

## **Campagna di misura della concentrazioni delle polveri nell'Area Portuale di Napoli Marzo/Aprile e Giugno 2016**

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale  
Università degli Studi di Napoli Federico II

### **SOMMARIO**

E' stata effettuata una campagna di misura delle concentrazioni e delle funzioni di distribuzione delle polveri presenti in atmosfera nell'area portuale della città di Napoli utilizzando uno strumento *non convenzionale* per la misura della concentrazione, ovvero un Impattore Elettrostatico a Bassa Pressione (ELPI). I dati ottenuti sono stati confrontati con i dati delle centraline ARPAC dislocate in varie zone urbane della città.

Il sistema di misura utilizzato ha fornito informazioni istantanee sulle possibili sorgenti di emissione di particolato: traffico veicolare, traffico navale e aerosol marino.

L'analisi della funzione di distribuzione e delle caratteristiche chimiche delle varie classi dimensionali del particolato hanno mostrato che il particolato di origine naturale (aerosol marino grossolano) contribuisce in maniera significativa alla concentrazione di PM10 rilevato nell'area portuale. Sono comunque presenti contributi non trascurabili del particolato di origine antropica in corrispondenza di situazioni di elevato traffico veicolare e navale e in determinate condizioni ambientali.

I livelli di concentrazione delle polveri misurati nell'area portuale di Napoli nel periodo Marzo/Aprile 2016 sono in linea con quelli misurati dalle centraline ARPAC e non significativamente superiori a quelli rilevati in altre zone della città ad alta densità di traffico. Le misure effettuate nel mese di Giugno 2016 hanno mostrato un aumento delle concentrazioni di polveri associato ad un elevato livello di traffico di navi di linea, da crociera e cargo. L'analisi chimica delle polveri ha rilevato la presenza di zolfo nell'aerosol fine non rilevato nella campagna di misura effettuata in primavera. Non sono ancora disponibili i dati delle centraline ARPAC per cui non è stato possibile effettuare il confronto.

Tutte le considerazioni riportate in questo rapporto tecnico prescindono da considerazioni di tipo meteorologico che possono avere un ruolo importante nel determinare la dispersione degli inquinanti in atmosfera.

## **PREMESSA**

In seguito ai continui episodi di elevata concentrazione delle polveri in area urbana, all'assenza di correlazioni fra le attività tipiche antropiche e industriali di una grande città e le tipologie di particolato presente in atmosfera, si è deciso di effettuare una campagna di misura delle concentrazioni e delle funzioni di distribuzione delle polveri atmosferiche nella città di Napoli utilizzando uno strumento non convenzionale per la misura della concentrazione, ovvero un Impattore Elettrostatico a Bassa Pressione (ELPI).

L'impattore permette di raccogliere, in continuo, le polveri in differenti intervalli dimensionali e di ricostruirne la funzione di distribuzione delle dimensioni. La raccolta su supporto permette anche di avere sufficiente materiale per le analisi chimico-fisiche delle polveri. Per le caratteristiche intrinseche dello strumento, la determinazione della concentrazione finale delle polveri è influenzata dalla densità del materiale prelevato oltre che dalla divisione in classi dimensionali delle stesse. Pertanto le misure ottenute, in dipendenza della qualità delle polveri, possono discostarsi anche di un fattore 2 da quelle ottenute con un misuratore gravimetrico del particolato totale utilizzato per il controllo della qualità dell'aria.

Le misure oggetto del presente studio non possono essere considerate uno strumento per il controllo della qualità dell'aria ma possono fornire indicazioni sul livello istantaneo della concentrazione delle polveri atmosferiche e sul contributo delle differenti sorgenti al loro accumulo in atmosfera.

L'indagine è durata complessivamente due mesi. La prima campagna di misura è stata effettuata nel periodo 31 Marzo – 12 Aprile 2016. Durante i primi 6 giorni (dal 31/03/2016 al 5/04/2016) l'impattore è stato posizionato sul versante Est del porto, sul tetto dell'Autorità Portuale di Napoli. Nei successivi 7 giorni (dal 6/04/2016 al 12/04/2016) la strumentazione è stata posizionata al primo piano del versante Est della Stazione Marittima. La seconda campagna di monitoraggio è stata effettuata presso l'Autorità Portuale di Napoli da Mercoledì 15/06/2016 a Lunedì 27/06/2016, per un totale di 280 h di campionamento.

L'evoluzione temporale dei dati è stata confrontata con indagini visive del traffico veicolare e marittimo nelle zone dell'Autorità Portuale e della Stazione Marittima, in corrispondenza dei punti di stazionamento della strumentazione di monitoraggio.

## **PARTICOLATO ATMOSFERICO**

Con il termine polveri atmosferiche o particolato atmosferico o aerosol atmosferico si intende l'insieme delle sostanze solide sospese presenti in atmosfera. E' un inquinante che ha origine sia primaria che secondaria in quanto può derivare dall'emissione diretta da parte di sorgenti industriali o naturali in atmosfera (primario) o si può formare in atmosfera da precursori gassosi come ad esempio NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e composti organici volatili (VOC) che, a seguito di reazioni in atmosfera ed interazione con la luce solare formano il particolato secondario inorganico (SIA – Secondary Inorganic Aerosol) ed organico (SOA – Secondary Organic Aerosol).

Il parametro principale che governa il comportamento aerodinamico di un aerosol è la dimensione delle particelle in sospensione. Queste possono avere dimensioni che vanno da pochi nanometri fino a centinaia di micron. Il limite inferiore della funzione di distribuzione dipende dall'apparecchiatura utilizzata per la loro misurazione, nel caso oggetto dello studio la dimensione minima è di 7 nm. Il limite superiore è generalmente fissato a 10 micron poiché polveri con dimensioni maggiori si depositano in breve tempo e quindi non rimangono a lungo sotto forma di aerosol.

La grandezza comunemente utilizzata per caratterizzare il particolato è il diametro aerodinamico, ovvero sia il diametro di una particella sferica di densità unitaria, che ha la stessa velocità di sedimentazione delle particelle che costituiscono l'aerosol.

L'aerosol atmosferico è generalmente classificato in frazioni caratterizzate da una dimensione massima. Ad esempio con il termine PM10 si intende la concentrazione in massa del materiale particolato -Particulate Matter (PM)- con diametro aerodinamico inferiore a 10 micron. Allo stesso modo PM2,5 rappresenta quello con dimensioni inferiori a 2,5 micron, spesso definito anche particolato fine o polveri sottili, mentre il PM1 rappresenta il particolato ultrafine, quello con dimensioni inferiori a 1 micron. Allo stesso modo è possibile definire altre frazioni delle polveri PMx dove con x si intende la dimensione, in micron, delle particelle più grandi presenti nella frazione dimensionale.

Il particolato atmosferico è costituito principalmente da solfati, nitrati, ammonio, carbonio elementare, materiale della crosta terrestre e una grande varietà di composti organici. Nelle aree costiere sono inoltre presenti quantità rilevanti di cloruro di sodio.

#### QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO

Nella legislazione italiana, il materiale particolato atmosferico compare con la definizione di "polveri totali sospese" (TSP) nel DPR n. 203 del 24 Maggio 1988, che recepiva diverse direttive comunitarie concernenti norme in materia di qualità dell'aria e inquinamento prodotto da grandi impianti industriali. Nel D.M. del 15 Aprile 1994 (successivamente aggiornato dal D.M. del 25 Novembre 1994), vengono definite norme tecniche in materia di livelli di attenzione e allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e in particolare per il PM 10. La normativa attualmente in vigore è il Decreto Ministeriale n. 155 del 2010, che stabilisce i seguenti valori soglia per le concentrazioni delle polveri:

Tabella 1. Valori soglia PM 10 e PM 2.5 normati dal D.M. n.155/2010

INQUINANTE	Valore Limite per la protezione della salute umana	Periodo di mediazione	Numero massimo di superamenti in un anno civile
PM 10	50 µg/m <sup>3</sup>	24 ore	35 volte
	40 µg/m <sup>3</sup>	Anno civile	
PM 2.5	25 µg/m <sup>3</sup>	Anno civile	-
	Valore limite, da raggiungere entro il 1° gennaio 2020, valore indicativo 20 µg/m <sup>3</sup>		

#### STRUMENTAZIONE E METODOLOGIA D'INDAGINE

In quest'analisi è stato utilizzato un impattore elettrostatico a bassa pressione (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) per il campionamento del particolato atmosferico PM 10 e delle sue frazioni. Dettagli sul funzionamento dell'ELPI sono forniti in Appendice.

Un importante parametro da considerare, necessario all'elaborazione dei dati, è la densità particellare. In generale, il valore della densità non è noto con precisione, e nessuna indicazione in merito è fornita dallo strumento. Molti studi concernenti il monitoraggio di aerosol ambientali indicano il valore medio ammissibile

di 1 g/cm<sup>3</sup>, valore utilizzato in questo studio, anche se esso è fortemente dipendente dalla qualità delle polveri raccolte (le polveri carboniose hanno una densità tra 1.8 e 2 g/cm<sup>3</sup> mentre il sale marino ha densità di 2.16 g/cm<sup>3</sup>).

Le misure effettuate con tale tipo di strumentazione consentono di monitorare particelle con distribuzione delle dimensioni nell'intervallo 0.03-10 micron. Tale gamma è estesa fino ad un minimo di 7 nm utilizzando un ulteriore piano d'impatto, definito filtro statico.

Specifiche nominali degli impattori

Stage	D <sub>eff</sub> * [µm]	D <sub>min</sub> [µm]	D <sub>max</sub> [µm]	Numero minimo [1/cm <sup>3</sup> ]	Numero massimo [1/cm <sup>3</sup> ]	Massa minima [µg/m <sup>3</sup> ]	Massa massimo [mg/m <sup>3</sup> ]
13	9.970		9.990				
12	6.388	4.085	6.800	0.10	2.7 E+04	31	8269
11	3.208	2.520	4.400	0.17	4.5 E+04	13	3496
10	2.042	1.655	2.500	0.30	7.9 E+04	5	1362
9	1.300	1.021	1.655	0.51	1.4 E+05	2	566
8	0.817	0.655	1.000	0.82	2.2 E+05	1	253
7	0.516	0.407	0.650	1.6	4.1 E+05	0.43	115
6	0.330	0.267	0.400	3	7.8 E+05	0.20	54
5	0.215	0.173	0.260	5	1.4 E+06	0.10	27
4	0.137	0.109	0.170	10	2.7 E+06	0.05	12.9
3	0.083	0.063	0.108	18	4.7 E+06	0.03	6.7
2	0.043	0.030	0.060	41	1.1 E+07	0.01	3.0
1	0.022	0.007	0.030	142	3.8 E+07	0.01	1.5

\*Diametro effettivo utilizzato per il calcolo della massa

La concentrazione in massa delle particelle sul singolo stadio è determinata, dunque, dalla concentrazione numerica misurata, dalla densità ipotizzata delle particelle e dal diametro  $D_{eff}$  della classe dimensionale. Ciò significa che, ad esempio, le particelle nell'intervallo 0.407 – 0.650 µm (settimo stadio dimensionale) sono equiparate a particelle di 0.516 µm. Il volume di una particella di 0.407 µm è circa il 40% di quella delle particelle rappresentative dello stadio (0.516 µm) mentre quella da 0.650 µm ha un volume circa il 60% superiore a quello della particella rappresentativa dello stadio dimensionale. Nel caso di una funzione di distribuzione in massa con una moda a 0.516 µm, quindi, l'ELPI può stimare valori di concentrazione che possono variare tra il 50 e il 150% del valore reale in funzione delle distribuzioni delle particelle nella classe dimensionale in esame.

## PRESENTAZIONE E ANALISI DEI DATI

Nella prima fase della campagna di monitoraggio sono stati eseguiti test di taratura e calibrazione strumentale, in seguito sono stati effettuati i campionamenti sul campo. La calibrazione strumentale è stata eseguita in loco attraverso una scansione dell'aria ambiente e il corretto settaggio della scala elettrica degli elettrometri.

### Misure nel periodo Marzo-Aprile 2016

La campagna sperimentale eseguita presso il Porto di Napoli è stata condotta in continuo tra Giovedì 31/03/2016 e Martedì 5/04/2016, per un totale di 145 h di campionamento, presso l'Autorità Portuale di

Napoli, e Mercoledì 6/04/2016 – Martedì 12/04/2016, per un totale di 169 h di campionamento, presso la Stazione Marittima.

La raccolta dei dati ha riguardato la caratterizzazione delle funzioni di distribuzione delle dimensioni delle particelle (PSDF – Particle Size Distribution function), in numero e in massa normalizzate sul loro valore massimo, e il loro confronto con quelle riportate in letteratura.

Le funzioni di distribuzione delle polveri sono caratteristiche delle sorgenti da cui vengono emesse. A titolo esemplificativo si riportano nelle figure 1-4 le funzioni di distribuzione, in numero e in massa, riportate in letteratura su sorgenti antropiche e naturali di interesse per una città portuale ad alta densità di traffico.

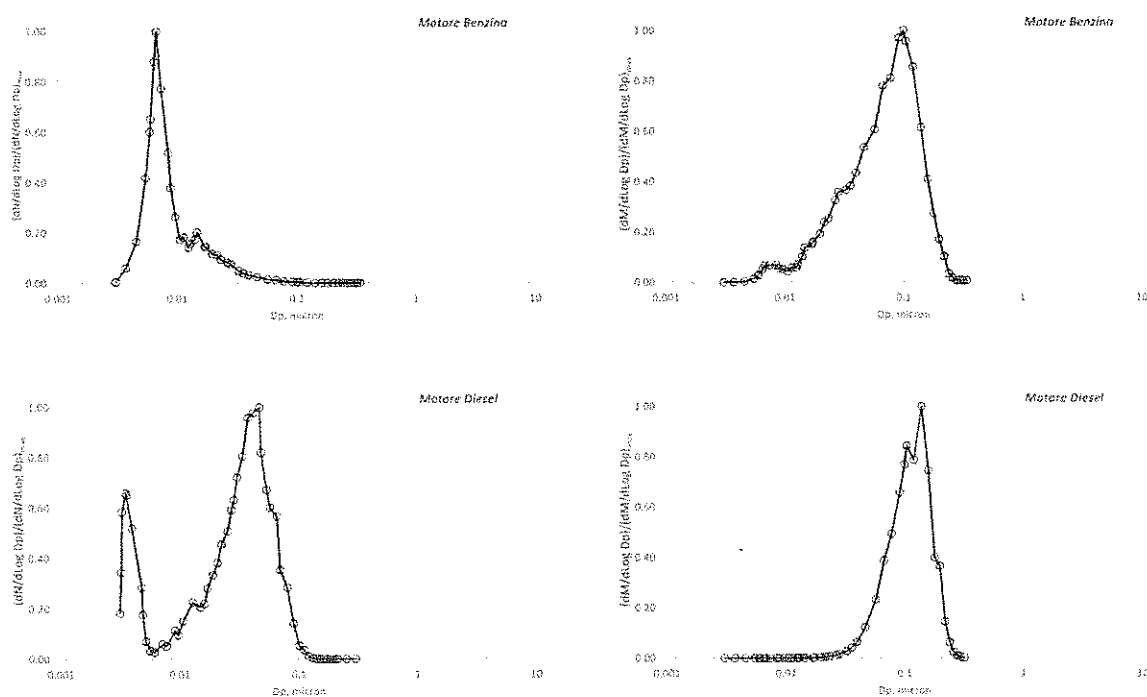


Figura 1: Funzioni di distribuzione in numero (sinistra) e in massa (destra) del particolato emesso da motori a combustione interna per autotrazione (adattato da D'Anna, Combustion formed nanoparticles, Proceedings of the Combustion Institute 32, 2009, 593–613)

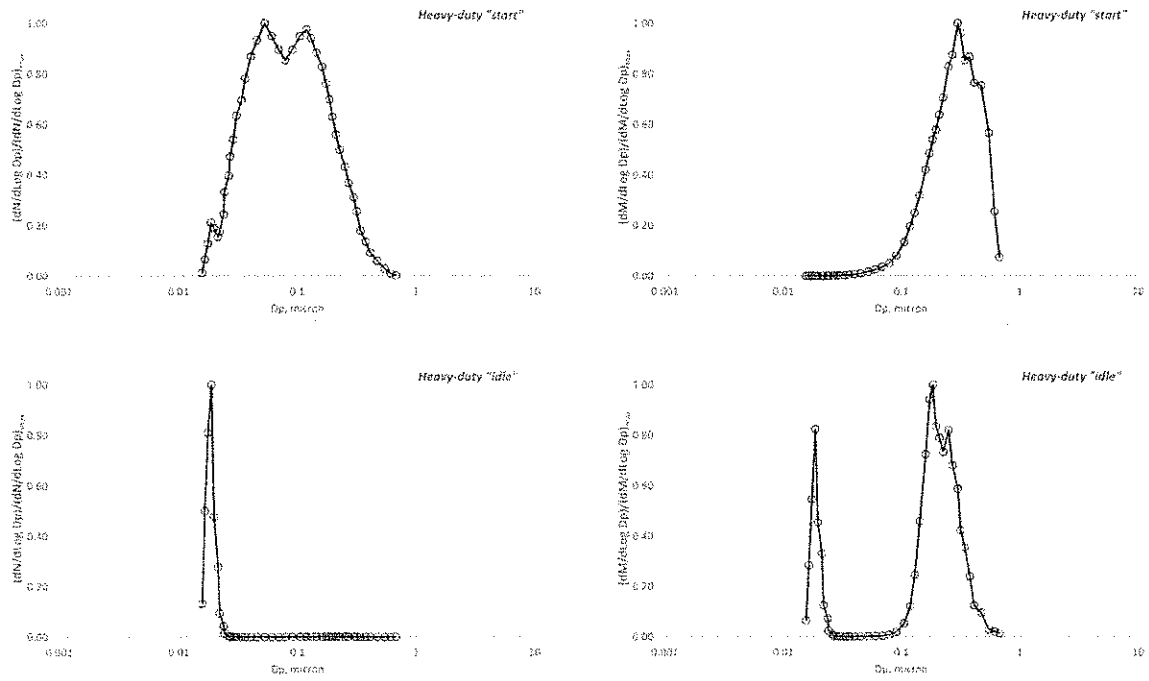


Figura 2: Funzione di distribuzione in numero (sinistra) e in massa (destra) del particolato emesso da motori a combustione interna per il trasporto merci (adattato da Heavy-Duty Vehicle Chassis Dynamometer Testing for Emissions Inventory, Air Quality Modeling, Source Apportionment and Air Toxics, Emissions Inventory, CRC Report No. E55/59, August 2007)

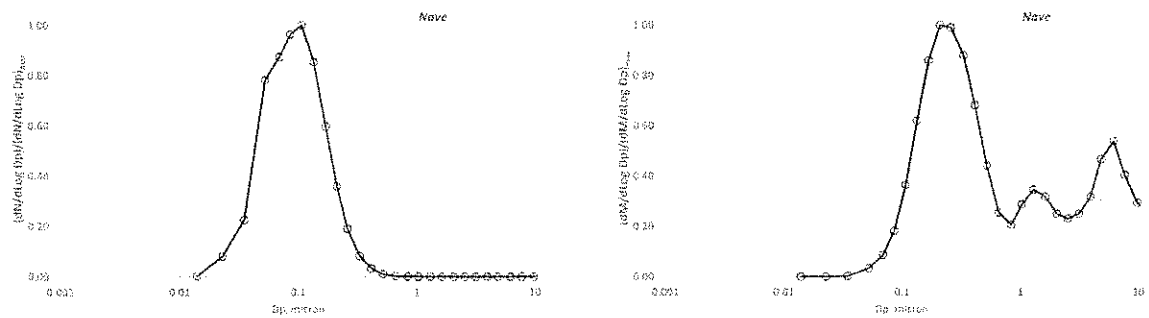


Figura 3: Funzione di distribuzione in numero (sinistra) e in massa (destra) del particolato emesso da un motore marino (adattato da Fridell, Steen, Peterson, "Primary particles in ship emissions", Atmospheric Environment 42, 2008, 1160–1168)

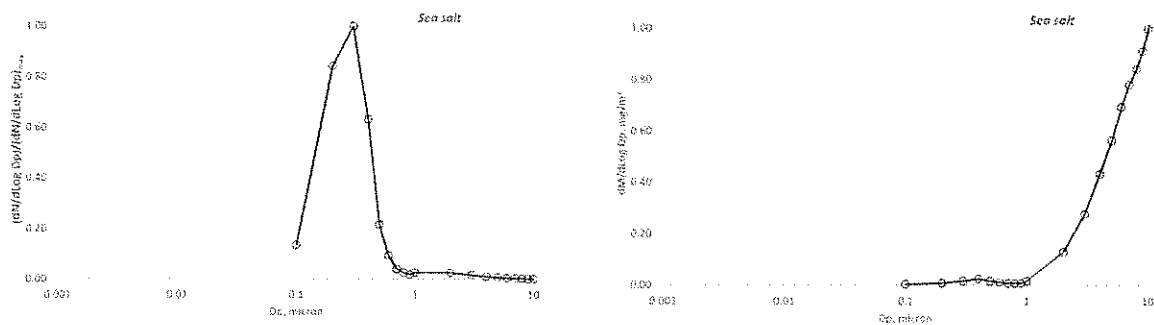


Figura 4: Funzione di distribuzione in numero (sinistra) e in massa (destra) del particolato marino (adattato da misure effettuate in zone marine remote)

Nelle Figg.5 e 6 sono mostrate alcune PSDf, in numero e massa rispettivamente, rappresentative di quelle misurate con l'ELPI. In particolare nella Fig.5 sono mostrate le PSDf quando si è stato osservato un aumento del traffico veicolare urbano (via Marina) confrontate con quelle dei motori Diesel e Benzina di autovetture (Figura 5A - PSDf in numero), e con i motori Diesel di autovetture e heavy-duty (veicoli pesanti e autobus) (Figura 5B - PSDf in massa).

È possibile notare come la PSDf in numero misurata con l'ELPI presenti un primo picco di concentrazione tra 30 e 60 nm, ed un secondo tra 100 e 200 nm; da rilevare un'elevata concentrazione di particelle nell'intervallo 0.5 – 2 μm. Un motore Benzina, di contro, fa registrare un unico picco di particelle per diametri inferiori ai 7 nm (limite inferiore di misura dello strumento). La PSDf del motore Diesel è invece bi-modale, con un primo picco a circa 5 nm ed un secondo a 30-50 nm. In Fig.5B è apprezzabile la differenza tra le PSDf in massa di un motore Diesel di una autovettura e quella di un veicolo pesante: mentre la prima è mono-modale con picco di concentrazione a 100 nm, la seconda (anch'essa mono-modale) presenta picco massimo a 250 nm. La funzione di distribuzione misurata dall'ELPI in presenza di un rilevante traffico veicolare risulta essere una combinazione delle due precedentemente descritte ed un picco aggiuntivo a 500 nm, probabilmente derivante da altra sorgente emissiva.

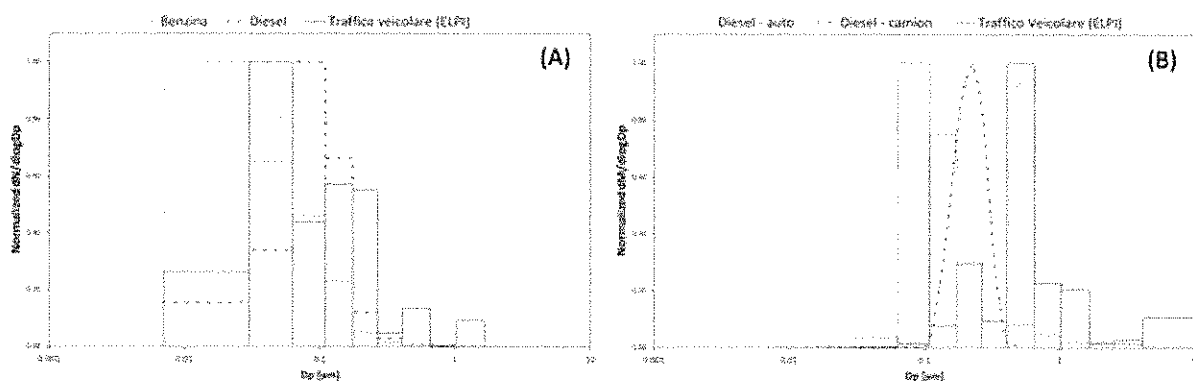


Figura 5: (A) Funzioni di distribuzione in numero di motori Diesel, Benzina e di una situazione di elevato traffico veicolare misurata con l'ELPI. (B) Funzioni di distribuzione in massa di motori Diesel di automobili, camion e di una situazione di elevato traffico veicolare misurata con l'ELPI.

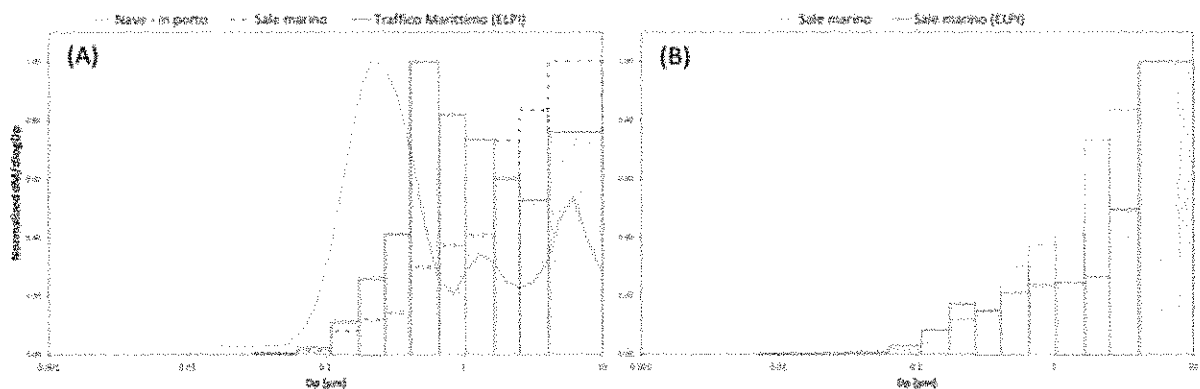


Figura 6: (A) Funzioni di distribuzione in massa misurate dall'ELPI confrontata con la funzione di distribuzione del particolato emesso da una nave in porto (10% di carico) e da un aerosol marino riportate in letteratura; (B) Funzioni di distribuzione in massa della funzione di distribuzione in massa misurate dall'ELPI e quella dell'aerosol marino riportata in letteratura.

In Fig.6 sono mostrate due tipiche PSDf misurate durante questa campagna di monitoraggio con l'ELPI in corrispondenza di una situazione di una elevata presenza di navi in porto (Fig.6A) e in occasione di assenza sia di traffico veicolare che di navi (Fig.6B). Queste due PSDf sono confrontate con alcune PSDf riportate in letteratura.

Per una nave in ingresso al porto il carico dei motori è inferiore al 10%, in questo modo il motore di una nave genera un particolato al cui funzione di distribuzione è mostrata in Fig.6A (linea). Essa presenta un primo e più spiccato picco a 250 nm (zona caratteristica della combustione), un secondo a 1.5 µm ed un terzo a 6 µm (zona del particolato grossolano). La PSDf misurata dall'ELPI mostra una funzione di distribuzione bimodale, con un primo e più alto picco a 500 nm, ed un secondo tra 4 e 10 µm. Essa risulta paragonabile a quella riportata in letteratura, seppur spostata verso diametri particellari più elevati relativamente alla prima moda. Ciò potrebbe essere dovuto all'effetto combinato del traffico veicolare (Figura 5) ed al transito di navi più piccole anch'esse presenti nel sito in esame. Questo spiegherebbe altresì l'assenza della bi-modalità e gli elevati valori di concentrazione nell'intervallo 0.5 – 2 µm. La PSDf rilevata dall'ELPI e riportata in Fig.6B mostra invece una forma molto simile a quella dell'aerosol marino, con caratteristica mono-modale, con picco rilevato a 10 µm (limite superiore di misura dello strumento) e con una bassa concentrazione di particolato fine.

Le polveri raccolte sugli stadi n. 10 e 4 e dell'ELPI, con diametri aerodinamici compresi nell'intervallo 1.655 – 2.042 µm e 109 – 137 nm rispettivamente, sono state analizzate tramite tecnica ottica SEM-EDX al fine di valutarne la composizione elementare (Figura 7).

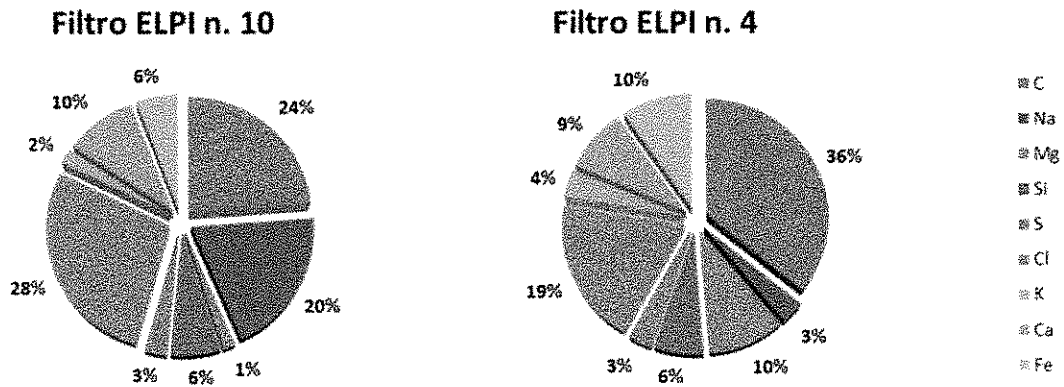


Figura 7: Percentuali in massa della composizione elementare delle polveri presenti sui filtri n. 10 e 4 dell'ELPI, con diametri aerodinamici compresi nell'intervallo 1.655 – 2.042  $\mu\text{m}$  e 109 – 137 nm rispettivamente. Caratterizzazione tramite tecnica ottica SEM-EDX.

I dati mostrano come sia elevata la presenza di sodio, cloro e carbonio sul il filtro numero 10 (aerosol grossolano). I primi due caratterizzano l'aerosol marino. Per il filtro numero 4 (aerosol ultrafine), invece, diminuisce sia la concentrazione di sodio che quella di cloro, a favore esclusivamente di un aumento di concentrazione di carbonio, prodotto principale dell'aerosol generato dalla combustione. Concentrazioni pressoché costanti fanno registrare tutti gli altri elementi rilevati; in particolare è da notare il basso tenore di zolfo rilevato su entrambi i filtri (3%wt.), segno della bassa presenza di composti solforati nei combustibili navali.

La determinazione della concentrazione in massa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del PM 10, PM 2.5, PM 1 e PM 0.1 presso l'Autorità Portuale di Napoli ha portato ai risultati esposti nelle Figure 8 – 10. I valori di PM 10 e PM 2.5 sono stati confrontati con i dati ARPAC ottenuti in differenti zone urbane della città di Napoli, nello stesso periodo temporale (Figure 11, 12).

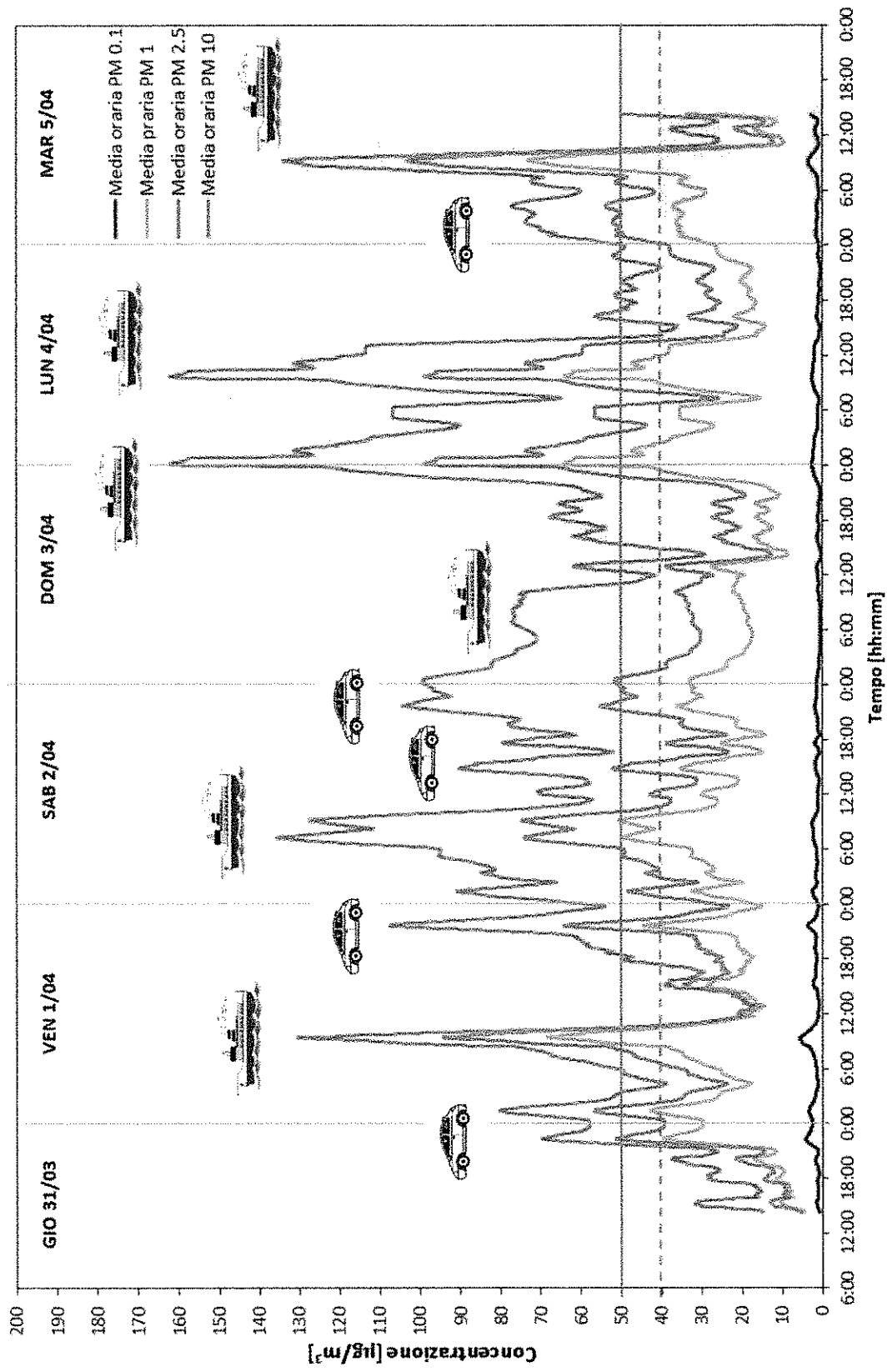


Figura 8: Concentrazioni medie orarie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 10 e sue frazioni PM 2.5, PM 1, PM 0.1 rilevate presso l'autorit  portuale di Napoli. Sono riportati anche i valori limite giornaliero (linea continua) e annuale (tratteggio) per il PM 10, imposti dalla normativa vigente (D.M. n. 155/2010).

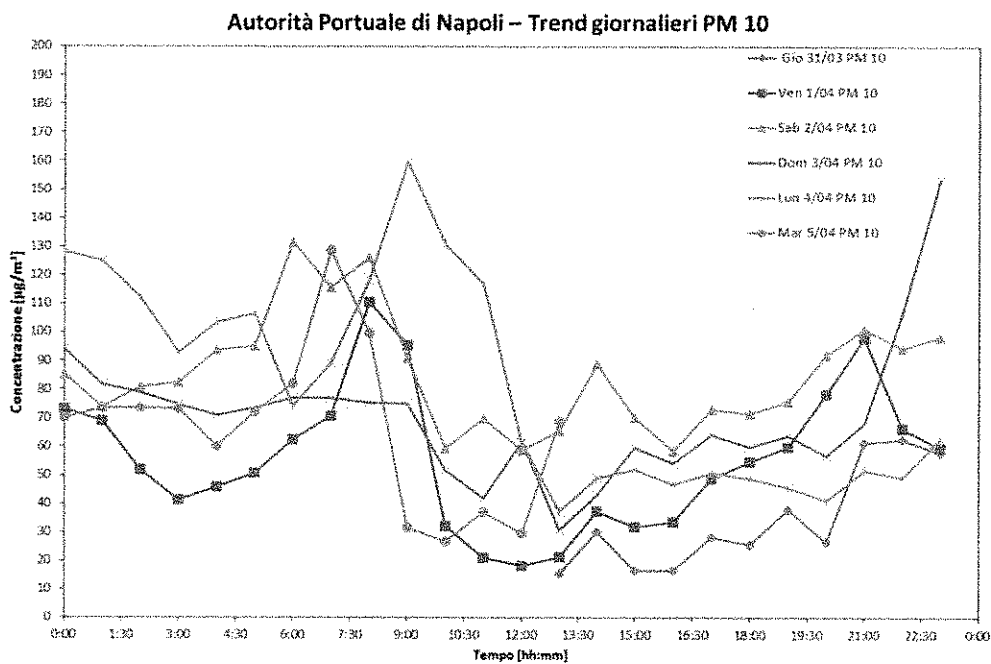


Figura 9: Concentrazioni medie orarie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 10 rilevate presso l’Autorità Portuale di Napoli. Giorno tipo.

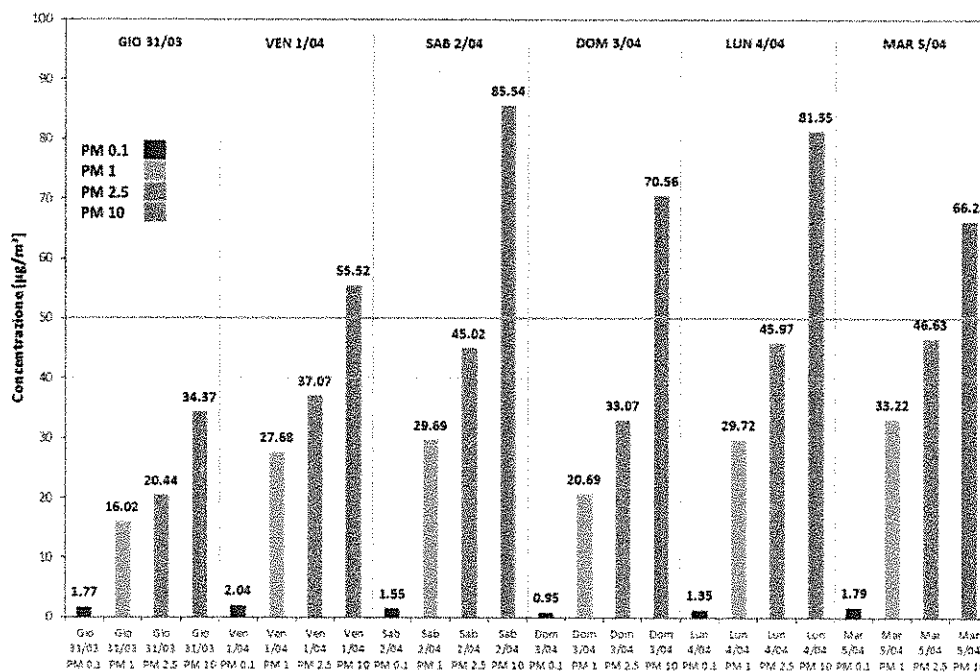


Figura 10: Concentrazioni medie giornaliere ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 10 e sue frazioni PM 2.5, PM 1, PM 0.1 rilevate presso l’Autorità Portuale di Napoli. Sono riportati anche i valori limite giornaliero (linea continua) ed annuale (tratteggio) per il PM 10, imposti dalla normativa vigente (D.M. n. 155/2010).

### Autorità Portuale – Confronto dati PM 10 ARPAC - ELPI

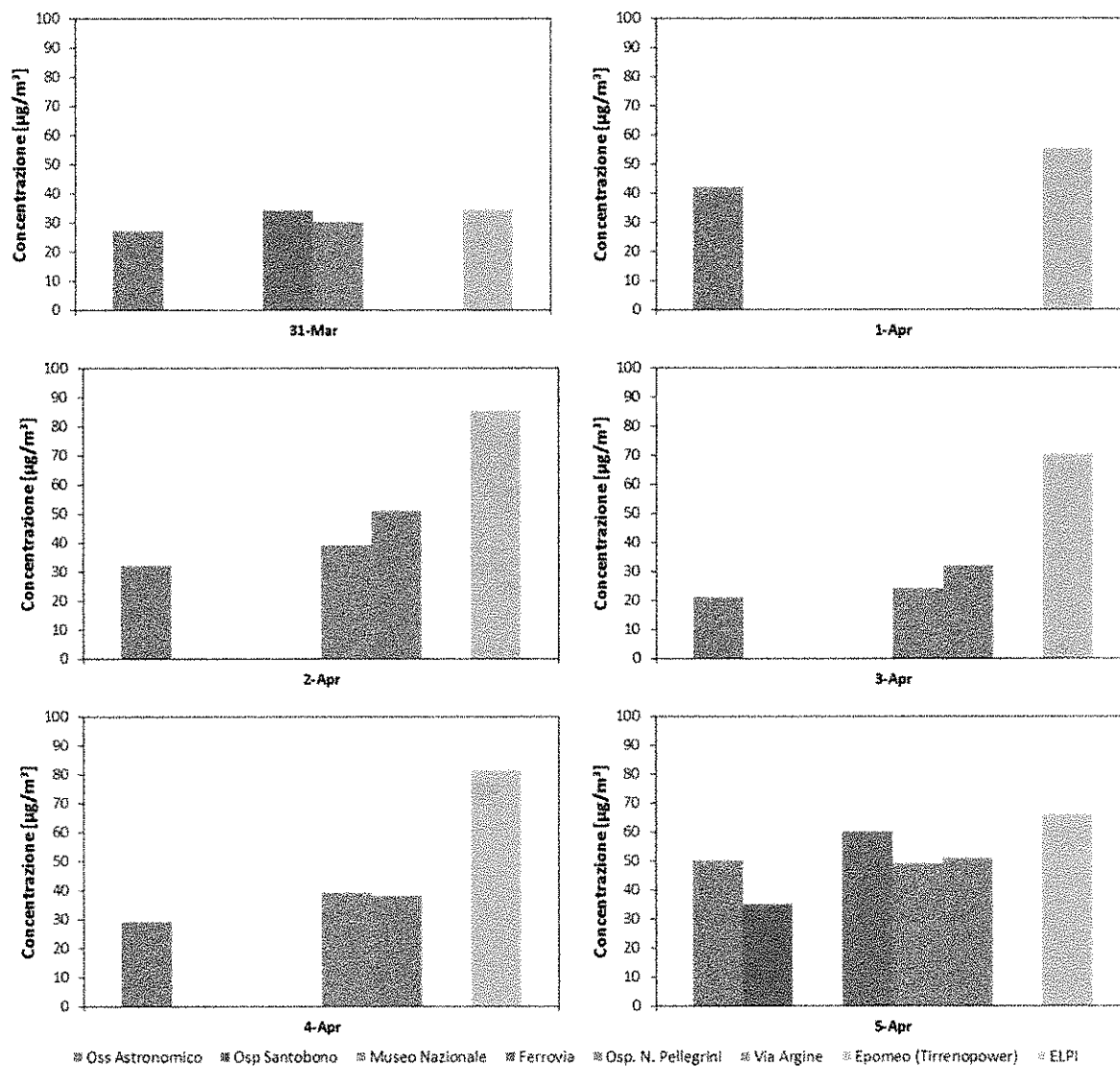


Figura 11: Medie giornaliere delle concentrazioni massiche ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 10. Confronto tra i dati delle centraline ARPAC impiantate in varie zone urbane della città, e i dati ELPI ottenuti all'Autorità Portuale.

### Autorità Portuale – Confronto dati PM 2.5 ARPAC - ELPI

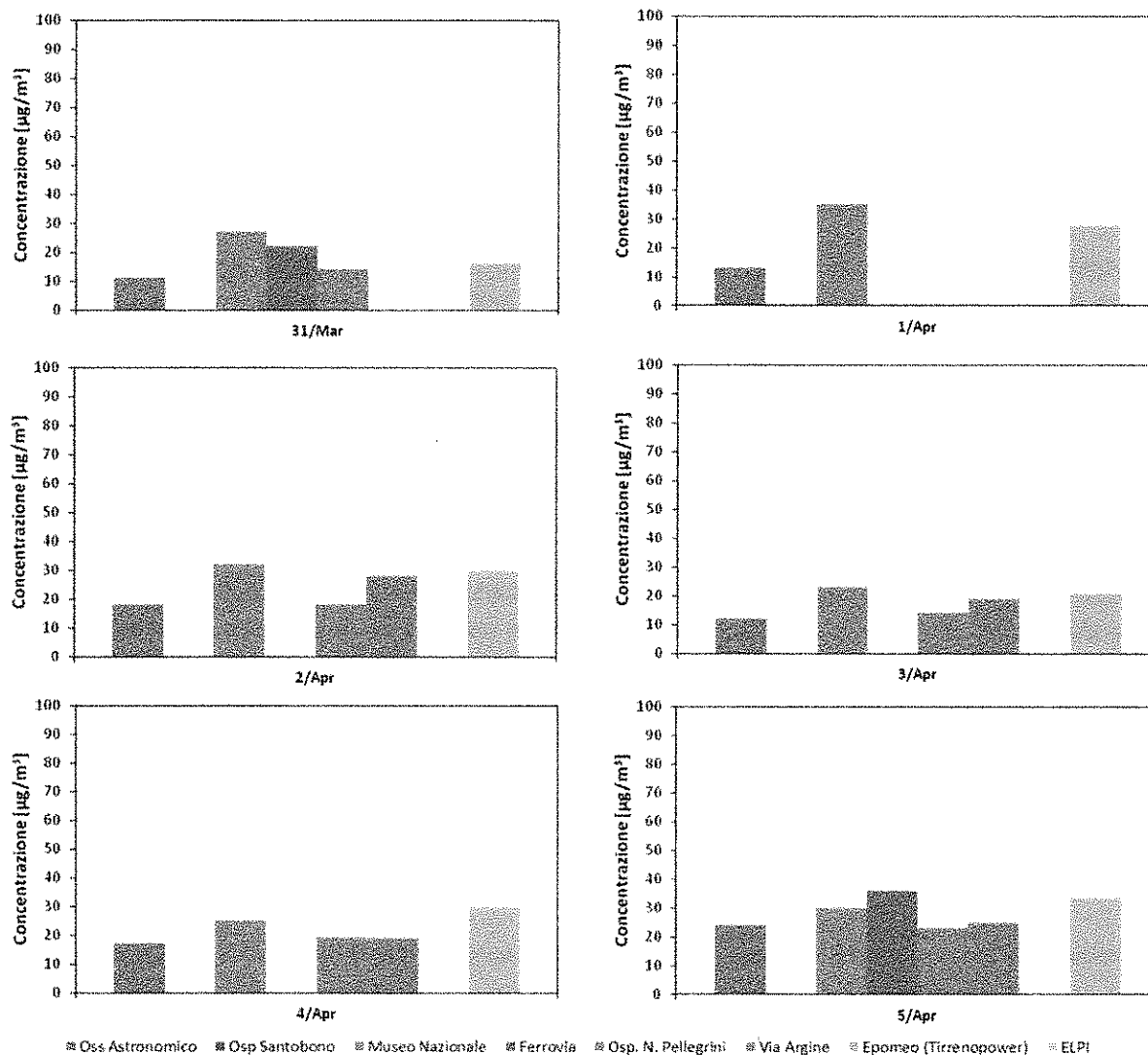


Figura 12: Medie giornaliere delle concentrazioni massiche ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 2.5. Confronto tra i dati delle centraline ARPAC impiantate in varie zone urbane della città, e i dati ELPI ottenuti all'Autorità Portuale.

È possibile notare come il sito presenti emissioni minime di particolato ultrafine (PM 0.1), mentre vi è una considerevole presenza delle frazioni PM 1 e PM 2.5. Le concentrazioni del PM 2.5 sono ben in linea con i dati ARPAC ottenuti nelle differenti zone urbane della città, ma generalmente superiori al valore limite giornaliero imposto dalla normativa. Nel Piazzale Pisacane è stato possibile osservare un traffico continuo di autoveicoli di grossa cilindrata (mezzi per il trasporto merci, bisarche, etc.) sia all'interno che all'esterno del varco; oltretutto, è da segnalare un altissimo livello di traffico su Via Marina per l'intera durata della campagna di misure. Da notare anche la presenza di lavori di manutenzione per una nave ormeggiata alla banchina 24, in prossimità del Molo Piliero, persistiti per tutta la durata del monitoraggio. Nel corso di detti lavori sono state utilizzate fiamme ossidriche e muletti con bracci telescopici, dunque di grossa cilindrata (in particolare nei giorni di venerdì 1, lunedì 4 e martedì 5 Aprile, nelle ore 10:00 – 11:00), incrementando la concentrazione di PM 2.5.

Dal suddetto molo è stato possibile registrare l'arrivo della nave da crociera COSTA FASCINOSA nella mattina di lunedì 4 Aprile. La nave è entrata in porto verso le ore 07:00, transitando nella zona limitrofa al punto di campionamento e dirigendosi ai moli 6 – 7. Nella Figura 8, infatti, è chiaramente visibile il picco di concentrazione nelle ore mattutine del suddetto giorno, con un forte incremento del PM 10 e delle frazioni minori. Quest'ultimo dato di concentrazione è paragonabile a quello ottenuto dall'ingorgo al semaforo (ore 23:30) e seguente elevatissimo tenore di traffico (ore 00:00 – 01:00) riscontrato su Via Marina, nella notte tra domenica 3 e lunedì 4 Aprile.

Va segnalato che è stato possibile visionare il passaggio di navi minori come aliscafi, trasportatori, navi porta acqua, navi pilota e traghetti con ripetibilità di movimento nell'arco delle varie giornate. In particolare è da registrare il rientro di una nave-trasporti con rotta Palermo – Napoli, con arrivo ore 06:00 – 07:00, e sua partenza con rotta contraria ore 20:00 (tutti i giorni). Dopo l'ingresso in porto, la nave si è diretta verso i moli 14 – 15. Nelle ore precedenti lo sbarco (18:00 – 20:00) e successive all'imbarco (06:00 – 08:00), si registra la movimentazione di una trentina di veicoli pesanti quali camion, furgoni e bisarche (rispettivamente per l'accesso alla/l'uscita dalla nave), con loro transito nel Piazzale Pisacane.

I profili di concentrazione riportati in Figura 8 dimostrano la ripetibilità delle emissioni giornaliere del PM 10, e il loro andamento nell'arco di una giornata tipica. Dopo una fase di alta concentrazione nelle ore notturne della giornata (specialmente nel fine settimana a causa del traffico veicolare), l'andamento è decrescente sino alle ore 05:00, quando poi cambia tendenza ed aumenta sino alle ore di punta del traffico mattutino (sia marittimo che veicolare, ore 09:00). Fa eccezione, come argomentato in precedenza, il giorno di lunedì 4, dove la presenza del PM 10 risulta in elevate concentrazioni nelle ore mattutine a seguito dell'arrivo della COSTA FASCINOSA, con riduzione significativa delle emissioni solo a partire dalle ore 11:00. Il profilo di concentrazione è nuovamente decrescente sino alle ore 13:00, e si assesta pressoché costante sino alle 18:00, dove poi si ha un nuovo progressivo aumento della concentrazione sino alle ore conclusive della giornata.

Le medie giornaliere di PM 10 risultano essere superiori al valore limite di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ed in linea con i valori delle centraline ARPAC nelle zone urbane della città. Come già specificato in precedenza, le classi dimensionali delle particelle superiori ai  $2.5 \mu\text{m}$  sono imputabili direttamente all'aerosol marino ed alle polveri grossolane trasportate dal vento. Ciò implica che la presenza di una fonte primaria di particelle micrometriche (aerosol marino) è parte integrante e preponderante delle alte concentrazioni di particolato grossolano rilevate. Il suo impatto è ben visibile in Figura 8, potendo notare la netta differenza di concentrazione tra il PM 2.5 ed il PM 10: i superamenti giornalieri del PM 10, dunque, sono dovuti soprattutto al particolato di grosse dimensioni derivante direttamente dal mare, ed in maniera meno evidente al particolato generato da combustione.

La determinazione della concentrazione in massa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del PM 10, PM 2.5, PM 1 e PM 0.1 presso la Stazione Marittima ha portato ai risultati esposti graficamente nelle Figure 13 – 15. I valori di PM 10 e PM 2.5 sono stati confrontati con i dati ARPAC ottenuti in differenti zone urbane della città di Napoli, nello stesso periodo temporale (Figure 16, 17).

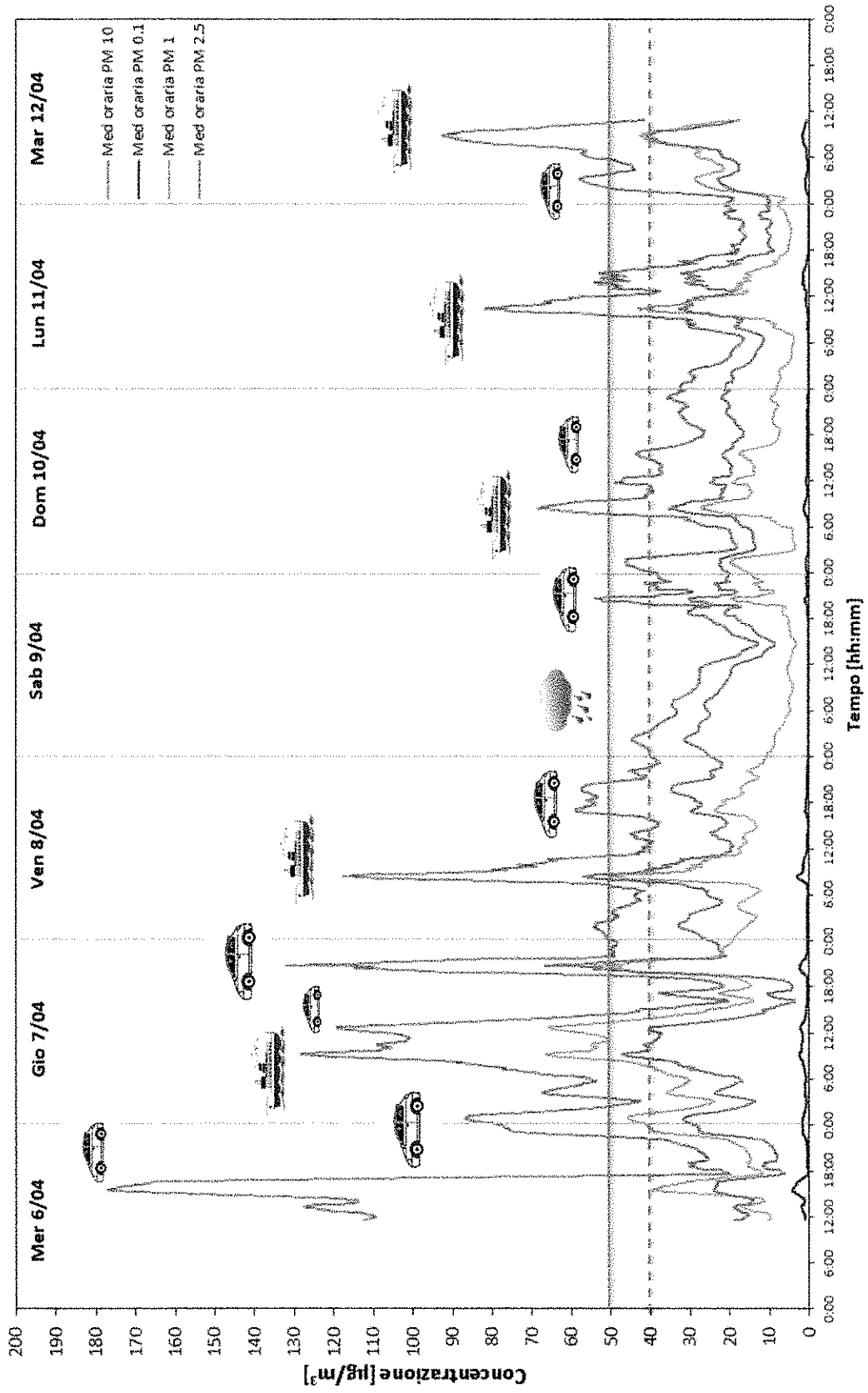


Figura 13: Concentrazioni medie orarie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 10 e sue frazioni PM 2.5, PM 1, PM 0.1 rilevate presso la Stazione Marittima di Napoli. Sono riportati anche i valori limite giornaliero (linea continua) e annuale (tratteggiato) per il PM 10, imposti dalla normativa vigente (D.M. n. 155/2010).

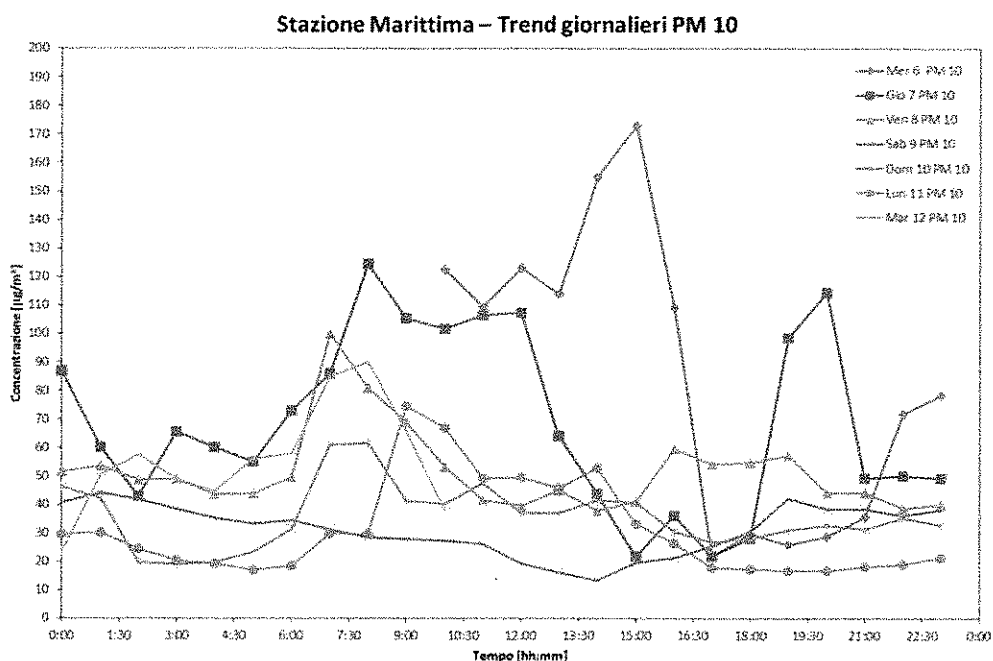


Figura 14: Concentrazioni medie orarie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 10 rilevate presso la Stazione Marittima di Napoli. Giorno tipo.

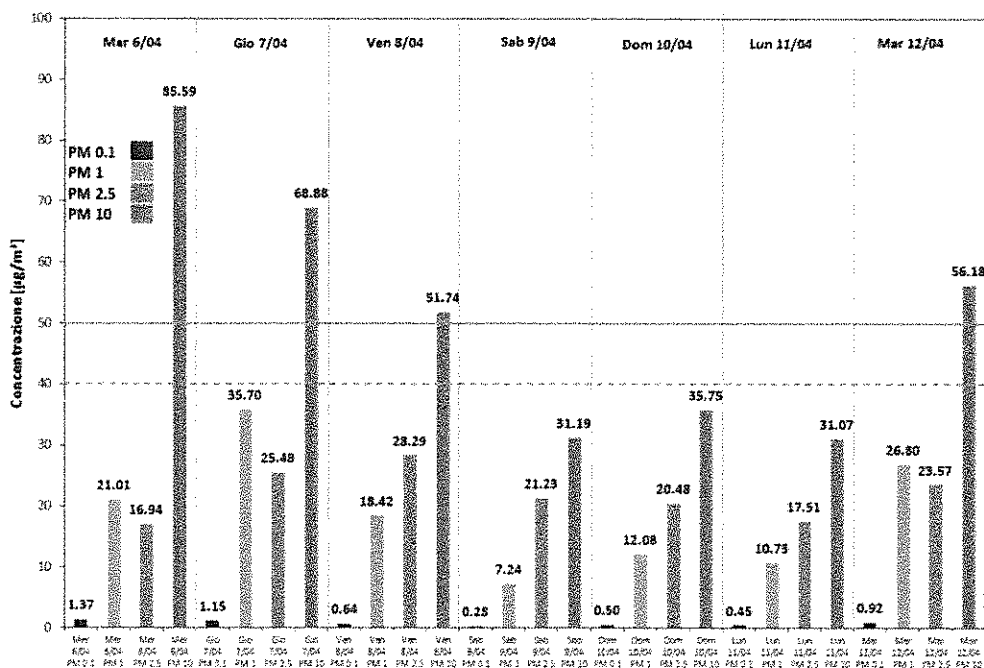


Figura 15: Concentrazioni medie giornaliere ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 10 e sue frazioni PM 2.5, PM 1, PM 0.1 rilevate presso la Stazione Marittima di Napoli. Sono riportati anche i valori limite giornaliero (linea continua) ed annuale (tratteggiato) per il PM 10, imposti dalla normativa vigente (D.M. n. 155/2010).

### Stazione Marittima – Confronto dati PM 10 ARPAC - ELPI

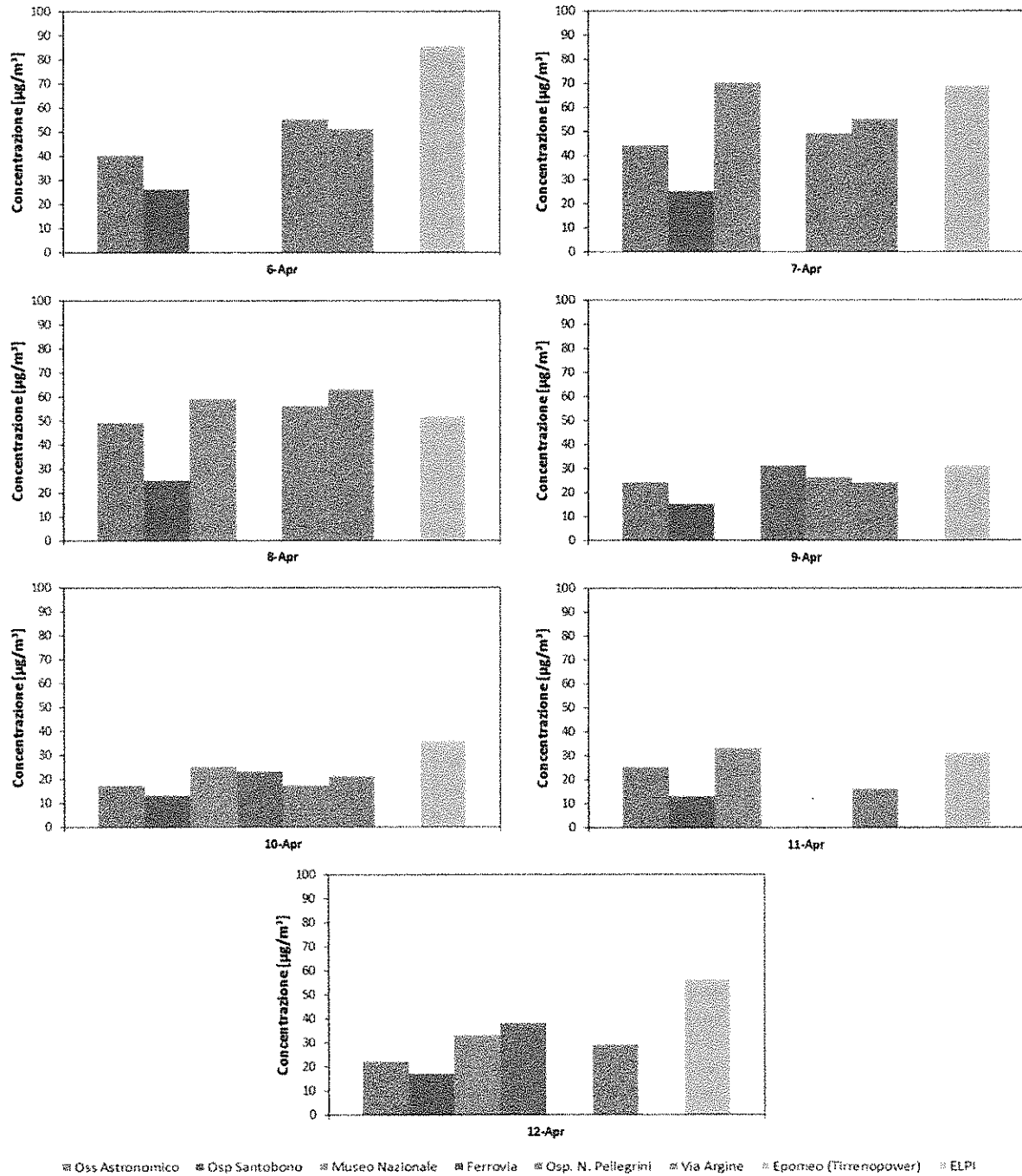


Figura 16: Medie giornaliere delle concentrazioni massiche ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 10. Confronto tra i dati delle centraline ARPAC impiantate in varie zone urbane della città, e i dati ELPI ottenuti alla Stazione Marittima.

### Stazione Marittima – Confronto dati PM 2.5 ARPAC - ELPI

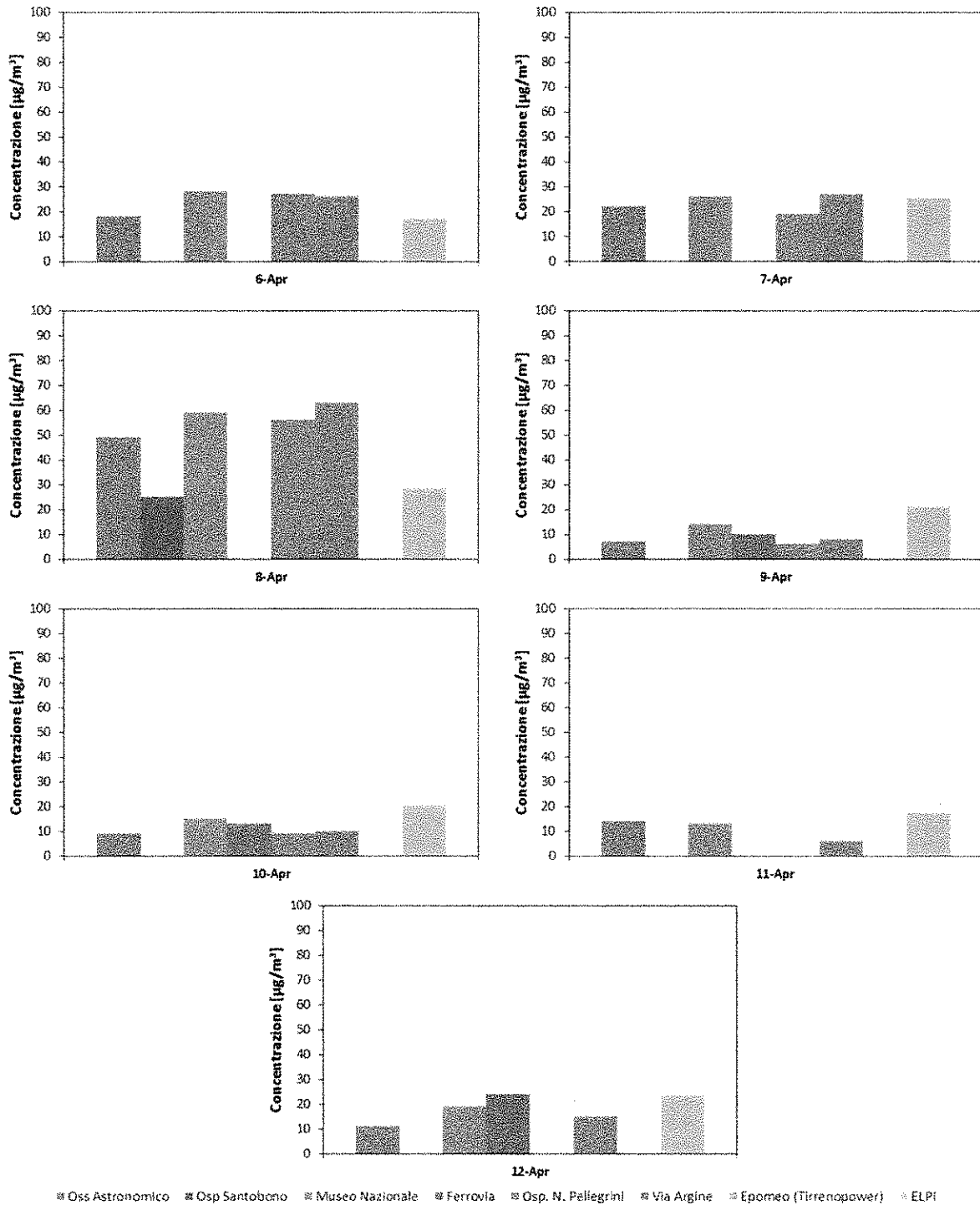


Figura 17: Medie giornaliere delle concentrazioni massiche ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) di PM 2.5. Confronto tra i dati delle centraline ARPAC impiantate in varie zone urbane della città, e i dati ELPI ottenuti alla Stazione Marittima.

Ancora una volta è possibile notare come il sito in questione presenti emissioni minime di particolato ultrafine (PM 0.1). Le concentrazioni del PM 2.5 sono in linea con i dati ARPAC ottenuti nelle differenti zone urbane della città e, a differenza del sito precedente, generalmente rispettano il valore limite giornaliero imposto dalla normativa. Dal Molo Angioino e della Calata del Piliero è stato rilevato il consueto traffico di autoveicoli di grossa cilindrata sia all'imbarco che allo sbarco della nave da trasporto di tratta NA – PA (arrivo in porto ore 06:00 -07:00, partenza ore 20:00). La nave ha ormeggiato tutti i giorni alla banchina 14, posta a meno di 200 m dal punto di campionamento. Nei giorni di mercoledì 6 e giovedì 7 Aprile è rilevante il valore della concentrazione di PM 1, dimostrando il forte contributo degli scarichi degli autoveicoli alla qualità dell'aria in questa zona. Il tenore di concentrazione del PM 1 si mantiene costante poi nelle ore notturne, ma andamento avverso si registra per il PM 2.5. Ciò è dovuto all'effetto congiunto del traffico veicolare di Via Marina, costantemente sovraffollata, e della brezza marina.

In generale i livelli di concentrazione tendono a diminuire dalla mattina di venerdì 8 Aprile, con aumento dell'umidità dell'aria dovuto ad un cambio meteorologico delle condizioni ambientali. Dalle 17:00 di tale giorno e per le successive 24 h, la città di Napoli è stata attraversata da una perturbazione con temporali di breve/media intensità. Lievi precipitazioni sono state registrate anche nelle prime ore mattutine di domenica 10 Aprile.

I profili riportati in Figura 13, dunque, dimostrano un andamento crescente sino alle ore di punta del traffico mattutino (sia marittimo che veicolare, ore 09:00). Come argomentato in precedenza, nei giorni di mercoledì 6 e giovedì 7 Aprile la presenza del PM 10 risulta in elevate concentrazioni nelle ore mattutine, tanto più mercoledì con la forte presenza di particolato grossolano di dimensioni caratteristiche superiori ai 2.5  $\mu\text{m}$ , con riduzione significativa delle emissioni solo a partire dalle ore 15:00. Il trend, dunque, è nuovamente decrescente, assestandosi pressoché costante sino alle ore di chiusura della giornata. Da notare i bassi valori di concentrazioni nel giorno di sabato 9 Aprile, chiaro impatto delle condizioni climatiche sulla presenza del particolato in atmosfera.

Le medie giornaliere di PM 10 risultano in netta diminuzione nell'arco della settimana, aumentando con il cambio delle condizioni climatiche a partire da martedì 12 Aprile, giorno di chiusura della campagna sperimentale. I valori sono in linea con quelli delle centraline ARPAC nelle zone urbane della città.

Per il sito della Stazione Marittima, è ancor più evidente come le classi dimensionali delle particelle superiori ai 2.5  $\mu\text{m}$  siano imputabili direttamente all'aerosol marino ed alle polveri grossolane trasportate dal vento. La presenza del mare è parte integrante e preponderante delle alte concentrazioni di particolato grossolano rilevate. Ancora una volta, il suo impatto è ben visibile in Figura 13, potendo notare la netta differenza di concentrazione tra il PM 2.5 ed il PM 10: i superamenti giornalieri del PM 10, dunque, sono dovuti soprattutto al particolato di grosse dimensioni derivante direttamente dal mare, ed in maniera meno evidente al particolato generato da combustione.

#### Misure nel mese di Giugno 2016

La determinazione della concentrazione in massa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del PM 10, PM 2.5, PM 1 e PM 0.1 ha portato ai risultati riportati in Figura 18. Sono altresì mostrate le caratterizzazioni elementari delle polveri raccolte sui filtri n. 4, 7 e 10 dell'ELPI con diametri aerodinamici compresi nell'intervallo 1.655 – 2.042  $\mu\text{m}$ , 407 – 655 nm e 109 – 137 nm rispettivamente (Figura 19).

Anche per quest'ultima campagna è possibile rilevare emissioni minime di particolato ultrafine (PM 0.1), mentre vi è una considerevole presenza delle frazioni PM 2.5 e PM 10, ben più alta di quella rilevata nella precedente campagna di misura primaverile. La congruenza dei dati e le elevate concentrazioni delle polveri dimostrano una ripetibilità del traffico veicolare e marittimo. Dal Piazzale Pisacane, infatti, è stato possibile osservare un forte tenore del traffico veicolare sia all'interno che all'esterno del varco (Via Marina), mentre è da segnalare un netto e più importante aumento del traffico marittimo.

Dalla Calata del Piliero è stato possibile registrare in media l'arrivo di 3 navi da crociera nella mattinata di tutti i giorni. Le navi sono entrate in porto in orari differenti tra le ore 06:00 e le ore 09:00, transitando nella zona limitrofa al punto di campionamento e dirigendosi ai moli 6 – 7. Tali navi sono ripartite in serata ad orari differenti, mediamente a partire dalle ore 18:00. Il loro ingresso in porto è stato accompagnato da forti emissioni di fumi, chiaramente visibili anche all'esterno dell'area portuale. Il traffico crocieristico marittimo, accompagnato dal conseguente traffico veicolare all'interno dell'area portuale con la movimentazione di autobus ed autoveicoli in generale per il trasporto dei passeggeri, si aggiunge al consueto passaggio di navi minori come aliscafi, trasportatori, porta acqua, navi pilota e traghetti con ripetibilità di movimento nell'arco delle varie giornate, ivi compreso il rientro della suddetta nave-trasporti con rotta Palermo – Napoli, con arrivo ore 06:00 – 07:00, e sua partenza con rotta contraria ore 20:00 (tutti i giorni).

Va altresì segnalato che le giornate di Venerdì 24, Sabato 25 e Domenica 26 Giugno sono risultate più nuvolose rispetto a quelle precedenti. Presumibilmente, ciò ha causato l'impossibilità della dispersione delle polveri in atmosfera incrementandone la concentrazione rilevata dall'impattore. Ciò spiegherebbe gli elevati valori di PM 10 e sue frazioni minori, mostrati in Figura 18, nei suddetti giorni.

I dati presentati in Figura 19 confermano l'elevata presenza di sodio e cloro sul filtro numero 10 del misuratore, dimostrando il forte impatto dell'aerosol marino sulle concentrazioni delle polveri grossolane. Discorso differente è da farsi per i filtri n. 7 e 4. La diminuzione della concentrazione di sodio e cloro è a favore di un aumento della concentrazione di zolfo e carbonio, e per quest'ultimo ciò è tanto più vero quanto più si riducono le dimensioni caratteristiche dell'aerosol. Anche le concentrazioni di tutti gli altri elementi rilevati seguono lo stesso andamento descritto per il cloro ed il sodio. Ciò è dimostrazione dell'importante contributo delle emissioni navali nella stagione estiva, incrementando fortemente le concentrazioni del PM 2.5.



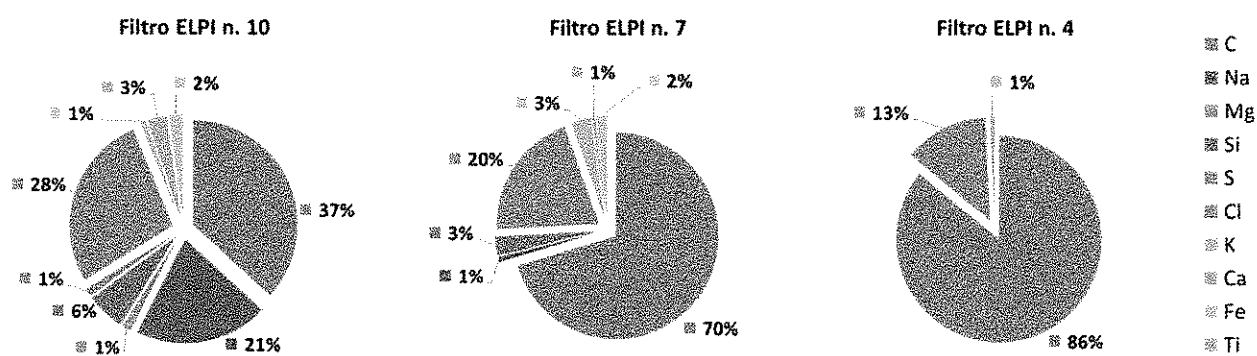


Figura 19: Percentuali in massa della composizione elementare delle polveri presenti sui filtri n. 10, n. 7 e n. 4 dell'ELPI, con diametri aerodinamici compresi nell'intervallo 1.655 – 2.042  $\mu\text{m}$ , 407 – 655 nm e 109 – 137 nm rispettivamente. Caratterizzazione tramite tecnica ottica SEM-EDX.

## Appendice 1: IMPATTORE ELPI

È stato utilizzato un impattore elettrostatico a bassa pressione (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) per il campionamento del particolato atmosferico PM 10 e delle sue frazioni. All'interno dell'ELPI, le particelle sono caricate elettricamente in base al loro diametro, quindi fatte impattare su piani diversi a seconda della loro inerzia. In quest'ultima fase è generata una corrente indotta, la quale va a caratterizzare il numero di particelle campionate.

Un importante parametro da considerare, necessario all'elaborazione dei dati, è la densità particellare. In generale, il valore della densità non è noto con precisione, e nessuna indicazione in merito è fornita dallo strumento. Molti studi concernenti il monitoraggio di aerosol ambientali indicano il valore medio ammissibile di  $1 \text{ g/cm}^3$ , valore utilizzato in questo studio, anche se esso è fortemente dipendente dalla qualità delle polveri raccolte (le polveri carboniose hanno una densità tra  $1.8$  e  $2 \text{ g/cm}^3$  mentre il sale marino ha densità di  $2.16 \text{ g/cm}^3$ ).

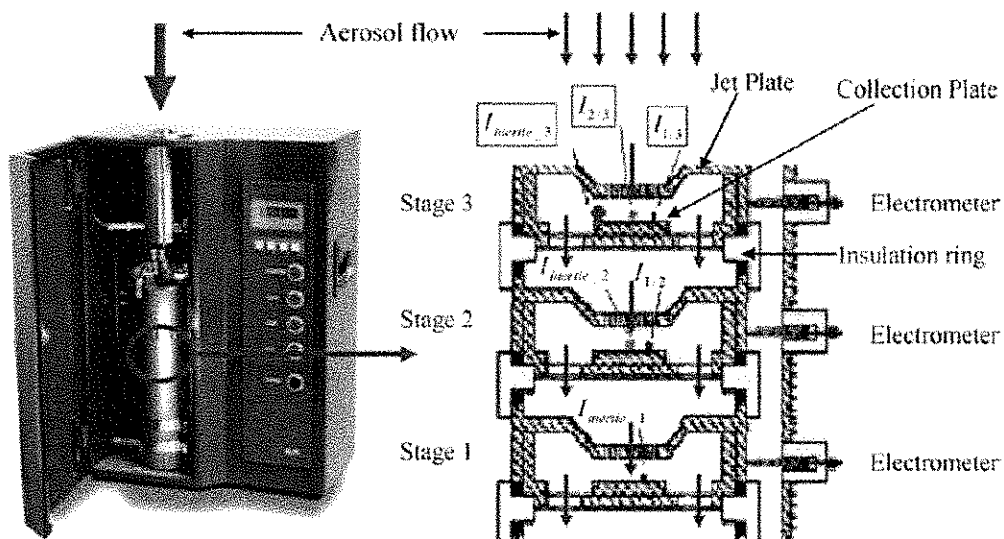
Le misure effettuate con tale tipo di strumentazione consentono di monitorare particelle con distribuzione delle dimensioni nell'intervallo  $0.03$ - $10$  micron. Tale gamma è estesa fino ad un minimo di  $7 \text{ nm}$  utilizzando un ulteriore piano d'impatto, definito filtro statico.

L'ELPI è costituito da un Corona Charger, atto a caricare l'aerosol, e un sistema di impattori per il convogliamento particellare. Le particelle si muovono perpendicolarmente al campo elettrico prodotto dal Corona Charger, il quale genera ioni positivi che vanno ad impattare le particelle, caricandole. Le prestazioni del caricatore dipendono dalla classe dimensionale delle particelle stesse, e sono caratterizzate dal prodotto tra la penetrazione attraverso il caricatore,  $P$ , e il numero medio di cariche per singola particella,  $n$ . Tale prodotto è definito come segue:

$$P \times n = \begin{cases} 5.941 \times d_{eq}^{1.637}; & d_{eq} < 0.0239 \mu\text{m} \\ 1.1819 \times d_{eq}^{1.3201}; & 0.0239 \mu\text{m} \leq d_{eq} \leq 10 \mu\text{m} \\ 79.732 \times d_{eq}^{0.5909}; & 10 \mu\text{m} \leq d_{eq} \end{cases}$$

dove  $d_{eq}$  è il diametro particellare, considerato come il diametro equivalente di una particella sferica. Questa correlazione è utilizzata dal software dello strumento, ELPIVI 4.0, per l'ottenimento e la correzione delle funzioni di distribuzione granulometriche, e caratterizza l'efficienza del caricatore.

La cascata d'impattori multi-stadio che costituiscono il dispositivo e che permette la classificazione delle particelle è mostrata nella figura sottostante.



Fotografia e schema di tre impattori dell'ELPI con le rispettive correnti indotte dall'impatto delle particelle ( $I_{inerte,i}$ ).

L'intervallo di campionamento dimensionale relativo a tale studio è di 7 nm – 10  $\mu$ m, dunque in funzione della loro inerzia le particelle sono raccolte o meno sui piatti.

Tabella 2. Specifiche nominali degli impattori

Stage	$D_{eff}^*$ [ $\mu$ m]	$D_{min}$ [ $\mu$ m]	$D_{max}$ [ $\mu$ m]	Numero minimo [1/cm <sup>3</sup> ]	Numero massimo [1/cm <sup>3</sup> ]	Massa minima [ $\mu$ g/m <sup>3</sup> ]	Massa massimo [mg/m <sup>3</sup> ]
13	9.970		9.990				
12	6.388	4.085	6.800	0.10	2.7 E+04	31	8269
11	3.208	2.520	4.400	0.17	4.5 E+04	13	3496
10	2.042	1.655	2.500	0.30	7.9 E+04	5	1362
9	1.300	1.021	1.655	0.51	1.4 E+05	2	566
8	0.817	0.655	1.000	0.82	2.2 E+05	1	253
7	0.516	0.407	0.650	1.6	4.1 E+05	0.43	115
6	0.330	0.267	0.400	3	7.8 E+05	0.20	54
5	0.215	0.173	0.260	5	1.4 E+06	0.10	27
4	0.137	0.109	0.170	10	2.7 E+06	0.05	12.9
3	0.083	0.063	0.108	18	4.7 E+06	0.03	6.7
2	0.043	0.030	0.060	41	1.1 E+07	0.01	3.0
1	0.022	0.007	0.030	142	3.8 E+07	0.01	1.5

\*Diametro effettivo utilizzato per il calcolo della massa

Ogni singolo stage è caratterizzato da un diametro di cut-off,  $D_{50\%}$ , ovvero il diametro relativo al 50% dell'efficienza di campionamento

$$D_{50\%} = \sqrt{\frac{9\pi(St)\mu W^3}{4\rho CQ}}$$

dove  $St$  è il numero di Stokes,  $\rho$  la densità delle particelle,  $Q$  la portata volumetrica del flusso,  $C$  il fattore "Slip Correction" di Cunningham,  $\mu$  la viscosità del gas e  $W$  la dimensione caratteristica del foro del piatto d'impatto. Il numero di Stokes è il parametro dimensionale che caratterizza l'impatto. Una particella con diametro inferiore a  $D_{50\%}$ , non impatta la superficie del piatto forato bensì segue le linee di flusso del gas trasportatore ed esce dallo stadio.

I diametri di cut-off caratteristici di ogni singolo impattore sono riportati in Tabella sottostante, unitamente alle specifiche di esercizio degli stadi.

La corrente indotta dalle particelle cariche al loro passaggio nei vari stadi è positiva per le particelle che entrano negli stadi, e negativa per quelle che vi escono. Ciò implica che la corrente indotta misurata per singolo stage è nulla se il flusso di aerosol in ingresso allo stadio è uguale a quello in uscita. Se differente, invece, vuol dire che alcune particelle hanno impattato i piatti, e la corrente non nulla è proporzionale al numero di particelle collezionate. È questa corrente che viene convertita nelle funzioni di distribuzioni delle dimensioni. La correlazione tra la concentrazione di particelle per singolo stage,  $C_i$ , e la corrente indotta,  $I$ , è fornita di seguito

$$C_i = \frac{I}{PneQ}$$

dove il prodotto  $P \times n$  è stato definito precedentemente,  $e$  è la carica dell'elettrone e  $Q$  la velocità di flusso.

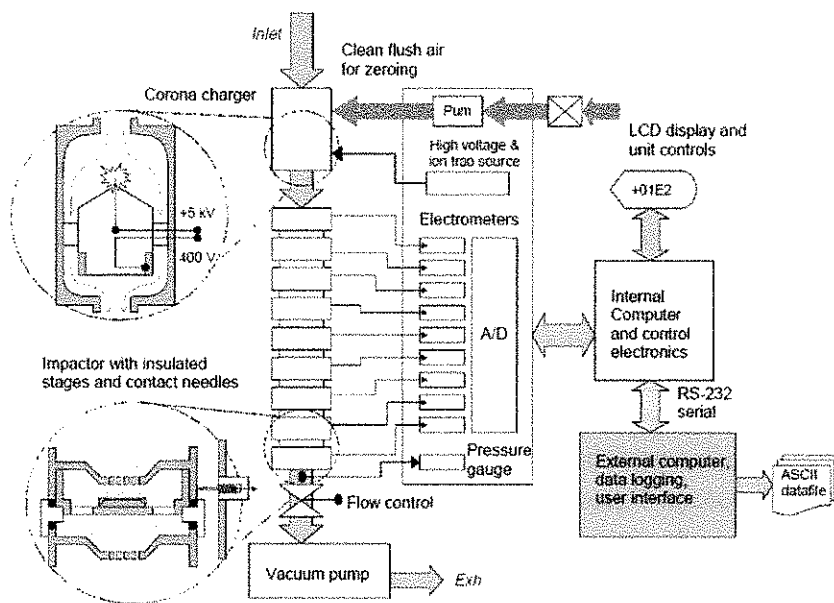
$C$  è direttamente proporzionale al numero di particelle raccolte su di un impattore,  $N$

$$N = C_i t Q$$

dove  $t$  risulta essere il tempo di campionamento, che nel presente studio non è stato superiore a 10 min per singolo run.

La concentrazione in massa delle particelle sul singolo stadio è determinata, dunque, dalla concentrazione numerica misurata, dalla densità ipotizzata delle particelle e dal diametro  $D_{eff}$  della classe dimensionale. Ciò significa che, ad esempio, le particelle nell'intervallo 0.407 – 0.650  $\mu\text{m}$  (settimo stadio dimensionale) sono equiparate a particelle di 0.516  $\mu\text{m}$ . Il volume di una particella di 0.407  $\mu\text{m}$  è circa il 40% di quella delle particelle rappresentative dello stadio (0.516  $\mu\text{m}$ ) mentre quella da 0.650  $\mu\text{m}$  ha un volume circa il 60% superiore a quello della particella rappresentativa dello stadio dimensionale. Nel caso di una funzione di distribuzione in massa con una moda a 0.516  $\mu\text{m}$ , quindi, l'ELPI può stimare valori di concentrazione che possono variare tra il 50 e il 150% del valore reale in funzione delle distribuzioni delle particelle nella classe dimensionale in esame.

Per ciò che concerne la configurazione strumentale, l'aerosol è stato campionato utilizzando la pompa da vuoto SOGEVAC modello SV 25 della Oerlikon Leybold Vacuum France, ad una velocità di flusso di 10 L  $\text{min}^{-1}$ .



Layout sperimentale dell'ELPI Dekati Ltd.

L'impattore di bassa pressione è costituito da 13 stadi a cascata, così da coprire l'intervallo dimensionale descritto. Il rilevamento elettrico viene applicato a 12 stadi, mentre la prima fase del dispositivo è la fase di pre-selezione. Tale set-up configurazionale consente di avere una pressione di esercizio ottimale all'ultimo stadio di 100 mbar (+/- 5 mbar). Tutte le fasi sono isolate elettricamente le une dalle altre utilizzando Teflon isolante.

Il Corona Charger utilizzato per la carica particellare ha la capacità di attribuire una carica nota alle particelle, a seconda della quantità di ioni prodotti. Il flusso di ioni è controllato dal dispositivo ed è impostato a 1  $\mu$ A. Il dispositivo è a corrente controllata, e la tensione può variare di +/- 1 kV rispetto al valore di set-up (5 kV).

Gli elettrometri sono utilizzati per misurare i segnali di corrente dai 12 canali. Essi sono posti all'interno del box dell'elettronica ELPI e ciascuno di essi può misurare segnali di corrente nel range di 0-400.000 fA, secondo il campo di misura utilizzato.

Tabella 3. Campi di misura e correnti relative dell'Elpi Dekati Ltd.

INTERVALLO	CORRENTE
10.000 fA	$\pm 5$ fA
40.000 fA	$\pm 10$ fA
100.000 fA	$\pm 15$ fA
400.000 fA	$\pm 25$ fA

Gli intervalli sono denominati in base alla corrente massima che può essere misurata in un singolo canale dell'impattore. I campi di misura hanno due differenze principali: i livelli di rumore e la velocità. I campi di misura inferiori hanno livelli di rumore più bassi ma sono più lenti, mentre i campi di misura superiori hanno livelli di rumore più grandi e sono più veloci.

La fascia dei 100.000 fA è quella utilizzata in quest'analisi poiché ha la risoluzione temporale più elevata, utilizzata negli studi di monitoraggio all'aria ambiente dove un tempo di risposta veloce non è un parametro primario, mentre lo sono i bassi livelli di rumore per l'ottenimento di dati accurati.

Un azzeramento iniziale della scala elettrica è necessario al fine di regolare la corrente di polarizzazione misurata negli elettrometri. Tale operazione deve essere eseguita prima dell'inizio dei campionamenti.

Dopo la stabilizzazione del segnale, tutti i canali sono stati azzerati e i dati sono stati acquisiti con una risoluzione tipica di 1 s utilizzando il software 4.0 Dekati ELPIVI. In seguito, questi sono stati mediati sul tempo di 1 min, 1 h, 24 h ottenendo le funzioni di distribuzione medie particellari in numero ed in massa, le medie orarie e giornaliere delle frazioni di particolato.

