisfa tali condizioni, si può affermare che vi è differenza significativa tra le diverse centraline. Tra i diversi rapporti quello più significativo è quello tra la stazione Statte-Sorgente e Taranto Machiavelli.

Si è voluto confermare l'ipotesi svolgendo ANOVA ad una via (Tabella 3.7).

Analisi varianza: ad un fattore							
RIEPILOGO							
<i>Gruppi</i>	<i>Conteggio</i>	<i>Somma</i>	<i>Media</i>	<i>Varianza</i>			
Statte Sorgenti	2209	7524,00	3,41	7,91			
Taranto-Alto Adige	2226	24079,00	10,82	58,97			
Taranto-CISI	2204	9775,00	4,44	9,35			
Taranto-Machiavelli	2222	25394,00	11,43	56,19			
Taranto-San Vito	2185	9353,00	4,28	20,98			
Taranto-Talsano	2189	8279,00	3,78	7,18			
ANALISI VARIANZA							
<i>Origine della variazione</i>	<i>SQ</i>	<i>gdl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valore di significatività</i>	<i>di F crit</i>	
Tra gruppi	152736,33	5,00	30547,27	1136,51	0,00	2,21	
In gruppi	355571,27	13229,00	26,88				
Totale	508307,60	13234,00					

Tabella 3.7 ANOVA ad una via per le diverse centraline

ANOVA ad una via, più attendibile come test chemiometrico, informa che statisticamente, avendo $F > F_{\text{critico}}$, vi è una differenza significativa, da ciò si può dedurre che probabilmente la zona dove è rilevata minore concentrazione è Statte Sorgente mentre quella con maggiore concentrazione di analita interessato è la sede di Taranto-Machiavelli. È molto probabile che via Machiavelli, trovandosi nel quartiere Tamburi nei dintorni dell'ILVA, fonte preponderante di questo fattore di inquinamento, sia sede con maggiore concentrazione di tale composto a causa proprio dell'industria suddetta. Per guardare con un'ottica diversa, è possibile tenere conto delle emissioni da traffico automobilistico e delle emissioni da traffico portuale. Successivamente si è passati ad un'analisi di carattere non parametrico che non presuppone alcun tipo di distribuzione, distribuzione free e senza determinare la stima di parametri statici.

A tale tipologia di analisi appartiene il Mann-Kendall test e il Sen's Slope test (Tabella 3.8). Sono stati entrambi utilizzati per poter osservare il trend, tendenza di fondo di un fenomeno, a modificarsi (crescendo o decrescendo) o a mantenersi costante nel tempo, annuale e mensile (mese migliore e peggiore) dell'IPA; quindi osservare se c'è stato uno sviluppo della concentrazione, naturalmente nelle diverse centraline. La stazione che ha avuto uno sviluppo positivo, in quanto vi è stato un decrescere della presenza di IPA nell'aria nel periodo interannuale è Statte Sorgente (Tabella 3.9).

Statte-Sorgenti	Numero di misurazioni	Concentrazioni annuale [IPA] µg/L
------------------------	------------------------------	--

2016	25	4,96 µg/L
2017	361	4,71 µg/L
2018	360	4,33 µg/L
2019	359	3,40 µg/L
2020	359	2,88 µg/L
2021	357	2,83 µg/L
2022	363	2,29 µg/L

Tabella 3.8 Concentrazione media annuale

		Mann- Kendall Test				
		alpha		0,05		
		MK-stat		-15,00		
		s.e.		5,32		
		z-stat		-2,63		
		p-value		0,01		
		trend		yes		
		Sen's Slope				
		alpha		0,05		
		slope		-0,50		
		lower		-0,72		
		upper		-0,29		
Trend interannuale	Statte Sorgenti	Taranto Alto-Adige	Taranto-C ISI	Taranto Machiavelli	Taranto San Vito	Taranto Talsano
IPA TOT	-0.50	NS	NS	NS	NS	NS

Tabella 3.9 Mann- Kendall test e il Sen's Slope test

Tale diminuzione può essere stata favorita dalla riduzione della produzione industriale negli anni, ma anche da fattori di elevata ventosità, dalla diminuzione della temperatura esterna e soprattutto dall'intensità della radiazione solare che ha rivestito una elevata importanza.

il Mann-Kendall test e il Sen's Slope intermensile, scindendo in mesi peggiori e migliori per le diverse centraline, è risultato non significativo; quindi, non vi è alcuna stazione che nel mese migliore o peggiore abbia riscontrato una variazione positiva o negativa riguardo alla concentrazione dell'analita, pertanto si può affermare che si assiste a un trend monotono, dove non vi è alcuna variazione (Tabella 3.10).

**Trend
intermensile**

Mese peggiore	Statte -Sorgenti	Taranto Alto-Adi ge	Taranto -CISI	Taranto -Machiavelli	Taranto San Vito	Taranto Talsano
IPA TOT	NS	NS	NS	NS	NS	NS

Mese Migliore	Statte -Sorgenti	Taranto Alto-Adi ge	Taranto -CISI	Taranto -Machiavelli	Taranto San Vito	Taranto Talsano
IPA TOT	NS	NS	NS	NS	NS	NS

Tabella 3.10 Trend IPA intermensile; mese peggiore e mese migliore

Si può elaborare un piccolo commento, in cui viene esposta la conferma ulteriore, in seguito ai dati presenti, che la stazione suddetta è quella con minore concentrazione di inquinante e che ha subito un trend annuale pari a (-0.50 µg/L/anno).

Successivamente è stata applicata una tecnica analitica parametrica, quindi per tutte le combinazioni l'errore di misura è circa gaussiano.

ANOVA a due vie (Tabella 3.11)

ANOVA				Alpha	0,05	
	SS	df	MS	F	p-value	p eta-sq
Rows	179433,12	5	35886,62	9	0	0,87
Columns	3781,11	7	540,16	265,00	0	0,12
Inter	298213,60	35	8520,39	4180,04	0	0,92
Within	26879,77	13187	2,04			
Total	508307,60	13234	38,41			

Tabella 3.11 ANOVA a due vie

Questa analisi di regressione annuale multipla compara la media delle concentrazioni rilevate dell'inquinante nel periodo annuale, nelle diverse centraline, considerato anche l'anno 2023. Per tutte le combinazioni, la varianza è la medesima; avendo un p-value <0.05, si può confermare che Statte-Sorgente centralina ha rilevato dal 2016 all'anno corrente un risultato positivo e lineare poiché, in questo lasso temporale si è verificata una diminuzione della concentrazione dei composti semivolatili mentre, per quanto riguarda Taranto Cisi, Taranto S. Vito, Taranto Talsano, l'andamento non è molto definito in quanto vi è un costante intervallare, mantenendo in media valori non molto alti; critica invece è la situazione delle restanti stazioni, in cui invece con lo scorrere del tempo annuale mediamente permangono alti i valori di concentrazione di inquinante.

Ciò può essere riassunto in questo Grafico 3.4

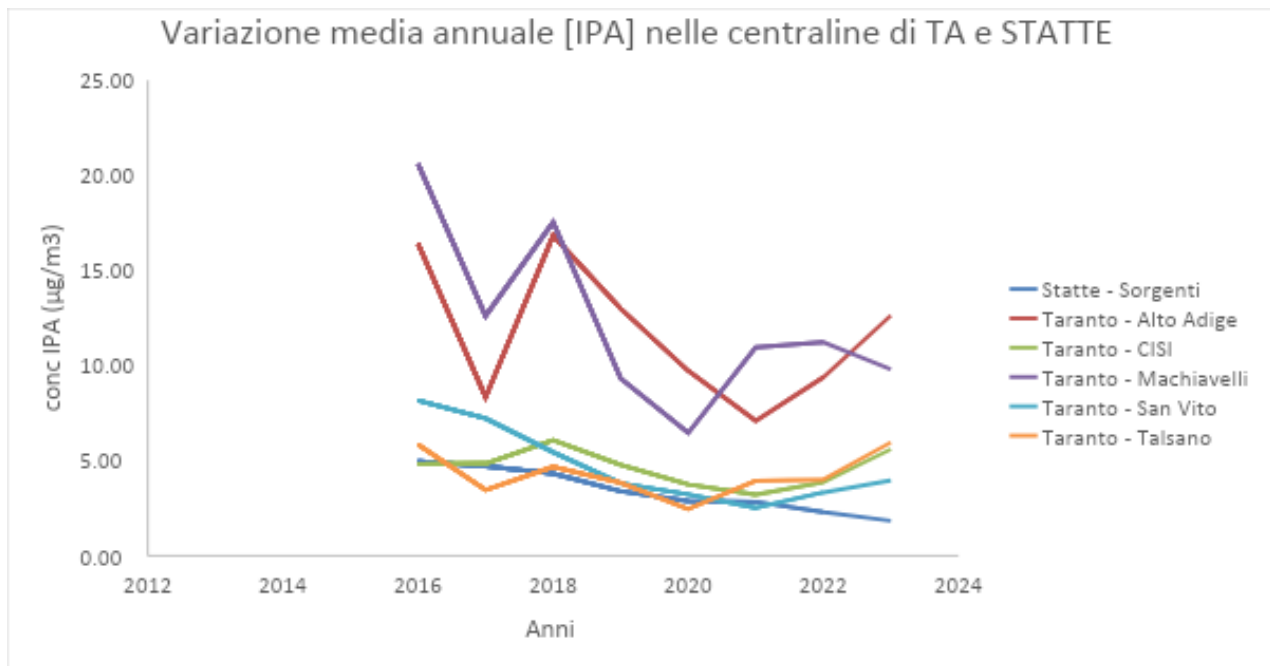


Grafico 3.4 Analisi della varianza a due vie [IPA] annualmente

La medesima operazione è stata utilizzata per quelle mensili

Two Factor
Anova

ANOVA	SS	df	MS	Alpha	0,05	
				F	p-value	p eta-sq
Rows	149818,0765	5	29963,6153	1174,569819	0	0,308515216
Columns	43077,60169	11	3916,145608	153,512398	0	0,113700358
Inter	-20380,0099	55	5	-14,52534063	#NUM!	-0,064613949
Within	335791,9316	1316	25,51028881			
Total	508307,5998	1323	38,40921867			

Questa analisi di regressione annuale multipla che confronta le medie di diversi campioni ovvero la media delle concentrazioni dell'IPA rilevate mensilmente, nelle rispettive centraline. (Grafico 3.5)

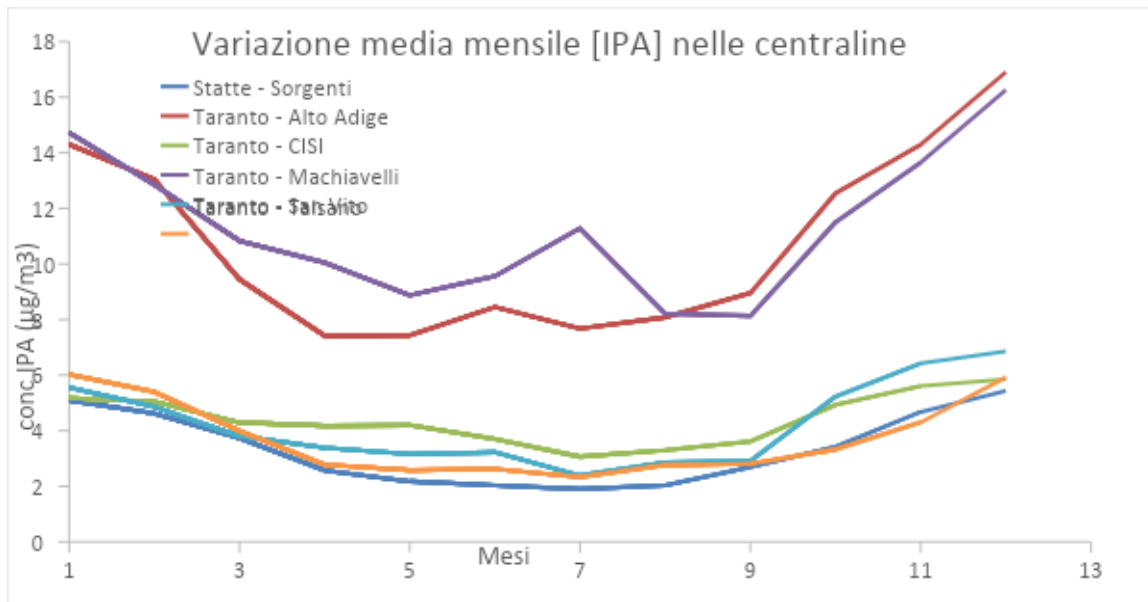


Grafico 3.5 ANOVA a due fattori mensile [IPA]

Avendo una differenza significativa, si può notare nel (Grafico 3.5) l'andamento medio mensile, dal quale si evince che, anche con valori differenti, nel periodo di dicembre, a cui corrisponde il periodo stagionale invernale, si ha la maggiore concentrazione di inquinante per tutte le centraline; quella che in tale periodo ha misurato la maggiore concentrazione è Taranto-Alto Adige seguita da Taranto Machiavelli. Un chiaro abbassamento della quantità di questo composto semivolatile avviene nel mese di agosto (periodo estivo) e la centralina con minore concentrazione è Statte-Sorgente.

4. DISCUSSIONE

4.1 Premessa della discussione

Nei Comuni di Taranto e Statte sono presenti stazioni, che si occupano di effettuare analisi qualitative dell'aria, da traffico (Via Adige), industriali (Machiavelli, Archimede, Paolo VI Cisi, e Statte-Sorgenti) e di fondo (Talsano e San Vito), ai sensi del D. Lgs. n.155/2010. Dopo tale premessa, si evidenzia che nei Comuni di Taranto e Statte la rete comprende otto stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria; la classificazione è stata realizzata in conformità ai criteri indicati nell'Allegato III del D. Lgs. n.155/2010.



Figura 15 : Mappatura per la localizzazione delle centraline per l'analisi della qualità dell'aria nella zona di Taranto e Statte ("Arpa Puglia ")

Le stazioni di tipo industriale sono così definite: "Stazioni ubicate in posizione tale che il livello di inquinamento sia influenzato prevalentemente da singole fonti industriali o da zone industriali limitrofe". La prescrizione n. 85 del Decreto di Riesame dell'AIA, rilasciata allo stabilimento della Società ILVA (ora Acciaierie d'Italia) di Taranto da parte del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, ha stabilito si installassero n. 6 stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria; di queste ultime, 5 si trovano all'interno dello stabilimento (4 lungo il perimetro e una nell'area Cokeria). Per quanto concerne la metodologia per ottenere i dati registrati nelle aree di Taranto e Statte, la norma di riferimento è il D.Lgs.n.55/2010, particolare approfondimento è

riservato ai dati acquisiti nei siti di monitoraggio ricadenti nel quartiere Tamburi di Taranto (classificati ex D. Lgs. n.155/2010 come industriali), posti a confronto con siti classificati come traffico e fondo. Secondo quanto stabilito dalla normativa di riferimento, infatti, la valutazione dello stato della qualità dell'aria può essere condotta attraverso l'integrazione delle misurazioni nei siti fissi di monitoraggio e le stime determinate dall'utilizzo di altre tecniche (stima obiettiva e modellistica) ("*ARPA PUGLIA*"). Si ricorda che il valore indicativo annuale medio da non superare è [IPA] <10 µg/m³.

Si andrà ad analizzare i probabili fattori che hanno determinato, in seguito a dei calcoli eseguiti, la diminuzione della concentrazione dell'analita.

4.2 Differenza tra le stazioni di monitoraggio

Il Grafico 3.5 illustra le differenze medie delle concentrazioni rilevate nelle diverse aree analizzate, Taranto Machiavelli e Taranto Alto Adige presentano concentrazioni più elevate rispetto alle altre centraline. Essendo zone industriali, zone di fondo, zone di traffico, è ipotizzabile che tale intervallare sia dovuto a questa differenza ma anche alla distanza rispetto all'acciaieria tarantina ILVA.

Taranto Machiavelli è una zona industriale quindi, oltre ad aver in media un'elevata produzione di inquinante, è probabile che, essendo più vicino all'acciaieria tarantina, i composti semivolatili IPA siano stati trasportati nella zona di Taranto Machiavelli mediante il vento NO; come anche a Statte-Sorgente, poiché la minore concentrazione, pur trattandosi di zona industriale, è probabile sia dovuta al fatto che le polveri dell'analita siano state direzionate verso la zona di Taranto Machiavelli. A Taranto San Vito e Taranto Talsano, stazioni di fondo, è probabile che la concentrazione rilevata nell'aria sia dovuta al processo di epossidazione, con successiva addizione di una molecola d'acqua (Figura 5). Si tratta di una normale reazione metabolica utilizzata dagli organismi viventi per detossificare rendendo le molecole dell'IPA idrofobe a seguito dell'addizione di gruppi -OH così da non inquinare l'acqua che circonda la zona e quella sotterranea. La prima trasformazione è la epossidazione nelle posizioni 7, 8, le più reattive. L'eossido subisce un attacco nucleofilo da parte dell'acqua, con formazione di un diolo, più idrosolubile e quindi più facilmente eliminabile. Una parte delle molecole del diolo vengono ulteriormente epossidate regio-e stereoselettivamente. Si ritiene che sia questo diolo eossido la specie effettivamente cancerogena. Rilevando un'alta concentrazione di questo idrocarburo policiclico aromatico nei pressi di Taranto Alto-Adige, stazione traffico, è possibile che il probabile alto tasso di concentrazione sia influenzato da strade limitrofe con intensità di traffico medio alta.

4.3 Dinamica mensile/stagionale della concentrazione

Tutte le stazioni dimostrano una chiara dinamica stagionale, con le concentrazioni di IPA più elevate nei mesi di novembre, dicembre e gennaio (Grafico 3.5). Questa dinamica mensile potrebbe essere causata dalle variazioni nelle sorgenti di IPA o dalle variazioni nei fattori di abbattimento dell'IPA. Gli IPA possono volatilizzarsi, fotolizzarsi, biodegradare o legarsi a particelle o sedimenti sospesi. Il tempo di residenza atmosferica e la distanza di trasporto dipendono dalla dimensione delle particelle a cui vengono adsorbiti gli IPA e dalle condizioni climatiche.

4.3.1 Parametri atmosferici mensili-stagionali

Per caratterizzare meteorologicamente l'area del comune di Taranto, sia dal punto di vista anemologico che della precipitazione, ci si è avvalsi dei dati meteorologici orari acquisiti nel triennio 2017-2019 e nel triennio 2020-2022 presso la stazione di qualità dell'aria di ARPA Puglia, denominata Capo San Vito.

4.3.2 Andamento anemologico mensile-stagionale

Per quanto riguarda la velocità e direzione del vento, in relazione ai mesi e di conseguenza alle stagioni, il risultato ottenuto è illustrato e spiegato nella figura sottostante. Per gli anni considerati, i venti da NO sono quelli che hanno registrato i valori più elevati dell'intensità del vento (>7 m/s). Per quanto concerne la frequenza con la quale sono state osservate le calme di vento (ovvero ore per le quali la velocità del vento è risultata inferiore a 0.5 m/sec), si rileva come per il 2019 tale grandezza abbia assunto il minore valore, pari solo all'1%, rispetto agli anni 2017 (22%) e 2018 (17%). Di seguito si confrontano, per i 3 anni in esame, le corrispondenti rose stagionali (*“Arpa Puglia”*).

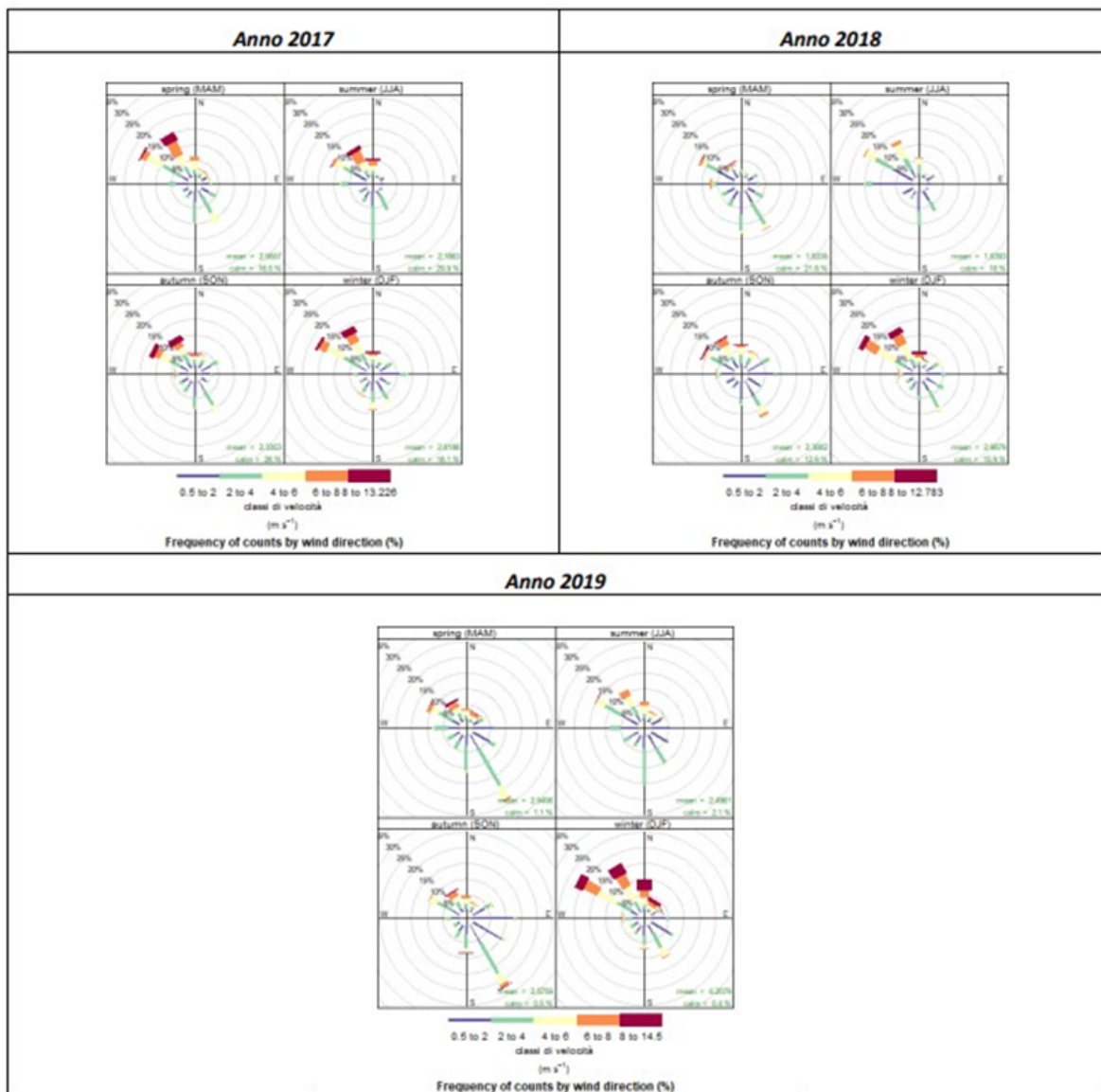


Figura 16 : Rosa dei venti mesile stagionale nella centralina di San Vito (“Arpa Puglia”)

L’analisi stagionale, oltre ad evidenziare come il 2018 sia stato l’anno caratterizzato da venti meno intensi, consente anche di rilevare come per il 2019 i venti da SE siano risultati i venti prevalenti nelle stagioni autunnali e primaverili. Per tutti e tre gli anni in esame, inoltre, le rose dei venti del periodo invernale risultano essere abbastanza simili in termini di distribuzione, con un’analogia prevalenza dei venti dal IV quadrante, che, in particolare nell’anno 2019, hanno raggiunto la frequenza maggiore (“Arpa Puglia”).

4.3.3 Andamento precipitazioni mensili-stagionali 2017-2019 e 2020-2022

Nella figura 17 sottostante si confrontano le cumulate mensili relative al 2018 e al 2019.

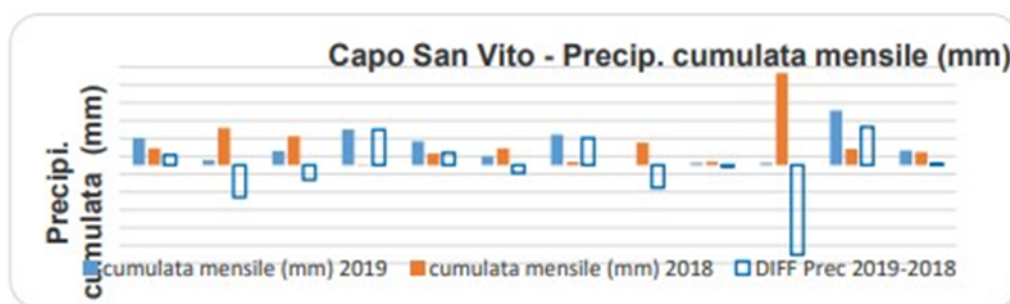


Figura 17: precipitazioni cumulate mensili 2018-2019

Dalla figura si evince che relativamente al 2019, il mese di novembre pertanto, il periodo invernale è risultato il più piovoso.

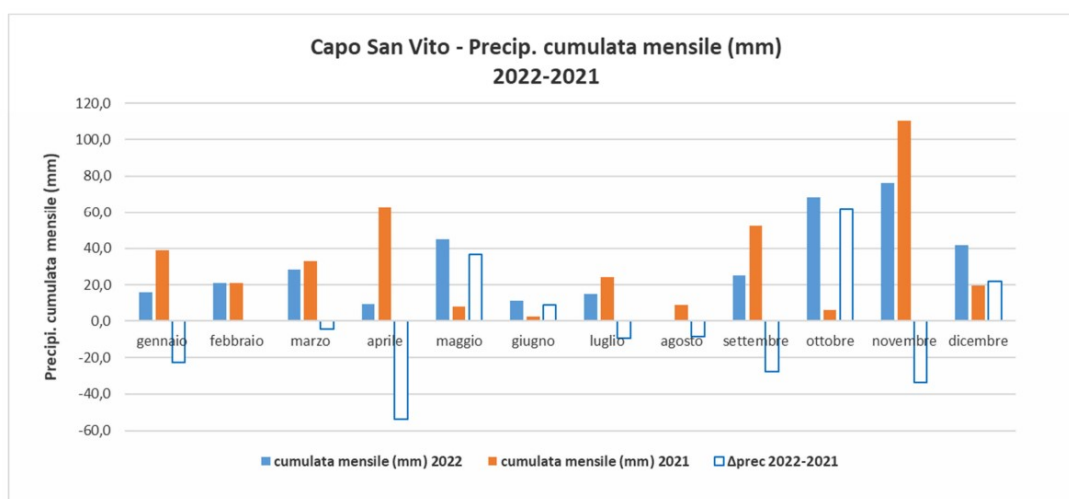


Figura 18: Precipitazioni rilevate area San Vito anni compresi tra 2022 e 2021 (“ARPA PUGLIA”)

Nel grafico su riportato si confrontano le cumulate mensili relative al 2022 e al 2021 per la stazione di Capo San Vito. Relativamente al 2022, il mese più piovoso è risultato quello di novembre e, a seguire, i mesi di ottobre, maggio e marzo. Dal grafico si evince che la precipitazione mensile nel 2022 è risultata inferiore a quella misurata nei mesi corrispondenti dell’anno precedente fatta eccezione per i mesi di febbraio, maggio, giugno, ottobre e dicembre.

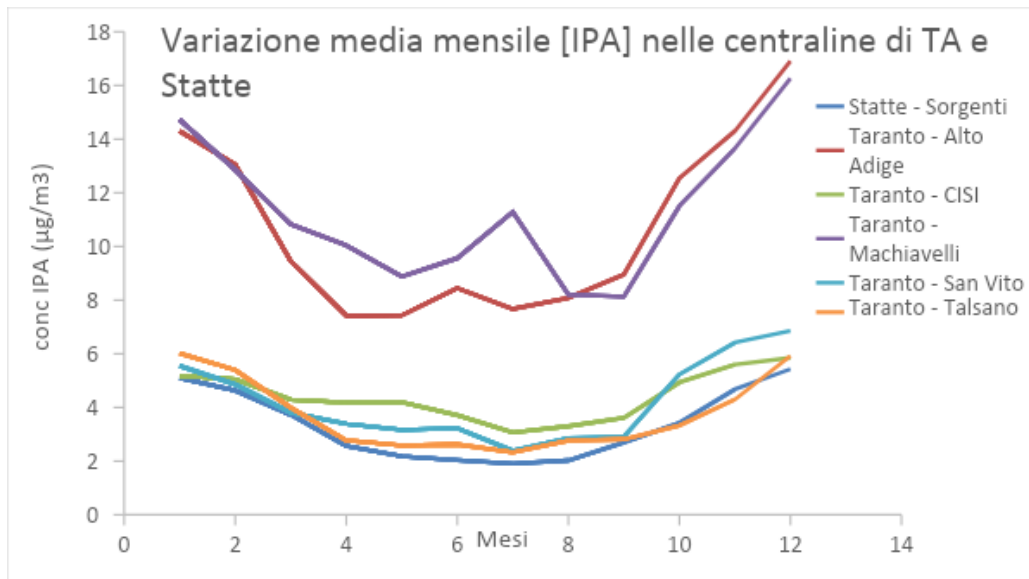


Grafico 4.1: Variazione media mensile [IPA] nelle centraline di TA e Statte

4.3.4 Processo di combustione favorito dalla temperatura

I dati medi mensili della concentrazione di IPA (Grafico 4.5), indicano nel periodo estivo minore produzione di frammenti idrocarburelici policiclici aromatici, legati alla combustione e alla reazione di demolizione delle frazione più altobollenti in frazioni più volatili. Il processo è noto come cracking. Un'altra possibile ipotesi è che l'utilizzo di forni ad alte temperature e perciò la dispersione di inquinanti, quali gli idrocarburi policiclici aromatici in particolare il benzopirene, tendono a diminuire progressivamente nel periodo estivo.

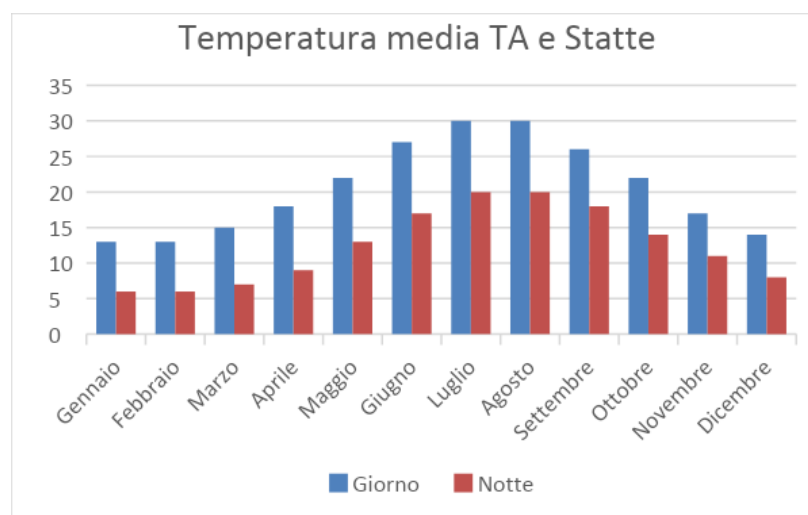


Grafico 4.2 : Temperatura media mensile

Riprendendo quanto detto, i dati registrati precedentemente non sono concordi con il grafico su riportato (Grafico 4.6) che evidenzia elevata temperatura nel periodo di luglio e agosto. Ciò porta ad affermare che, nel periodo estivo, la concentrazione di IPA nella fase gassosa è dominante, pertanto vi è una possibile presenza dell'outdoor chemistry, reazione idrolisi, condizioni di coesistenza di umidità ed alcalinità delle superfici, in quanto la reazione di idrolisi non contribuisce in maniera significativa ad eliminare gli idrocarburi policiclici aromatici in seguito alla loro elevata stabilità. Altri generi di reazione che determinano elevata concentrazione outdoor è la combustione in seguito all'alta temperatura presente e l'evaporazione.

4.3.5 Fotolisi

La fotolisi, anche denominata fotodissociazione, è un processo fotochimico con il quale una molecola subisce una scissione mediante l'assorbimento di radiazione elettromagnetica in genere vicino allo spettro di luce ultravioletta. Per iniziare un processo fotochimico, un atomo o una molecola deve assorbire una quantità di energia luminosa da fotoni corrispondente alla differenza di energia tra gli stati elettronici fondamentali ed eccitati. In tale reazione vi è uno stato eccitato transitorio, nel quale un atomo o una molecola modifica le proprietà fisiche e chimiche rispetto a quelle dell'atomo o della molecola originaria della sostanza. Quando ha luogo questo processo, la molecola ricevente tende a formare una nuova struttura o si combina con altre molecole e trasferisce elettroni, atomi, protoni o energia di eccitazione ad altre molecole, definendo una reazione chimica a catena. La fase di assorbimento può essere rappresentata da quando la molecola M assorbe un quantità di luce di energia appropriata per produrre M*, che può quindi reagire ulteriormente per produrre una gamma di prodotti (Figura 22).

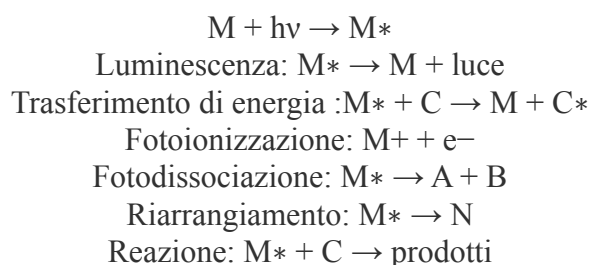


Figura 22: Meccanismo di fotolisi

La velocità della reazione dipende da numerosi fattori chimici e ambientali, comprese le proprietà di assorbimento della luce, la reattività della sostanza chimica e l'intensità della radiazione solare. Esistono tre generi di fotolisi: fotolisi diretta, fotolisi indiretta, fotocatalisi. Fotolisi diretta: mediante questo meccanismo gli idrocarburi policiclici aromatici possono essere degradati ad opera delle radiazioni ultraviolette ($\lambda < 290 \text{ nm}$). Nella fotolisi indiretta, o fotoossidazione, una molecola assorbe la radiazione elettromagnetica e trasferisce l'eccesso di energia a una molecola accettrice in modo che questa reagisca. Tale reazione inizia con ossidazione degli anelli aromatici mediante elettroni attrattori diversi dall'ossigeno. L'assorbimento di radiazione determina la produzione di specie reattive come l'ossigeno singoletto $^1\text{O}_2$, l'anione superossido O_2^- e i radicali perossile $\text{ROO}\cdot$, ossidrilile $\cdot\text{OH}$, idroperossile HO_2 . La reazione con il radicale nitrato è un'addizione radicalica all'anello aromatico, che genera composti quali idrossi, nitro, e idrossi-nitroderivati con una resa maggiore di nitroderivati. La fotocatalisi (Figura 18)

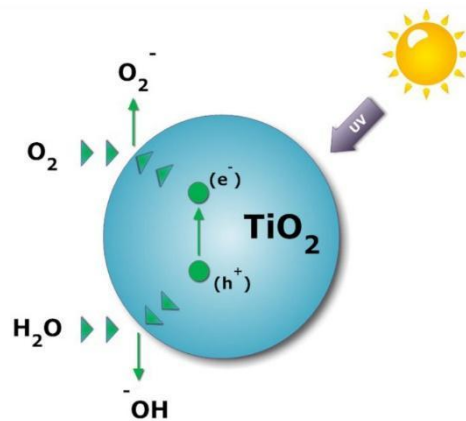


Figura 18 : Fotocatalisi

È il fenomeno naturale in cui una sostanza, detta fotocatalizzatore, a base di biossido di titanio (TiO₂), attraverso l'azione della luce (naturale o artificiale), modifica la velocità di una reazione chimica. Quando esposto alla luce, nello spettro visibile, il fotocatalizzatore assorbe e converte l'energia luminosa in elettroni e lacune di elettroni. Il TiO₂ reagisce con l'umidità dell'aria per creare radicali ossidrili e con ossigeno per creare anioni superossido (O₂⁻). Il risultato è una efficace decomposizione delle sostanze inquinanti organiche e inorganiche. La superficie fotocatalitica che si sfrutta per la reazione è quindi costituita da una matrice o substrato che contiene particelle del fotocatalizzatore omogeneamente disperse, oppure da un film sottile di rivestimento che ricopre completamente il substrato.

Non tutti i materiali sono idonei per questa applicazione, perché entra in gioco la stabilità chimica degli agenti a contatto con la superficie o la matrice ove sono inseriti. Essi hanno stabilità chimica su materie plastiche, fibre, tessuti e metalli (valori di pH pressoché neutro). La superficie di materiali può essere ulteriormente modificata, per incrementare l'effetto degradativo.

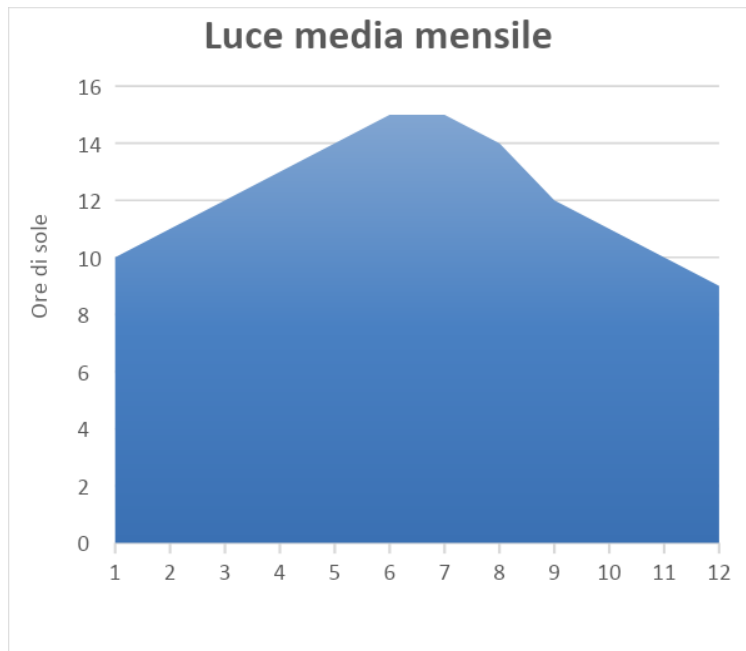


Grafico 4.3 : Luce media mensile

Si potrebbe ipotizzare che vi sia un'elevata presenza di radiazione elettromagnetica nel periodo estivo, arco temporale in cui vi è maggiore presenza di sole, che promuove lo svolgimento della fotolisi diretta e della fotossidazione. Quanto detto è concorde con il grafico su riportato, in quanto, essendovi elevata presenza di ore di sole nei mesi estivi, precisamente luglio e agosto, si permette tramite UV lo sviluppo di tale processo di degradazione che ha determinato una riduzione della concentrazione dell'inquinante interessato. È ipotizzabile che si sia sviluppato tale processo fotochimico per il quale gli IPA subiscono una scissione mediante l'assorbimento di radiazione elettromagnetiche, quindi un'ipotetica elevata presenza di raggi solari ha determinato la degradazione. Al contrario, è poco probabile che sia avvenuta fotocatalisi, la quale richiede strumentazione apposita affinché la soluzione fotocatalitica elimini il composto semivolatile inquinante dall'aria, o meglio diminuisca la concentrazione.

4.3.5 Precipitazione

La presenza di IPA con l'ossigeno e il vapore acqueo, naturalmente presenti nell'atmosfera, definisce la composizione di precipitazioni acide. Le soluzioni acide precipitano poi sotto forma di pioggia, nebbia o neve, poco probabile essendo in una zona collinare. L'acqua piovana pura ha un pH di circa 6.5 mentre la pioggia acida è di solito inferiore a 4.5. L'aumento della temperatura terrestre condiziona la quantità di precipitazioni e semplicemente ciò che le collega è che l'aumento della temperatura è direttamente proporzionale all'aumento delle precipitazioni e che l'aria più calda può contenere più vapore acqueo.



Grafico 4.4: Abbattimento delle precipitazioni

Dal Grafico 4.4 si evince che si ha minore abbattimento delle precipitazioni nel periodo di agosto, questo comporta una maggiore concentrazione degli IPA nel periodo estivo, precisamente nel mese di agosto, minore nel periodo invernale, nel mese è di novembre; questo confuta l'ipotesi iniziale che indica una minore quantità di analiti nel periodo estivo e maggiore nel periodo invernale.

Riguardo al Grafico 4.4, si può fare un breve riferimento all'eventuale precipitazione del composto sul suolo in seguito alla propria struttura molecolare e al proprio carattere idrofobico, quindi è plausibile che la concentrazione di IPA sia stata adsorbita nel terreno e di seguito sia stata oggetto di reazioni di trasformazione e di degradazione, le quali possono essere di carattere sia abiotico che di tipo biologico. Un processo di ossidoriduzione, cosicché gli analiti siano stati biodegradati dai decompositori del suolo.

Il metabolismo aerobico prevede tre distinti processi di degradazione, processo di ossidoriduzione degli analiti, in funzione del gruppo microbico implicato. I batteri ossidano gli anelli benzenici mediante l'azione delle diossigenasi, da cui si formano cis-diidrodiooli; le deidrogenasi successivamente convertono questi composti in intermedi diidrossilati i quali possono subire ulteriormente un processo di degradazione per via metabolica del catecolo, che determina il rilascio di CO₂ e H₂O.

Il più semplice esempio di degradazione dei VOC è il metano(Figura 24)

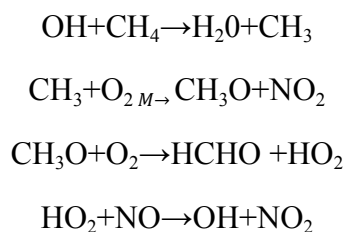


Figura 24: Meccanismo di degradazione dei VOC

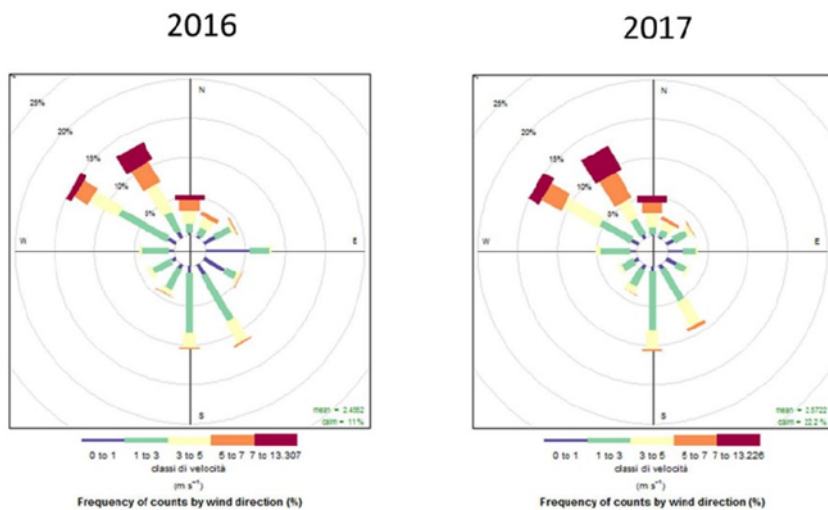
4.4 Trend interannuale parametri atmosferici

Dall'analisi dei trend interannuali, si evince che tutte le centraline, a parte Statte Sorgente, non hanno dimostrato un trend significativo; le concentrazioni media mensile di IPA dal 2016 a 2022

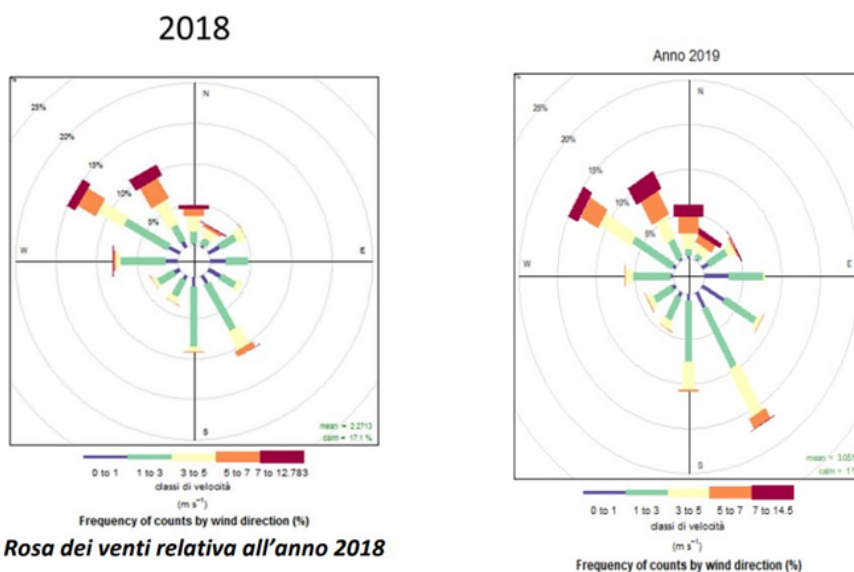
non hanno registrato alcuna variazione, in aumento o in diminuzione. Invece, la centralina di Statte Sorgente ha manifestato un decrescere significativo, con un tasso di riduzione di $-0.50 \mu\text{g/L/anno}$.

4.4.1 Rosa dei venti triennio 2017-2019 e 2020-2022

Per dedurre informazioni inerenti all'andamento anemologico nel comune di Taranto si è usufruito dei dati meteorologici orari acquisiti nel triennio 2017-2019 e nel triennio 2020-2022 presso la stazione di qualità dell'aria di ARPA Puglia, denominata Capo San Vito.



Rosa dei venti relative agli anni 2016 (a sinistra) e 2017 (a destra)



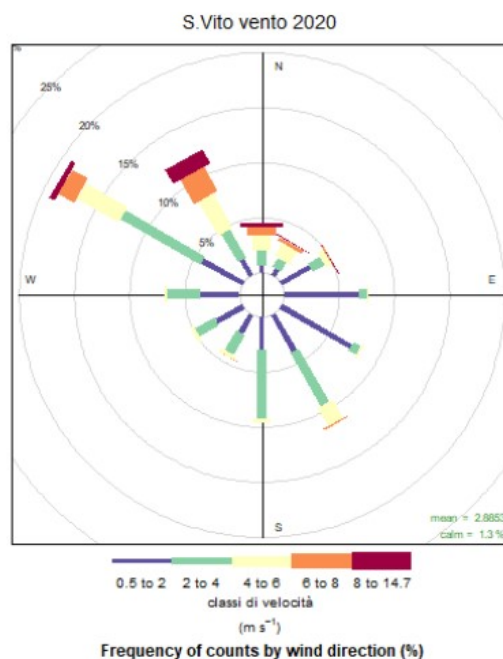
Rosa dei venti relative all'anno 2018

Frequency of counts by wind direction (%)

Figure 19: Rose dei venti annuale 2016 -2019 (“Arpa Puglia”)

Per i tre anni considerati, la percentuale di validità è ampiamente superiore al 75% per tutte le variabili considerate con la sola eccezione di quella relativa ai dati di precipitazione dell’anno 2016 (inferiore al 75%), che ha determinato per il suddetto anno l’esclusione dall’analisi meteorologica del corrispondente dataset. Come è possibile osservare dalle rose dei venti annuali, riferite ai singoli anni considerati, mentre negli anni 2017 e 2018 i venti più ricorrenti provenivano dai settori NO e SE con una frequenza confrontabile, nel 2019 si osserva una prevalenza del settore SE rispetto a NO (“Arpa Puglia”).

Le elaborazioni dei dati relativi agli anni 2020 e 2021, per la stazione di Capo San Vito, hanno riguardato le misure orarie di precipitazione, temperatura, intensità e direzione del vento. Come è possibile osservare dalle rose dei venti annuali, riferite ai singoli anni considerati, presso Capo San Vito i venti più ricorrenti provengono dai settori ONO e SE (Figura 4.4).



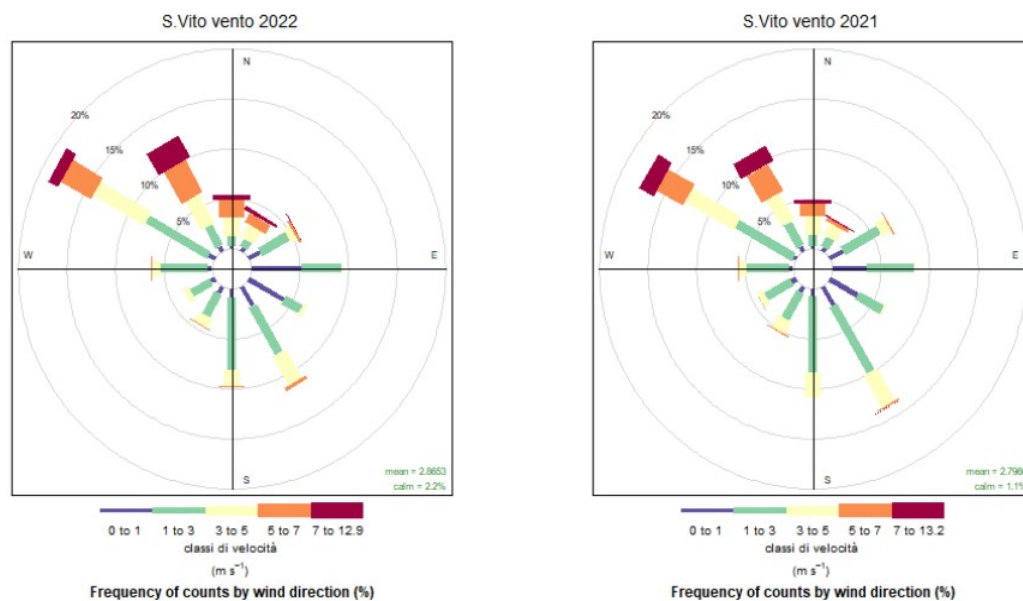


Figura 20: Rosa dei venti annuale negli anni compresi tra il 2020 e 2022 nella stazione di San Vito

Nel 2022 si osserva una lieve diminuzione, rispetto all'anno precedente, con eventuale presenza dei venti provenienti dal II quadrante ed un lieve aumento per quelli dal IV quadrante. La rilevanza del vento proveniente da SE di tale componente presso Capo San Vito potrebbe essere dovuta alla particolare posizione di tale centralina collocata in prossimità di un promontorio e alla complessa conformazione della costa del golfo di Taranto. L'area industriale risulta mediamente meno ventilata, con un valore dell'intensità media del vento valutata su base annuale pari a 2.0 m/s a fronte di un valore di 2.9 m/s per Capo San Vito. ("ARPA PUGLIA")

4.4.2 Precipitazione annuale 2017-2019 e 2020-2022

In questo paragrafo vengono presentate le precipitazioni cumulate ed il numero di giorni piovosi per gli anni 2017, 2018 e 2019; la percentuale di validità è sempre piuttosto alta, esclusi, come detto precedentemente, i dati di precipitazione dell'anno 2016 (inferiore al 75%), che hanno determinato per il suddetto anno l'esclusione dall'analisi meteorologica del corrispondente dataset (Figura 18).

Complessivamente, il 2019 è risultato leggermente meno piovoso del 2018, sia in termini di numero di eventi piovosi che di valore della cumulata annuale. Dalle precipitazioni cumulate ed il numero di giorni piovosi per gli anni 2020-2021-2022, si evince che il 2022 è risultato meno piovoso rispetto ai due anni precedenti sia in termini di precipitazione cumulata annuale, il cui valore (359 mm) è più basso rispetto a quello del 2021 (390 mm) e del 2020 (583 mm), sia in termini di numero di eventi piovosi (47 giorni per il 2022, 50 giorni per il 2021, 52 giorni per il 2020), e quindi di percentuale di piovosità.

4.4.3 Trend interannuale di emissione

La diminuzione annuale di 0.50 µg/L/anno a Statte Sorgente della concentrazione degli idrocarburi policiclici aromatici potrebbe essere legato a una ridotta emissione di IPA da fonti fissi (industriale) o mobili (traffico veicolare). Si nota che gli IPA immessi in atmosfera, con un numero di anelli benzenici minore o uguale a quattro, tendono a restare allo stato gassoso e in un tempo ridotto.

Si potrebbe ipotizzare una maggiore emissione di IPA di questo genere in quanto più facili da espellere; altro processo che favorisce la degradazione di tali inquinanti, è la fotolisi diretta o indiretta, ossia usufruendo delle radiazioni solari. Poiché analizzando si è scartata la possibile ipotesi delle precipitazioni che non combaciava con i risultati ottenuti, è possibile anche la rimozione degli IPA dal comparto atmosferico di Statte-Sorgente con la conseguente diminuzione della concentrazione può essere avvenuta per il manifestarsi di questi processi nel periodo annuale tramite lo svolgimento della deposizione secca, ossia gli IPA si adsorbono alle particelle atmosferiche e si depositano a terra, anche se non in presenza di precipitazioni.

È probabile che in questo il trend sia scaturito dal crescere dello sviluppo di efficaci strategie di riduzione delle emissioni di IPA, ma sono necessarie informazioni sui tipi e sul numero di veicoli che circolano nelle aree urbane e sui tassi di emissione di IPA per ciascun tipo di veicolo. Tuttavia, è difficile ottenere misure rappresentative dei tassi di emissione di IPA, perché esistono molti tipi di motori diversi attualmente in uso e, all'interno di ciascuna categoria di veicoli (ad esempio veicoli passeggeri alimentati a benzina) possono esistere sottocategorie con tassi di emissione distinti a seconda della presenza di convertitori catalitici e dello stato di manutenzione del motore. Inoltre, i tassi di emissioni di PAH varieranno a seconda che un veicolo a motore stia accelerando, decelerando o sia fermo. Il valore indicativo annuale medio da non superare è $[IPA] < 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e, considerando i dati ottenuti. Si riscontra che la soglia indicativa è stata valicata in media dalla sede di Taranto Machiavelli. Quest'ultima persiste a rimanere la centralina in cui è stata registrata maggiore concentrazione di analita anche se, nell'intercorrere tra il 2019 ($9.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e il 2020 ($6.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$), si ha una importante diminuzione. Essa è seguita dalla sede di Taranto Alto-Adige, la quale ha il medesimo andamento della centralina di Taranto Machiavelli ma più lineare. Gli anni in cui sono stati segnalati minore quantità di IPA nell'aria sono il 2017 ($8.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e il 2021 ($7.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Per quanto riguarda le sedi rimanenti hanno approssimativamente lo stesso trend il quale è al di sotto della soglia stabilita; da richiamare invece è lo sviluppo temporale in Statte Sorgente in seguito agli esiti conseguiti. Dai medesimi, si deduce che nella sede precedentemente nominata vi è stato dal 2016 al 2022 un decrescere lineare degli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria. Dopo aver fatto questa premessa, si possono introdurre le osservazioni inerenti ai risultati conseguiti con i calcoli svolti, usufruendo dei dati forniti dall'ARPA Puglia, per le diverse stazioni ossia Statte-Sorgenti, Taranto-CISI, Taranto-Machiavelli (stazione industriale), Taranto Alto-Adige (stazione traffico), Taranto San Vito, Taranto Talsano (stazione di fondo). Particolare il risultato fatto registrare dalla prima Statte Sorgenti, in quanto si assiste ad una riduzione della concentrazione dell'inquinante semivolatile (Grafico 3.4).

Il decrescere della presenza di IPA rilevata da Statte-Sorgente può essere scaturito da diversi fonti: domestico, mobile, scarichi dei motori a benzina o di carattere industriale, agricolo e naturale; da scartare sicuramente l'emissione vulcanica, improbabile data l'assenza di vulcani, incendi di biomassa (incendi boschivi). Nonostante la centralina di Statte-Sorgente sia stazione industriale, questo calo positivo è attribuibile al traffico veicolare, quindi alla probabile diminuzione di mezzi di

trasporto a benzina e a un ipotetico progressivo aumento dell'utilizzo di auto elettriche o ibride, biciclette, maggior numero di pedoni; questo in quanto la benzina, nel momento di evaporazione, emette i composti organici semivolatili trattati accrescendo così la quantità di essi nell'aria.

4.5 Test di correlazione intermensile stagionale tra [IPA] e [O₃], [PM10], [PM2.5]

In seguito alle possibili ipotesi che hanno determinato, o no, una diminuzione della concentrazione dell'IPA rilevata, è possibile aprire un dibattito inerente ai risultati stagionali che implicano un automatico collegamento all'analisi mensile ed effettuare un confronto stagione (mensile) con gli altri composti inquinanti O₃, PM10, PM2.5.

4.5.1 Correlazione tra [O₃] e [IPA]

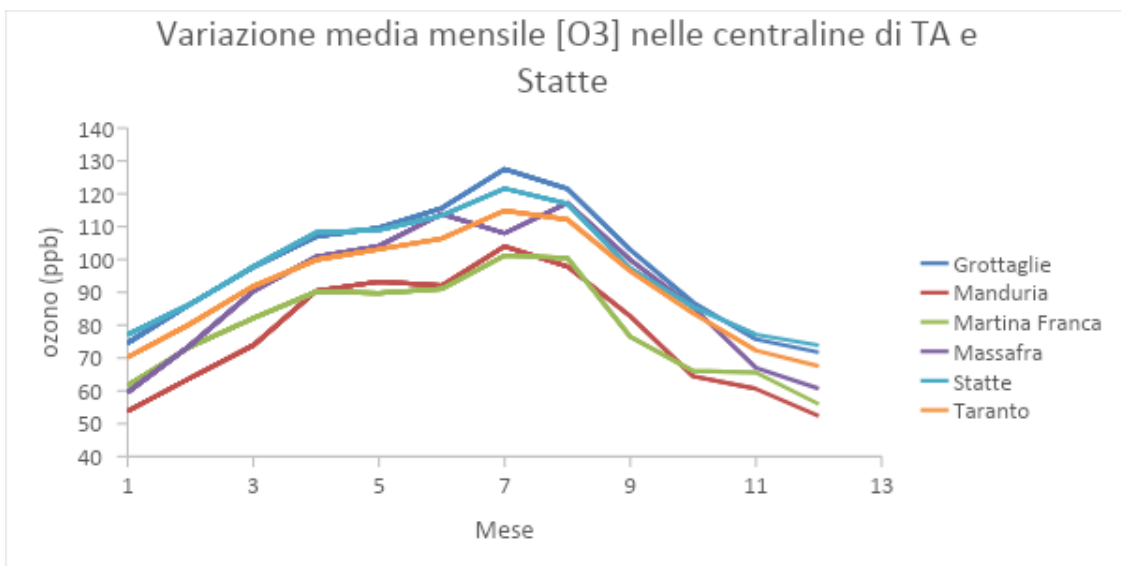


Grafico 4.5 : ANOVA a due vie ozono

	Concentrazione O ₃	Concentrazione IPA
Concentrazione O ₃	1	
Concentrazione IPA	-0,23	1

Tabella 4.1 : Test di correlazione tra [IPA] e [O₃]

Come si evince dal confronto dei grafici mensili, stagionali, se nel periodo estivo si ha una diminuzione di inquinante [IPA] emesso nell'aria, nello stesso periodo invece si ha un'elevata concentrazione di ozono. Questo confronto è stato effettuato nelle medesime sedi ossia, Taranto San Vito e Taranto Talsano.

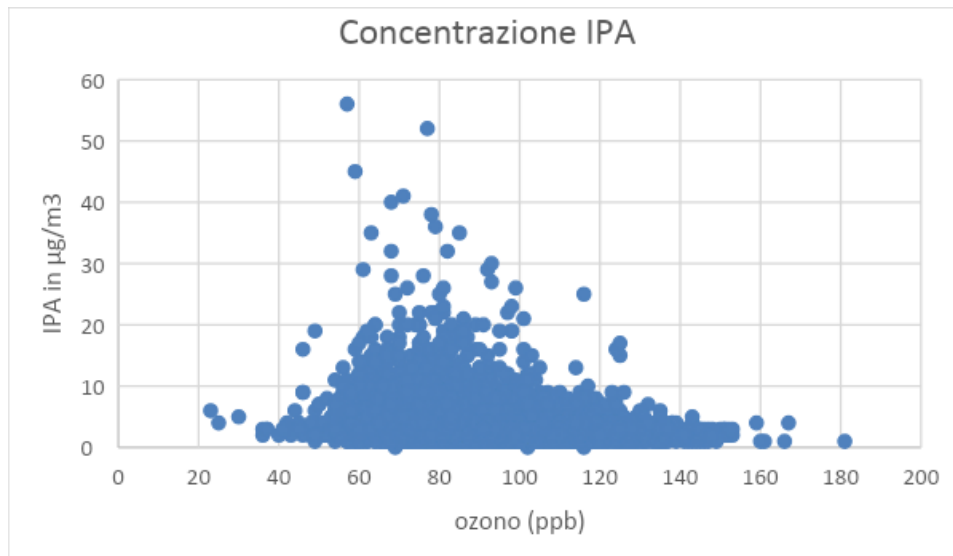


Grafico 4.5.1 : Grafico del test di correlazione

Il test di correlazione indica la presenza di una relazione negativa discretamente debole tra IPA e O₃, pertanto non si assiste a una relazione lineare tra le due variabili interessate ma le medesime sono inversamente correlate tra di loro: all'aumentare dell'O₃ vi è una diminuzione dell'IPA. L'ozono, come riportano i dati, permette di dedurre che le concentrazioni sono più elevate nel periodo in cui si hanno più alte temperature, quindi è inquinante critico nella stagione estiva. L'ozono tende ad essere riportato ad ossigeno molecolare quando entra in contatto con monossido di azoto emesso principalmente dai veicoli a motore ed in generale dai processi di combustione (Figura 25)

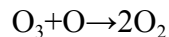
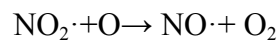
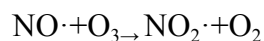
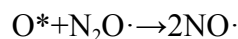


Figura 25: Meccanismo di reazione per avere da ozono ad ossigeno

Risulta poco probabile nel periodo estivo, secondo i dati riportati, che si sia manifestato il cosiddetto ciclo fotostazionario dell'ozono, il quale è costituito da tre reazioni, le quali mantengono la concentrazione dell'ozono ad un livello stabile e non inquinante tramite un equilibrio dinamico. Il ciclo fotostazionario avviene solamente in presenza della luce del sole, di notte l'ozono viene infatti consumato nel corso di altri processi.

4.5.2 Correlazione tra [IPA] e [PM10]

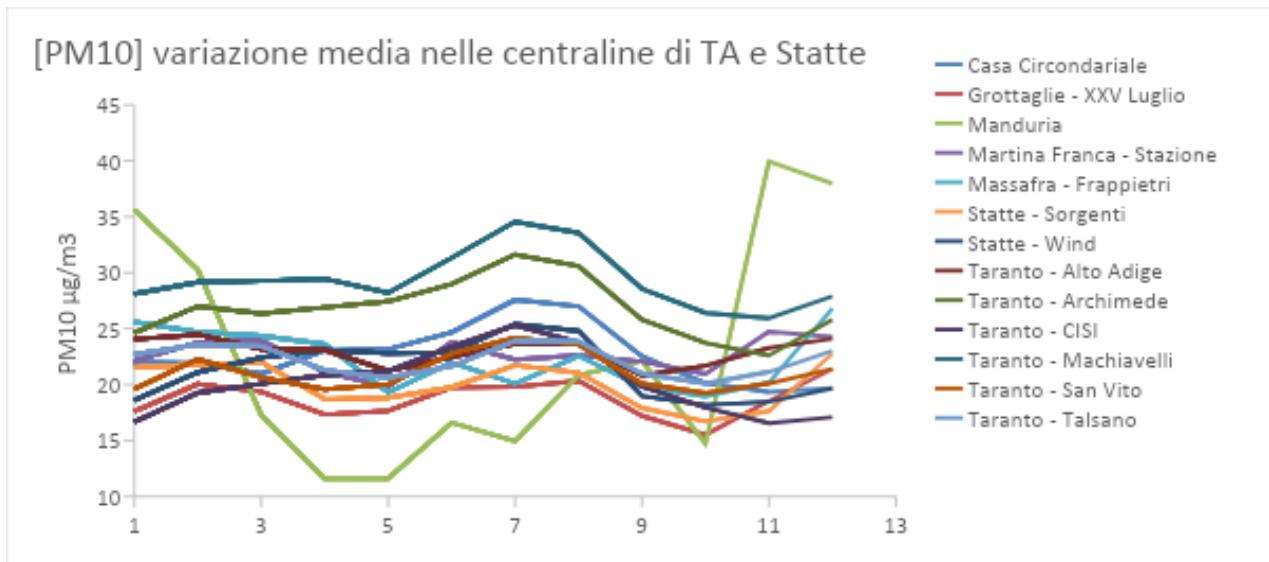


Grafico 4.6 : ANOVA a due vie PM10

	Concentrazione PM10	Concentrazione IPA
Concentrazione PM10	1	
Concentrazione IPA	-0,08	1

Tabella 4.2: Test di correlazione tra le variabili (PM10 e IPA)

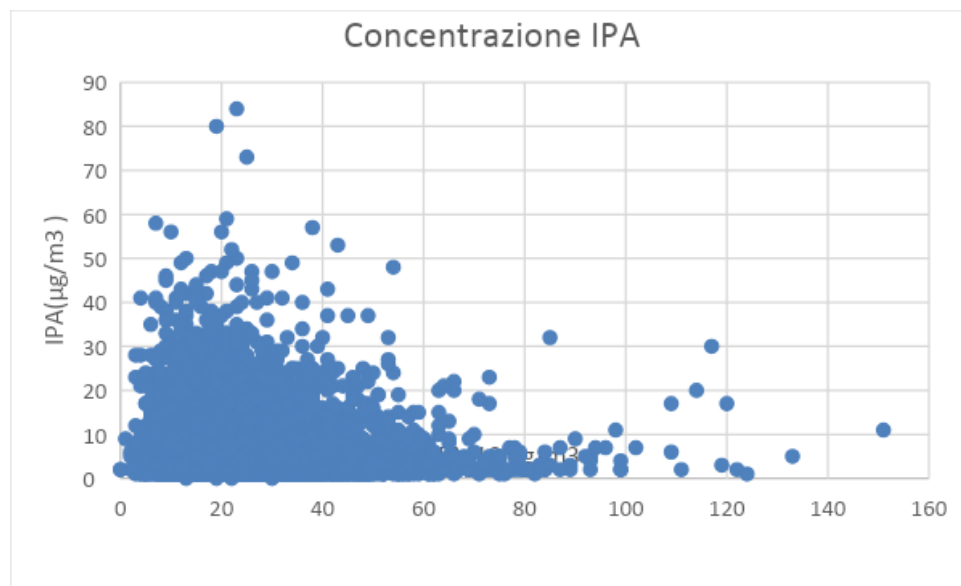


Grafico 4.6.1 : Grafico del test di correlazione

Il risultato di questo test chemiometrico indica una relazione negativa altamente debole in quanto non sussiste una correlazione lineare tra le due variabili. Al diminuire di IPA nel periodo stagionale dell'estate, vi è un aumento del PM10 nelle diverse stazioni interessate Statte-Sorgenti, Taranto-CISI, Taranto-Machiavelli (stazione industriale), Taranto Alto-Adige (stazione traffico), Taranto San Vito, Taranto Talsano (stazione di fondo). Conferma però che vi è una diminuzione ad agosto (estate) per quanto concerne gli idrocarburi mentre un aumento nel PM10 nel medesimo periodo; un aumento degli IPA nel periodo invernale (dicembre) e una diminuzione di PM10.

Essendo il PM10 considerato uno dei principali indicatori della qualità dell'aria, è caratterizzato da tempi prolungati di permanenza in atmosfera. Per materiale particolato aerodisperso si intende l'insieme delle particelle atmosferiche solide e liquide sospese in aria. Il particolato PM10 in parte è emesso come tale direttamente dalle sorgenti in atmosfera (PM10 primario) e in parte si forma in essa attraverso reazioni chimiche fra altre specie inquinanti (PM10 secondario). Il PM10 può avere sia un'origine antropica sia dalla combustione e quest'ultima concorda con i valori riportati nel (Grafico 4.2); tra le sorgenti antropiche il traffico veicolare riveste un ruolo di importante rilievo. Essa è concorde con il grafico delle precipitazioni, in quanto, come è riportato, l'elevato sviluppo di precipitazioni aumenta il dilavamento e l'umidificazione del manto stradale, favorendo le emissioni di polveri stradali nell'aria; concentrazioni di picco elevato di PM10 con cifre elevate di particelle grossolane (PM₁₀). Durante le condizioni climatiche fredde e umide in inverno, la polvere si accumula nella struttura umida del manto stradale. In primavera le superfici stradali si seccano, si rendono disponibili elevate quantità di polvere per la sospensione ciò potrebbe spiegare una concentrazione maggiore nel periodo estivo rispetto a quella invernale.

Dal punto di vista chimico, nelle sedi in esami nel periodo stagionale e mensile analizzato, molte sostanze gassose contribuiscono alla formazione di PM10, come gli ossidi di zolfo e di azoto, i COV (Composti Organici Volatili) e l'ammoniaca.

Tutti questi processi hanno luogo nelle zone in esame.

4.5.3 Correlazione [IPA] e [PM2.5]

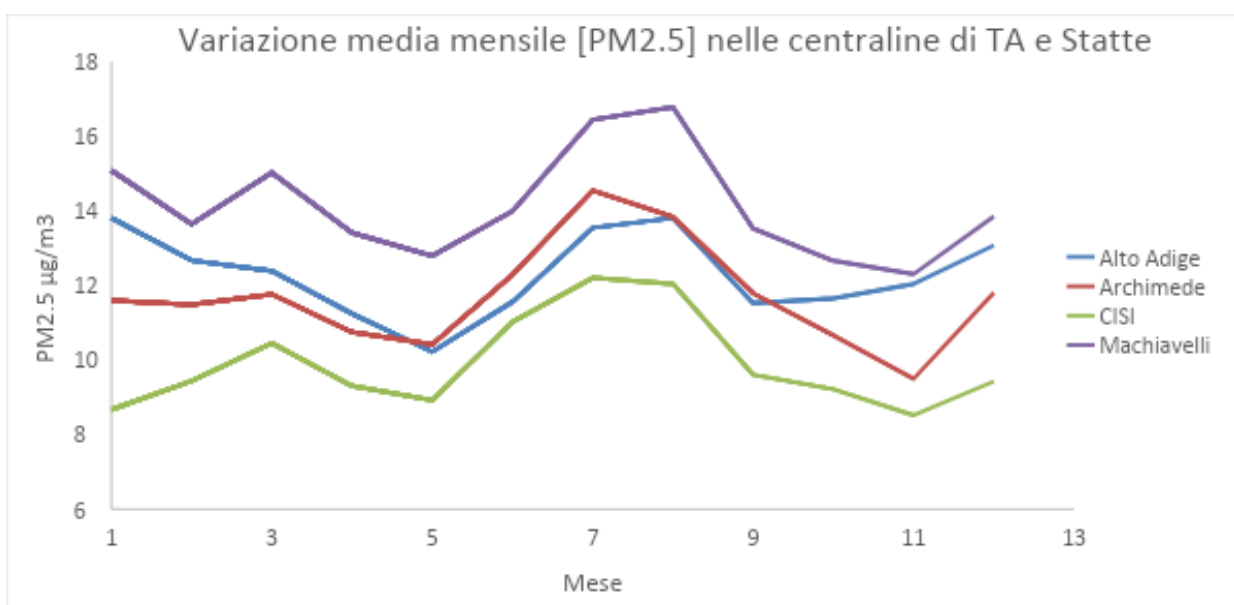


Grafico 4.7 : ANOVA a due vie PM2.5

	Concentrazione PM2.5	Concentrazione IPA
Concentrazione PM 2.5	1	
Concentrazione IPA	-0,06	1

Tabella 4.3 : test di correlazione tra le variabili (PM2.5 e IPA)

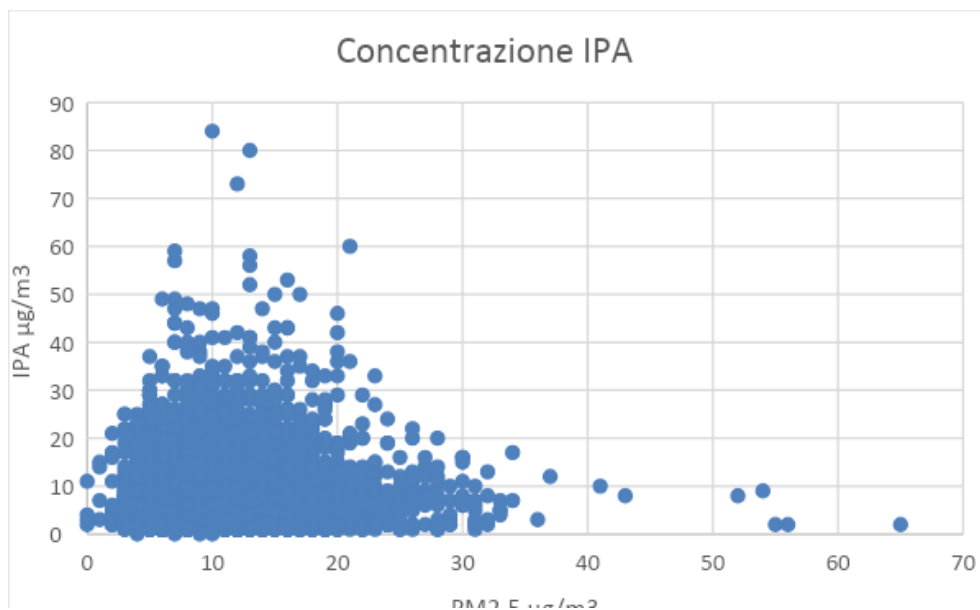


Grafico 4.7.1: Grafico del test di correlazione

Le medesime reazioni avvengono per il PM2.5 la variante è che si tratta di particolato atmosferico con diametro <2.5; anche in questa analisi il test chemiometrico vicino a -1 indica una perfetta correlazione negativa; le due variabili sono inversamente correlate. Al diminuire di X che in questo caso sarebbe IPA nel periodo stagionale dell'estate, vi è un aumento del PM2.5 nelle diverse stazioni interessate: Statte-Sorgenti, Taranto-CISI, Taranto-Machiavelli (stazione industriale), Taranto Alto-Adige(stazione traffico), Taranto San Vito, Taranto Talsano (stazione di fondo).

5 Conclusioni

In questo studio sono stati effettuati test chemiometrici parametrici e non parametrici per poter analizzare lo sviluppo temporale della concentrazione degli inquinanti organici, idrocarburi policiclici aromatici, nella zona di Taranto e dintorni. Sono state effettuate un'analisi dei trend annuali mensili e stagionali e inoltre un'analisi spaziale confrontando le diverse centraline presenti nel territorio. I test analitici informano che nell'intertemporale annuale (2016-2022), mensile e stagionale la centralina dove è stata rilevata minore concentrazione di tale inquinante è Statte-Sorgente, mentre a Taranto Machiavelli persiste un'elevata concentrazione di IPA. Il decrescere delle concentrazioni di IPA in Statte-Sorgente è stato attribuito alla diminuzione di emissioni da fonti fisse come l'industria e traffico stradale.

Gli altri parametri che sono stati utilizzati per comprendere la concentrazione dei composti semivolatili sono la velocità e la direzione del vento; Statte-Sorgente, che è soggetta al vento NO, registra una minore concentrazione, pur essendo zona industriale: è probabile che le polveri dell'analita siano state direzionate verso la zona di Taranto Machiavelli; oltre a presentare in media un'elevata produzione di combustibile fossile è probabile che i composti semivolatili IPA siano stati trasportati nella zona di Taranto Machiavelli, sede, come detto precedentemente, in cui è stata rilevata maggiore concentrazione di IPA.

Si è effettuato inoltre, un test di correlazione con altri tre composti che sono stati rilevati nella zona di Taranto e dintorni. Il test di correlazione IPA e O₃, IPA e PM10, IPA e PM2.5; per tutti i tre i diversi composti si sono ottenuti esiti negativi in quanto si tratta di una correlazione non lineare, pertanto al diminuire nel periodo estivo dell'IPA si aveva l'aumento dei rispettivi inquinanti; quindi si assiste ad un fenomeno di alterazione della qualità dell'aria. Questo è probabile per quanto concerne l'ozono in seguito alle elevate temperature presenti nel periodo estivo, che non è oggetto in quell'arco temporale del processo di degradarsi per azione della luce UV e, assieme ad altre sostanze presenti nell'aria (come l'acido nitroso e la formaldeide), subisce fotolisi in un processo che comporta la produzione di radicali ossidrilici (OH). Mentre per quanto concerne i due diversi tipi di particolato, il PM10 e il PM2.5 possono avere origine antropica, ma anche essere mediate da temperatura e precipitazioni; tra le sorgenti antropiche il traffico veicolare riveste un ruolo di importante rilievo.

5.1 Prospettive per il monitoraggio futuro:



Figura 25: Droni aerei per il monitoraggio della qualità dell'aria

Scopo futuro è l'utilizzo dei Veicoli aerei senza equipaggio (UAV) dotati di sensori di qualità dell'aria (Figura 25) per il monitoraggio dell'inquinamento atmosferico; mediante i quali i ricercatori sono in grado di rilevare rapidamente e facilmente i cambiamenti nella qualità dell'aria e altri fattori ambientali, quindi di sviluppare strategie migliori per affrontare l'inquinamento atmosferico. L'utilizzo dei droni per il monitoraggio dell'inquinamento atmosferico offre una serie di vantaggi che i metodi tradizionali non possono fornire. Ad esempio, con i droni i ricercatori possono misurare in modo rapido e accurato le concentrazioni di inquinanti nell'aria, tra cui particolato e composti organici volatili, senza dover raccogliere fisicamente campioni. Questi dati possono quindi essere utilizzati per informare le decisioni politiche e creare interventi mirati per ridurre l'inquinamento atmosferico. Inoltre, i droni possono essere utilizzati per monitorare la qualità dell'aria in aree di difficile accesso, come luoghi remoti o montuosi, dove i metodi tradizionali sono impraticabili. Ciò consente dati più accurati e aggiornati, nonché tempi di risposta più rapidi a potenziali problemi.

5.2 Tecnica di mitigazione

Altro scopo futuro è lo sviluppo del processo di ossidazione fotocatalitica combina l'irradiazione UVC con una sostanza (catalizzatore), il biossido di titanio (TiO_2), che provoca una reazione. Il processo di purificazione dell'aria che utilizza l'ossidazione fotocatalitica spesso funziona utilizzando un sistema di areazione esistente che tira l'aria attraverso un'unità di condizionamento che passa attraverso le camere di luce ultravioletta/diossido di titanio installate professionalmente. Mentre l'aria ambiente, carica di contaminanti maligni, circola attraverso queste camere, i microbi vengono "attaccati" dai radicali idrossi-radicali liberi e dagli ioni super-ossidi (creati dalla luce UV e dal biossido di titanio), rompendo la loro struttura cellulare e distruggendo sia la massa intracellulare che i cromosomi DNA/HNA. Il risultato sono molecole d'acqua innocue, anidride carbonica e detriti. Le fonti di inquinamento dell'aria interna devono essere limitate e quindi deve essere promossa l'evacuazione degli inquinanti attraverso una buona ventilazione e la circolazione dell'aria negli edifici. I processi fotocatalitici sono ben lungi dall'essere efficaci in tutte le situazioni. La purificazione dell'aria mediante fotocatalisi deve essere considerata solo nel quadro di azioni specifiche e puntuali. Ulteriori ricerche devono essere effettuate sugli impatti dei sistemi fotocatalitici sull'ambiente e sulla salute (legati all'evoluzione nel tempo dei semiconduttori – diffusione, tossicità e alla generazione di sottoprodotti tossici a causa della fotocatalisi).

6 Bibliografia:

1. Bell, M. L., Davis, D. L., & Fletcher, T. (2004). A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: the role of influenza and pollution. *Environmental health perspectives*, 112(1), 6-8.
2. World Health Organization. In evolution of WHO air quality guidelines: *Past, present and future*, Genova, 2018.
http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0019/331660/Evolution-air-quality.pdf?ua=1 (google scholar)
3. CAQI Air Quality Index – *Comparing Urban Air Quality Across Borders* , 2012
http://www.aire.ad/assets/documents/24200707_ComparingUrbanAirQualityAcrossBorders.pdf.
4. EPA, U. (1998). Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter. *Research Triangle Park (NC): United States Environmental Protection Agency*.
5. Baek, S. O., Goldstone, M. E., Kirk, P. W. W., Lester, J. N., & Perry, R. (1991). Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere*, 22(5-6), 503-520.
6. USEPA Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter, Research Triangle Park, 1987
7. A.Dipple, (1985), Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Carcinogenesis , Washington, DC.
8. Shibamoto T (1998) Chromatographic Analysis of Environmental Food Toxicants in Chromatographic Science Series, New York.
9. Ho, K. F., & Lee, S. C. (2002). Identification of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong. *Science of the Total Environment*, 289(1-3), 145-158.
10. Ho, K. F., Lee, S. C., & Chiu, G. M. (2002). Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment*, 36(1), 57-65.
11. Lee, S. C., Chiu, M. Y., Ho, K. F., Zou, S. C., & Wang, X. (2002). Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, 48(3), 375-382.
12. Lee, S. C., Ho, K. F., Chan, L. Y., Zielinska, B., & Chow, J. C. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 35(34), 5949-5960.
13. Panther, B. C., Hooper, M. A., & Tapper, N. J. (1999). A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment*, 33(24-25), 4087-4099.
14. Ho, K. F., Lee, S. C., Chan, C. K., Jimmy, C. Y., Chow, J. C., & Yao, X. H. (2003). Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
15. OMS-UN-UNHABITAT, (2011) PM₁₀
16. (OCSE 2012).
17. Rexeis, M., & Hausberger, S. (2009). Trend of vehicle emission levels until 2020—Prognosis based on current vehicle measurements and future emission legislation. *Atmospheric Environment*, 43(31), 4689-4698.
18. Pant, P., & Harrison, R. M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric environment*, 77, 78-97.
19. Amato, F., Pandolfi, M., Moreno, T., Furger, M., Pey, J., Alastuey, A., ... & Querol, X. (2011). Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. *Atmospheric Environment*, 45(37), 6777-6787.
20. Kupiainen, K. (2007). *Road dust from pavement wear and traction sanding*. Finnish Environment Institute.
21. Ntziachristos, L., Boulter, P., (2013). EMEP/EEA Air Pollutant Emissions Inventory in Guidebook, 2013: Road Vehicle Tyre and Brake Wear; Road Surface Wear [Internet]. *European Environmental Agency*, Copenhagen
22. Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M. M., Alarcon, M., Mantilla, E., & Ruiz, C. R. (2004). Comparative PM₁₀–PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment*, 328(1-3), 95-113.
23. Li, Y., Lau, S.L., Kayhanian, M., & Stenstrom, M.K. (2005). Distribuzione granulometrica nel deflusso autostradale. *Giornale di ingegneria ambientale* , 131 (9), 1267-1276.
24. Wang, Y., Li, A., Zhan, Y., Wei, L., Li, Y., Zhang, G., ... & Shan, Z. (2007). Speciation of elements in atmospheric particulate matter by XANES. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273, 247-251.

25. Pohjola, M. A., Kousa, A., Kukkonen, J., Härkönen, J., Karppinen, A., Aarnio, P., & Koskentalo, T. (2002). The spatial and temporal variation of measured urban PM 10 and PM 2.5 in the Helsinki metropolitan area. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 2, 189-201.
26. Wang, Y., Li, A., Zhan, Y., Wei, L., Li, Y., Zhang, G., ... & Shan, Z. (2007). Speciation of elements in atmospheric particulate matter by XANES. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273, 247-251.
27. Pope Iii, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., & Thurston, G. D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Jama*, 287(9), 1132-1141. (*Inmet-National Institute of Meteorology- www.inmet.gov.br*)
28. Chan, DSEA., & Stachowiak, G. W. (2004). Review of automotive brake friction materials. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 218(9), 953-966.
29. Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti. *Standard nazionali di qualità dell'aria ambiente per il particolato, regola finale 62*, Registro federale, (1997)
30. Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti (2004). *The ozone report*, Research Triangle Park,
31. Anderson HR, Ponce de Leon A, Bland JM, et al (1996) Inquinamento atmosferico e mortalità giornaliera a Londra, 1987–92; *BMJ*,
32. Cifuentes, L. A., Vega, J., Köpfer, K., & Lave, L. B. (2000). Effect of the fine fraction of particulate matter versus the coarse mass and other pollutants on daily mortality in Santiago, Chile. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(8), 1287-1298.
33. E. H., Lee, J. T., Kim, H., Hong, Y. C., Lee, B. E., Park, H. S., & Christiani, D. C. (2003). Infant susceptibility of mortality to air pollution in Seoul, South Korea. *Pediatrics*, 111(2), 284-290.
34. Hoek, G., Brunekreef, B., Verhoeff, A., Wijnen, J. V., & Fischer, P. (2000). Daily mortality and air pollution in the Netherlands. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(8), 1380-1389.
35. Kim, S. Y., Lee, J. T., Hong, Y. C., Ahn, K. J., & Kim, H. (2004). Determining the threshold effect of ozone on daily mortality: an analysis of ozone and mortality in Seoul, Korea, 1995–1999. *Environmental research*, 94(2), 113-119.
36. Kwon, H. J., Cho, S. H., Nyberg, F., & Pershagen, G. (2001). Effects of ambient air pollution on daily mortality in a cohort of patients with congestive heart failure. *Epidemiology*, 413-419.
37. Moolgavkar, S. H. (2003). Air pollution and daily mortality in two US counties: season-specific analyses and exposure-response relationships. *Inhalation toxicology*, 15(9), 877-907.
38. Loomis, D. P., Borja-Aburto, V. H., Bangdiwala, S. I., & Shy, C. M. (1996). Ozone exposure and daily mortality in Mexico City: a time-series analysis. *Research Report (Health Effects Institute)*, (75), 1-37.
39. Moolgavkar SH (2000). *Inquinamento atmosferico e mortalità in tre contee degli Stati Uniti, Prospettiva di salute ambientale*
40. Simpson, R., Denison, L., Petroschevsky, A., Thalib, L., & Williams, G. (2000). Effects of ambient particle pollution on daily mortality in Melbourne, 1991–1996. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 10(5), 488-496.
41. O'Neill, M. S., Loomis, D., & Borja-Aburto, V. H. (2004). Ozone, area social conditions, and mortality in Mexico City. *Environmental Research*, 94(3), 234-242.
42. Anderson, H. R., Bremner, S. A., Atkinson, R. W., Harrison, R. M., & Walters, S. (2001). Particulate matter and daily mortality and hospital admissions in the west midlands conurbation of the United Kingdom: associations with fine and coarse particles, black smoke and sulphate. *Occupational and environmental medicine*, 58(8), 504-510.
43. Fairley D (2003) *Journalized analyzes of time series studies of air pollution and health*, Cambridge, Institute for Health Effects; *Mortality and air pollution for Santa Clara County, California) (1989–1996)*
44. Ha, E. H., Kim, B. N., Oh, S. Y., Kim, B. M., Seo, J. H., Chang, M. H., ... & MOCEH Study Group. (2011). The Mothers and Children's Environmental Health study (A Multicenter Longitudinal Study in Korea). *Epidemiology*, 22(1), S158-S159.
45. Klemm, R. J., & Mason Jr, R. M. (2000). Aerosol research and inhalation epidemiological study (ARIES): Air quality and daily mortality statistical modeling—Interim results. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(8), 1433-1439.
46. Ostro, B. D., Broadwin, R., & Lipsett, M. J. (2000). Coarse and fine particles and daily mortality in the Coachella Valley, California: a follow-up study. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 10(5), 412-419.

47. Roemer, W. H., & van Wijnen, J. H. (2001). Daily mortality and air pollution along busy streets in Amsterdam, 1987-1998. *Epidemiology*, 649-653.
48. Thurston, G. D., & Ito, K. (2001). Epidemiological studies of acute ozone exposures and mortality. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 11(4), 286-294.
49. Levy, J. I., Carrothers, T. J., Tuomisto, J. T., Hammitt, J. K., & Evans, J. S. (2001). Assessing the public health benefits of reduced ozone concentrations. *Environmental health perspectives*, 109(12), 1215-1226.
50. Stieb, D. M., Judek, S., & Burnett, R. T. (2002). Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality: effects of gases and particles and the influence of cause of death, age, and season. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(4), 470-484.
51. Stieb, D. M., Judek, S., & Burnett, R. T. (2003). Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality: update in relation to the use of generalized additive models. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53(3), 258-261.
52. Anderson, H. R., Atkinson, R. W., Peacock, J. L., Marston, L., Konstantinou, K., & World Health Organization. (2004). *Meta-analysis of time-series studies and panel studies of particulate matter (PM) and ozone (O3): report of a WHO task group* (No. EUR/04/5042688). Copenhagen: WHO Regional Office for Europe.
53. Touloumi, G., Katsouyanni, K., Zmirou, D., Schwartz, J., Spix, C., Ponce de Leon, A., ... & Ponka, A. (1997). Short-term effects of ambient oxidant exposure on mortality: a combined analysis within the APHEA project. *American journal of epidemiology*, 146(2), 177-185.
54. APHEA ,(1997) *Air pollution and health: a European approach in Am J Respir Crit Care Med J Respir Crit Care Med*
55. Gryparis, A., Forsberg, B., Katsouyanni, K., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., ... & Dörtdudak, Z. (2004). Acute effects of ozone on mortality from the "air pollution and health: a European approach" project. *American journal of respiratory and critical care medicine*, 170(10), 1080-1087.
56. Tertre, A. L., Quénel, P., Eilstein, D., Medina, S., Prouvost, H., Pascal, L., ... & Goaster, C. L. (2002). Short-term effects of air pollution on mortality in nine French cities: a quantitative summary. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 57(4), 311-319.
57. Istituto per gli effetti sulla salute (2003.) *Analisi riviste di studi di serie temporali sull'inquinamento atmosferico e sulla salute: analisi riviste dello studio nazionale su morbilità, mortalità e inquinamento atmosferico, parte II, analisi riviste di studi di serie temporali selezionati*. Cambridge, MA
58. Saez, M., Ballester, F., Barceló, M. A., Pérez-Hoyos, S., Bellido, J., Tenías, J. M., ... & EMECAM. (2002). A combined analysis of the short-term effects of photochemical air pollutants on mortality within the EMECAM project. *Environmental health perspectives*, 110(3), 221-228.
59. Lee, J. T., Kim, H., Hong, Y. C., Kwon, H. J., Schwartz, J., & Christiani, D. C. (2000). Air pollution and daily mortality in seven major cities of Korea, 1991–1997. *Environmental Research*, 84(3), 247-254.
60. Zmirou, D., Schwartz, J., Saez, M., Zanobetti, A., Wojtyniak, B., Touloumi, G., ... & Katsouyanni, K. (1998). Time-series analysis of air pollution and cause-specific mortality. *Epidemiology*, 495-503.
61. Samet, J. M., Dominici, F., Curriero, F. C., Coursac, I., & Zeger, S. L. (2000). Fine particulate air pollution and mortality in 20 US cities, 1987–1994. *New England journal of medicine*, 343(24), 1742-1749.
62. Samet, J. M., Dominici, F., Zeger, S. L., Schwartz, J., & Dockery, D. W. (2000). The National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study. Part I: Methods and methodologic issues. *Research Report (Health Effects Institute)*, (94 Pt 1), 5-14.
63. Samet JM, Zeger SL, Dominici F, et al. (2000) *The National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study Part II: Morbidity and Mortality from Air Pollution in the United States*. Cambridge, Istituto per gli effetti sulla salute,
64. Dominici, F., McDermott, A., Zeger, S. L., & Samet, J. M. (2003). National maps of the effects of particulate matter on mortality: exploring geographical variation. *Environmental Health Perspectives*, 111(1), 39-44.
65. Dominici, F., Daniels, M., Zeger, S. L., & Samet, J. M. (2002). Air pollution and mortality: estimating regional and national dose-response relationships. *Journal of the American Statistical Association*, 97(457), 100-111.
66. Dominici, F., Samet, J. M., & Zeger, S. L. (2000). Combining evidence on air pollution and daily mortality from the 20 largest US cities: a hierarchical modelling strategy. *Journal of the Royal Statistical Society Series A: Statistics in Society*, 163(3), 263-302.

67. Bell, M. L., McDermott, A., Zeger, S. L., Samet, J. M., & Dominici, F. (2004). Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987-2000. *Jama*, 292(19), 2372-2378.
68. Informazioni Arpa Puglia
69. Journal of Applied Meteorology and Climatology,(2012)
70. Journal of Environmental Management, (2017).
71. Dueñas, C., Fernández, M. C., Cañete, S., Carretero, J., & Liger, E. (2002). Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast. *Science of the Total Environment*, 299(1-3), 97-113.
72. Lal, S., Naja, M., & Subbaraya, B. H. (2000). Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India. *Atmospheric Environment*, 34(17), 2713-2724.
73. Olszyna, K. J., Luria, M., & Meagher, J. F. (1997). The correlation of temperature and rural ozone levels in southeastern USA. *Atmospheric environment*, 31(18), 3011-3022.
74. Minoura, H. (1999). Some characteristics of surface ozone concentration observed in an urban atmosphere. *Atmospheric Research*, 51(2), 153-169.
75. Lal, S., Naja, M., & Subbaraya, B. H. (2000). Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India. *Atmospheric Environment*, 34(17), 2713-2724.
76. Chan, L. Y., Liu, H. Y., Lam, K. S., Wang, T., Oltmans, S. J., & Harris, J. M. (1998). Analysis of the seasonal behavior of tropospheric ozone at Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 32(2), 159-168.
77. Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur. Epuration de l'air par photocatalyse, 2021. <https://www.oqai.fr/fr/media/brochures-et-guides/4-ateliers-bulletin-photocatalyse>
78. In Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie Les fiches techniques de l'ADEME – Epuration de l'air par photocatalyse, Mai, 2013 <https://www.ademe.fr>
79. Zhao, J., & Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and environment*, 38(5), 645-654.
80. Photocatalytic Oxidation (PCO). (n.d), (2020) www.hamiltonthorne.com.from <https://www.hamiltonthorne.com/index.php/products/air-purification-systems/photocatalytic-oxidation-pco>
81. In Concordia University, *Certain air filters using photocatalytic oxidation have dangerous by-product, study shows*,(2015) www.sciencedaily.com. <https://www.sciencedaily.com/releases/2015/07/150715130835.htm>

7 Ringraziamenti:

Al termine di questo percorso, volevo ringraziare l'ARPA Puglia e in particolare i dott. Vittorio Esposito, Valerio Rosito, Carlo Rossetti che mi hanno fornito tutti i dati su cui e con cui lavorare. Ringrazio il professor Steven Loiselle che ha accettato la mia proposta di tesi e mi ha guidata nella stesura di questo lavoro. Ringrazio la mia famiglia, mio padre, mio fratello e mia madre che mi hanno sostenuta e incoraggiata durante tutto il percorso di studio finora compiuto, incitandomi a non mollare mai. Ringrazio soprattutto me stessa: nonostante le difficoltà e i problemi di salute che si sono presentati, non mi sono mai arresa, accettando di ricominciare ogni volta dopo una sosta o una fermata. Infine ringrazio Mary: al primo anno di università, è stata lei che mi ha dato la spinta che mi ha permesso di arrivare fin qui.