



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

**STUDIO PER LA DESCRIZIONE DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO
IN ITALIA**

Serena De Marco

Tutor: Dr. Giorgio Cattani

Co Tutor: Dr. Alessandro Di Menno Di Bucchianico

Data	Firma Stagista	Firma Tutor	Firma Responsabile Servizio

ABSTRACT

Da diversi anni un fertile settore della ricerca in campo ambientale è orientato allo studio dell'inquinamento atmosferico e della modalità con cui esso evolve, trovando importanti sinergie con gli studi volti a valutare gli effetti sulla salute correlati all'esposizione della popolazione e a individuare misure correttive per ridurre le concentrazioni osservate. L'attenzione è rivolta in modo particolare ad alcuni inquinanti per i quali in molte parti d'Europa e del mondo le misure introdotte al fine di ridurre le emissioni non sono state sufficienti, a produrre una significativa riduzione delle concentrazioni osservate, tale da rispettare i valori limite imposti dalla legislazione vigente, né tantomeno da soddisfare le linee guida dell'Organizzazione Mondiale della Sanità.

L'obiettivo del lavoro è stabilire l'esistenza di un trend statisticamente significativo alla crescita o alla decrescita delle concentrazioni, attraverso un metodo che consenta di valutare e stimare quantitativamente un'eventuale tendenza alla riduzione, tenendo conto della stagionalità.

È riportata un'analisi delle serie storiche dei dati relativi alle concentrazioni di PM_{10} , NO_2 , NO e O_3 misurate nelle centraline di monitoraggio della rete nazionale, che L'ISPRA raccoglie, organizza e rende disponibili nell'ambito dello scambio europeo di informazioni (Exchange of Information, EoI, Decisione 97/101/CE).

È stato selezionato un set di stazioni per le quali fossero disponibili i livelli giornalieri di PM_{10} , NO_2 e O_3 per almeno 7 anni, nel periodo dal 1999 al 2009 e che rispettassero criteri minimi prefissati di copertura temporale. Il campione può essere considerato indicativo della tendenza nazionale pur tenendo conto della distribuzione spaziale relativamente disomogenea.

La verifica dell'eventuale esistenza di un trend temporale statisticamente significativo è stata realizzata utilizzando il test di Kendall corretto per la stagionalità (Hirsch et al 1982).

I risultati non consentono di evidenziare una generalizzata e statisticamente significativa tendenza alla riduzione delle concentrazioni, che è tuttavia individuabile in un numero limitato di stazioni e di zone. La situazione è diversa per ciascun inquinante: per il PM_{10} si individua una moderata prevalenza di stazioni dove il trend è decrescente; per l' NO prevale largamente la tendenza alla diminuzione delle concentrazioni; per l' NO_2 prevalgono invece le situazioni di stazionarietà, con un significativo numero di stazioni dove invece si evidenzia una tendenza all'aumento delle concentrazioni; per l'ozono infine la situazione di stazionarietà è largamente prevalente.

PREFAZIONE

Con la Direttiva 1996/52/EC è iniziato in Europa un percorso comune nella complessa attività di valutazione e gestione della qualità dell'aria. Questo percorso ha determinato lo sviluppo di reti di monitoraggio sul territorio di ciascun stato membro dove sono monitorati con criteri e metodi condivisi i principali inquinanti aerodispersi, per i quali sono noti effetti negativi sulla salute umana a breve e lungo termine ed effetti negativi per gli ecosistemi. Sono stati fissati valori limite e obiettivi di riduzione e la previsione di piani di azione e di risanamento da attuare nelle zone dove tali limiti non sono rispettati. Nel corso degli ultimi dieci anni sono stati raccolti attraverso il meccanismo dello scambio di informazioni basato sul protocollo EoI (Exchange of information) i dati provenienti dalle reti di monitoraggio. Oggi sono dunque disponibili serie storiche di dati di sufficiente lunghezza per poter valutare gli andamenti nel tempo delle concentrazioni misurate, che riflettono sia la modalità con cui si è evoluta l'esposizione della popolazione, sia l'eventuale efficacia delle misure di riduzione attuate.

Nel contesto internazionale è stato evidenziato che a fronte di una riduzione osservata attraverso le stime delle emissioni di inquinanti dalle varie sorgenti, è difficile apprezzare una significativa e coerente riduzione delle concentrazioni di alcuni inquinanti, in particolare il materiale particolato PM_{10} , il biossido di azoto, NO_2 , e l'ozono, O_3 .

Le osservazioni disponibili tuttavia sono prevalentemente di tipo qualitativo, basate sull'osservazione degli andamenti piuttosto che su un metodo statistico che consenta di associare all'osservazione, una stima quantitativa delle tendenze e la relativa incertezza.

Il lavoro prende spunto dagli studi più recenti applicati in Europa (Finlandia, Olanda, Germania, Spagna) e nel Mondo (India, Nuova Zelanda) basati su approcci matematico-statistici. In particolare a valle di una ricerca bibliografica sulle principali applicazioni e sulla valutazione comparativa degli strumenti disponibili più adatti al caso di studio è stato scelto di applicare il test di Kendall corretto per la stagionalità alle serie storiche dei dati di NO , NO_2 , O_3 e PM_{10} .

È la prima volta in Italia che viene condotto uno studio di questo tipo.

Pur con i limiti determinati dalla limitata disponibilità di serie storiche rispondenti ai requisiti minimi necessari per applicare il test e alla ridotta disponibilità di informazioni per le regioni del sud, lo studio delinea un quadro sufficientemente esauriente delle tendenze nazionali, oltre a rappresentare lo spunto per futuri approfondimenti per la comprensione dei fenomeni sottesi alla evidenza statistica da condurre su scala locale e regionale.

INDICE

ABSTRACT	2
PREFAZIONE.....	3
INTRODUZIONE	5
1. MATERIALE PARTICELLARE AERODISPERSO.....	7
1.1 CARATTERISTICHE GENERALI	7
1.2 ESPOSIZIONE	9
1.3 EFFETTI SULLA SALUTE.....	10
2. OSSIDI DI AZOTO	12
2.1 CARATTERISTICHE GENERALI	12
2.2 ESPOSIZIONE	13
2.2 EFFETTI SULLA SALUTE.....	14
3. OZONO	15
3.1 CARATTERISTICHE GENERALI	15
3.2 ESPOSIZIONE	16
3.3 EFFETTI SULLA SALUTE.....	17
4. OBIETTIVO E METODI.....	18
4.1 CRITERI DI SELEZIONE DELLE STAZIONI	18
4.2 IL TEST DELLE IPOTESI STATISTICHE	20
4.3 IL TEST DI KENDALL CORRETTO PER LA STAGIONALITÀ.....	22
4.4 IL PROGRAMMA DI CALCOLO	26
5. RISULTATI E DISCUSSIONE	29
CONCLUSIONI	53
BIBLIOGRAFIA	55

INTRODUZIONE

L'importanza rivestita, negli ultimi anni, dalle ormai accertate connessioni fra uomo, deterioramento dell'ambiente e inquinamento atmosferico ha reso sempre più urgente e necessaria la previsione di interventi miranti a evitare, se non a limitare quanto più possibile, le molteplici conseguenze derivanti dal fenomeno.

Gli studi condotti negli ultimi cinquant'anni hanno portato ad una definizione sempre più chiara e precisa della natura del problema caratterizzandolo non solo in termini qualitativi ma anche e soprattutto in termini quantitativi; uno dei fattori che ha contribuito in maniera determinante all'avanzamento degli studi in materia, è stato, sicuramente, l'aumento della quantità e qualità delle informazioni a disposizione benché i dati sulla qualità dell'aria per diverse ragioni sono tuttora di difficile interpretazione per quanto riguarda la valutazione delle tendenze in atto.

L'istituzione e/o l'ampliamento delle reti di monitoraggio, l'armonizzazione degli obblighi legislativi, riguardo alla valutazione e gestione della qualità dell'aria, la percezione sempre più chiara, da parte di enti e istituzioni, delle evidenti conseguenze apportate dal fenomeno in termini di peggioramento della qualità della vita umana e delle condizioni socio-ambientali, hanno consentito, nel tempo, di sanare le molteplici carenze conoscitive ed operative in materia.

Tuttavia, nel caso dell'Italia, è soltanto nell'ultimi anni che sono disponibili dati a sufficienza per valutare in modo omogeneo nello spazio e nel tempo lo stato della qualità dell'aria e le tendenze in atto, superando in parte alcuni oggettivi limiti di fondo: disomogeneità nella distribuzione sull'intero territorio nazionale delle stazioni di monitoraggio per le quali sono disponibili dati con continuità negli anni, carenza di misurazioni per alcuni tipi di inquinanti, disfunzioni e inefficienze varie [1].

Per poter trarre conclusioni oggettive sullo stato della qualità dell'aria e sull'efficacia degli interventi intrapresi al fine di migliorarla, gli studi condotti negli ultimi anni si sono avvalsi, in particolare, dell'utilizzo di specifici metodi e strumenti, i quali considerano la notevole variabilità spaziale e temporale con cui si sviluppano i fenomeni di inquinamento atmosferico, e affrontano il problema della stima dei trend con un approccio di tipo statistico-probabilistico; tale tipo di approccio, offre il vantaggio non solo di descrivere, interpretare e prevedere il comportamento puntuale del fenomeno in relazione al suo evolvere nel tempo ma permette anche di associare all'analisi effettuata il relativo margine di incertezza.

Per alcuni inquinanti, materiale particolato PM₁₀, biossido di azoto ed ozono in molte zone del paese sussiste un allarme dovuto al superamento dei limiti imposti dalla normativa vigente, e sono note associazioni statisticamente significative tra l'esposizione ai livelli rilevati e a diversi effetti sulla salute. La necessità e la sfida è quella di superare un approccio di tipo qualitativo all'analisi dei trend, dal quale risulta fino ad oggi impossibile interpretare in modo univoco e obiettivo le tendenze in atto.

1. MATERIALE PARTICELLARE AERODISPERSO

1.1 CARATTERISTICHE GENERALI

Con la sigla PM si intende un termine inglese, *Particulate Matter*, il cui equivalente in italiano è *Materiale Particellare Aerodisperso* (MPA), spesso definito, più semplicemente, materiale *particolato*. Tale materiale, in atmosfera, non è che una sospensione di particelle solide o liquide relativamente stabili (aerosol).

Esistono differenti modi per classificare il materiale particellare aerodisperso.

Un primo modo consiste nel considerare la varietà di particelle di cui è composta la sospensione tenendo conto della loro diversa dimensione e della loro origine; sulla base di tali considerazioni si sogliono distinguere:

- *Polveri* se la fase dispersa è solida, hanno un diametro superiore a $1\ \mu\text{m}$ e inferiore a $200\ \mu\text{m}$, si formano dalla disgregazione naturale di rocce e del terreno, presentano elevate velocità di deposizione e sono rimosse dall'aria per effetto della gravità;
- *Fumi* se contengono particelle fini di diametro compreso tra $0.01\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$, possono essere liquide o solide e sono prodotte da combustione o da altri processi chimici;
- *Vapori* se contengono particelle fini di diametro compreso tra $0.1\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$ e sono prodotte da processi chimici o metallurgici;
- *Foschie*, smog o fuliggine se si originano da gocce di liquido generalmente più piccole di $10\ \mu\text{m}$ per effetto di condensazione nell'aria atmosferica o tramite processi industriali;
- *Nebbie* se le particelle ivi contenute hanno per componente liquida acqua sufficientemente densa da oscurare la visione;
- *Aerosol* se consideriamo tutti i prodotti in sospensione, solidi o liquidi, aventi, generalmente, dimensioni inferiori a $1\ \mu\text{m}$.

Un secondo sistema di classificazione consiste nel distinguere gli aerosol di *origine primaria* da quelli di *origine secondaria*; i primi, in particolare, sono definiti di origine primaria perché composti da particelle che vengono emesse in atmosfera direttamente dalle sorgenti mentre i secondi sono definiti di origine secondaria perché composti da particelle che vengono prodotte in atmosfera da processi di conversione a partire da gas precursori o per condensazione di gas su particelle o per aggregazione di particelle.

Un terzo sistema di classificazione prende in considerazione le sorgenti naturali o antropiche dalle quali derivano le particelle. Negli ambienti fortemente urbanizzati le

sorgenti principali di MPA sono i processi di combustione dei combustibili fossili usati nei mezzi di trasporto e negli impianti per la produzione di energia.

Le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle risultano strettamente legate al tipo di meccanismo che ha dato loro origine e al tipo di sorgente.

Le dinamiche caratterizzanti il moto delle particelle aerodisperse primarie sono, in particolare, ben rappresentate dal fenomeno della diffusione Browniana e/o dalla coagulazione se considerate a scala ridotta, mentre dai processi di miscelazione atmosferica se considerate a più vasta scala. Le proprietà degli aerosol sono, inoltre, soggette a continui cambiamenti a causa dei numerosi processi di natura chimica e fisica che avvengono in atmosfera.

I diversi meccanismi di formazione influenzano anche la distribuzione dimensionale delle particelle aerodisperse.

Le particelle ambientali hanno, generalmente, un diametro che varia indicativamente tra 0.01 e 100 μm . L'intervallo dimensionale compreso tra 0.01 e 0.1 μm viene chiamato "modo ultrafine" o dei "nuclei di Aitken" mentre l'intervallo dimensionale compreso tra 0.1 e 2.5 μm viene chiamato "modo di accumulazione" o "fine". Le particelle rientranti nel primo intervallo sono costituite dai prodotti della nucleazione omogenea di vapori sovrasaturi mentre quelle rientranti nel secondo intervallo vengono prodotte o per coagulo di particelle ultrafini o attraverso processi di conversione gas-particella, conosciuti anche come nucleazione eterogenea, oppure per condensazione di gas su particelle preesistenti nell'intervallo di accumulazione. Nella frazione dimensionale 0.1÷2.5 μm possono essere presenti anche particelle di origine biologica come spore fungine, batteri, lieviti, pollini e virus. Le particelle fini hanno tempi di residenza in atmosfera dell'ordine dei giorni e possono essere trasportate a lunga distanza [8].

Le particelle comprese nell'intervallo dimensionale 2.5÷100 μm vengono dette grossolane e sono essenzialmente prodotte da processi meccanici (macinazione, erosione, risospensione meccanica, vento). Possono contenere elementi presenti nel suolo e nei sali marini; vengono liberate dall'atmosfera per sedimentazione in tempi di poche ore o minuti e si ritrovano spesso vicino alle sorgenti di emissione in funzione della loro altezza.

La composizione del MPA, in generale, è molto variabile e dipende da molti fattori che includono le sorgenti, il clima e la localizzazione topografica. Anche in uno stesso luogo la composizione del MPA può variare di anno in anno, stagione per stagione, giorno per giorno e nel corso di uno stesso giorno [9,10].

1.2 ESPOSIZIONE

Gli effetti biologici provocati dalle particelle aerodisperse (aerosol) all'interno del sistema respiratorio umano dipendono sia dalla natura delle particelle stesse sia dal luogo della loro deposizione. E' stato inoltre osservato come gli eventuali effetti patologici dovuti all'inalazione di MPA siano proporzionali alla massa delle particelle con determinato diametro aerodinamico¹ che si depositano sia nel complesso del tratto respiratorio che nelle singole regioni in cui esso può essere suddiviso.

Le definizioni adottate in base alla capacità di penetrazione delle particelle all'interno dell'apparato respiratorio umano sono le seguenti:

- *frazione inalabile*, rappresentativa della porzione di aerosol che effettivamente viene campionata dalla testa umana, considerata come un campionatore a selezione dimensionale; convenzionalmente tale frazione rappresenta l'insieme delle particelle prelevate con un sistema di campionamento avente un'efficienza del 50% per il diametro aerodinamico di 100 μm .
- *frazione toracica*, ovvero la porzione della inalabile che penetra e si deposita oltre la laringe; convenzionalmente tale frazione rappresenta l'insieme delle particelle prelevate con un sistema di campionamento avente un'efficienza del 50% per un diametro aerodinamico di 10 μm . Su questa convenzione si basano i sistemi di prelievo del materiale particolato PM₁₀.
- *frazione respirabile*, quella che penetra e si deposita nelle vie aeree non ciliate. convenzionalmente tale frazione rappresenta l'insieme delle particelle prelevate con un sistema di campionamento avente un'efficienza del 50% per un diametro aerodinamico di 2.5 μm . Su questa convenzione si basano i sistemi di prelievo del materiale particolato PM_{2.5}. Appartengono a questa frazione le particelle fini e ultrafini che si depositano in gran numero nelle regioni al di là delle vie aeree ciliate, nelle zone terminali e negli alveoli. In queste zone il flusso di aria è prossimo a zero e la deposizione delle particelle ultrafini aumenta a causa della elevata efficienza di deposizione per diffusione. Recenti studi hanno evidenziato una maggiore ritenzione e deposizione di particelle nei polmoni di residenti in aree ad elevata concentrazione di MPA riscontrandovi, per altro, gli stessi aggregati di particelle ultrafini presenti in atmosfera [11].

¹ diametro di una particella sferica avente densità unitaria (1 g/cm³) e comportamento aerodinamico uguale (stessa velocità di sedimentazione in aria) alla particella considerata.

Tali definizioni costituiscono le basi metodologiche sulle quali si articolano le norme di valore internazionale, le convenzioni per il campionamento e le convenzioni alle quali conformare gli strumenti di prelievo delle varie frazioni [12].

1.3 EFFETTI SULLA SALUTE

Gli effetti dannosi dovuti all'inquinamento atmosferico da polveri aerodisperse sono noti fin dalla metà del XX secolo. Alcuni esempi sono la “nebbia assassina” della città di Donora in Pennsylvania e lo smog di Londra del 1952, durante il quale morirono 4000 persone; le cause di tali eventi furono attribuite all'utilizzo di combustibili sporchi e costituirono lo stimolo per indurre i governi ad adottare misure efficaci contro l'inquinamento atmosferico.

La mortalità dovuta a questo tipo di inquinamento è considerato un fenomeno accertato sia nei paesi sviluppati [13], più tradizionalmente soggetti a questa eventualità, che in quelli in via di sviluppo [14]. Il rapporto sullo stato della salute nel mondo [15] stima che l'inquinamento da particelle aerodisperse è causa globalmente di circa il 5% della mortalità per cancro della trachea, bronco e polmone, del 2% della mortalità cardiorespiratoria e di circa l'1 % della mortalità per infezioni respiratorie.

Una recente analisi eseguita nell'ambito del programma europeo Clean Air for Europe (CAFE) ha mostrato che il solo tipo di inquinante dell'aria costituito da materiale particolato fine è responsabile di circa 350000 morti premature ogni anno nei 25 paesi europei (EU25).

Vari studi epidemiologici condotti nell'ultimo decennio hanno approfondito gli effetti sanitari dell'inquinamento atmosferico prodotto da particelle con diametro aerodinamico inferiore a 10 μm (PM_{10}) e 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$); in tale ambito sono state evidenziate associazioni tra le concentrazioni in massa di tali particelle ed un incremento sia di mortalità che di ricoveri ospedalieri per malattie cardiache e respiratorie nella popolazione generale. I soggetti ritenuti maggiormente esposti a tali effetti sono, in particolare, gli anziani, i bambini, le persone con malattie cardiopolmonari croniche, influenza o asma; su di essi si concentrano incrementi di mortalità e seri effetti patologici a seguito di esposizioni acute a breve termine.

Ulteriori evidenze sono emerse considerando gli effetti sanitari a lungo termine conseguenti all'esposizione a basse concentrazioni di MPA. Tali effetti riguardano la mortalità ed altre patologie croniche come la bronchite e la riduzione della funzione polmonare. Anche l'incremento di tumore polmonare è stato associato all'inquinamento

ambientale, ed in particolare alla presenza di particelle molto fini ($<2 \mu m$) generate dai motori diesel [16].

Recentemente vari ricercatori hanno ipotizzato un ruolo biologico di maggior rilievo da parte delle particelle ultrafini (particelle con diametro inferiore a $0.1 \mu m$), le quali dominano la concentrazione totale di materiale particolato espressa in numero di particelle per unità di volume d'aria, mentre contribuiscono in modo molto limitato alla concentrazione totale di materiale particolato espressa in massa per unità di volume d'aria, sulla quale si basano i diversi standard di qualità dell'aria.

Tali particelle si originano prevalentemente dai processi di combustione.

In particolare gli studi effettuati sulle emissioni di MPA dai motori diesel hanno evidenziato che oltre il 90% del numero di particelle emesse risiede nell'intervallo $< 0,1 \mu m$, mentre solo una frazione variabile tra l'1% e il 20% della massa è costituita dalle particelle in questa frazione.

Recenti studi condotti su animali ed i noti effetti di queste particelle sull'uomo portano alla conclusione che la capacità delle particelle ultrafini di indurre effetti sanitari negativi può essere maggiore di quella percepita a seguito degli effetti riscontrati con le particelle più grandi (incluse quelle comprese nel $PM_{2.5}$) di materiali simili.

Non mancano, tuttavia, ipotesi alternative, volte a dimostrare che anche la frazione più grossolana contribuisca a determinare gli effetti negativi sull'apparato respiratorio [17].

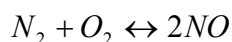
2. OSSIDI DI AZOTO

2.1 CARATTERISTICHE GENERALI

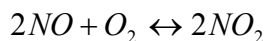
Gli ossidi di azoto si formano durante qualsiasi combustione dove l'aria sia il comburente, in ragione della presenza di azoto e ossigeno. Nella miscela di reazione il monossido di azoto (NO) è prevalente ed è accompagnato da quote variabili di biossido di azoto (NO₂).

Le reazioni di ossidazione dell'azoto avvengono ad elevate temperature.

Oltre i 1210 °C, l'azoto reagisce con l'ossigeno per formare monossido di azoto secondo la seguente reazione:



L'ossido di azoto così formatosi può, ossidandosi a sua volta, formare il biossido di azoto secondo la seguente reazione:



La quantità di ossido di azoto prodotta dipende dalla temperatura di combustione, dal tempo di permanenza dei gas alla temperatura raggiunta durante il processo di combustione e dalla quantità di ossigeno presente nel processo di combustione.

Durante il processo di raffreddamento in genere l'NO non si dissocia nuovamente in N₂ e O₂ a causa delle velocità di raffreddamento rapide che per consentire la dissociazione devono essere lente.

La quantità di NO₂ prodotta dipende dalla quantità di O₂ e dal quadrato della concentrazione di NO.

La produzione di NO₂ aumenta al diminuire della temperatura, ma poiché in questo caso, pur aumentando la produzione di O₂, la concentrazione di NO diminuisce, l'effetto globale è quello di una limitata produzione di NO₂, non superiore al 10% della quantità di NO presente nei fumi.

Quest'ultimo si forma in atmosfera prevalentemente in conseguenza di reazioni chimiche che coinvolgono l'ossido di azoto (NO) emesso da fonti primarie, l'ozono (O₃) e alcuni radicali ossidrilici o organici come HO₂ o RO₂ (dove R è una catena di atomi di carbonio, a saturazione variabile con la possibile presenza di gruppi funzionali di vario tipo).

Solo una parte (<10%) dell'NO₂ presente in atmosfera è emesso direttamente dalle fonti antropiche o naturali. Attraverso numerose altre reazioni che coinvolgono gli stessi radicali, l'O₃, l'ossigeno, l'acqua e la radiazione ultravioletta solare, gli ossidi di azoto (NO_x) possono essere trasformati in acido nitroso, acido nitrico e perossiacetilnitrati (PAN).

In funzione dell'entità delle emissioni dei precursori (NO e composti organici volatili), della intensità della radiazione solare, delle condizioni di stabilità delle masse d'aria e dei gradienti verticali di temperatura, possono essere favoriti o meno i processi che portano alla formazione di alcune delle sostanze citate rispetto alle altre, determinando così gli episodi di smog fotochimico. Le forme idrate degli ossidi di azoto possono formare in atmosfera sali nitrati che diventano parte importante del particolato secondario.

Le principali sorgenti di ossidi di azoto sono costituite dalle combustioni nel settore dei trasporti (in particolare dai motori diesel), negli impianti industriali, negli impianti di produzione di energia elettrica, di riscaldamento civile e di incenerimento dei rifiuti.

Le sorgenti naturali di emissione sono i suoli, i vulcani e i fenomeni temporaleschi.

Nei motori a scoppio, in particolare, si ha massima produzione di ossidi di azoto quando la miscela è povera di carburante e la temperatura raggiunta nella camera di combustione è alta.

Le concentrazioni in aria atmosfera sono dipendenti dalle condizioni atmosferiche quali vento, pioggia, periodi di stabilità ed inversione termica.

2.2 ESPOSIZIONE

L'esposizione a concentrazioni di ossidi di azoto, potenzialmente dannose per la salute umana, può avvenire o nelle aree metropolitane caratterizzate da intenso traffico veicolare o nelle stesse abitazioni.

Negli ambienti domestici, molti studi hanno evidenziato come la presenza di rilevanti concentrazioni di ossidi di azoto sia dovuta ad una mancata o inefficace ventilazione degli ambienti o in mancanza di un inadeguato sistema di allontanamento dei residui di combustione. Le combustioni che si verificano in questi ambienti riguardano prevalentemente i sistemi di cottura grazie alla presenza di fornelli a gas, ed i sistemi di riscaldamento costituiti da stufe a legna, camini, stufe a kerosene, caldaie. In edifici in cui sono in funzione stufe e caldaie alimentate a gas la produzione degli ossidi si verifica, in particolare, nel momento in cui la temperatura di fiamma di tali apparecchi diventa sufficientemente elevata da permettere la combinazione dell'ossigeno e dell'azoto atmosferico in modo da formare NO il quale ossidandosi dà origine a NO₂. Alcuni studi hanno confermato che in case dove sono utilizzati fornelli a gas per la cottura dei cibi o stufe a kerosene per il riscaldamento si possono raggiungere livelli quasi tripli di concentrazione di NO₂ rispetto a case prive di tali apparecchi.

Si è inoltre evidenziato come non esista una buona correlazione tra concentrazioni outdoor di NO₂ e livelli personali di esposizione; quest'ultima, infatti, è sovente correlata con le concentrazioni indoor dell'inquinante.

La pericolosità dell'esposizione, inoltre, non è dipendente semplicemente dall'esposizione media ma anche dalle modalità di esposizione; risultano, ad esempio, importanti le esposizioni intermittenti ad alte concentrazioni [18].

2.2 EFFETTI SULLA SALUTE

Gli NO_x (NO + NO₂) sono risultati tossici per l'uomo; in atmosfera possono portare alla formazione di altri derivati azotati tossici (acido nitrico, acido nitroso, periossiacetilnitrato) e per effetto della radiazione solare e di altri inquinanti precursori come i composti organici volatili (COV) danno origine ad ozono e smog fotochimico.

Sotto forma di nitrati costituiscono una componente del MPA, i cui principali effetti sulla salute sono stati già brevemente sintetizzati.

Fra monossido e biossido di azoto il più tossico è risultato essere il secondo.

Studi condotti su animali hanno evidenziato l'insorgere di alterazioni morfologiche e funzionali a seguito dell'esposizione da NO₂. Il biossido di azoto è, in particolare, solubile nei tessuti biologici ed è un ossidante: ciò fa sì che i suoi eventuali effetti sulla salute si ripercuotano soprattutto sull'apparato respiratorio.

Numerosi studi hanno evidenziato, un'associazione statisticamente significativa tra le concentrazioni atmosferiche giornaliere di NO₂ e le consultazioni mediche o i ricoveri ospedalieri per malattie respiratorie [19-21]. Particolarmente importante la correlazione con la sintomatologia respiratoria nei bambini [22-24] e con l'incidenza di attacchi d'asma [25-28]. E' stata anche riscontrata un'associazione statisticamente significativa tra le concentrazioni atmosferiche di NO₂ e la mortalità giornaliera in varie città [29-33]

Va in ogni caso specificato che, essendo forte la correlazione tra concentrazioni ambientali di NO₂ e di altri inquinanti, come il MPA, è difficile stabilire se gli effetti osservati siano attribuibili al solo biossido di azoto o se siano presenti effetti additivi o sinergici [18].

3. OZONO

3.1 CARATTERISTICHE GENERALI

L'ozono è un tipico *inquinante secondario* della bassa troposfera così definito perché presente in atmosfera per effetto dell'interazione chimica e fotochimica fra *inquinanti primari*, così definiti perché immessi in atmosfera direttamente dalle sorgenti, altri inquinanti secondari e i componenti ordinari dell'atmosfera stessa; al complesso di tali inquinanti si darà il nome di *inquinanti precursori*.

Le reazioni chimiche che stanno all'origine della formazione di ozono sono, in particolare, reazioni di tipo ossidativo, con partecipazione in quantità elevate di idrocarburi e in presenza di una forte radiazione solare; per tali motivi l'ozono viene anche considerato un *ossidante fotochimico*.

I principali inquinanti che, nello specifico, partecipano alle reazioni di formazione dell'ozono sono per lo più ossidi di azoto (NO_x) e Composti Organici Volatili (COV); entrambi possono essere prodotti sia da sorgenti antropiche (combustioni, evaporazione di solventi organici, ecc.) sia da sorgenti naturali (combustioni, vegetazione, suolo).

I composti organici volatili (VOC) sono specie chimiche di vario tipo (alcani, alcheni, aromatici, chetoni, aldeidi, alcoli ecc.) caratterizzate da una pressione di vapore a temperatura ambiente superiore a 100 Pa.

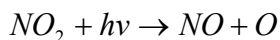
Le stime nazionali indicano che il trasporto su strada rappresenta la seconda fonte di emissione di VOC (298000 tonnellate nel 2008) dopo l'uso di solventi (483100 tonnellate). Nella formazione dell'ozono non vi è, in genere, una diretta correlazione tra quantità di precursori emessi in una zona e concentrazione di ozono rilevata.

L'aumento della radiazione solare e della temperatura rappresentano fattori predominanti nella formazione dell'ozono essendo le reazioni di base di tipo fotochimico; le concentrazioni subiscono, pertanto, un forte aumento durante il periodo estivo e nelle ore del giorno seguenti la massima insolazione.

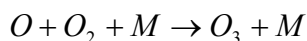
Studi effettuati negli ultimi anni attestano un progressivo aumento delle concentrazioni troposferiche medie di ozono dagli anni '50 ad oggi e non è raro riscontrare in molte città italiane numerosi episodi estivi di *smog fotochimico*. Con quest'ultimo termine si intende un episodio di inquinamento atmosferico nel quale vengono raggiunti valori relativamente elevati di concentrazione a livello del suolo di ozono.

Nell'atmosfera non inquinata, dove altre specie chimiche non sono presenti in concentrazione apprezzabile, l'ozono fa parte di un ciclo (ciclo foto stazionario dell'ozono) che non prevede la possibilità di accumulo e quindi di inquinamento fotochimico.

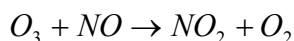
In condizioni normali il meccanismo che innesca la produzione di ozono è l'assorbimento della radiazione ultravioletta dell'irraggiamento da parte dell' NO_2 :



L'ossigeno atomico, con l'aiuto di una molecola o particella M avente lo scopo di assorbire l'energia che si libera durante il processo, si combina facilmente con le molecole di ossigeno per formare l'ozono:



L'ozono prodotto, infine, reagisce con l'ossido di azoto in modo che si riformi NO_2 e O_2 :



dando così vita, nel complesso, al cosiddetto *ciclo fotolitico* dell' NO_2 .

Quando si verifica invece la formazione di NO_2 attraverso via alternative che non implicano la rimozione di ozono si apre la porta alla genesi di un evento di smog fotochimico. In presenza di idrocarburi il meccanismo viene alterato e l'ossigeno atomico O reagisce con gli idrocarburi in modo da formare radicali liberi i quali, partecipando ad una serie di reazioni, fanno aumentare pericolosamente le concentrazioni di ozono.

Affinché si possano realizzare episodi di smog fotochimico è necessario dunque il contemporaneo verificarsi di numerose condizioni:

- il traffico veicolare deve essere intenso perché possano essere emesse e accumulate quantità sufficienti di NO, idrocarburi e altri COV;
- devono essere presenti condizioni di clima caldo con intensa radiazione solare affinché possano procedere velocemente le reazioni principali;
- la massa di aria circostante deve rimanere relativamente ferma affinché i reagenti non vengano diluiti in atmosfera.

3.2 ESPOSIZIONE

L'esposizione ad ozono avviene per via inalatoria.

Le più alte concentrazioni si riscontrano in aree extraurbane e suburbane mentre nelle città livelli più elevati si ritrovano solitamente nelle aree verdi; i periodi e le ore, nell'arco della giornata, a più intensa radiazione solare sono quelli in cui le concentrazioni diventano massime.

Non esistono sorgenti di ozono di tipo *indoor*; le concentrazioni di ozono negli ambienti confinati sono legate alle modalità di ventilazione e aerazione ivi presenti.

Le concentrazioni stimate in ambienti interni sono, generalmente, più basse rispetto a quelle stimate all'esterno benché nella stima delle concentrazioni indoor incidano diversi fattori quali ad esempio la tipologia costruttiva delle pareti dell'edificio.

Il rapporto tra le concentrazioni indoor e quelle outdoor può raggiungere un valore pari a 0.8 in ambienti molto ventilati e abbassarsi a zero in ambienti dotati di ventilazione controllata ed efficaci sistemi di condizionamento e filtrazione dell'aria; in genere il rapporto riscontrato nella maggior parte degli edifici si attesta su valori inferiori allo 0.5.

Poiché in alcuni casi, si possono raggiungere, anche negli ambienti interni, picchi relativamente alti dell'inquinante, è buona norma, pertanto, soprattutto per le categorie più sensibili, utilizzare semplici strategie di abbattimento delle concentrazioni come la chiusura delle finestre nelle ore più calde e/o l'adozione di sistemi di condizionamento con ricircolo dell'aria.

3.3 EFFETTI SULLA SALUTE

I danni maggiori provocati sull'uomo dall'ozono riguardano prevalentemente le mucose con le quali viene a contatto. L'entità del danno dipende dalle concentrazioni inalate, dalla durata dell'esposizione, dalla ventilazione e dalla suscettibilità individuale del soggetto esposto.

Nelle esposizioni acute si verificano un incremento della reattività polmonare, una reazione infiammatoria delle vie aeree, una iniziale iperplasia epiteliale, alterazione degli indici di funzionalità respiratoria (FEV₁, FVC) [18].

Risultano maggiormente a rischio tutti i soggetti con elevata ventilazione operanti in ambienti inquinati (atleti, operai, ecc..) o soggetti con una preesistente ridotta funzionalità polmonare o con iper-reattività bronchiale (bronco pneumopatie, asma); soggetti particolarmente sensibili sono i bambini poiché hanno maggior ventilazione, presentano un epitelio più suscettibile all'azione dannosa dell'ozono e generalmente passano più ore all'aria aperta.

Numerosi studi epidemiologici hanno rilevato correlazioni statisticamente significative tra concentrazioni giornaliere di ozono, ricoveri ospedalieri e visite mediche per crisi asmatiche, uso di farmaci broncodilatatori, ricoveri per broncopneumopatie croniche ostruttive [34-37].

In alcuni casi è stata rilevata un'associazione statisticamente significativa tra concentrazione di ozono e mortalità giornaliera [38-41] sebbene i risultati fin qui ottenuti non sono univoci.

4. OBIETTIVO E METODI

L'obiettivo del lavoro è quello di verificare l'esistenza o meno di una *tendenza, statisticamente significativa*, alla *crescita* o alla *decrescita* nel tempo delle concentrazioni di alcuni inquinanti aerodispersi desumibile dalle serie storiche di dati misurati presso le centraline di monitoraggio dell'inquinamento atmosferico italiane.

Esistono differenti metodi per la stima e la ricerca dell'*evoluzione di fondo* o *trend statistico* di un inquinante; nell'ambito di questo studio si è deciso di applicare, in particolare, il *test* non parametrico di *Kendall corretto per la stagionalità*. [2].

Il test è stato eseguito su un set di stazioni di monitoraggio soddisfacenti specifici criteri, su alcuni inquinanti (materiale particolato PM₁₀, gli ossidi di azoto e l'ozono) e relativamente al periodo 1999-2009.

4.1 CRITERI DI SELEZIONE DELLE STAZIONI

Per l'elaborazione dei trend statistici, i dati di origine, inizialmente a disposizione, sono le concentrazioni dei vari inquinanti (dati primari), forniti, per un congruo numero di anni (1999/2009), dalla rete di monitoraggio distribuita più o meno omogeneamente sull'intero territorio nazionale.

Il complesso delle informazioni raccolte dalle Regioni e Province autonome per il tramite dei gestori delle reti di monitoraggio comprensivo non solo delle misurazioni effettuate ma anche delle informazioni di dettaglio a corredo (metadati), sono inviate tramite procedure informatiche all'ISPRA che le riorganizza e le elabora per mezzo di una Banca Dati chiamata BRACE (Banca Dati Relazionale Atmosfera Clima Emissioni) [7].

I dati contenuti in BRACE sono suddivisi in due gruppi:

- dati grezzi;
- dati aggregati.

Al primo gruppo appartengono i dati così come vengono inviati dai vari enti; al secondo i dati riorganizzati da ISPRA e utilizzati, sulla base di specifici criteri, per le successive elaborazioni.

Alcuni dei criteri adottati da ISPRA per l'aggregazione dei dati sono riassunti nella seguente tabella:

Aggregazione dei dati	Per i valori orari:	dati minimi da rilevare: 75 %
	Per i valori giornalieri:	almeno 13 valori orari disponibili
		non più di sei valori orari successivi mancanti

Tabella 1: Criteri per l'aggregazione dei dati in BRACE

Per l'NO e l'NO₂ a partire dai valori medi orari sono state calcolate le medie giornaliere.

Le medie giornaliere sono state considerate valide qualora fossero disponibili per ciascun giorno almeno 13 valori orari e non più di sei valori orari successivi mancanti.

Nel caso dell'ozono è stata calcolata la media mobile giornaliera massima su otto ore ovvero la massima concentrazione media su 8 ore rilevata in un giorno².

Per il PM₁₀ è stato utilizzato il dato medio giornaliero disponibile in origine, o già aggregato nelle procedure BRACE nel caso di dato di origine orario.

L'applicazione del test di Kendall corretto per la stagionalità prevede che ciascun anno compreso nell'intervallo temporale da analizzare, sia suddiviso in sottoperiodi (stagioni).

La massima suddivisione possibile prevede 12 sottoperiodi coincidenti con i singoli mesi dell'anno. Sono quindi state calcolate le medie mensili a partire dalle medie giornaliere per PM₁₀, NO e NO₂. Una media mensile è stata considerata valida per un periodo minimo di copertura del 60%.

Per l'ozono sono state calcolate le analoghe medie mensili a partire dalle medie mobili massime giornaliere. I mesi considerati per questo inquinante sono, inoltre, a differenza degli altri inquinanti, sei piuttosto che dodici nell'ottica di inquadrare eventuali tendenze nel periodo di massimo impatto che si verifica nei mesi che vanno da Aprile a Settembre, quando aumenta la frequenza e l'intensità dei fenomeni di smog fotochimico con elevate concentrazioni di ozono a livello del suolo.

Le serie storiche così ottenute sono state poi utilizzate qualora rispondessero anche a tre ulteriori criteri:

- disponibilità per ogni anno, di almeno il 75% di dati validi (273 medie giornaliere);
- disponibilità di dati validi per almeno 7 anni su 11 collocati in successione temporale;
- tollerabilità di un massimo di 6 medie mensili mancanti per ciascuna serie storica.

² secondo quanto previsto dall'Allegato I del D.Lgs. 21/05/2004 n.183, "è determinata esaminando le medie consecutive su 8 ore, calcolate in base a dati orari e aggiornate ogni ora. Ogni media su 8 ore in tal modo calcolata è assegnata al giorno nel quale la stessa termina; conseguentemente, la prima fascia di calcolo per ogni singolo giorno è quella compresa tra le ore 17.00 del giorno precedente e le ore 01.00 del giorno stesso; l'ultima fascia di calcolo per ogni giorno è quella compresa tra le ore 16.00 e le ore 24.00 del giorno stesso".

Tenendo conto di tali criteri le stazioni risultate valide ai fini dell'applicazione del test di Kendall sono riassunte in cifre nella seguente tabella:

	NORD	CENTRO	SUD	ISOLE	TOTALE
NO ₂	78	34	0	23	135
NO	21	28	0	0	49
O ₃	50	15	0	11	76
PM ₁₀	41	11	0	16	68

Tabella 2: Ripartizione e conteggio complessivo delle stazioni risultate valide

4.2 IL TEST DELLE IPOTESI STATISTICHE

Da un punto di vista strettamente statistico si definisce test di ipotesi statistiche una *decisione operativa* presa sulla base di risultati sperimentali e tenendo conto di considerazioni probabilistiche.

Le fasi attraverso cui si sviluppa un qualsiasi test statistico sono:

- formulazione di un'ipotesi H_0 sulla variabile casuale X definita dalla funzione di densità o dalla distribuzione di probabilità;
- analisi dei risultati campionari;
- decisione di accettare o rifiutare l'ipotesi H_0 sulla base delle evidenze ottenute.

Prima di arrivare ad una definizione formalmente corretta e precisa dell'ipotesi statistica, l'approccio iniziale consiste nel definire il problema utilizzando semplici definizioni appartenenti al linguaggio corrente. Successivamente, per poter applicare il test alle teorie scientifiche oggetto di verifica sperimentale, occorre tradurre l'ipotesi del mondo reale, introdotta inizialmente, in una ipotesi statistica e inquadrare il problema di cui si discorre in un contesto di tipo probabilistico associando al fenomeno oggetto di studio una variabile casuale X che possa descriverlo convenientemente.

Rispetto alla variabile casuale così introdotta, l'ipotesi statistica, non è altro che un'*affermazione sulla sua distribuzione di probabilità*.

E' bene precisare che, mentre l'ipotesi H_0 è un'affermazione che riguarda la variabile casuale e le sue caratteristiche (popolazione) le conoscenze sperimentali possono al più riguardare il campione casuale. Qualsiasi informazione, quindi, dedotta dal campione e connessa ad affermazioni riguardanti l'intera popolazione non può che essere parziale e dipendente dallo specifico campione di cui si dispone.

In tali aspetti sono da rinvenire, pertanto, i limiti e i pregi di un test statistico il quale deve essere valutato nella sua natura strettamente probabilistica; la domanda che ci si deve porre

nell'applicare un test consiste, difatti, nello stabilire quale sia la probabilità di errore quando da risultati campionari si risale a ipotesi sulla variabile casuale X . In altre parole, accettando l'ipotesi H_0 si vuole affermare che il campione estratto è tale da minimizzare la probabilità di commettere un errore nel momento in cui si decide, conseguentemente, di accettare (rifiutare) H_0 . Le decisioni di accettare (rifiutare) H_0 equivalgono ad ammettere che il campione si conforma (non si conforma) all'ipotesi H_0 . Nulla esclude, nel prendere tale decisione, che accettando H_0 in base al campione essa non sia falsa, né che rifiutando H_0 in base al campione essa non sia vera.

Un test statistico si configura, pertanto, come un *giudizio di conformità probabilistica fra campione e popolazione* [3].

Nel prendere una qualsiasi decisione le ipotesi che si possono presentare sono, in particolare, di due tipi:

- ipotesi nulla chiamata anche H_0 ;
- ipotesi alternativa chiamata anche H_1 .

Essendo H_0 e H_1 due alternative logicamente escludentesi (se H_0 è vera, H_1 è falsa; se H_0 è falsa, H_1 è vera) ogni affermazione sulle ipotesi può compiutamente riguardare solo H_0 ed è per questo che la teoria statistica del test viene preferibilmente scritta in termini di H_0 .

Nel prendere una decisione in base al campione a disposizione e all'ipotesi effettuata si possono presentare i seguenti quattro casi:

- ✓ G_1 : in base al campione si decide di accettare H_0 e con riferimento alla v.c. X , H_0 è vera;
- ✓ G_2 : in base al campione si decide di rifiutare H_0 e con riferimento alla v.c. X , H_0 è falsa;
- ✓ E_1 : in base al campione si decide di rifiutare H_0 e con riferimento alla v.c. X , H_0 è vera;
- ✓ E_2 : in base al campione si decide di accettare H_0 e con riferimento alla v.c. X , H_0 è falsa.

I primi due casi corrispondono a situazioni in cui viene presa una *decisione giusta*, gli ultimi due corrispondono, invece, a *decisioni errate*.

Nel caso in cui ci si trovi nella situazione E_1 si commette, quindi, un errore definito *errore del primo tipo* mentre nel caso in cui ci si trovi nella situazione E_2 si commette un errore definito *errore del secondo tipo*.

A ciascun tipo di errore è associato un corrispondente livello di probabilità; la *probabilità di commettere un errore del I tipo* è chiamato *livello di significatività* ed è simboleggiato

con la lettera α mentre la *probabilità di commettere un errore del II tipo* è semplicemente simboleggiato con la lettera β . La difficoltà nel costruire un test ad ipotesi statistiche consiste, pertanto, nello stabilire *a priori* tutte le effettive possibilità (una sola delle quali si verificherà realmente senza che il ricercatore lo sappia) riducendo al minimo le probabilità degli errori di I e II tipo.

Si usa, infine, definire *potenza del test*, e indicarla con la lettera γ , la *probabilità di rifiutare H_0 quando è falsa*, cioè:

$$\gamma = 1 - \beta$$

4.3 IL TEST DI KENDALL CORRETTO PER LA STAGIONALITÀ

Il test di Kendall corretto per la stagionalità è un test ad ipotesi statistiche di tipo non parametrico.

La prima versione del test proposta da *Mann* nel 1945 estendeva l'analisi della significatività del coefficiente di correlazione τ di Kendall (Kendall 1938) - test sviluppato per valutare l'associazione tra due variabili qualsiasi indipendentemente dalla distribuzione dei dati - al caso in cui una delle variabili fosse il tempo. Dai due autori deriva il nome stesso del test: *Mann-Kendall Test* (MK) [4].

Il test ha come obiettivo la valutazione dell'esistenza di un *trend* ovvero di un *andamento monotono crescente o decrescente* dato un campione sufficientemente ampio di dati.

Le ipotesi su cui si basa il test sono le seguenti:

- *ipotesi nulla H_0* ovvero ipotesi di assenza di trend;
- *ipotesi alternativa H_1* ovvero ipotesi di esistenza di trend.

Trattandosi di un test non parametrico non viene fatta alcuna assunzione a priori sulle caratteristiche della popolazione e dunque non è richiesto che i dati sperimentali seguano una particolare distribuzione di probabilità come ad esempio quella normale (distribuzione frequentemente utilizzata nell'approssimazione delle distribuzioni empiriche).

La logica seguita dal test consiste nel calcolare le $\frac{n(n-1)}{2}$ differenze fra la media annuale dell'*i-esimo* anno successivo e la media annuale del *j-esimo* anno precedente in modo da associare a ciascuna di esse un segno più nel caso in cui si sia verificato, da un anno all'altro, un incremento delle concentrazioni, un segno meno in caso di decremento, uno zero in caso di stazionarietà o assenza di trend, come di seguito rappresentato:

$$\text{sign}(x_i - x_j) = \begin{cases} 1 & \text{se } x_i - x_j > 0 \\ 0 & \text{se } x_i - x_j = 0 \\ -1 & \text{se } x_i - x_j < 0 \end{cases}$$

Calcolando la somma dei segni più e quella dei segni meno ottenuti dal confronto e determinandone, infine, la differenza si ricava il primo parametro statistico chiamato S (Kendall's S):

$$S = P - M$$

dove per P si intende il numero totale delle coppie associate ai segni positivi mentre per M il numero totale delle coppie associate ai segni negativi. Tale parametro dà una prima indicazione sull'esistenza di una possibile tendenza alla crescita o alla decrescita a seconda, rispettivamente, che il numero delle coppie con segno positivo sia maggiore di quello delle coppie con segno negativo o viceversa.

Allo stesso modo tanto più il parametro S si avvicina a zero tanto più dovrà essere accettata come vera l'ipotesi nulla H_0 di assenza di trend.

Dividendo il parametro S per il numero totale di tutti i possibili accoppiamenti eseguibili sugli n anni a disposizione, $\frac{n(n-1)}{2}$, si ottiene un secondo parametro statistico chiamato τ o *coefficiente di correlazione di Kendall* (Kendall's correlation coefficient):

$$\tau = \frac{S}{n(n-1)/2}$$

La formula con la quale è stato definito tale coefficiente evidenzia chiaramente il suo significato: una misura diretta di quanto il parametro S incida sul totale.

Da ciò si possono trarre le seguenti conclusioni: tanto più S si avvicinerà al numero totale dei casi possibili, tanto più τ si avvicinerà a +1 nel caso in cui prevalga un'accentuata tendenza all'aumento delle concentrazioni, o a -1 nel caso in cui prevalga un'altrettanto accentuata tendenza alla riduzione delle concentrazioni; i casi citati si verificheranno, inoltre, a seconda che il segno algebrico assunto da S risulti, rispettivamente, positivo o negativo.

Per tali ragioni, si può affermare che, quest'ultimo coefficiente costituisce un importante indicatore riguardo alla “forza” o “solidità” di un dato andamento monotono crescente o decrescente [2].

Se il campione di dati è sufficientemente elevato il parametro S viene trasformato nel parametro Z come descritto di seguito:

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sigma_S} & se \quad S > 0 \\ 0 & se \quad S = 0 \\ \frac{S+1}{\sigma_S} & se \quad S < 0 \end{cases}$$

dove per $\sigma_s = \sqrt{(n/18)(n-1)(2n+5)}$ è indicata la varianza.

Noto il valore di Z , si potrà affermare la *presenza* di un *trend statisticamente significativo* se, fissato un livello di significatività α , risulti che $|Z| \geq Z_{1-\alpha/2}$ dove $Z_{1-\alpha/2}$ è un valore ottenuto mediante tabelle. Se si verifica la condizione precedente si potrà affermare che il test è significativo ad α % ovvero che rifiutando l'ipotesi H_0 questa decisione può essere errata con probabilità pari ad α %; in caso contrario dovrà essere accettata per vera l'ipotesi nulla H_0 concludendo, quindi, di trovarsi nel caso di *assenza* di *trend statisticamente significativo*.

Questa versione originaria non contemplava l'esistenza di una variabilità di tipo periodico dei dati come accade ad esempio nel caso delle variabili meteorologiche e di quelle da esse dipendenti come le concentrazioni degli inquinanti aerodispersi. Il test di Mann-Kendall così descritto venne rielaborato da Hirsch et al. nel 1982 per tener conto degli effetti dovuti alla stagionalità; quest'ultimo test è, difatti, noto come *Seasonal Kendall Test* (SK) o *test di Kendall corretto per la stagionalità*.

La necessità di proporre una nuova versione del test nacque dall'idea che gli effetti dovuti alle diverse condizioni atmosferiche caratterizzanti ciascun mese o stagione in senso lato, se coinvolte nei calcoli, avrebbero potuto incidere in maniera non indifferente nella stima del trend; il limite, nel considerare un anno come unico intervallo temporale, consiste, infatti, nel non riuscire a cogliere gli eventuali singoli contributi sparsi fra i diversi mesi. Infittendo, invece, l'analisi a intervalli di tempo più ristretti come le stagioni o addirittura i mesi, e sommando, infine, i diversi contributi ottenuti, la stima finale del trend conterrà l'informazione aggiuntiva, nel caso di esistenza di trend, che questo è consistente in stagioni diverse ovvero che prevalgono nelle diverse stagioni situazioni di esistenza di trend statisticamente significativo omogenee nella stessa direzione crescente o decrescente. La logica di base e i parametri statistici rimangono uguali nella loro definizione originaria; l'unica differenza consiste nella notevole mole di calcoli eseguiti prima di arrivare al risultato definitivo.

Scegliendo come intervallo di tempo il k -esimo mese il processo parte dal ricavare i singoli parametri statistici confrontando i dati relativi al mese di Gennaio di tutti gli n anni a disposizione, per poi reiterare il procedimento al mese successivo fino ad arrivare all'ultimo mese e computare, infine, i dati ottenuti in un calcolo complessivo.

Di seguito vengono riportate le formule dei vari parametri statistici sulla base delle estensioni introdotte da quest'ultimo test.

Per il calcolo del parametro S si procede calcolando il parametro S_k relativo al k -esimo mese:

$$S_k = \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=j+1}^n \text{sign}(x_{ik} - x_{jk})$$

Successivamente si ricava il parametro S totale facendo la somma dei singoli S_k :

$$S = \sum_{k=1}^p S_k$$

dove p è il numero totale di mesi.

Allo stesso modo si procede per il calcolo di Z :

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sigma_S} & \text{se } S > 0 \\ 0 & \text{se } S = 0 \\ \frac{S+1}{\sigma_S} & \text{se } S < 0 \end{cases}$$

dove con σ_S è indicata la varianza totale calcolata a partire dalle k -esime varianze e dalla covarianza σ_{kh} :

$$\sigma_S = \sum_{k=1}^p \sigma_k + \sum_{\substack{kh \\ k \neq h}}^p \sigma_{kh}$$

$$\sigma_k = \sqrt{(n_k/18)(n_k-1)(2n_k+5) - \sum (t_k/18)(t_k-1)(2t_k+5)}$$

Il simbolo t_k sta ad indicare un eventuale vincolo presente all'interno del k -esimo periodo considerato.

In questo test, in particolare, il calcolo del parametro Z , subentra, se eseguendo il prodotto fra il numero totale p di stagioni considerate e il numero totale n di anni a disposizione, si ottiene un valore maggiore di 25.

Ricavato Z la condizione di verifica del test rimane identica a quella descritta per il test di Mann-Kendall: $|Z| \geq Z_{1-\alpha/2}$.

Oltre ai succitati parametri statistici, l'applicazione del test restituisce, inoltre, anche la formula dell'equazione che meglio approssima l'andamento del trend; volendo valutare la linearità dell'andamento l'equazione che si ricava è un'equazione di primo grado la cui rappresentazione cartesiana è una retta di coefficiente angolare m e termine noto q :

$$y = mx + q$$

Anche per il calcolo di questi parametri prima di arrivare al risultato definitivo è necessario ricavare i singoli valori associati ai k mesi.

La formula per il calcolo del coefficiente angolare relativo al k -esimo mese e alla coppia $x_{ik} - x_{jk}$ è la seguente:

$$m_{ijk} = (x_{ik} - x_{jk}) / (i - j)$$

Il coefficiente angolare totale del mese è il valore medio di questi m_{ijk} coefficienti angolari.

Il segno del coefficiente angolare totale dovrà coincidere con quello del parametro S .

La formula per il calcolo, invece, del termine noto relativo al k -esimo mese e alla coppia $x_{ik} - x_{jk}$ è la seguente:

$$q_{ijk} = x_{ik} - B(i - j)$$

dove B è il coefficiente angolare totale del k -esimo mese.

Il termine noto totale del mese è il valore medio di questi q_{ijk} valori ottenuti.

4.4 IL PROGRAMMA DI CALCOLO

Data la notevole mole di calcoli necessari alla valutazione del trend è possibile servirsi di un programma di calcolo che implementa il metodo di Kendall corretto per la stagionalità e restituisce in output i vari parametri statistici [6].

Il primo codice di calcolo venne realizzato dal *U.S. Geological Survey* (USGS) nel 1980 per analizzare la qualità delle acque degli Stati Uniti [5].

Successivamente tale codice venne riorganizzato per formare un programma eseguibile in DOS e pertanto supportato dal sistema operativo Windows.

La versione del test implementata da questo programma non si discosta di molto dal codice di calcolo originario.

Il file del programma, chiamato *Kendall.exe*, può essere scaricato dal sito: <http://pubs.usgs.gov/sir/2005/5275/downloads/> ed è in grado di implementare oltre al test di Kendall corretto per la stagionalità anche il test di Mann-Kendall.

I dati ricevuti in input dal programma sono raccolti in un file di testo di tipo *.txt* strutturato in maniera tale da contenere tre colonne, nella prima delle quali viene digitato l'anno di riferimento, nella seconda il mese simboleggiato da una cifra e nell'ultima la media mensile valida; per gli ossidi di azoto e il materiale particolato PM₁₀ i mesi considerati per ciascun anno saranno dodici mentre per l'ozono sei.

Un esempio di file di input è riportato di seguito:

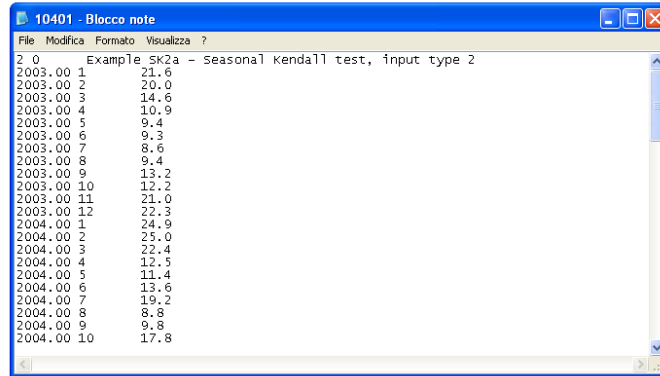


Figura 1: File di input del programma Kendall.exe

L'output restituito dal programma consiste in un secondo file di testo *.txt* nel quale sono contenuti tutti i parametri statistici previsti dal test e l'equazione che meglio approssima l'andamento del trend.

Un esempio di file di output è riportato di seguito:

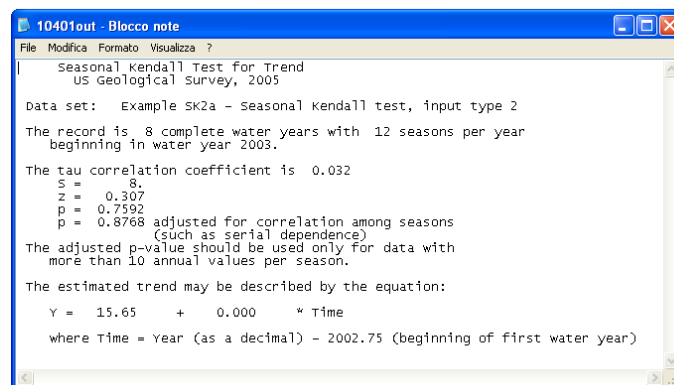


Figura 2: File di output del programma Kendall.exe

I passi da seguire per l'applicazione del programma sono pochi ed estremamente semplici:

1. copiare il file Kendall.exe nella directory che contiene i files di input;
2. cliccare sull'icona Kendall.exe per aprire il programma;
3. digitare il nome del file di input comprensivo dell'estensione *.txt*;
4. digitare il nome del file di output comprensivo dell'estensione *.txt*;
5. dare avvio al programma.

Di seguito si riporta la schermata iniziale del programma con l'inserimento di un file di input e di output come esempio:

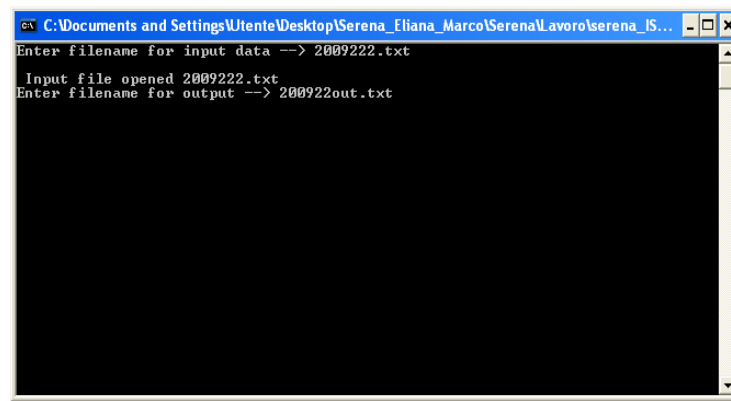


Figura 3: Schermata iniziale del programma Kendall.exe

Immediatamente dopo l'avvio del programma si otterrà in output il *file.txt* correlato.

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

Analizzando i risultati dei vari parametri statistici, ottenuti applicando il metodo di Kendall corretto per la stagionalità a ciascuna stazione di monitoraggio considerata valida, è possibile ricavare i seguenti risultati:

- *andamento crescente;*
- *andamento decrescente;*
- *andamento costante.*

A seconda del prevalere rispetto al totale, del primo, secondo o terzo risultato, si potranno avanzare conclusioni generali riguardo la presenza di un'*effettiva tendenza statisticamente significativa* alla *crescita* o alla *decrescita* delle concentrazioni di inquinante.

Nell'ambito di questo studio, si attribuisce andamento crescente o decrescente a tutti quei casi in cui i valori dei parametri statistici restituiti in output dal test risultano rispettivamente positivi o negativi con un livello di significatività inferiore o al più uguale al 5% mentre si attribuisce andamento costante a tutti i restanti casi in cui, indipendentemente dal segno, il livello di significatività supera il 5%.

La significatività ovvero la probabilità di commettere un errore del primo tipo nel rigettare l'ipotesi nulla, anche chiamata ipotesi di assenza di trend, viene individuata considerando il valore di probabilità restituito in output dal programma di calcolo al termine di ogni elaborazione. I casi in cui si dovessero riscontrare condizioni di stazionarietà (andamento costante) sono, pertanto, quei casi in cui non è possibile trarre conclusioni riguardo la presenza di una tendenza statisticamente significativa alla crescita o alla decrescita delle concentrazioni.

Sia l'andamento crescente che quello decrescente sono stati, inoltre, suddivisi nelle componenti 1 e 2 a seconda che il livello di significatività risulti rispettivamente inferiore o al più uguale al 1% o compreso tra l'1% e al più il 5%.

Sulla base di tali considerazioni nella seguente tabella si riporta il numero totale di casi di crescita, decrescita (suddivisi nelle componenti 1 e 2 in relazione al margine di probabilità loro associato) o stazionarietà, ottenuti applicando il test di Kendall corretto per la stagionalità a ciascuna stazione e a ciascun inquinante:

	CRESCENTE 1 (p≤0.01)	CRESCENTE 2 (0.01<p≤0.05)	DECRESCENTE 1 (p≤0.01)	DECRESCENTE 2 (0.01<p≤0.05)	COSTANTE (p>0.05)	TOTALE
NO₂	15	11	34	13	62	135
NO	0	1	31	3	14	49
O₃	1	1	21	8	45	76
PM₁₀	2	2	32	4	28	68

Tabella 3: Numero di stazioni valide al variare del tipo di andamento e del tipo di inquinante

Per una rapida visualizzazione dei risultati ottenuti si sono rapportati i dati precedenti al totale di stazioni considerate valide in modo tale da poter riguardare gli stessi dati in termini percentuali:

	CRESCENTE 1 (p≤0.01)	CRESCENTE 2 (0.01<p≤0.05)	DECRESCENTE 1 (p≤0.01)	DECRESCENTE 2 (0.01<p≤0.05)	COSTANTE (p>0.05)
NO₂	11%	8%	25%	10%	46%
NO	0%	2%	63%	6%	29%
O₃	1%	1%	28%	11%	59%
PM₁₀	3%	3%	47%	6%	41%

Tabella 4: Percentuale di stazioni valide al variare del tipo di andamento e del tipo di inquinante

Assemblando i casi relativi alla crescita e decrescita delle concentrazioni sotto un'unica voce si ottengono i seguenti risultati:

	CRESCENTE	DECRESCENTE	COSTANTE
NO₂	26	47	62
NO	1	34	14
O₃	2	29	45
PM₁₀	4	36	28

Tabella 5: Numero totale di stazioni valide al variare del tipo di andamento e del tipo di inquinante

I relativi valori percentuali sono riportati nella seguente tabella:

	CRESCENTE	DECRESCENTE	COSTANTE
NO₂	19%	35%	46%
NO	2%	69%	29%
O₃	2%	39%	59%
PM₁₀	6%	53%	41%

Tabella 6: Percentuale totale di stazioni valide per gli andamenti crescente, decrescente, stazionario

I risultati riportati nelle tabelle mostrano come, per tutti gli inquinanti considerati, la *tendenza alla decrescita* delle concentrazioni sia nettamente predominante rispetto a quella

della crescita. La percentuale di casi in cui si evidenzia una tendenza statisticamente significativa alla crescita, infatti, rimane per tutti gli inquinanti al di sotto del 20% con valori molto bassi (2% ÷ 6%) per l'NO, l'O₃ e il PM₁₀.

Per un numero rilevante di stazioni, tuttavia, non si evidenzia alcun trend statisticamente significativo. Nel caso dell'NO₂ e dell'O₃ la percentuale di casi con assenza di trend è superiore ai casi sia di crescita che di decrescita malgrado, per entrambi gli inquinanti, il distacco dalla percentuale dei casi di decrescita non sia molto accentuato (11% per l'NO₂ e 20% per l'O₃).

Nel caso dell'NO la percentuale delle stazioni con andamento decrescente (69%) è molto maggiore rispetto agli altri inquinanti e la percentuale dei casi delineanti assenza di trend è la più bassa (29%), discostandosi dalla percentuale dei casi con trend statisticamente significativo decrescente di quasi il 40%; è da notare, tuttavia, che per il monossido di azoto il trend è stato valutato sulla base di un numero complessivo di stazioni (49 stazioni) nettamente inferiore rispetto agli altri inquinanti.

Una predominanza della tendenza alla riduzione delle concentrazioni si riscontra anche per il PM₁₀ sebbene il distacco dalla percentuale dei casi di stazionarietà o assenza di trend, pari al 12 %, sia meno netto rispetto all'NO.

I risultati ottenuti sono stati, inoltre, riorganizzati tenendo conto delle diverse tipologie di stazione e di zona. Le stazioni facenti parte di una rete di rilevamento devono essere, in particolare, collocate sia in posizioni di fondo, capaci cioè di rilevare l'inquinamento diffuso in modo generalizzato nel territorio, sia in posizioni di picco, come ad esempio in prossimità di vie di traffico, così da valutare la qualità dell'aria in casi critici (sebbene in ogni caso diffusi sul territorio e connessi alla reale esposizione della popolazione), in aree dove si raggiungono i livelli più elevati di concentrazione a cui la popolazione può essere esposta per un periodo di tempo significativo. Le stazioni, inoltre, dovrebbero essere impiegate per il monitoraggio dei livelli di concentrazione degli inquinanti emessi sia da sorgenti naturali sia da fenomeni di trasporto su lungo raggio [42].

Secondo i criteri dell'Agenzia Europea per l'ambiente (EEA) le stazioni di misura della qualità dell'aria, per gli inquinanti considerati nel D.Lgs. n° 155 del 2010, possono essere distinte nelle seguenti categorie:

- *Traffico (T)*, ovvero stazione situata in posizione tale che il livello di inquinamento sia influenzato prevalentemente da emissioni provenienti da strade limitrofe (Decisione 2001/752/CE). Tale stazione è, in altri termini, posizionata in maniera tale da costituire un punto di campionamento rappresentativo dei livelli

d'inquinamento determinati prevalentemente da emissioni da traffico provenienti da strade limitrofe, caratterizzati da flussi di traffico medio-alti. Le aree ospitanti questa tipologia di stazioni, sono caratterizzate, inoltre, da notevoli gradienti di concentrazione [43];

- *Industriale* (I), ovvero stazione situata in posizione tale che il livello di inquinamento sia influenzato prevalentemente da singole fonti industriali o zone industriali limitrofe (ex Decisione 2001/752/CE). Tale stazione è, in altri termini, posizionata in maniera tale da costituire un punto di campionamento per il monitoraggio di fenomeni aventi luogo in aree industriali caratterizzati da elevati gradienti di concentrazione degli inquinanti. Nelle aree ospitanti questo tipo di stazioni i livelli di inquinamento risultano influenzati prevalentemente da emissioni di tipo industriale [43].
- *Fondo (background, B)*, ovvero stazione non influenzata da traffico o dalle attività industriali e situata in posizione tale che il livello di inquinamento non sia prevalentemente influenzato da una singola fonte o da un'unica strada ma dal contributo integrato di tutte le sorgenti sopravvento alla stazione (Decisione 2001/752/CE). Costituisce, in altri termini, un punto di campionamento rappresentativo dei livelli di inquinamento caratteristici dell'area aventi luogo per effetto del trasporto degli inquinanti anche all'esterno dell'area urbana e dalle emissioni dell'area urbana stessa. Le stazioni, tuttavia, non sono direttamente influenzate da emissioni dirette locali di tipo industriale e di traffico [43].

Allo stesso modo, i tipi di *zona* alle quali fa riferimento ciascuna stazione sono le seguenti (Decisione 2001/752/CE):

- *Urbana* (U), ovvero zona edificata in continuo;
- *Suburbana* (S), ovvero zona largamente edificata cioè costituita da insediamento continuo di edifici separati, mescolati ad aree non urbanizzate (laghi di piccole dimensioni, boschi, terreni agricoli);
- *Rurale* (R), ovvero zona non soddisfacente i criteri relativi alle zone urbane/suburbane; per le stazioni di rilevamento dell'ozono è necessario fornire informazioni supplementari sul contesto rurale. Tali stazioni, inoltre, possono essere ulteriormente classificate in base alla maggiore o minore influenza delle fonti di emissione sul punto di campionamento [44]:
 - *Near-city*;
 - *Regionali*;

○ *Remote.*

Ciascun tipo di zona può, infine, essere classificata [44] in base alla propria funzione o caratteristica territoriale ricoperta nell'ambito dei confini comunali:

- *Residenziale* (R);
- *Commerciale* (C);
- *Industriale* (I);
- *Agricola* (A);
- *Naturale* (N).

Dall'insieme di tutte le categorie su elencate variabili per tipo di stazione, tipo di area e caratteristiche dell'area si possono realizzare delle combinazioni atte a caratterizzare in maniera univoca le diverse stazioni di monitoraggio dislocate su un territorio; non tutte le combinazioni sono, però, realistiche e quindi utilizzabili ai fini della classificazione.

Alcuni esempi realistici di combinazioni sono:

- *Stazioni di traffico urbane* (TU): sono stazioni urbane localizzate in aree con forti gradienti di concentrazione degli inquinanti. Sarebbe opportuno descriverla in funzione della lunghezza della strada. Devono essere ubicate a 4 m dal bordo stradale più vicino e ad almeno 25 m da incroci, semafori, fermate autobus, ecc..[43];
- *Stazioni di fondo urbane* (BU): stazioni usate all'interno di ampie aree urbane (tessuto urbano continuo, prevalentemente capoluoghi di regione e/o province) per monitorare i livelli medi d'inquinamento dovuto a fenomeni prodotti all'interno della città che si vuole monitorare con possibili significativi contributi dovuti a fenomeni di trasporto provenienti dall'esterno della città. Sono poste preferibilmente all'interno di aree verdi pubbliche e aree pedonali (parchi, impianti sportivi, scuole, ecc...) non direttamente sottoposte a sorgenti di inquinamento specifiche quali il traffico autoveicolare e le emissioni industriali [43];
- *Stazioni di fondo suburbano* (BS): stazioni usate all'interno d'aree suburbane (tessuto urbano discontinuo, generalmente paesi limitrofi ai capoluoghi di provincia e/o regione) per monitorare i livelli medi d'inquinamento dovuto sia a fenomeni di trasporto provenienti dall'esterno della città stessa sia a fenomeni prodotti all'interno della città che si vuole monitorare. Sono poste preferibilmente all'interno d'aree verdi pubbliche (parchi, impianti sportivi, scuole, ecc...) e non direttamente sottoposte a sorgenti d'inquinamento [43];

- *Stazioni di fondo rurali (BR)*: stazioni utilizzate per il monitoraggio di livelli di inquinamento dovuto a fenomeni di trasporto su lungo raggio (emissioni prodotte all'interno della regione). Le stazioni sono poste all'esterno delle maggiori città e insediamenti, in aree prevalentemente rurali/agricole, soggette fra l'altro a fenomeni d'inquinamento fotochimico, sottovento rispetto alla direzione del campo di vento più probabile e non nelle immediate vicinanze dell'area di massima emissione di inquinanti [43].

Applicando alle varie stazioni di monitoraggio sottoposte al test le classificazioni precedenti (ottenute considerando le sole combinazioni eseguibili tra *tipo di stazione* e *tipo di zona*) e riorganizzando i dati restituiti in output dal test in modo da ottenere per ciascun andamento il relativo numero di stazioni associate, corredate delle relative caratterizzazioni, è stata ricavata per l'NO₂ la seguente tabella:

ANDAMENTO	TIPO DI ZONA	TIPO DI STAZIONE			TOTALE PER ZONA	TOTALE COMPLESSIVO	TOTALE STAZIONI
		FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE			
CRESCENTE 1	URBANA	2	3	0	5	15	135
	RURALE	1	0	1	2		
	SUBURBANA	3	0	5	8		
CRESCENTE 2	URBANA	2	4	1	7	11	
	RURALE	3	0	0	3		
	SUBURBANA	0	0	1	1		
DECRESCENTE 1	URBANA	8	17	0	25	34	
	RURALE	1	0	1	2		
	SUBURBANA	4	0	3	7		
DECRESCENTE 2	URBANA	6	4	0	10	13	
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	2	0	1	3		
COSTANTE	URBANA	10	29	1	40	62	
	RURALE	6	0	0	6		
	SUBURBANA	7	2	7	16		

Tabella 7: Numero di stazioni per l'NO₂ al variare dell'andamento, del tipo di zona, del tipo di stazione

Sommando i contributi relativi a ciascuna tipologia di zona e di stazione e raggruppando le componenti 1 e 2 sotto un'unica voce si ottengono i seguenti risultati al variare del tipo di andamento:

ANDAMENTO	TIPO DI ZONA			TIPO DI STAZIONE		
	URBANA	RURALE	SUBURBANA	FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE
CRESCENTE	12	5	9	11	7	8
DECRESCENTE	35	2	10	21	21	5
COSTANTE	40	6	16	23	31	8

Tabella 8: Numero totale di stazioni per l'NO₂ ridistribuiti per tipologia di zona e di stazione

Analizzando la Tabella 7 si nota come il numero maggiore (8) di casi rispetto al totale (15) ottenuti considerando l'andamento *crescente 1* si rileva in stazioni collocate in zone

suburbane classificate rispettivamente come stazioni di fondo (3) e industriali (5); una discreta predominanza di casi (5) con il medesimo andamento si riscontra, inoltre, in stazioni collocate in area urbana e classificate rispettivamente come stazioni di fondo (2) e di traffico (3). In zona rurale sono state riscontrate solo due stazioni con caratterizzazione rispettivamente di fondo (1) e industriale (1).

Per quanto riguarda l'andamento *crescente 2* il numero maggiore (7) di casi rispetto al totale (11) si riscontra in stazioni collocate in zone urbane e classificate rispettivamente come stazioni fondo (2), di traffico (4) e industriale (1); pochi casi sono stati riscontrati in zona rurale (3) e in zona suburbana (1) tutti concentrati nella tipologia stazione di fondo per il primo tipo di zona e nella tipologia stazione industriale per il secondo tipo di zona.

Analizzando complessivamente i dati relativi all'andamento *crescente*, come riportato nella Tabella 8, dove si sono assemblati per ciascun andamento il numero totale di casi distinti per tipologia di zona e di stazione, si può affermare che si evidenzia una tendenza statisticamente significativa all'aumento delle concentrazioni in un numero di casi non trascurabile in tutte le tipologie di zona e in tutte le tipologie di stazioni.

Per quanto riguarda l'andamento *decrescente 1*, dall'analisi della Tabella 7, si nota come un accentuato numero (25) di casi rispetto al totale (34) si rileva in stazioni collocate in zone urbane e classificate rispettivamente come stazioni fondo (8) e di traffico (17); nelle restanti zone (suburbane e rurali) il numero di casi riscontrato (2 per la rurale e 7 per la suburbana ambedue ripartiti tra stazioni di fondo e stazioni industriali) risulta molto ridotto rispetto al totale.

Per quanto riguarda l'andamento *decrescente 2* il numero maggiore (10) di casi rispetto al totale (13) si riscontra in stazioni collocate in zone urbane e classificate rispettivamente come stazioni di fondo (6) e di traffico (4); non si è riscontrato alcun caso in zona rurale mentre si sono riscontrati pochi casi (3) in zona suburbana distribuiti fra la tipologia di stazione di fondo (2) e la tipologia industriale (1).

Analizzando complessivamente i dati relativi all'andamento *decrescente*, come riportato nella Tabella 8, si può affermare che una tendenza statisticamente significativa alla diminuzione delle concentrazioni si evidenzia in maniera accentuata su zone classificate urbane e per tipologie di stazioni classificate come di fondo (21) e di traffico (21).

Per quanto riguarda l'andamento *costante*, dall'analisi della Tabella 7, si nota come il numero maggiore (40) di casi rispetto al totale (62) si rileva in stazioni collocate in zone urbane e classificate rispettivamente come stazioni di fondo (10), traffico (29) e industriale (1); nelle restanti zone il numero di casi riscontrato risulta particolarmente ridotto rispetto

al totale; nel caso della zona rurale i casi totali riscontrati (6) sono concentrati tutti nella tipologia stazione di fondo mentre per la zona suburbana la totalità dei casi riscontrati (16) si ripartiscono fra stazione di fondo (7), di traffico (2) e industriale (7).

I dati complessivi relativi alla condizione di *stazionarietà* o *assenza di trend* riportati in Tabella 8, evidenziano come essa si manifesti, in maniera prevalente rispetto agli altri andamenti, in tutte le tipologie di zona e per tipologie di stazioni classificate come di fondo (23) e di traffico (31).

Riorganizzando i risultati ottenuti applicando il test di Kendall corretto per la stagionalità alle stazioni dell'NO si sono ottenuti i risultati riassunti nelle seguenti tabelle:

ANDAMENTO	TIPO DI ZONA	TIPO DI STAZIONE			TOTALE PER ZONA	TOTALE COMPLESSIVO	TOTALE STAZIONI
		FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE			
CRESCENTE 1	URBANA	0	0	0	0	0	49
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	0	0	0	0		
CRESCENTE 2	URBANA	0	1	0	1	1	
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	0	0	0	0		
DECRESCENTE 1	URBANA	4	21	1	26	31	
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	4	0	1	5		
DECRESCENTE 2	URBANA	1	0	0	1	3	
	RURALE	1	0	0	1		
	SUBURBANA	0	0	1	1		
COSTANTE	URBANA	3	5	0	8	14	
	RURALE	1	0	0	1		
	SUBURBANA	2	2	1	5		

Tabella 9: Numero di stazioni per l'NO al variare dell'andamento, del tipo di zona, del tipo di stazione

ANDAMENTO	TIPO DI ZONA			TIPO DI STAZIONE		
	URBANA	RURALE	SUBURBANA	FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE
CRESCENTE	1	0	0	0	1	0
DECRESCENTE	27	1	6	10	21	3
COSTANTE	8	1	5	6	7	1

Tabella 10: Numero totale di stazioni per l'NO ridistribuiti per tipologia di zona e di stazione

Dai dati riportati in Tabella 9 si nota come, per l'andamento *crescente 1*, il test non abbia restituito alcun tipo di stazione in alcun tipo di zona; si riscontra solo un caso per quanto riguarda l'andamento *crescente 2* in corrispondenza di una stazione classificata di traffico e collocata in area urbana.

I dati complessivi relativi all'*andamento crescente*, come riportato in Tabella 10, mostrano che, per l'NO, una tendenza statisticamente significativa all'aumento delle concentrazioni si può evidenziare considerando una sola tipologia di stazione (traffico) in una precisa zona (urbana).

Per quanto riguarda l'*andamento decrescente 1*, dall'analisi della Tabella 9, si nota come il numero maggiore (26) di casi rispetto al totale (31) si rileva in stazioni collocate in zone urbane e classificate rispettivamente come stazioni fondo (4), di traffico (21) e industriali (1); per le zone suburbane il numero di casi riscontrati scende a 5 ripartiti in stazioni classificate rispettivamente di fondo (4) e industriale (1) mentre non si rileva alcun caso per la zona rurale.

Per quanto riguarda l'*andamento decrescente 2* il numero complessivo (3) di casi riscontrati è molto ridotto se confrontato con il totale ottenuto per l'*andamento decrescente 1*; tali casi si distribuiscono omogeneamente nelle tre zone (1 per l'urbana, 1 per la suburbana, 1 per la rurale) e sono concentrate in stazioni classificate di fondo per le zone urbane e rurali e in stazioni classificate industriali per la zona suburbana.

Riassumendo i dati relativi all'*andamento decrescente*, come riportato in Tabella 10, si può affermare che una tendenza statisticamente significativa alla diminuzione delle concentrazioni si evidenzia in maniera accentuata su zone classificate urbane e per tipologie di stazioni classificate come di fondo (10) e di traffico (21).

Per quanto riguarda l'*andamento costante*, dall'analisi della Tabella 9, si nota come il numero maggiore di casi (5) rispetto al totale complessivo (14) si verifica in corrispondenza di stazioni collocate in zona urbana e classificate come di traffico; in zona rurale si verifica un solo caso in corrispondenza di stazioni classificate come di fondo e in zona suburbana si verificano 5 casi complessivi distribuiti tra stazioni classificate di fondo (2), di traffico (2) e industriali (1).

Riassumendo i dati relativi all'*andamento costante*, come riportato in Tabella 10, si può affermare che condizioni di assenza di trend si evidenziano in un numero di casi non trascurabile in zone classificate urbane (8) e suburbane (5) e per tipologie di stazioni classificate come di stazioni di fondo (6) di traffico (7).

Ripetendo le elaborazioni sull'O₃ si sono ottenuti i risultati riportati nelle tabelle seguenti:

ANDAMENTO	TIPO DI ZONA	TIPO DI STAZIONE			TOTALE PER ZONA	TOTALE COMPLESSIVO	TOTALE STAZIONI
		FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE			
CRESCENTE 1	URBANA	1	0	0	1	1	76
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	0	0	0	0		
CRESCENTE 2	URBANA	1	0	0	1	1	
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	0	0	0	0		
DECRESCENTE 1	URBANA	5	0	0	5	21	
	RURALE	8	0	1	9		
	SUBURBANA	3	0	4	7		
DECRESCENTE 2	URBANA	2	0	0	2	8	
	RURALE	2	0	0	2		
	SUBURBANA	4	0	0	4		
COSTANTE	URBANA	16	0	0	16	45	
	RURALE	10	0	1	11		
	SUBURBANA	10	0	8	18		

Tabella 11: Numero di stazioni per l'O₃ al variare dell'andamento, del tipo di zona, del tipo di stazione

ANDAMENTO	TIPO DI ZONA			TIPO DI STAZIONE		
	URBANA	RURALE	SUBURBANA	FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE
CRESCENTE	2	0	0	2	0	0
DECRESCENTE	7	11	11	24	0	5
COSTANTE	16	11	18	36	0	9

Tabella 12: Numero totale di stazioni per l'O₃ ridistribuiti per tipologia di zona e di stazione

Dall'analisi della Tabella 11 si nota come sia per l'andamento *crescente 1* che per l'andamento *crescente 2* il test abbia restituito un solo caso sempre in una stazione di fondo urbano.

Valutando complessivamente i dati relativi all'*andamento crescente*, come riportato nella Tabella 12, si conclude, pertanto, che, una tendenza statisticamente significativa all'aumento delle concentrazioni si può evidenziare considerando una sola tipologia di stazione (fondo) collocata in una precisa zona (urbana).

Per quanto riguarda l'*andamento decrescente*, dall'analisi della Tabella 11, si nota come il numero totale di casi individuati sia per l'andamento *decrecente 1* che per l'andamento *decrecente 2* si distribuisca (indipendentemente dalla tipologia di stazione interessata) più o meno omogeneamente sulle varie zone.

In particolare, per quanto riguarda l'*andamento decrescente 1* si ha una leggera predominanza di casi (9) in zone rurali e in stazioni classificate rispettivamente come stazioni di fondo (8) e industriali (1); per la zona urbana il numero totale (5) di casi riscontrati si concentra solo in stazioni classificate di fondo, mentre per la zona suburbana il numero di casi totali (7) si distribuisce fra stazioni classificate di fondo (3) e industriali (4).

Per quanto riguarda l'*andamento decrescente 2* il numero complessivo (8) di casi riscontrati è molto ridotto rispetto al totale di casi (21) riscontrati nell'andamento

decescente 1; i casi riscontrati si distribuiscono in maniera equa nelle zone urbane e rurali (2 casi per ciascuna zona) mentre per la zona suburbana si riscontra un totale di 4 casi; tutti i casi si concentrano in stazioni classificate di fondo.

Analizzando complessivamente i dati relativi all'andamento *decescente*, come riportato in Tabella 12, si può affermare che una tendenza statisticamente significativa alla diminuzione delle concentrazioni si evidenzia in maniera più o meno uniforme su tutti i tipi di zona.

Anche per quanto riguarda l'*andamento costante*, dall'analisi della Tabella 11 si riscontra un'uniformità di risultati più o meno omogenea in relazione alle tipologie di zona.

In particolare, per quanto riguarda la zona urbana si sono verificati 16 casi su 45 concentrati tutti in stazioni classificate come stazioni fondo mentre sia per quanto riguarda la zona rurale che per quanto riguarda la zona suburbana il numero totale di casi (11 per la zona rurale, 18 per la zona suburbana) si distribuisce tra stazioni di fondo e industriali con una predominanza di casi per le stazioni di fondo (10 per ambedue i tipi di zona).

L'analisi complessiva dei dati relativi alla condizione di *assenza di trend*, come riportato in Tabella 12, conferma quanto osservato sopra.

E' utile, inoltre, notare come, nel caso dell'O₃, non si sia verificato alcun caso relativo a stazioni classificate di traffico per nessun tipo di andamento e si fa notare come, per gli andamenti decrescente e costante, sussista un'uniformità di risultati, sia in termini di zone interessate che in termini di tipologia di stazione. Per quanto riguarda le stazioni occorre, inoltre, osservare che il campione è costituito prevalentemente da stazioni di fondo.

I casi con andamento decrescente, per quest'ultima tipologia di stazione, pur essendo inferiori rispetto a quelli con andamento costante (36) sono comunque numerosi (24).

Per quanto riguarda, infine, il PM₁₀ si sono ottenuti i risultati riportati nelle seguenti tabelle:

ANDAMENTO	TIPO DI ZONA	TIPO DI STAZIONE			TOTALE PER ZONA	TOTALE COMPLESSIVO	TOTALE STAZIONI
		FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE			
CRESCENTE 1	URBANA	0	1	0	1	2	68
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	0	0	1	1		
CRESCENTE 2	URBANA	0	2	0	2	2	
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	0	0	0	0		
DECRESCENTE 1	URBANA	8	17	1	26	32	
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	4	0	2	6		
DECRESCENTE 2	URBANA	1	1	0	2	4	
	RURALE	0	0	0	0		
	SUBURBANA	0	1	1	2		
COSTANTE	URBANA	10	9	3	22	28	
	RURALE	2	0	1	3		
	SUBURBANA	1	0	2	3		

Tabella 13: Numero di stazioni per il PM₁₀ al variare dell'andamento, del tipo di zona, del tipo di stazione

ANDAMENTO	TIPO DI ZONA			TIPO DI STAZIONE		
	URBANA	RURALE	SUBURBANA	FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE
CRESCENTE	3	0	1	0	3	1
DECRESCENTE	28	0	8	13	19	4
COSTANTE	22	3	3	13	9	6

Tabella 14: Numero totale di stazioni per il PM₁₀ ridistribuiti per tipologia di zona e di stazione

Dall'analisi della Tabella 13 si nota, come sia per l'andamento *crescente 1* che per l'andamento *crescente 2* il test abbia restituito due soli casi aventi la distribuzione seguente: per l'andamento *crescente 1* si ha un solo caso in zona urbana e concentrato in stazione di tipo traffico e un solo caso in area suburbana concentrato in stazione di tipo industriale; per l'andamento *crescente 2* si hanno solo due casi collocati in area urbana e in stazione di tipo traffico.

Valutando complessivamente i dati relativi all'*andamento crescente*, come riportato in Tabella 14, si conclude che, per il PM₁₀, una tendenza statisticamente significativa all'aumento delle concentrazioni si può evidenziare considerando le sole tipologie di stazioni traffico (3) e industriali (1) e relativamente alle sole zone urbana e suburbana.

Per quanto riguarda l'*andamento decrescente*, dall'analisi della Tabella 13, si nota come il numero totale di casi individuati sia nettamente predominante considerando l'*andamento decrescente 1* rispetto al quale si riscontrano le seguenti condizioni: si ha una predominanza di casi (26) in zone urbane con prevalenza di stazioni classificate come stazioni di traffico (17); per le restanti tipologie di stazioni i casi riscontrati sono in numero abbastanza ridotto rispetto al totale ed in particolare sono stati riscontrati 8 casi per le stazioni di fondo e un solo caso per quelle a carattere industriale. Non si riscontrano casi

per la zona rurale mentre si riscontrano solo 6 casi per la zona suburbana con 4 casi per stazioni di fondo e 2 casi per stazioni industriali.

Per quanto riguarda l'*andamento decrescente* 2 il numero complessivo (4) di casi riscontrati si distribuiscono tra la zona urbana (2) e suburbana (2) con stazioni classificate di fondo (1) e di traffico (1) per il primo tipo di zona e con stazioni classificate di traffico (1) e industriale (1) nel secondo tipo di zona.

Riassumendo i dati relativi all'*andamento decrescente*, come riportato in Tabella 14, si può affermare che una tendenza statisticamente significativa alla diminuzione delle concentrazioni prevale rispetto agli altri andamenti in zona urbana e suburbana; non si registra alcun caso decrescente in zona rurale sebbene occorre evidenziare che per questa tipologia di zona sono disponibili solo tre serie di dati.

Per quanto riguarda la tipologia di stazione si ha una prevalenza di casi per la tipologia di traffico (19), un rilevante numero di casi per la tipologia di fondo (13) e qualche caso (4) per la tipologia industriale.

Anche per quanto riguarda l'*andamento costante*, dall'analisi della Tabella 13 si riscontra una predominanza di casi (22) nella zona urbana distribuiti in stazioni di tipo fondo (10), traffico (9) e industriale (3) e un'omogeneità di casi per ambedue le zone, rurale e suburbana con una distribuzione di due casi nella stazione di fondo e di un caso nella stazione industriale per quanto riguarda il primo tipo di zona e una distribuzione di solo caso nella stazione di fondo e di due casi nella stazione industriale per quanto riguarda il secondo tipo di zona.

Dall'analisi dei dati complessivi relativi alla condizione di *assenza di trend*, come riportato in Tabella 14, si evidenzia che il numero di casi relativi alla zona urbana è inferiore a quelli con andamento decrescente anche se non trascurabile (22).

Per quanto riguarda la tipologia di stazione i casi con assenza di trend nelle stazioni di fondo sono pari a quelli rilevati nell'*andamento decrescente* (13) mentre sono inferiori anche se non trascurabili nelle stazioni di traffico (9).

Si può concludere come, nel caso del PM_{10} al pari dell' O_3 , per gli andamenti decrescente e costante, sussista una sostanziale uniformità di risultati, sia in termini di zone interessate che in termini di tipologia di stazione.

La Tabella 15 mostra in maniera sintetica i risultati riportati nelle precedenti tabelle con i corrispondenti totali in relazione alla tipologia di zona e stazione alla quale fanno riferimento:

	ANDAMENTO	TOTALI PER ZONA			TOTALI PER STAZIONE		
		URBANA	RURALE	SUBURBANA	FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE
NO ₂	CRESCENTE	12	5	9	11	7	8
	DECRESCENTE	35	2	10	21	21	5
	COSTANTE	40	6	16	23	31	8
	TOTALE	87	13	35	55	59	21
NO	CRESCENTE	1	0	0	0	1	0
	DECRESCENTE	27	1	6	10	21	3
	COSTANTE	8	1	5	6	7	1
	TOTALE	36	2	11	16	29	4
O ₃	CRESCENTE	2	0	0	2	0	0
	DECRESCENTE	7	11	11	24	0	5
	COSTANTE	16	11	18	36	0	9
	TOTALE	25	22	29	62	0	14
PM ₁₀	CRESCENTE	3	0	1	0	3	1
	DECRESCENTE	28	0	8	13	19	4
	COSTANTE	22	3	3	13	9	6
	TOTALE	53	3	11	26	31	11

Tabella 15: Numero totale di stazioni al variare dell'inquinante, dell'andamento, del tipo zona e del tipo di stazione

In Tabella 16 si riportano i relativi valori percentuali dei risultati ottenuti in Tabella 15 al fine di mettere in evidenza, utilizzando un indice come la percentuale, eventuali particolarità di comportamento sia confrontando gli inquinanti nel loro complesso sia considerando un inquinante singolarmente rispetto agli altri.

	ANDAMENTO	TOTALI PER ZONA			TOTALI PER STAZIONE		
		URBANA	RURALE	SUBURBANA	FONDO	TRAFFICO	INDUSTRIALE
NO ₂	CRESCENTE	13.8%	38.5%	25.7%	20.0%	11.9%	38.1%
	DECRESCENTE	40.2%	15.4%	28.6%	38.2%	35.6%	23.8%
	COSTANTE	46.0%	46.2%	45.7%	41.8%	52.5%	38.1%
NO	CRESCENTE	2.8%	0.0%	0.0%	0.0%	3.4%	0.0%
	DECRESCENTE	75.0%	50.0%	54.5%	62.5%	72.4%	75.0%
	COSTANTE	22.2%	50.0%	45.5%	37.5%	24.1%	25.0%
O ₃	CRESCENTE	8.0%	0.0%	0.0%	3.2%	0.0%	0.0%
	DECRESCENTE	28.0%	50.0%	37.9%	38.7%	0.0%	35.7%
	COSTANTE	64.0%	50.0%	62.1%	58.1%	0.0%	64.3%
PM ₁₀	CRESCENTE	5.7%	0.0%	8.3%	0.0%	9.7%	9.1%
	DECRESCENTE	52.8%	0.0%	66.7%	50.0%	61.3%	36.4%
	COSTANTE	41.5%	100.0%	25.5%	50.0%	29.0%	54.5%

Tabella 16: Valori percentuali del numero totale di stazioni al variare dell'inquinante, dell'andamento, del tipo zona e del tipo di stazione

I valori percentuali relativi all'NO₂ sono, inoltre, illustrati nei grafici di Figura 4 e 5.

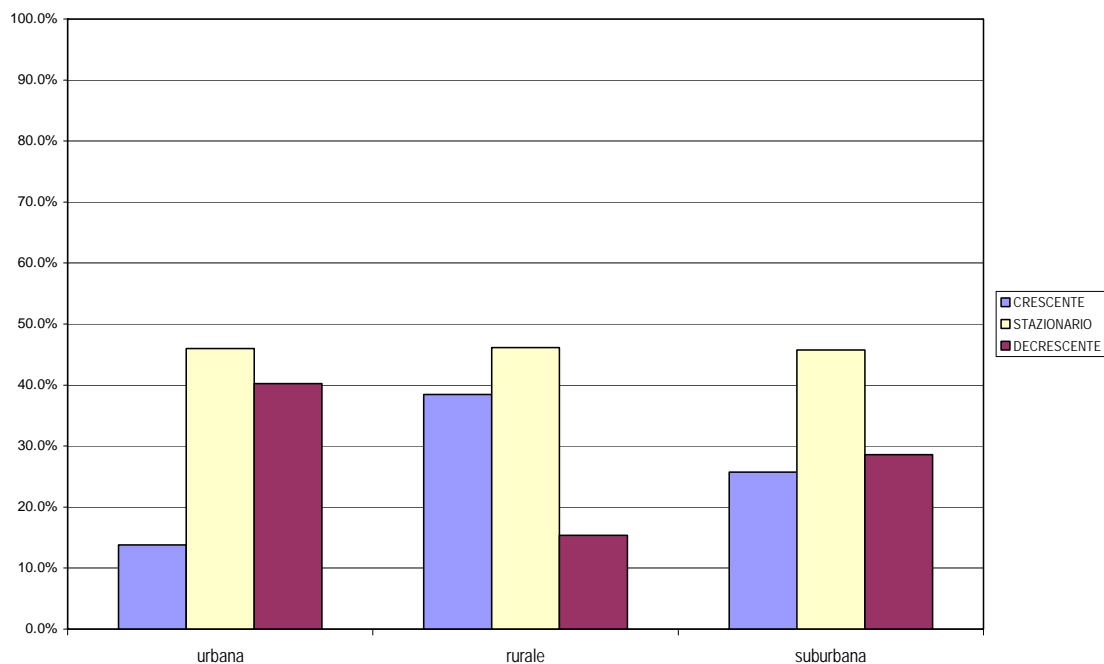


Figura 4: Distribuzione del numero di stazioni riscontrati per l'NO₂ al variare del tipo di zona e del tipo di andamento

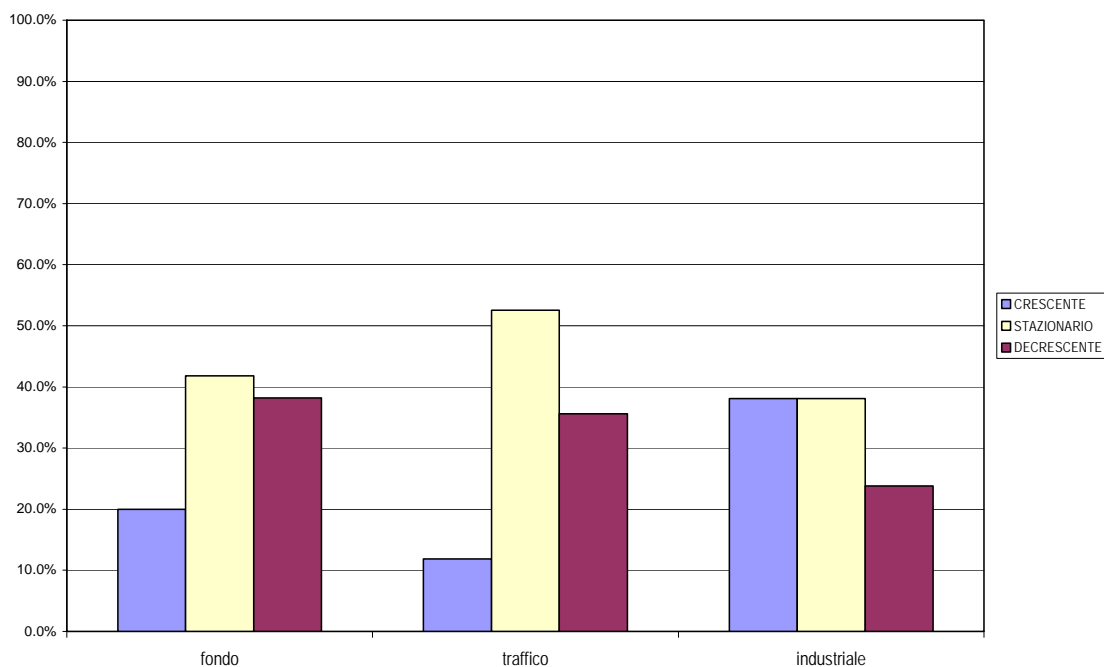


Figura 5: Distribuzione del numero di stazioni riscontrati per l'NO₂ al variare del tipo di stazione e del tipo di andamento

Dai grafici e dalle tabelle si conferma la predominanza di condizioni di assenza di trend sia al variare della tipologia di zona che al variare della tipologia di stazione.

Non sono ravvisabili condizioni di linearità nel comportamento dell'inquinante al variare del tipo di andamento, del tipo di stazione e del tipo di zona fatta eccezione per la zona urbana e la stazione di fondo per le quali si ottengono distribuzioni simili.

Per quanto riguarda l'NO si sono ottenuti i grafici riportati in Figura 6 e 7.

Essi mostrano in maniera evidente come la condizione di diminuzione delle concentrazioni sia largamente prevalente sia al variare del tipo di zona sia al variare del tipo di stazione. Tale predominanza è comunque particolarmente accentuata al variare del tipo di stazione.

Per quanto riguarda l'O₃ si sono ottenuti i grafici riportati in Figura 8 e 9.

Come per l'NO₂ anche nel caso dell'O₃ la condizione di assenza di trend è prevalente rispetto alle altre sia al variare del tipo di zona che del tipo di stazione. A differenza del primo tipo di inquinante è possibile, per l'O₃, individuare una certa simmetria di comportamento nel passare dalla tipologia di zona alla tipologia di stazione.

Per il PM₁₀ come si evince dalle Figure 10 e 11 si riscontra una predominanza di assenza di trend per la zona rurale e per la stazione di tipo industriale mentre nei restanti casi la tendenza emergente è quella volta alla diminuzione delle concentrazioni sia considerando il tipo di zona che il tipo di stazione.

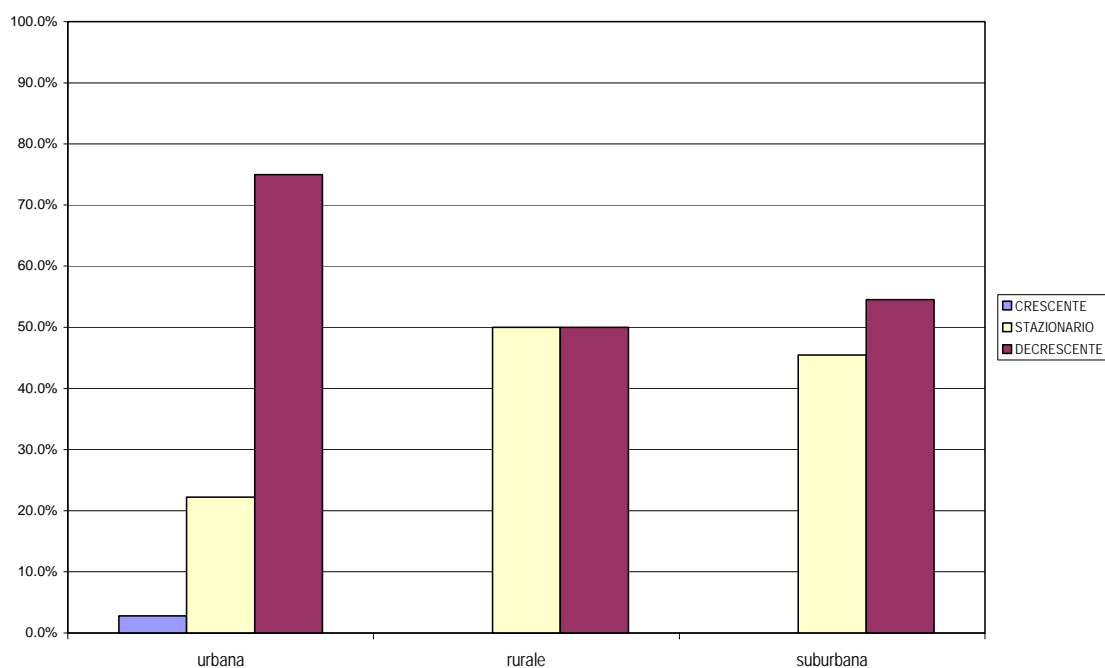


Figura 6: Distribuzione del numero di stazioni riscontrati per l'NO al variare del tipo di zona e del tipo di andamento

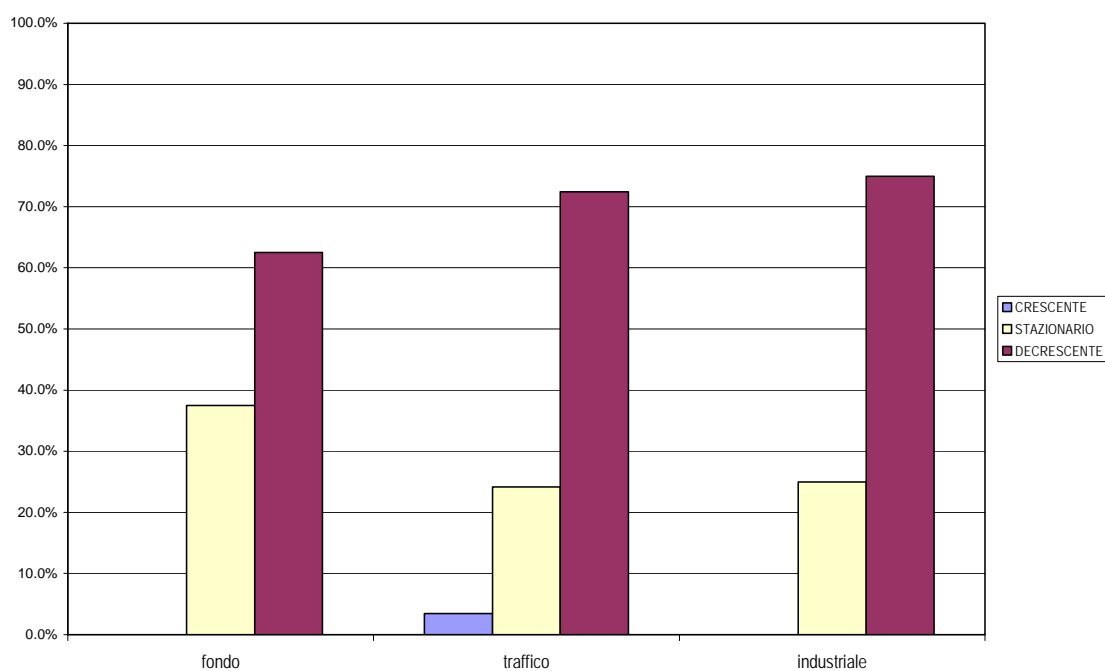


Figura 7: Distribuzione del numero di stazioni riscontrati per l'NO al variare del tipo di stazione e del tipo di andamento

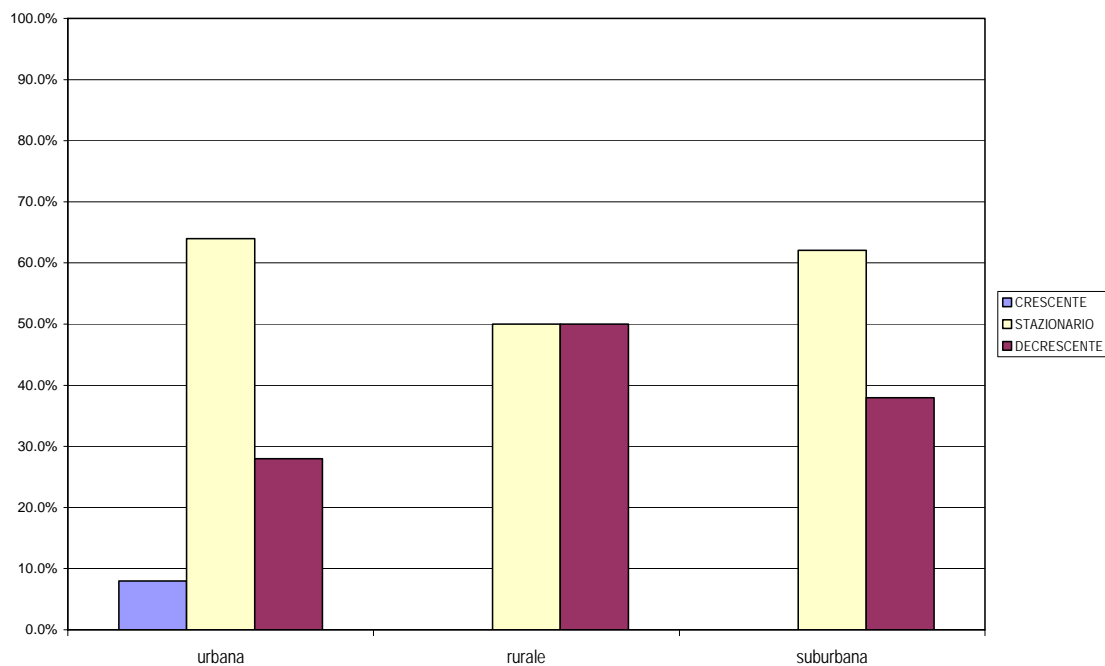


Figura 8: Distribuzione del numero di stazioni riscontrati per l'O₃ al variare del tipo di zona e del tipo di andamento

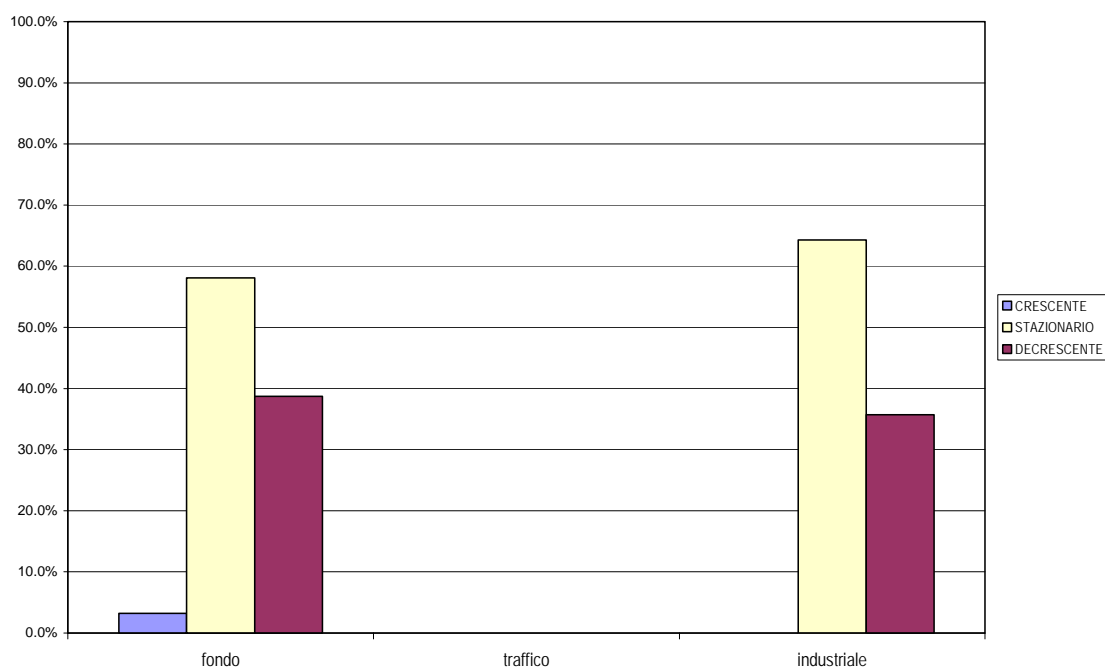


Figura 9: Distribuzione del numero di stazioni riscontrati per l'O₃ al variare del tipo di stazione e del tipo di andamento

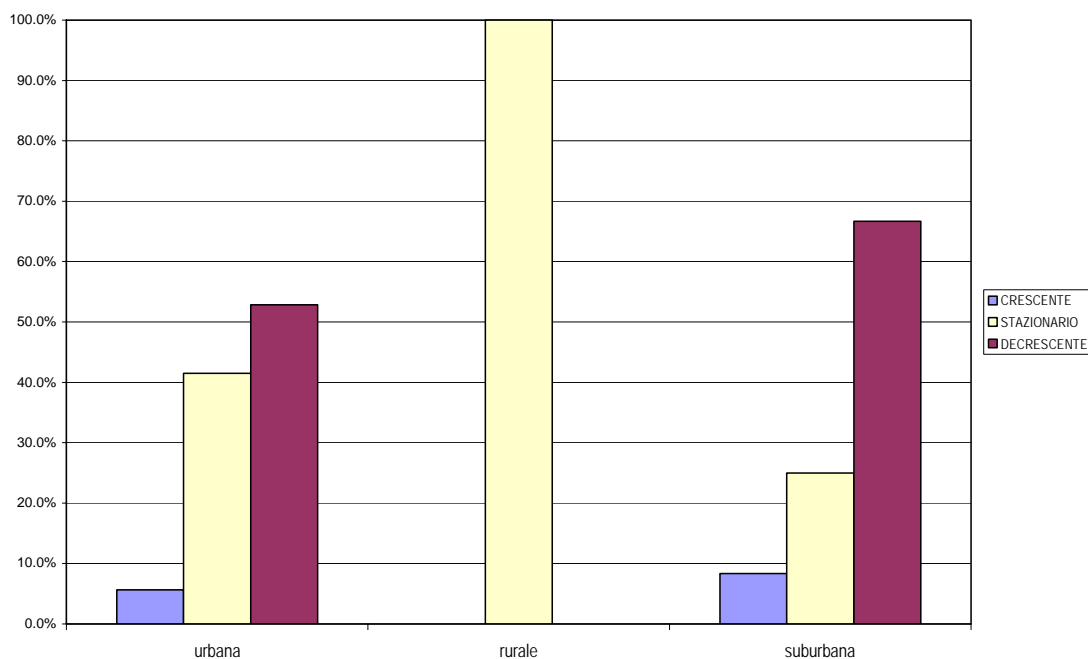


Figura 10: Distribuzione del numero di stazioni riscontrati per l'PM₁₀ al variare del tipo di zona e del tipo di andamento

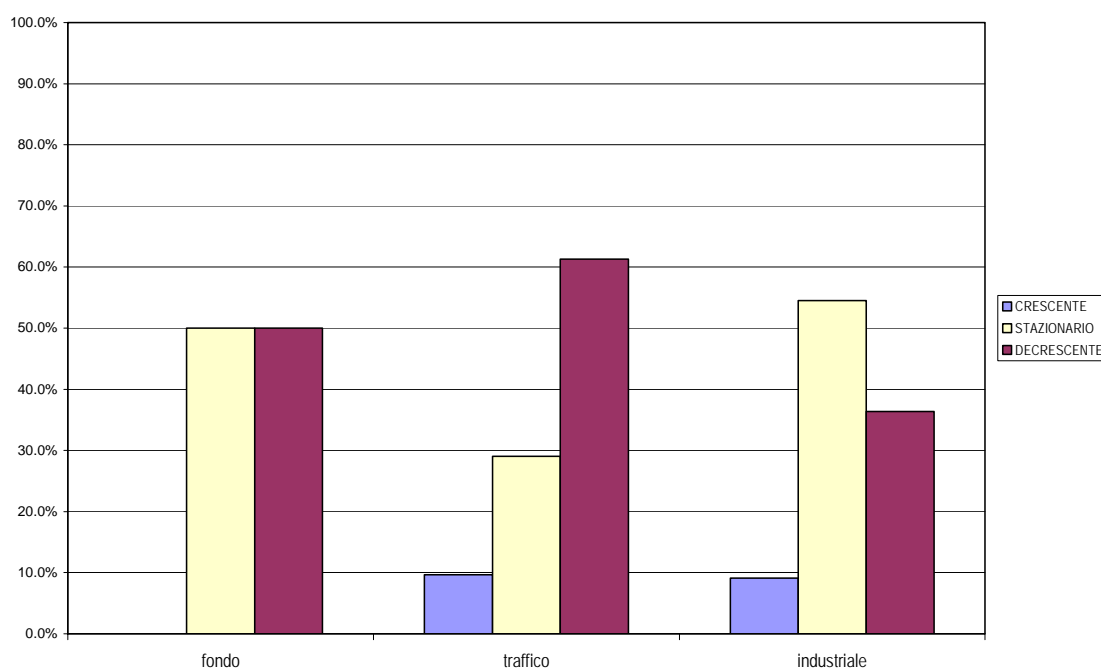
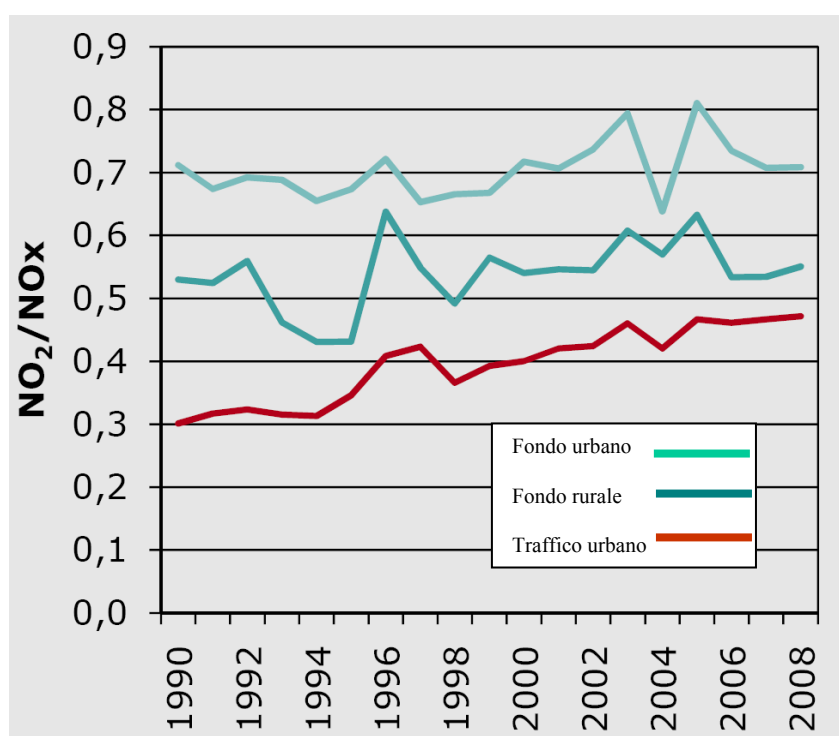


Figura 11: Distribuzione del numero di stazioni riscontrati per l'PM₁₀ al variare del tipo di stazione e del tipo di andamento

Da un confronto effettuato sulle stazioni per le quali si ha la disponibilità dei dati di concentrazione sia dell'NO che dell'NO₂ emerge che un consistente numero di stazioni presenta una marcata tendenza alla riduzione delle concentrazioni per l'NO e una condizione di assenza di trend o aumento delle concentrazioni per l'NO₂; un discreto

numero di stazioni presenta condizioni del tutto simili tra i due inquinanti dirette, per entrambi gli inquinanti, o alla diminuzione delle concentrazioni o all'assenza di trend; un ridotto numero di stazioni presenta condizioni di diminuzione delle concentrazioni per l'NO₂ e assenza di trend o minor decremento per l'NO. Tali risultati lasciano presupporre un cambiamento nel rapporto tra le concentrazioni dei due inquinanti NO/NO₂ eventualmente attribuibile o a cambiamenti nelle sorgenti di emissione o ai reagenti che prendono parte ai processi chimici che si svolgono in atmosfera. Tale tendenza è coerente con quanto emerso recentemente in uno studio che ha preso in considerazione le stazioni di monitoraggio sul territorio europeo (Figura 12).



Fonte: Assessment of NO₂ exceedances. NO₂ workshop "Implementing effective NO₂ abatement strategies" Brussels, 14 April 2010

Figura 12. Andamento del rapporto tra NO₂ e NO_x (NO+NO₂) in Europa.

È stata, infine, fornita una rappresentazione cartesiana degli andamenti crescente, decrescente e costante mettendo in relazione il coefficiente angolare totale, restituito nel file di output dal test, all'interno dell'equazione $y = mx + q$ e il coefficiente di correlazione di Kendall τ .

Il coefficiente angolare ed il coefficiente di correlazione di Kendall sono stati ricavati per ogni stazione di monitoraggio al termine della relativa elaborazione del test di Kendall corretto per la stagionalità. Il coefficiente angolare rappresenta una stima della variazione

interannuale media delle concentrazioni, mentre τ di Kendall fornisce un'indicazione della “forza” della tendenza ovvero della misura in cui la variazione interannuale può essere considerata monotona.

In Figura 13, per quanto riguarda l'NO₂, è riportato lo scatter plot delle variazioni interannuali stimate in funzione del coefficiente di correlazione τ di Kendall.

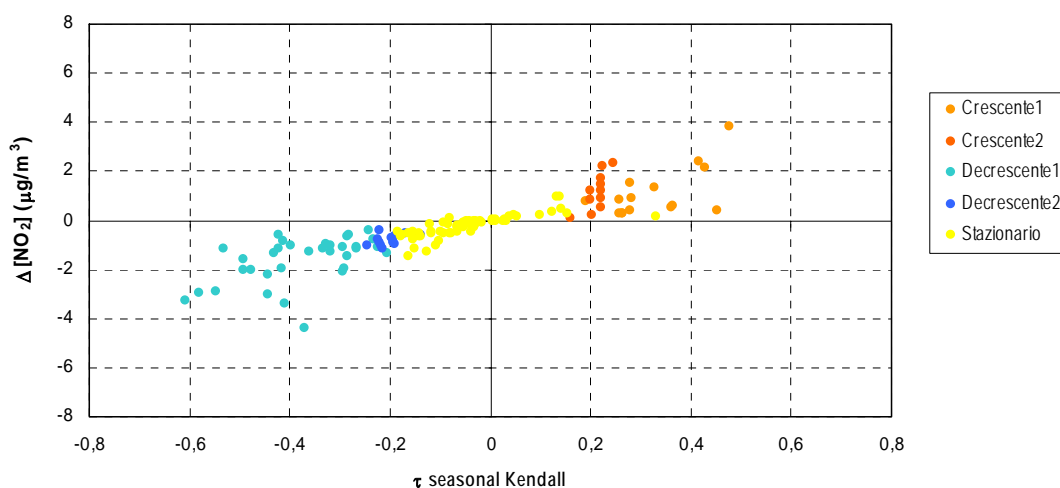


Figura 13: Test di Kendall corretto per la stagionalità: variazione annuale della concentrazione di NO₂ stimata per il set di stazioni

Il grafico fornisce una visione immediata del numero totale di stazioni di monitoraggio associate a ciascun andamento e del modo in cui esse tendono a distribuirsi nel piano cartesiano. Nel caso dell'NO₂ si nota un'accentuata prevalenza di stazioni caratterizzate da andamento decrescente 1 e costante. Per quanto riguarda l'andamento costante, non si nota una marcata variabilità nei valori assunti sia dai coefficienti angolari che dai coefficienti di correlazione, assottigliandosi quest'ultimi, nel complesso, intorno all'asse delle ascisse. Una maggiore variabilità si riscontra, invece, nell'andamento *decrescente 1* variando le ascisse tra -0.607 e -0.206 e le ordinate tra -4.400 e -0.400 µg/m³.

Analoghe condizioni si verificano per l'andamento *crescente 1* (le ascisse variano tra 0.189 e 0.477 e le ordinate tra 0.271 e 3.858 µg/m³).

In Figura 14 è riportato l'analogo scatter plot per l'NO.

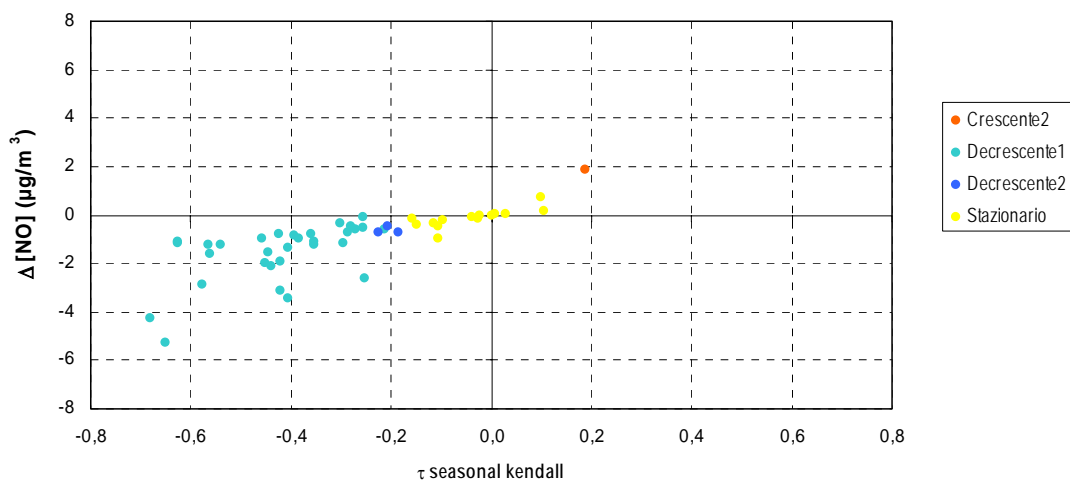


Figura 14: Test di Kendall corretto per la stagionalità: variazione annuale della concentrazione di NO stimata per il set di stazioni

La rappresentazione grafica conferma le deduzioni tratte dalle tabelle e cioè, la netta prevalenza, nel caso dell'NO, delle stazioni con *andamento decrescente 1*.

La variabilità spaziale dei parametri è contenuta nel caso dell'*andamento costante* ($-0.159 \div 0.106$ per le ascisse e $-1.01 \div 0.707 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ per le ordinate) e più rilevante nel caso dell'*andamento decrescente 1* variando le ascisse tra -0.680 e -0.213 e le ordinate tra -5.258 e $-0.100 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le osservazioni relative all'O₃ sono illustrate dalla Figura 15.

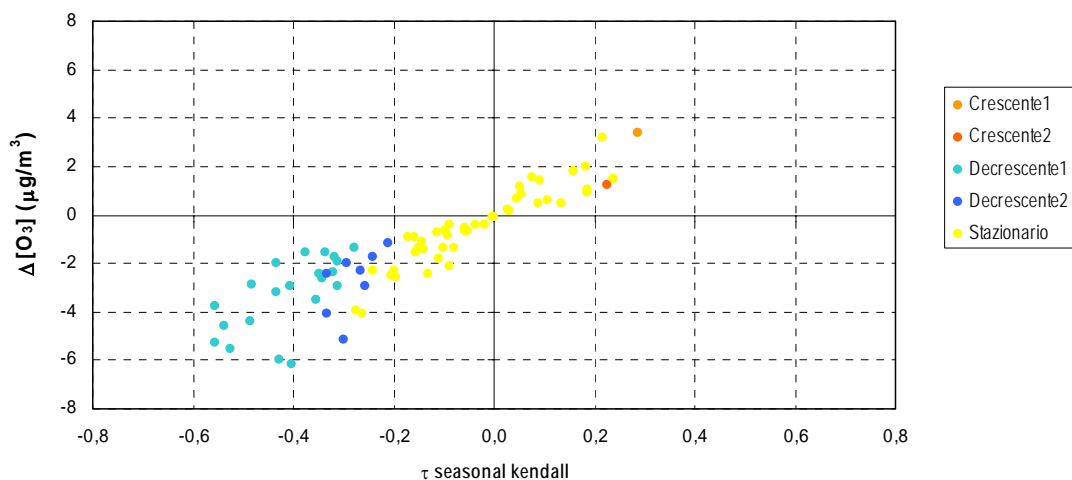


Figura 15: Test di Kendall corretto per la stagionalità: variazione annuale della concentrazione di O_3 stimata per il set di stazioni

La rappresentazione grafica conferma l'accentuata predominanza dei casi con *andamento decrescente 1* e *costante*. E', inoltre, visibile, a differenza degli altri inquinanti, una marcata variabilità dei parametri relativi all'*andamento costante* variando le ascisse tra -0.275 e 0.238 e le ordinate tra -4.100 e 3.175 $\mu g/m^3$.

Per l'*andamento decrescente 1* la variabilità è di -0.556 e -0.277 per le ascisse e di -6.138 e -1.333 $\mu g/m^3$ per le ordinate. Si osserva una discreta correlazione tra le variazioni interannuali e il coefficiente τ di Kendall, ovvero l'aumento della "forza" della tendenza monotona è accompagnato da una maggiore variazione interannuale.

La Figura 16 illustra le osservazioni per il PM_{10} .

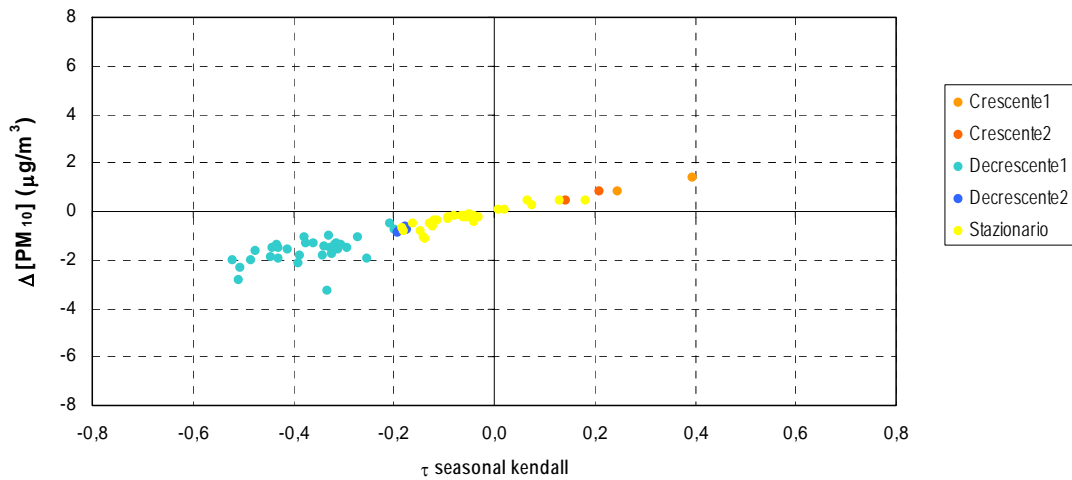


Figura 16: Test di Kendall corretto per la stagionalità: variazione annuale della concentrazione di PM_{10} stimata per il set di stazioni

I valori di ciascun andamento tendono, nel caso del PM_{10} , a disporsi lungo una retta a pendenza meno accentuata rispetto agli altri inquinanti. La variabilità, pertanto, risulta abbastanza contenuta sia per quanto riguarda l'*andamento costante* (-0.183 e 0.183 per le ascisse, -1.12 e 0.44 $\mu g/m^3$ per le ordinate) sia per quanto riguarda l'*andamento decrescente 1* (-0.520 e -0.198 per le ascisse, -3.267 e -0.5 $\mu g/m^3$ per le ordinate).

CONCLUSIONI

Applicando il metodo di Kendall corretto per la stagionalità alle stazioni di monitoraggio per le quali sono disponibili i dati di concentrazione relativi a quattro tipi di inquinanti e per un congruo numero di anni dal seguente studio è emerso che, per quanto riguarda l' NO_2 , pur avendo individuato un discreto numero di stazioni con tendenza diretta alla diminuzione delle concentrazioni, non è possibile affermare una generale e diffusa tendenza all'aumento o alla riduzione delle concentrazioni.

Una spiccata tendenza alla riduzione delle concentrazioni è stata rilevata per l' NO la cui analisi sulle diverse tipologie di zona e di stazione ha evidenziato, in particolare, una netta tendenza alla riduzione delle concentrazioni per la zona urbana e per tutte le tipologie di stazione (fondo, traffico, industriale).

Da un confronto effettuato tra le stazioni che forniscono i dati di concentrazione sia dell' NO che dell' NO_2 è emerso che esiste un discreto numero di stazioni per le quali l' NO diminuisce e per l' NO_2 non si rileva alcuna tendenza così come esiste qualche caso in cui le condizioni si invertono o si attestano su aumento da parte dell' NO_2 e una riduzione da parte dell' NO ; ciò lascia pensare che si stia verificando una possibile variazione del rapporto tra le concentrazioni dei due inquinanti NO/NO_2 le cui cause potrebbero essere attribuibili o a cambiamenti intervenuti nelle sorgenti di emissione o ai reagenti che prendono parte ai processi chimici aventi luogo in atmosfera.

Condizioni analoghe all' NO_2 si riscontrano anche nel PM_{10} per il quale, tuttavia, la tendenza alla diminuzione delle concentrazioni è leggermente predominante rispetto alla condizione di assenza di trend.

Condizioni prevalenti di assenza di trend si riscontrano, infine, nell' O_3 .

Dal seguente studio è, inoltre, emerso che la disomogenea distribuzione sul territorio italiano delle stazioni di monitoraggio per le quali siano disponibili dati per un congruo numero di anni e con un accettabile grado di continuità temporale rappresenta un ulteriore limite nell'attribuzione di una specifica tendenza; la maggior parte delle stazioni per le quali è stato possibile applicare il test si collocano, infatti, nel Centro-Nord Italia.

Il test, inoltre, non include tra i parametri di input un parametro meteorologico in grado di specificare, nelle condizioni al contorno, un anno più o meno favorevole al fenomeno della dispersione degli inquinanti in atmosfera; lo stesso limite si riscontra nella mancanza, tra i dati da considerare in input, di un parametro in grado di tener conto delle caratteristiche orografiche di un sito.

Da ciò si conclude che sarebbe opportuno approfondire l'analisi dei trend delle concentrazioni effettuando studi di tipo caso-specifico in zone circoscritte, tenendo conto della variabilità dei fenomeni meteorologici che governano, a parità di emissioni di inquinanti, la variabilità interannuale delle concentrazioni degli inquinanti aerodispersi.

BIBLIOGRAFIA

- [1]: Tematiche in primo piano. ISPRA 14/2009.
- [2]: Helsen, D.R., Frans, L.M. Regional Kendall Test for Trend. U.S. Geological Survey.
- [3]: Piccolo, Vitale. Metodi statistici per l'analisi economica.
- [4]: Mann, H.B., 1945. Non-parametric test against trend. *Econometrica*, v. 13, p. 245-259.
- [5]: Hirsch, R. M., and Slack, L.R., 1984, A nonparametric trend test for seasonal data with serial dependence: *Water Resources Research*, v. 20, p. 727-732.
- [6]: Helsen, D. R., Mueller, D. K., Slack, J. R., Computer Program for the Kendall Family of Trend Tests, Scientific Investigations Report 2005-5275.
- [7]: Analisi dei dati Trasmessi in ambito EOI Periodo 2001-2007, ISPRA.
- [8]: Marconi, A., Cattani, G., Cusano, M., Inglessis, M., Settimo, G., Viviano, G. Rapporti ISTISAN 06: Materiale Particellare Aerodisperso. Istituto Superiore di Sanità – Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria.
- [9]: US Environmental Protection Agency (USEPA). *Air quality criteria for particulate matter*. External Review Draft, October 1999. (Report n. EPA/600/P-99/002a Vol. I).
- [10]: CAFE Working Group on Particulate Matter. *Second Position Paper on Particulate Matter*. Final draft. April 2004. Disponibile all'indirizzo: http://europa.eu.int/comm/environment/air/cafe/pdf/working_groups/2nd_position_paper_pm.pdf. Ultima consultazione: 20/11/05.
- [11]: Brauer M, Avila-Casado C, Fortoul TI, Vedal S, Stevens B, Churg A. Air pollution and retained particles in the lung. *Environ Health Perspect* 2001; 109: 1039-1043.
- [12]: UNI ISO 7708. *Norma Italiana. Qualità dell'aria. Definizioni delle frazioni granulometriche per il campionamento relativo agli effetti sanitari*. Milano: Ente Italiano di Unificazione; 1998.
- [13]: Kunzli N, Kaiser R, Medina S, Studnika M, Chanel O, Filliger P, Hery M, Horak F Jr, Puybonnieux Texier V, Quenel P, Chneider, Eethaler R, Vergnaud JC, Sommer H. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *Lancet* 2000; 356:795-801.
- [14]: Rhaman Q, Nettesheim P, Smith KR, Seth PK, Selkirk J. International Conference on environmental and occupational lung disease. *Environ Health Perspect* 2001; 109: 425-431.
- [15]: World Health Organisation (WHO). The World Health Report 2002 - *Reducing risks, promoting healthy life*. Geneve: WHO; 2003. Disponibile al sito: <http://www.who.int/whr/en/>.

- [16]: Cohen AJ. Outdoor air pollution and lung cancer. *Environ Health Perspect* 2000; 108 (Suppl. 4): 743-750.
- [17]: Osunsanya T, Prescott G, Seaton A. Acute respiratory effects of particles: mass or number? *Occup Environ Med* 2001; 58: 154-159.
- [18]: Ferdinandi, M. Rapporti ISTISAN 03: Inquinanti gassosi (ozono, ossidi di azoto, ossido di carbonio). Istituto Superiore di Sanità – Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria.
- [19]: Hajat S, Haines A, Goubet SA, Atkinson RW, Anderson HR. Association of air pollution with daily GP consultation for asma and other lower respiratory conditions in London. *Thorax* 1999; 54 (7): 597-605.
- [20]: Spix C, Anderson H, Schwartz J, Vigotti M. Short term effects of air pollution on hospital admissions for respiratory disease in Europe: a quantitative summary of APHEA study results. *Arch Environ Health* 1998; 53:54.
- [21]: Fusco D, Forastiere F, Michelozzi P, Spadea T, Ostro B, Arca M, Perucci CA. Air pollution and hospital admissions for respiratory conditions in Rome, Italy. *Eur Respir J* 2001; 17 (6): 1143-50.
- [22]: Schwartz J, Spix C, Wichmann HE, Malin E. Air pollution and acute respiratory illness in five German communities. *Environ Res* 1991; 56: 1-14.
- [23]: Gehring U, Cyrys J, Sedlmeir G, Brunekreef B, Bellander T, Fischer P, Bauer CP, Reinhardt D, Wichmann HE, Heinrich J. Traffic-related air pollution and respiratory health during the first 2 yrs of life. *Eur Respir J* 2002; 19 (4): 690-8.
- [24]: Emenius G, Pershagen G, Berglind N, Kwon HJ, Lewne M, Nordvall SL, Wickman M. NO₂, as a marker of air pollution, and recurrent wheezing in children: a nested case-control study within the BAMSE birth cohort. *Occup Environ Med* 2003;60(11):876-81.
- [25]: Ponka A. Asthma and low level air pollution in Helsinki. *Arch Environ Health* 1991;46:262-270.
- [26]: Rossi OVJ, Kinnula VL, Tienari J, Huhti E. Association of severe asthma attacks with weather, pollen and air pollutants. *Thorax* 1993;48:244-248.
- [27]: Shima M, Nitta Y, Ando M, Adachi M. Effects of air pollution on the prevalence and incidence of asthma in children. *Arch Environ Health* 2002;57(6):529-35.
- [28]: Lee JT, Kim H, Song H, Hong YC, Cho YS, Shin SY, Hyun YJ, Kim YS. Air pollution and asthma among children in Seoul, Korea. *Epidemiology* 2002;13(4):481-4.
- [29]: Kinney PL, Ozkaynak H. Associations of daily mortality and air pollution in Los Angeles County. *Environ Res* 1991;54:99-120.

- [30] : Anderson HR, Ponce De Leon A, Bland JM, Bower JS, Strachn DP. Air pollution and daily mortality in London: 1987-1992. *BMJ* 1996; 312(7032):665-9.
- [31]: Michelozzi P, Forastiere F, Fusco D, Perucci CA, Ostro B, Ancona C, Pallotti G. Air pollution and daily mortality in Rome, Italy. *J Occup Environ Med* 1998;55:605-10.
- [32]: Saez M, Ballester F, Barcelo MA, Perez-Hoyos S, Bellido J, Tenias JM, Ocana R, Figueiras A, Arribas F, Aragonés N, Tobias A, Cirera L, Canada A; EMECAM. A combined analysis of the short-term effects of photochemical air pollutants on mortality within the EMECAM project. *Environ Health Perspect* 2002;110(3):221-8.
- [33]: Le Tertre A, Quenel P, Eilstein D, Medina S, Prouvost H, Pascal L, Boumghar A, Saviuc P, Zeghnoun A, Filleul L, Declercq C, Cassadou S, Le Goaster C. Short-term effects of air pollution on mortality in nine French cities: a quantitative summary. *Arch Environ Health* 2002;57(4):311-9.
- [34]: Cody RP., Weisel CP., Birnbaum G, Lioy PJ. The effect of ozone associated with summertime photochemical smog on the frequency of asthma visits to hospital emergency departments. *Environ Res* 1992;58:184-194.
- [35]: White MC, Etzel RA, Wilcox WD, Lloyd C. Exacerbations of childhood asthma and ozone pollution in Atlanta. *Environ Res* 1994;65:56-68.
- [36]: Hiltermann TJ, Stolk J, Van Der Zee SC, Brunekreef B, De Bruijne CR, Fischer PH, Ameling CB, Sterk PJ, Hiemstra PS, Van Bree L. Asthma severity and susceptibility to air pollution. *Eur Respir J* 1998;11(3):686-93.
- [37]: Anderson HR, Spix C, Medina S, Schouten JP, Castellsague J, Rossi G, Zmirou D, Touloumi G, Wojtyniak B, Ponka A, Bacharova L, Schwartz J, Katsouyanni K. Air pollution and daily admissions for chronic obstructive pulmonary disease in 6 European cities: results from the APHEA project. *Eur Respir J* 1997;10(5):1064-71.
- [38]: Hoek G, Schwartz JD, Groot B, Eilers P. Effects of ambient particulate matter and ozone on daily mortality in Rotterdam, The Netherlands. *Arch Environ Health* 1997;52(6):455-63.
- [39]: Touloumi G, Katsouyanni K, Zmirou D, Schwartz J, Spix C, De Leon AP, Tobias A, Quenel P, Rabczenko D, Bacharova L, Bisanti L, Vonk JM, Ponka A. Short-term effects of ambient oxidant exposure on mortality: a combined analysis within the APHEA project. Air Pollution and Health: a European Approach. *Am J Epidemiol* 1997;146(2):177-85.
- [40]: Borja-Aburto VH, Loomis DP, Bangdiwala SI, Shy CM, Rascon-Pacheco RA. Ozone, suspended particulates, and daily mortality in Mexico City. *Am J Epidemiol* 1997;145(3):258-68.

- [41]: Bell ML, McDermott A, Zeger SL, Samet JM, Dominici F. Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987-2000. *JAMA* 2004 Nov 17;292(19):2372-8.
- [42]: tratto dal sito: http://ita.arpalombardia.it/ITA/qaria/doc_ZonizCriteri.asp. Ultima consultazione: 18 Gennaio 2011
- [43]: De' Munari E., Allegrini I., Bardizza N., Carfagno N., Di Carlo N., Gaeta A., Lanzani G., Malaguti M., Marson G., Melegari C., Moricci F., Pagotto P., Ramponi L. Linee guida per la predisposizione delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria in Italia, 2004.
- [44]: Criteria for Euroairnet, 1999.