

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

**Caratterizzazione chimica e tossicologica
delle emissioni da carburanti alternativi
per il trasporto pubblico nelle aree urbane**

Luigi Turrio Baldassarri (a), Luigi Conti (a), Riccardo Crebelli (a),
Barbara De Berardis (b), Michele Gambino (c), Anna Laura Iamiceli (a),
Sabato Iannaccone (c), Chiara Laura Battistelli (a)

*(a) Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria,
Istituto Superiore di Sanità, Roma*

(b) Dipartimento di Tecnologie e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma

(c) Istituto dei Motori, CNR, Napoli

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN

08/7

Istituto Superiore di Sanità

Caratterizzazione chimica e tossicologica delle emissioni da carburanti alternativi per il trasporto pubblico nelle aree urbane.

Luigi Turrio Baldassarri, Luigi Conti, Riccardo Crebelli, Barbara De Berardis, Michele Gambino, Anna Laura Iamiceli, Sabato Iannaccone, Chiara Laura Battistelli
2008, iii, 63 p. Rapporti ISTISAN 08/7

L'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e l'Istituto dei Motori (IM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Napoli hanno collaborato alla realizzazione di questo progetto, co-finanziato dai due istituti e dal Ministero dell'Ambiente. Sono state caratterizzate, da un punto di vista chimico e tossicologico, le emissioni di motori destinati al trasporto pubblico urbano, alimentati con gasolio, gas naturale e biodiesel. Sono stati quantificati sia gli inquinanti regolamentati sia quelli non regolamentati, con particolare interesse ai composti con rilevanza tossicologica, come gli idrocarburi policiclici aromatici, i loro derivati nitrati, i composti carbonilici e gli aromatici volatili. È stata quindi valutata la mutagenicità degli estratti, sia del particolato sia della fase vapore, tramite il test di reversione in *Salmonella typhimurium*, utilizzando diversi ceppi batterici. È stata inoltre valutata, tramite microscopia elettronica, la differenza nella distribuzione delle dimensioni del particolato emesso con i diversi combustibili. Infine, è stato discusso l'impatto sulla qualità dell'aria urbana e i potenziali effetti sulla salute che derivano dall'uso del gas naturale per il trasporto pubblico.

Parole chiave: Emissioni, Biodiesel, Gas naturale

Istituto Superiore di Sanità

Chemical and toxicological characterization of exhaust emissions from alternative fuels for urban public transport.

Luigi Turrio Baldassarri, Luigi Conti, Riccardo Crebelli, Barbara De Berardis, Michele Gambino, Anna Laura Iamiceli, Sabato Iannaccone, Chiara Laura Battistelli
008, iii, 63 p. Rapporti ISTISAN 08/7 (in Italian)

The Istituto Superiore di Sanità (ISS, the National Institute of Health of Italy) and the Istituto dei Motori (IM) of the Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, National Research Council) have carried out this study, jointly funded by the two institutes together with the Ministry of Environment. The chemical and toxicological characteristics of emissions from two urban bus engines were studied: a diesel engine fuelled with both diesel oil and biodiesel blend and an equivalent spark-ignition one fuelled with compressed natural gas, operating in steady-state conditions. Regulated and unregulated pollutants, such as carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated derivatives, carbonyl compounds and light aromatic hydrocarbons were quantified. Mutagenicity of the emissions was evaluated by the *Salmonella typhimurium*/mammalian microsome assay. The effect of the fuels under study on the size distribution of particulate matter was also evaluated. The impact of diesel-powered transport on urban air quality, and the potential benefits for human health deriving from the use of natural gas for public transport, are discussed.

Key words: Emissions, Biodiesel, Natural gas

La caratterizzazione chimica è stata effettuata nel reparto di Ecotossicologia, attualmente reparto di Chimica Tossicologica del Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria: si ringrazia tutto il personale per la fattiva collaborazione. Le prove su banco sono state effettuate presso la sala motori dell'Istituto Motori del CNR: si ringraziano G. Barese, G. Bonanno, O. De Fazio per l'assistenza fornita nel corso dei campionamenti.

L'Istituto Superiore di Sanità ha stipulato una convenzione con il Ministero dell'Ambiente sugli "Aspetti igienico-sanitari dell'inquinamento atmosferico nelle aree urbane" (PR22/IS, responsabile scientifico Prof. Angelo Carere). Uno dei tre progetti che costituiscono la convenzione riguarda la "Caratterizzazione chimica e tossicologica delle emissioni da carburanti alternativi per il trasporto pubblico nelle aree urbane", (responsabile scientifico dott. Luigi Turrio Baldassarri). Nel presente rapporto vengono riportati i risultati di questo progetto.

Per informazioni su questo documento scrivere a: luigi.turrio@iss.it.

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: www.iss.it.

Citare questo documento come segue:

Turrio Baldassarri L, Conti L, Crebelli R, De Berardis B, Gambino M, Iamiceli AL, Iannaccone S, Battistelli CL. *Caratterizzazione chimica e tossicologica delle emissioni da carburanti alternativi per il trasporto pubblico nelle aree urbane*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2008. (Rapporti ISTISAN 08/7).

Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità e Direttore responsabile: *Enrico Garaci*
Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Redazione: *Paola De Castro, Sara Modigliani e Sandra Salinetti*
La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori.

© Istituto Superiore di Sanità 2008

INDICE

Lista delle abbreviazioni	iii
Introduzione	1
Parte sperimentale	4
Banco prova, motori, apparecchiature di analisi	4
Metodologia di prova utilizzata per la valutazione delle emissioni regolamentate.	
Ciclo 13 modi ECE R49	8
Caratteristiche del gasolio, della miscela olio vegetale/gasolio e del gas naturale utilizzati nella sperimentazione	9
Prestazioni dei motori in prova	10
Prove effettuate	12
Inquinanti non regolamentati	13
Metodi di campionamento del particolato e degli inquinanti non regolamentati ad esso associati	13
Progetto del tunnel di diluizione per la raccolta del particolato	13
Acquisizione ed elaborazione dei dati sperimentali	15
Metodi di campionamento degli inquinanti non regolamentati in fase vapore	18
Sostanze semivolatili	18
Idrocarburi volatili e composti carbonilici	19
Metodi chimici per la caratterizzazione degli inquinanti non regolamentati	19
Sostanze semivolatili	19
Idrocarburi aromatici volatili	21
Composti carbonilici	22
Analisi di IPA nel gasolio e nella miscela B20	22
Analisi del particolato mediante microscopia elettronica a scansione e spettrometria X a dispersione d'energia	23
Test di genotossicità	23
Risultati e discussione	25
Inquinanti regolamentati	25
Inquinanti non regolamentati e analisi del gasolio	27
Analisi del particolato mediante microscopia elettronica a scansione e spettrometria X a dispersione di energia	40
Analisi granulometrica del particolato emesso dal motore alimentato con gasolio e B20	40
Analisi granulometrica del particolato emesso dal motore alimentato con gas naturale	42
Cluster Analysis del particolato emesso dal motore alimentato con gasolio e B20	43
Cluster Analysis del particolato emesso dal motore alimentato con gas naturale	44
Valutazione comparativa del particolato emesso dai combustibili in studio	45
Test di genotossicità	46
Messa a punto e calibrazione delle metodiche	46
Mutagenicità del particolato e della fase vapore di emissioni da motori alimentati con gasolio e con B20	48
Attività mutagena delle emissioni da motore alimentato a gasolio	48
Attività mutagena delle emissioni da motore alimentato con B20	49
Frazionamento delle emissioni	51
Mutagenicità del particolato e della fase vapore di emissioni di motore a gas naturale	53
Valutazione comparativa del potere mutageno di emissioni da motore alimentato con gasolio, B20 e gas naturale	55

Considerazioni conclusive	58
Caratterizzazione delle emissioni del motore a gas naturale e confronto con il gasolio.....	58
Caratterizzazione delle emissioni da metilesteri di oli vegetali	59
Effetti sulla salute	59
Bibliografia	62

LISTA DELLE ABBREVIAZIONI

µg	g x 10 ⁻⁶
ASE	Nome commerciale dell'estrattore con fluido pressurizzato
B20	Miscela di gasolio con un estere metilico dell'olio di rapa al 20% su base volumetrica
BSE	Retrodiffusi
CHO	Chinese Hamster Ovary
DMSO	Dimetilsolfossido
DS	Deviazioni Standard
EDX	Spettrometria X a dispersione d'energia
EEV	Enhanced Environmentally-friendly vehicle
EFP	Estrattore con fluido pressurizzato
ETC	European Transient Cycle
FOS	Frazione organica solubile
GC-MS	Gas cromatografia abbinata alla spettrometria di massa
GN	Gas naturale
IARC	International Agency for Research on Cancer
IM	Istituto Motori
IPA	Idrocarburi policiclici aromatici
IPCS	International Programme on Chemical Safety
ISS	Istituto Superiore di Sanità
ND	Non determinabile
ng	g x 10 ⁻⁹
NIOSH	National Institute of Occupational Safety and Health
NIST SRM	1650 particolato diesel di riferimento del NIST
Nitro-IPA	Idrocarburi policiclici aromatici nitro derivati
PM	Particelle carboniose
PM10	Particelle carboniose con diametro aerodinamico inferiore a 10 µm
PM2.5	Particelle carboniose con diametro aerodinamico inferiore a 2,5 µm
PTFE	Politetrafluoroetilene
PUF	Schiuma di poliuretano
SE	Elettroni secondari
SEM	Microscopia elettronica a scansione
USEPA	US Environmental Protection Agency

INTRODUZIONE

Le emissioni autoveicolari contribuiscono in maniera significativa all'inquinamento urbano e rappresentano un serio rischio per la salute umana, tanto che l'International Agency for Research on Cancer (IARC) (1) ha classificato le emissioni diesel nel gruppo 2A (probabile cancerogeno umano) e le emissioni da autoveicoli a benzina nel gruppo 2B (possibile cancerogeno umano). In particolare, i motori Diesel sono tra le sorgenti principali di particelle fini nelle aree urbane. Queste particelle si depositano facilmente nel tratto respiratorio e possono fungere da iniziatori di tumori polmonari o provocare altre malattie dell'apparato respiratorio (2, 3). Il particolato proveniente da emissioni autoveicolari è costituito da una matrice solida carboniosa sulla quale sono adsorbiti centinaia di composti tossici, molti dei quali presentano attività mutagena e/o cancerogena. Fra questi, particolare rilevanza tossicologica hanno gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e i loro derivati nitrati (Nitro-IPA), la cui presenza nelle emissioni è stata correlata con il combustibile usato (4, 5) e con la tecnologia motoristica impiegata. Poiché la maggior parte degli autobus destinati al trasporto pubblico urbano sono dotati di motori Diesel, l'emissione di particolato avviene in aree densamente popolate, contribuendo pesantemente all'esposizione della popolazione generale.

Le emissioni provenienti dal motore alimentato a gasolio sono le più ampiamente caratterizzate dal punto di vista tossicologico, tra quelle prodotte dai combustibili oggetto di questo studio. I componenti dell'emissione diesel di principale interesse tossicologico sono le particelle carboniose (*elemental carbon core* indicato come PM), i composti organici adsorbiti sulle particelle e i composti organici presenti nella fase vapore. Come riportato in letteratura (2) e confermato da questo studio, la maggior parte delle particelle presenti nelle emissioni diesel appartiene al range "fine" (diametro aerodinamico medio compreso tra 0,1 e 2,5 μm) e "ultrafine" ($<0,1 \mu\text{m}$). La dimensione particellare è un parametro importante per valutare gli effetti sulla salute del particolato. Infatti, le particelle con diametri aerodinamici maggiori di 2,5 μm ("coarse") tendono a essere trattenute nella parte superiore del tratto respiratorio, mentre le particelle "fine" e "ultrafine" riescono a depositarsi anche nelle regioni più profonde fino a raggiungere gli alveoli polmonari. Queste particelle presentano un'elevata area superficiale per unità di massa che consente loro di adsorbire e trasportare nei polmoni sostanze organiche e inorganiche. Tra le sostanze tossiche adsorbite sul particolato e presenti in fase gassosa IPA, Nitro-IPA, formaldeide e benzene (tutte oggetto del presente studio) rivestono interesse particolare in quanto mostrano attività mutagena e/o cancerogena.

Essendo l'emissione diesel una miscela complessa di sostanze chimiche, ciascuna con una propria attività tossicologica, la valutazione del rischio è un compito particolarmente difficile, ancora non definito da parte dell'USEPA. Infatti, i meccanismi di tossicità dell'emissione nell'uomo non sono ancora noti e sono carenti le informazioni sul ruolo dei costituenti la miscela nell'espressione dell'effetto tossico globale. Di conseguenza, l'approccio più comunemente adottato per la valutazione del rischio (2) è quello di trattare l'emissione diesel come singolo inquinante.

I principali effetti sulla salute connessi all'emissione diesel riguardano sia effetti associati ad esposizione acuta e a breve termine, sia ad esposizione cronica. Nel primo caso, dati di letteratura riguardanti studi sull'uomo e sugli animali hanno mostrato che l'emissione diesel può indurre irritazione agli occhi, al naso e alla gola, oltre che infiammazione alle vie respiratorie ed effetti immunologici e allergici (2 e letteratura citata). Quelli legati all'esposizione cronica si dividono in non cancerogeni e cancerogeni. I primi sono stati evidenziati in studi inalatori condotti su animali, che hanno manifestato infiammazioni croniche e modificazione

istopatologiche dose-dipendenti, a carico del polmone. Gli studi epidemiologici condotti su lavoratori esposti non sempre hanno fornito chiare evidenze sugli effetti cronici all'apparato respiratorio, associate all'emissione diesel. D'altro canto, è ragionevole attendersi che il particolato diesel, essendo un costituente del particolato aerodisperso, contribuisca agli effetti attribuiti a quest'ultimo. Molti studi epidemiologici hanno dimostrato che l'esposizione al $PM_{2,5}$ è correlata con un aumento della mortalità, specialmente tra persone di oltre 65 anni con preesistenti problemi cardiopolmonari (2), e con un peggioramento dello stato di salute, dimostrato dall'aumento sia dei ricoveri ospedalieri che di problematiche a carico dell'apparato respiratorio.

L'emissione diesel è stata classificata dalla IARC come probabile cancerogeno umano (gruppo 2A). Infatti, studi epidemiologici (2, 3 e letteratura citata) hanno chiaramente indicato un nesso causa-effetto fra esposizione occupazionale e cancro al polmone. In molti studi tossicologici è stato evidenziato che l'emissione diesel provoca tumori benigni e maligni nei ratti, dose-dipendenti. Tuttavia, queste relazioni non possono essere applicate per predire il rischio cancerogeno nell'uomo derivante da esposizione ambientale anche perché non sono tuttora noti i meccanismi attraverso i quali l'emissione diesel induce il tumore. Nella maggior parte degli studi epidemiologici e tossicologici l'approccio più comunemente applicato è quello di utilizzare, come surrogato della dose di esposizione all'intera emissione diesel, i livelli di esposizione al particolato diesel, espressi in $\mu g/m^3$. Tale approccio, sebbene non sempre il più adeguato, rappresenta comunque il criterio più ragionevole.

I dati disponibili riguardanti le relazioni dose-risposta sono in genere giudicati troppo incerti per ricavare un'unità di rischio cancerogeno¹ nel caso dell'emissione diesel.

Scopo del presente lavoro è stato quello di caratterizzare da un punto di vista chimico e tossicologico le emissioni di motori destinati al trasporto pubblico urbano; tali motori sono stati alimentati sia con carburanti alternativi che con il gasolio, che è stato utilizzato come combustibile di riferimento. Tra i combustibili alternativi sono stati valutati il gas naturale (linea 1) e l'olio vegetale (linea 2). Il gas naturale, costituito in prevalenza da metano, ha il vantaggio di emettere quantità trascurabili di particolato e sostanze tossicologicamente rilevanti; il suo uso, tuttavia, comporterebbe la sostituzione dell'intero parco veicoli o, più economicamente, la sostituzione del motore sugli autoveicoli attualmente circolanti. L'olio vegetale, comunemente noto con il nome di biodiesel, ha il vantaggio di essere generato da fonti rinnovabili e il suo uso come combustibile potrebbe essere compatibile con il parco autoveicoli già circolante.

Il campionamento dell'emissione autoveicolare (6, 7) può essere effettuato con un motore posto su banco (tipicamente usato per i motori *heavy-duty*, spesso in condizioni stazionarie) oppure con veicoli su banco dinamometrico a rulli (usati frequentemente per lo studio di veicoli "light-duty" in condizioni transienti). Le tecniche che lavorano sul motore a banco sono probabilmente le più indicate a fornire indicazioni sulla capacità intrinseca di emissione del motore e del combustibile. Questo, tuttavia, avviene a discapito della rappresentatività rispetto alle situazioni reali. Vengono, infatti, trascurati variabili decisamente influenti sull'emissione, quali il veicolo, il ciclo di percorso urbano e gli effetti di interazione nell'atmosfera. Tuttavia l'essenzialità della sperimentazione su motore, proprio perché riduce il numero delle variabili, permette il confronto diretto dei risultati e una loro precisa interpretazione. Poiché lo scopo del lavoro è la comparazione delle emissioni in funzione del combustibile, è stato ritenuto opportuno operare su motore a banco, in modo da poter controllare e acquisire tutte le grandezze di interesse con una elevata ripetibilità.

La comparazione è stata effettuata sia tramite analisi chimiche che con saggi tossicologici in vitro, miranti a evidenziare le componenti con attività genotossica (1, 2). Nell'interpretazione

¹ L'unità di rischio (2) è definita come il limite superiore del rischio di cancro stimato per una specifica esposizione o dose, mediata nell'arco di una vita intera (settanta anni).

dei dati, quindi, non solo è stato considerato il bilancio quantitativo delle sostanze emesse, ma anche la loro potenza tossicologica, e in particolare quella mutagena, così da poter interpretare successivamente i risultati anche in termini di impatto sulla salute.

Uno studio come quello illustrato in questo rapporto, che non ha precedenti in Italia, presenta notevoli difficoltà di carattere generale. Innanzitutto, le professionalità richieste sono presenti in strutture diverse, dal momento che gli istituti tossicologici non hanno sezioni motoristiche e viceversa. Per questo motivo, si è reso necessario stabilire una cooperazione tra settori diversi quali la tossicologia e l'ingegneria, in cui ciascuno deve assimilare le tecniche e i limiti sperimentali dell'altro per poter elaborare un progetto adatto allo scopo. Le rispettive esigenze sono mediate dal settore chimico che costituisce un'area di conoscenza intermedia, in genere comune alle due strutture cooperanti. Di conseguenza, all'avvio dello studio, è stato necessario un periodo di sperimentazione pilota per accordare le esigenze sperimentali e per la progettazione dei sistemi di campionamento poi appositamente costruiti.

Il lavoro svolto testimonia della riuscita del lavoro in collaborazione tra due strutture lontane sia per disciplina scientifica che per posizione geografica e il grado di integrazione raggiunto rappresenta anch'esso un risultato rilevante e pone la base di ulteriori collaborazioni.

La qualità del presente studio è anche comprovato dalla pubblicazione di due lavori (8, 9), uno dei quali è stato tra i più consultati della rivista *The Science of the Total Environment*.

Il sottoprogetto 3 si articola in due linee di ricerca, basate ciascuna sullo studio di un carburante alternativo rispetto al combustibile tradizionale, il gasolio. Di fatto, poiché il gasolio costituisce il termine di paragone per entrambi i combustibili alternativi, si è deciso, per facilitare la lettura, di riferire i risultati di entrambe le linee in un unico rapporto, non tracciando una netta demarcazione. Nella relazione verranno tuttavia messe in evidenza le principali differenze per quello che riguarda le attrezzature e le procedure sperimentali utilizzate nelle due linee. Il progetto, pur articolato in due linee distinte, è logicamente organico.

PARTE SPERIMENTALE

Banco prova, motori, apparecchiature di analisi

La sperimentazione con il gasolio e con la miscela di gasolio e olio vegetale (B20) è stata effettuata sul motore diesel IVECO 8360.46R, le cui caratteristiche principali sono riportate nella Tabella 1.

Tabella 1. Principali caratteristiche motore diesel 6 cilindri in linea sovralimentato IVECO 8360.46R alimentato con gasolio e con miscela B20, per la quale le prestazioni sono riportate in parentesi

Caratteristiche	Descrizione
Cilindrata	7,8 l
Alesaggio x corsa	130 x 112 mm
Rapporto di compressione	17,6 : 1
Pressione massima di sovralimentazione	1,3 (1,3) bar @ 2050 giri/min
Sistema di alimentazione	iniezione diretta meccanica con pompa in linea
Potenza massima	167 (167) kW @ 2050 giri/min
Coppia massima	965 (960) Nm @ 1250 giri/min
Rendimento massimo	0,39 (0,39) da 1250 a 1700 giri/min
Pressione media effettiva massima	15,8 (15,7) bar @ 1250 giri/min
Sistema di accensione	Compressione

Esso è rappresentativo di quelli prodotti secondo la specifica EURO 2, ed equipaggia gli autobus IVECO 491 attualmente in servizio in ambito urbano, ossia gli equivalenti commercializzati anche nella versione con motore a gas naturale. Quest'ultimo elemento è particolarmente importante ai fini del confronto fra le emissioni relative ai due combustibili oggetto della presente attività di ricerca. In Figura 1 è mostrato il motore diesel utilizzato per la sperimentazione con gasolio e con la miscela olio vegetale/gasolio.



Figura 1. Motore diesel al banco (motore IVECO 8360.46R)

Invece per quanto riguarda il gas naturale, la sperimentazione è stata condotta sul motore IVECO 8469.21 GS TOSR5CO3 n. 61318964, aggiornato all'evoluzione 2002, attualmente in produzione e installato sugli autobus IVECO 491 per servizio urbano ed extraurbano.

Tale motore è stato sviluppato espressamente per l'impiego del gas naturale. Infatti, oltre ad essere equipaggiato con un idoneo sistema di accensione, ha un rapporto di compressione compatibile con le caratteristiche del gas naturale e adeguato a sopportare le variazioni di composizione del combustibile senza incorrere nella detonazione. La camera di combustione è in grado di generare elevata turbolenza a fine compressione, la testata è a basso indice di "swirl" e il collettore di aspirazione, riprogettato per questa applicazione, è caratterizzato da porta iniettori inglobati. Nella Tabella 2 sono riportate le principali caratteristiche.

Tabella 2. Principali caratteristiche motore diesel 6 cilindri in linea sovralimentato IVECO 8469.21 a gas naturale ad iniezione *multipoint* fasata

Caratteristiche	Descrizione
Cilindrata	9,5 l
Alesaggio x corsa	120 x 140 mm
Rapporto di compressione	10:1
Pressione massima di sovralimentazione	0,45 bar @ 2050 giri/min
Potenza massima	164 kW @ 2035 giri/min
Coppia massima	935 Nm @ 1250 giri/min
Rendimento massimo	0,31 da 800 a 1500 giri/min
Pressione media effettiva massima	12,4 bar @ 1250 giri/min
Sistema di alimentazione	iniezione <i>multipoint</i> fasata
Accensione	elettronica, con una bobina e una candela per cilindro

Il sistema di alimentazione, a *loop* chiuso con sonda lambda, è ad iniezione elettronica con un iniettore per cilindro ed è fasato con la posizione dell'albero motore. Tale sistema, fra i più evoluti oggi disponibili, assicura una precisione e una prontezza di risposta tali da garantire livelli di emissioni molto bassi, consumi contenuti e una elevata affidabilità nel tempo. Esso, inoltre, è in grado di compensare, entro certi limiti, la variabilità di composizione del combustibile, mantenendo inalterate sia le prestazioni che le emissioni. Il motore, alimentato con miscela stechiometrica, è stato equipaggiato con catalizzatore trivalente di prima generazione. Nella Tabella 3 sono riportate le principali caratteristiche della marmitta catalitica impiegata.

Tabella 3. Caratteristiche principali della marmitta catalitica impiegata (Eberspacher)

Caratteristiche	Descrizione
Supporto	Ceramico
Diametro	27 cm
Lunghezza	18 cm
Volume	10,3 dm ³
Celle/cm ²	93
Metalli nobili (pm)	1,8 g/dm ³
Metalli nobili pm	18,2 g
Rapporto tra i metalli nobili (Pt:Pd:Rh)	5:0:1



Figura 2. Motore IVECO 8469.21 alimentato a gas naturale

Il laboratorio, realizzato rispettando le norme per le prove su motori a gas naturale, è provvisto di un sistema automatico di intercettazione del flusso di combustibile in caso di perdite lungo la tubazione e messa in funzione di estrattori collocati nel punto più alto, per consentire un rapido ricambio dell'aria. Sono state inoltre predisposte le linee di campionamento necessarie per la determinazione degli inquinanti regolamentati e non regolamentati.

Nelle Figure 3 e 4 sono mostrati i quadri di comando e acquisizione dati dei banchi prova, rispettivamente, per il motore a gasolio e quello a gas naturale.



Figura 3. Quadro di controllo e acquisizione dati della sala prova del motore a gasolio



Figura 4. Quadro di controllo e acquisizione dati della sala prova del motore a gas naturale

Per la misura della portata ponderale d'aria è stato adoperato un misuratore viscoso Ricardo con relativo calcolatore. Per la determinazione del consumo è stato invece impiegato un misuratore di portata ponderale ad effetto Corioli. Le temperature sono state rilevate nei punti più significativi utilizzando termocoppie posizionate a valle del misuratore di portata d'aria (Ricardo), a monte e a valle della turbina e a monte e a valle del catalizzatore. Completano i dati di temperatura i valori relativi al lubrificante, e all'acqua in ingresso e in uscita dallo scambiatore di raffreddamento.

L'acquisizione dei valori di pressione a monte e a valle della valvola a farfalla, a monte della turbina, della pressione atmosferica e della temperatura ambiente (di bulbo asciutto e bulbo umido, da cui si calcola l'umidità relativa) hanno consentito di avere un quadro completo dei parametri utili a definire le caratteristiche di funzionamento del motore e delle condizioni operative per calcolare i fattori di correzione.

Per la determinazione delle concentrazioni delle sostanze inquinanti presenti nei gas di scarico sono stati utilizzati i seguenti strumenti:

- analizzatore per gli idrocarburi con rivelatore a ionizzazione di fiamma Beckmann 404. Idrogeno e aria alimentano una camera di combustione in cui viene mantenuta accesa una fiamma, e i composti contenenti atomi di carbonio (idrocarburi incombusti totali) vengono ionizzati e raccolti agli elettrodi, determinando un flusso di corrente in un apposito circuito, proporzionale al numero di molecole contenenti atomi di carbonio;
- analizzatore per gli NOx a chemiluminescenza. Nella camera di reazione ozono (O_3) e ossido di azoto (NO) interagiscono secondo la seguente reazione: $NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$, dove NO_2^* rappresenta una molecola eccitata di biossido di azoto. L'ozono è generato da un flusso di ossigeno, che viene investito da energia sotto forma di radiazioni ad una determinata frequenza. Il biossido di azoto eccitato (NO_2^*) ritorna successivamente nella forma stabile emettendo fotoni. L'energia associata ai fotoni emessi viene raccolta da un tubo fotomoltiplicatore e convertita in un segnale proporzionale alla concentrazione di NO_2 . La misura degli NOx totali ($NO + NO_2$) avviene mediante un convertitore catalitico che trasforma NO_2 in NO; tale aliquota di NO, derivante da NO_2 , va quindi a sommarsi al monossido di azoto già presente nel gas da analizzare;
- analizzatore NDIR Rosemount 880 per CO e CO_2 . La radiazione nell'infrarosso, è prodotta da due separate sorgenti di energia e può essere otticamente filtrata per ridurre interferenze da altri componenti assorbenti nell'infrarosso. Essa passa attraverso due celle, una contenente la corrente di gas campione, l'altra un gas di riferimento. Durante

l'analisi una porzione delle radiazioni è assorbita dal componente di interesse nel campione. La quantità di radiazione infrarossa assorbita risulta proporzionale alla concentrazione del componente. Il rivelatore è un microfono a condensatore, che converte la differenza di energia tra cella dove viene inviato il campione e cella del gas di riferimento in variazione di capacità elettrica. Questo cambio di capacità è proporzionale alla concentrazione del componente del quale vogliamo effettuare l'analisi;

- analizzatore elettrochimico per la misura della percentuale volumetrica di ossigeno. Il sistema è costituito da una pila ad elettrolita solido (ossido di zirconio) addizionato di piccole quantità di altri ossidi (specie bivalenti). Nella pila si forma una fase che presenta una conduttività di tipo ionico legata alla migrazione nell'interno del reticolo di ioni di ossigeno (O^{2-}). Se le due facce di una piastra di tale sostanza sono esposte ad atmosfere a differente pressione parziale di O_2 , si forma una pila a concentrazione, la cui forza elettromotrice è correlata alla frazione di ossigeno presente nel gas da analizzare.

Tutte le apparecchiature di analisi sopracitate sono in linea all'impianto e di tipo continuo.

Metodologia di prova utilizzata per la valutazione delle emissioni regolamentate. Ciclo 13 modi ECE R49

Fino al 2000 l'omologazione dei veicoli con peso complessivo a terra superiore alle 3,5 tonnellate ("heavy duty") faceva riferimento al ciclo "13 modi" (Regolamento ECE R49). La procedura prevedeva una serie di 13 determinazioni di prestazioni ed emissioni nel piano coppia-regime del motore, da effettuare al banco prova dinamometrico nella successione che segue: al minimo; a velocità intermedia con 5 carichi crescenti (dal 10 al 100% del carico massimo a tale velocità); al minimo; alla velocità massima con 5 carichi decrescenti (dal 100% al 10% del carico massimo a tale velocità); al minimo.

Dalla misura delle concentrazioni volumetriche delle emissioni di CO, HC, NOx in ciascun punto e delle corrispondenti portate massiche di aria e di combustibile, si risaliva, tenuto conto del peso molecolare medio dei gas combusti, alla portata volumetrica dei gas combusti e quindi alle portate molari orarie delle singole specie inquinanti. Sulla base del peso molecolare della singola specie inquinante si poteva quindi ricavare la relativa portata ponderale oraria. A ciascuna portata in massa, relativa ad ogni punto di funzionamento e a ciascuna specie inquinante, veniva associato un fattore di peso. In Tabella 4 sono riportati i fattori di ponderazione utilizzati per ciascun punto.

Tabella 4. Descrizione della procedura R49 (13 modi)

Modo	Velocità	Carico	Fattore di ponderazione
1	minima	-	0,25/3
2	intermedia	10%	0,08
3	intermedia	25%	0,08
4	intermedia	50%	0,08
5	intermedia	75%	0,08
6	intermedia	100%	0,25
7	minima	-	0,25/3
8	massima	100%	0,10
9	massima	75%	0,02
10	massima	50%	0,02
11	massima	25%	0,02
12	massima	10%	0,02
13	minima	-	0,25/3

Il valore finale da confrontare con i limiti, che sono espressi in g/kWh, viene ottenuto rapportando la sommatoria delle singole portate orarie, moltiplicate per i rispettivi fattori di peso, alla sommatoria delle corrispondenti potenze, calcolate con gli stessi fattori di peso.

Caratteristiche del gasolio, della miscela olio vegetale/gasolio e del gas naturale utilizzati nella sperimentazione

Nelle prove effettuate sono stati utilizzati un gasolio a basso tenore di zolfo (<300 ppm, p/p) proveniente da un'unica fornitura per evitare dispersioni dei risultati connesse alla qualità del combustibile, e una miscela di tale gasolio con un estere metilico dell'olio di rapa al 20% su base volumetrica (B20).

Il rapporto olio vegetale/gasolio scelto per la sperimentazione non altera sostanzialmente le prestazioni del motore e consente la sostituzione della miscela al normale gasolio, senza dover rivedere la taratura del sistema di iniezione. Inoltre, dati di letteratura (10) evidenziano che l'uso di miscele olio vegetale/gasolio al 20% sembra ridurre l'emissione di particolato senza provocare eccessivi aumenti di NOx.

Nella Tabella 5 sono riportate le principali caratteristiche del gasolio e dell'olio vegetale usati nello studio.

Tabella 5. Caratteristiche del gasolio e dell'olio vegetale

Caratteristiche	Gasolio	Olio vegetale
Acidità, mg KOH/g	0,040 (ASTM D974)	0,5 (UNI 22049)
Acqua, % vol.	0,01 (ASTM D2709)	0,07 (ISO 6296)
Ashes, % peso	0,003 (ASTM D482)	0,01 (ISO 6245)
<i>Distillazione:</i>		
punto iniziale, °C	174	300
95% distillato, °C	370 (ASTM D86)	360 (ASTM D86)
Densità @ 15 °C, kg/l	0,835 (ASTM D4052)	860-900 (ISO 3675)
Zolfo totale, % peso	0,030 (IP 336)	Max 0,01
Fosforo, ppm	non misurabile	10 (UNI 22050)
Glicerina totale, % peso	non misurabile	1,15 (UNI 22053)
Metilestere, % peso	non misurabile	98.0 (UNI 22053)
Viscosità @ 40 °C, mm ² /s	2,9 cst (ASTM D443)	3,5-5 (ISO 6615)
Numero di Cetano	52,5-	51,8
Indice di Cetano	52,5	
Potere calorifico inf., MJ/kg	42,6	8914

La composizione media del gas naturale (GN) impiegato per le attività sperimentali è riportata nella Tabella 6. Tale combustibile proviene dai giacimenti nazionali, che assicurano una maggiore costanza nella composizione oltre ad una migliore qualità (in termini di purezza) del prodotto.

Tabella 6. Composizione e alcune principali caratteristiche del gas naturale impiegato

Composizione			
Metano	96,7%	i-Pentano	650 ppm
Etano	10500 ppm	n-Pentano	720 ppm
Etilene	1,2 ppm	Benzene	60 ppm
Propano	2015 ppm	Toluene	19 ppm
Propilene	2,2 ppm	Xileni	10 ppm
Acetilene	3,1 ppm	C6-C8 alifatici	1050 ppm
Propino	9,6 ppm	CO	7 ppm
i-Butano	1990 ppm	CO ₂	1600 ppm
n-Butano	3040 ppm	N ₂	11000 ppm
Caratteristiche			
Potere calorifico inferiore	49,0 MJ/kg		
Tonalità termica stechiometrica Tts	3,38 MJ/Nm ³		
Densità	0,74 kg/Nm ³		
Indice di shift iniezione ISi	1,01		

Prestazioni dei motori in prova

Nella Figura 5 sono riportati rendimento, coppia e potenza massima del motore IVECO 8360.46R alimentato con gasolio e con B20, con la taratura definita all'inizio dell'attività sperimentale per il funzionamento a gasolio, senza cioè apportare alcuna modifica per il funzionamento con la miscela B20.

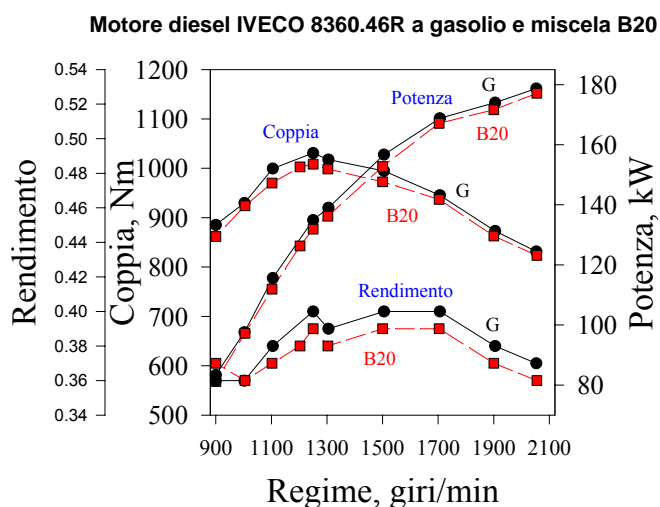


Figura 5. Potenza, coppia e rendimento del motore IVECO 8360.46R alimentato con gasolio e con B20

Dalle curve si vede che coppia e potenza sono pressoché coincidenti per i due combustibili, e solo per il rendimento si nota una lieve differenza in qualche punto, a conferma che con

percentuali fino al 20% in volume di biodiesel in gasolio non sono apprezzabili significative variazioni di comportamento del motore.

Con questa regolazione sono state determinate le emissioni riportate in Tabella 7. Come generalmente accade per tali tipi di motori, HC e CO sono risultati ampiamente entro i limiti, mentre NOx e particolato li hanno rispettati con strettissimo margine.

Tabella 7. Limiti ed emissioni (g/kWh) del motore IVECO 8360.46R con la taratura adoperata nel corso delle prove

	HC	CO	NOx	Particolato
Limiti EURO 2	1,1	4,0	7,0	0,15
13 modi valori medi	0,4	1,9	6,5	0,15

Per quanto riguarda il motore IVECO 8469.21GN alimentato a gas naturale, non è stato necessario un preventivo adeguamento del sistema di controllo, essendo stato sufficiente verificare le reali capacità, sia in termini di prestazioni che di emissioni. Nella Figura 6 sono riportate le curve di rendimento, coppia e potenza massima, ottenute con la taratura originaria.

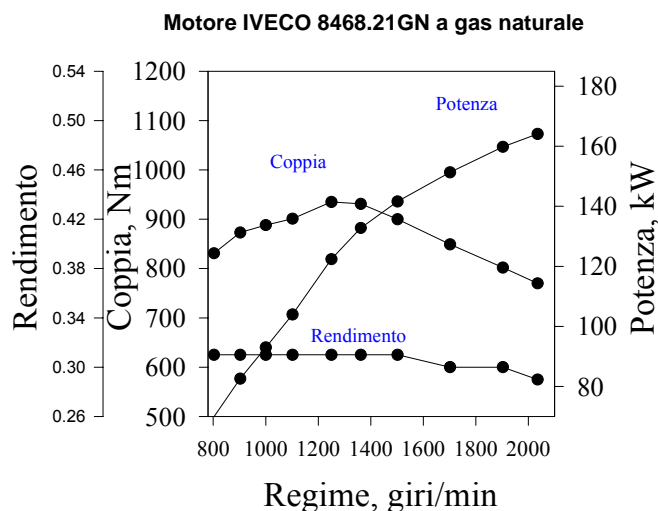


Figura 6. Potenza, coppia e rendimento del motore IVECO 8469.21GN alimentato a gas naturale

Dal confronto delle Figura 5 e 6 non sono emerse significative differenze tra le curve di coppia e di potenza massima. Per quanto riguarda invece il rendimento, il motore diesel, sia alimentato con gasolio che con B20, è risultato migliore di quello ad accensione comandata a GN, a causa, per quest'ultimo, del funzionamento con miscele stechiometriche e, soprattutto, per la presenza della valvola a farfalla e per il minore rapporto volumetrico di compressione.

Nella Tabella 8 sono riportati i dati relativi ad un 13 modi preliminare effettuato per verificare la capacità del motore a GN di rispettare i limiti EURO 2. Come era prevedibile, ciò è avvenuto con ampio margine. Infatti, l'attuale configurazione del motore permette di rispettare anche i più severi limiti EURO 3 ed EURO 4 (11), nel frattempo intervenuti, fino a soddisfare

anche quelli per i veicoli classificati come EEV (*Enhanced Environmentally-friendly Vehicle*). È importante notare che questi limiti sono riferiti a cicli di prova effettuati in condizioni dinamiche e non più stazionarie come avveniva per il ciclo 13 modi.

Confrontando i dati delle Tabelle 7 e 8, le differenze più evidenti tra la motorizzazione diesel e a GN riguardano le emissioni di NOx e di particolato, che per il combustibile gassoso sono risultate considerevolmente più basse.

Tabella 8. Limiti ed emissioni (g/kWh) del motore IVECO 8469.21 GN alimentato a gas naturale

	HC	CO	NOx	Particolato
Limiti EURO 2	1,1	4,0	7,0	0,15
GN	0,2	1,8	0,2	0,01

Prove effettuate

Nella Tabella 9 sono elencate le condizioni impiegate per i campionamenti rispettivamente per le linee 1 e 2. Nella Tabella compaiono sia le prove utilizzate per la messa a punto e il controllo del motore e del sistema di campionamento, sia le prove utilizzate nella trattazione statistica dei risultati finali. Solo a queste ultime prove è stato associato un codice identificativo della prova stessa.

Tabella 9. Condizioni dei campionamenti condotti per la linea 1 e la linea 2

Combustibile	Data campionamento	Codice prova	Minuti di campionamento	Condizioni del motore	
Linea 1					
Gasolio	12-11-99		100	1252 rpm, 905 Nm 1248 rpm, 680Nm 1249 rpm, 453 Nm	
			119	1252 rpm, 360 Nm	
			986	1250 rpm, 920 Nm	
		30-5-00		100	13 modi completo
		19-6-00	Test 1G	500	13 modi completo
		24-7-00		500	13 modi completo
		16-10-00		100	13 modi completo
		7-11-00	Test 2G	500	13 modi completo
		15-12-00	Test 3G	500	13 modi completo
Gas Naturale	22-3-02	Test 1GN	100	13 modi completo	
	12-4-02		100	13 modi completo	
	19-4-02	Test 2GN	300	13 modi completo	
	22-5-02	Test 3GN	300	13 modi completo	
Linea 2					
B20	29-1-01	Test 1B20	500	13 modi completo	
	28-2-01	Test 2B20	500	13 modi completo	
	23-5-01	Test 3B20	500	13 modi completo	
	10-7-01		100	13 modi completo	

Inquinanti non regolamentati

Uno degli aspetti peculiari del presente progetto è stata la caratterizzazione di microinquinanti non regolamentati, adsorbiti sul particolato e presenti in fase vapore.

Metodi di campionamento del particolato e degli inquinanti non regolamentati ad esso associati

In assenza di procedure standard, il campionamento degli inquinanti non regolamentati adsorbiti sul particolato è stato effettuato utilizzando la metodologia indicata dalla normativa per la misura delle emissioni di particolato da motori a combustione interna. Secondo tale normativa la raccolta del particolato va effettuata mediante un tunnel di diluizione dei gas di scarico e un sistema di campionamento dei gas diluiti. Presso l'Istituto Motori (IM) del CNR è stato progettato e realizzato un tunnel di diluizione per la misura del particolato emesso da motori *heavy-duty* secondo le normative europee ECE R49 (12).

L'apparecchiatura è costituita da un condotto in cui i gas di scarico provenienti dal motore vengono miscelati con aria ambiente (tunnel di diluizione) e da un sistema di campionamento del particolato presente nel gas diluito. Il flusso dei gas di scarico e dell'aria ambiente all'interno del tunnel è fornito da una pompa volumetrica a lobi di notevole portata, mentre il sistema di campionamento, tramite una pompa a membrana più piccola, consente la raccolta del particolato su filtri di fibra di vetro, in grado di trattenere particelle fino ad un diametro di 0,3 µm.

Il rapporto di diluizione adoperato deve soddisfare due esigenze opposte. Esso non può essere troppo piccolo, per evitare che la temperatura sul filtro di campionamento superi i 52 °C (per limitare le possibilità di modificazione delle sostanze più reattive); d'altro canto non deve essere troppo grande, per evitare un'eccessiva diluizione dei gas di scarico, con la possibilità di commettere notevoli errori di campionamento a causa delle ridotte quantità di particolato raccolte. L'aria di diluizione, prima di raggiungere il tunnel, attraversa un sistema di filtri che trattengono eventuali particelle e/o sostanze organiche presenti nell'ambiente.

I tunnel di diluizione possono essere di due tipi:

- tunnel a diluizione totale (*full flow*), in cui tutta la portata dei gas di scarico è inviata al tunnel;
- tunnel a diluizione parziale (*partial flow*), in cui soltanto un'aliquota della portata dei gas di scarico viene diluita nel tunnel.

Anche per il campionamento del particolato la normativa prevede due soluzioni: una in cui tutta la portata dei gas diluiti che fluiscono nel tunnel attraversa i filtri di campionamento (campionamento totale), e una in cui solo una parte dei gas che passano nel tunnel viene campionata (campionamento parziale). Per la valutazione del rapporto di diluizione, nel caso del tunnel a flusso parziale, la normativa suggerisce di utilizzare una sonda isocinetica (tra lo scarico del motore e il tunnel). Tale soluzione, infatti, consente di legare in rapporto fisso la portata dell'aliquota di gas di scarico che viene introdotta nel tunnel alla portata totale effluente dallo scarico. In alternativa può essere determinato il rapporto di diluizione mediante la misura della concentrazione di CO₂ o di NO_x nello scarico non diluito e nel tunnel. Questa soluzione è applicabile sia al tunnel a flusso parziale che a quello a flusso totale.

Progetto del tunnel di diluizione per la raccolta del particolato

Per contenere l'ingombro del tunnel e per utilizzare pompe di portata non eccessivamente elevata, si è optato per la soluzione a diluizione parziale (solo una parte dei gas di scarico viene

inviata nel tunnel di diluizione) e campionamento parziale (solo una parte del gas diluito attraversa i filtri di campionamento). Per aspirare il gas diluito è stato utilizzato un compressore a valle del tunnel, mentre la regolazione della portata del gas prelevato dallo scarico del motore, da cui dipende il valore del rapporto di diluizione, è stata effettuata mediante una valvola a farfalla posta a monte del tunnel stesso. Variando la sezione di passaggio dell'aria per mezzo della valvola cambia la depressione nel punto di immissione dei gas di scarico nel tunnel e, di conseguenza, il flusso prelevato.

Per quanto riguarda il campionamento del particolato è stata scelta la soluzione del campionamento parziale (solo parte dei gas diluiti vengono inviati ai filtri di campionamento). Quest'ultima soluzione è stata preferita per rendere indipendente la portata del tunnel da quella che attraversa i filtri e aumentare, quindi, la flessibilità dell'impianto. Infatti tale scelta ha lasciato una certa libertà nel dimensionamento dei componenti del sistema, quali la sonda di prelievo dei gas, il tunnel e la sonda di campionamento del particolato.

Il diametro minimo del tunnel indicato dalla normativa nel caso di campionamento parziale è pari a 75 mm. Per motivi di reperibilità del materiale è stato utilizzato un condotto di diametro interno pari a 85 mm. Il vincolo sul numero di Reynolds ($Re > 4000$) impone di conseguenza una portata minima di circa 20 m³/h. Inoltre il diametro interno della sonda di trasferimento del gas di scarico dal motore al tunnel non deve essere inferiore a 12 mm. Scegliendo tale diametro è stato impiegato un compressore a lobi (Roots), con una portata volumetrica di 300 m³/h a 1500 giri/min, e una depressione all'aspirazione di 1 m di colonna d'acqua. Tale portata consente di rispettare i vincoli imposti dalla normativa sulla temperatura massima di prelievo del particolato (52 °C). Il compressore è azionato da un motore elettrico trifase a due coppie di poli da 2,2 kW. La regolazione della velocità angolare del motore elettrico è stata affidata ad un convertitore digitale di frequenza. I gas di scarico diluiti sono prelevati dal tunnel e inviati ai filtri di campionamento tramite una pompa a membrana. Note temperatura e pressione, la portata massica campionata viene poi calcolata dalla misura di quella volumetrica, ottenuta tramite un contatore volumetrico. I portafiltri consentono di raccogliere il particolato su due filtri di fibra di vetro di 47 mm di diametro, collocati in serie.

Il rapporto di diluizione è definito dal rapporto delle concentrazioni della CO₂ (o di NO_x) nel gas di scarico non diluito e della CO₂ nel gas diluito (entrambe diminuite della concentrazione di CO₂ presente nell'aria, circa 400 ppm in volume).

La normativa prevede, inoltre, un vincolo sulla velocità dei gas di scarico nella sezione in cui vengono prelevati per essere inviati al tunnel. Tale velocità deve essere compresa tra 10 e 200 m/s. Poiché le norme sono destinate a motori diesel, in cui la portata di gas di scarico è poco variabile col carico del motore, tale condizione è di facile realizzazione. Nel caso di estensione di detta normativa venga estesa a motori ad accensione comandata, caratterizzati da una forte variazione della portata col carico, tale vincolo potrebbe non essere rispettato in tutte le condizioni operative.

Il sistema, inoltre, soddisfa le seguenti indicazioni contenute nella normativa:

- zona di prelievo dei gas di scarico costituita da un tratto rettilineo con lunghezza di 6 diametri a monte e di 4 diametri a valle del punto di prelievo;
- rapporto tra diametro del condotto di scarico del motore e sonda di prelievo maggiore di 4;
- lunghezza della sonda di prelievo non superiore ad 1 m;
- distanza minima tra condotto di trasferimento dei gas dallo scarico del motore al tunnel e tubo di prelievo dei gas diluiti pari a circa 10 diametri. Nella Figura 7 è riportato il particolare della pompa di campionamento, del contatore ed, in alto, dell'unità di controllo del tunnel.

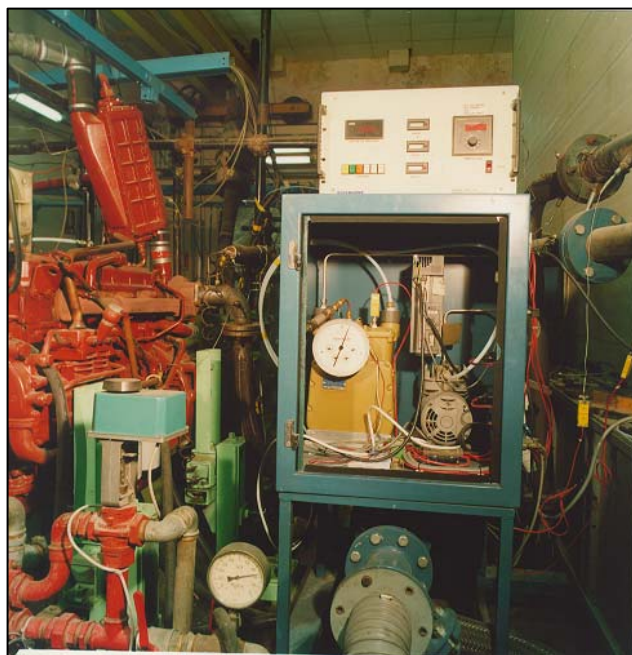


Figura 7. Unità di controllo, pompa di campionamento e contatore del minitunnel

Acquisizione ed elaborazione dei dati sperimentali

Prima del campionamento del particolato ciascun filtro viene deposto in una capsula di Petri e posto in una camera di stabilizzazione per almeno 2 ore. Alla fine di tale periodo i filtri, una volta pesati, devono essere utilizzati entro un'ora.

Le misure sono state effettuate in punti del ciclo 13 modi, già descritto nel paragrafo precedente. La procedura prevede il funzionamento del motore per 6 minuti in corrispondenza di ciascun modo. Durante gli ultimi 5 minuti di ciascun punto si registrano la temperatura e la pressione all'ammissione e allo scarico del motore, la portata di combustibile e quella dell'aria aspirata, la velocità angolare e la coppia motrice. La velocità di rotazione prescritta deve essere mantenuta con una precisione di 50 giri/min, mentre sulla coppia è ammesso un errore del 2%. Il prelievo di particolato viene effettuato per un tempo proporzionale ai fattori di ponderazione e comunque compreso tra 24 secondi e 5 minuti. Alla fine della prova i filtri vengono riportati nella capsula di Petri, condizionati per un tempo compreso tra 2 e 36 ore e quindi pesati. Per differenza rispetto alla prima pesata si determina la massa di particolato che si è depositata sul filtro principale e su quello secondario.

Per la corretta esecuzione di un ciclo 13 modi è necessario verificare che le condizioni ambientali rispettino valori compresi in un intervallo definito dalla normativa mediante la valutazione del parametro F:

$$F = (99 / p_s)^{0,65} \cdot (T / 298)^{0,5}$$

dove:

p_s = pressione atmosferica secca [kPa];

T = temperatura all'ammissione [K].

Una prova è considerata valida quando: $0,96 < F < 1,06$.

La normativa impone che nel corso della prova la portata diluita equivalente G_{EDF} resti costante in ciascuno dei 13 modi previsti dalla procedura. G_{EDF} rappresenta la portata totale che si otterrebbe se tutto lo scarico del motore fosse diluito con aria. La portata diluita equivalente relativa al singolo modo del ciclo, G_{EDFi} (il pedice “i” individua l’i-esimo modo della procedura di prova), viene quindi calcolata come segue:

$$G_{EDFi} = G_{EXHi} \cdot q_i$$

dove:

G_{EXHi} = portata massica umida allo scarico [kg/h];

q_i (rapporto di diluizione) = rapporto tra la portata dei gas di scarico diluiti e la portata dei gas di scarico non diluiti.

Avendo optato per la valutazione del rapporto di diluizione mediante la misura delle concentrazioni di CO_2 nello scarico non diluito e nel gas diluito, è possibile calcolare q mediante la formula seguente:

$$q = (Conc_E - Conc_A) / (Conc_D - Conc_A)$$

dove:

$Conc_E$ = concentrazione nello scarico non diluito;

$Conc_A$ = concentrazione nell’aria di diluizione;

$Conc_D$ = concentrazione nel gas di scarico diluito.

Le concentrazioni determinate su base secca devono essere convertite in concentrazioni su base umida.

Inoltre è possibile calcolare:

$$G_{EXH} = G_{AS} + G_F + G_{H2O} \quad [kg/h]$$

dove:

G_{AS} = portata massica di aria secca aspirata [kg/h];

G_F = portata massica di combustibile [kg/h];

G_{H2O} = portata massica d’acqua contenuta nell’aria aspirata [kg/h].

Poiché il prelievo di particolato viene effettuato su un’unica coppia di filtri per tutti i 13 modi, la condizione di portata diluita equivalente G_{EDF} costante consente di tener conto dei fattori di ponderazione utilizzando tempi di campionamento ad essi proporzionali. La scelta del valore della portata diluita equivalente G_{EDF} va dunque effettuata prima di eseguire la prova ed è dettata da due esigenze:

1. mantenere la temperatura dei gas diluiti nel punto di campionamento entro i 325 K (52 °C);
2. evitare un’eccessiva diluizione che, riducendo la quantità di particolato campionato, può provocare effetti negativi sull’accuratezza della misura a causa di valori troppo bassi delle pesate.

Ad ogni punto del ciclo corrispondono diverse condizioni di funzionamento del motore, quindi diversi valori della portata dei gas esausti G_{EXHi} . Essendo $G_{EDF} = G_{EXH} \cdot q$, per mantenere costante la portata diluita equivalente è necessario variare il rapporto di diluizione q agendo sulla valvola a farfalla. In particolare parzializzando la sezione di passaggio, aumenta la depressione nel punto di prelievo dei gas di scarico e, di conseguenza, si incrementa la portata di gas di scarico prelevati e il rapporto di diluizione decresce.

Dal punto di vista operativo, si fissa un valore della portata diluita equivalente in base alle considerazioni precedenti, quindi si calcola la concentrazione di CO_2 o di NO_x nei gas diluiti corrispondente al rapporto di diluizione che garantisce il valore di G_{EDF} imposto. Tale calcolo utilizza alcune grandezze relative al modo in svolgimento (portata massica di aria aspirata,

portata massica di combustibile, concentrazione di CO₂ o NO_x nello scarico non diluito, etc.). Si misura, quindi, il valore effettivo della concentrazione di CO₂ o NO_x nei gas diluiti. Se i due valori non coincidono si varia l'apertura della valvola a farfalla finché l'uguaglianza non sia verificata.

Le portate diluite equivalenti effettivamente realizzate in ogni modalità di funzionamento, G_{EDFi}, devono essere comprese in un intervallo di ±7% intorno al valore della media ponderale MG_{EDF}:

$$MG_{EDF} = \sum G_{EDFi} \cdot WF_i \quad [\text{kg/h}]$$

dove WF_i = fattore di ponderazione per l'i-esimo modo del ciclo.

Conoscendo il volume di gas diluito campionato attraverso i filtri per ogni modalità di funzionamento (V_{SAMi}), è possibile, noti i valori di temperatura e pressione sui filtri di campionamento, calcolare il valore della massa raccolta, M_{SAMi}:

$$M_{SAMi} = V_{SAMi} \cdot \rho_A \quad [\text{kg}]$$

$$\rho_A = 273,15 / (273,15 + T_{CONTi}) \cdot (PA - P_{CONTi} / 98,1) / 1013 \cdot 0,00129$$

dove:

V _{SAM} = volume campionato	[l];
T _{CONT} = temperatura contatore	[°C];
PA = pressione atmosferica	[mbar];
P _{CONT} = depressione contatore	[cmH ₂ O];
ρ _A = densità effettiva dell'aria	[kg/l];
0,00129 = densità dell'aria a 0 °C, 1 bar	[kg/l].

A questo punto si calcola la massa totale campionata (M_{SAMT}) come sommatoria delle M_{SAMi}. Noti M_{SAMT} e la pesata dei filtri P_F, è possibile calcolare la portata massica di particolato emesso PT_{MASS}:

$$PT_{MASS} = (P_F \cdot MG_{EDF}) / (M_{SAMT} \cdot 1000) \quad [\text{g/h}]$$

Infine, correlando il valore di PT_{MASS} a quello delle potenze sviluppate dal motore durante la prova, si calcola il valore dell'emissione specifica di particolato PT:

$$PT = PT_{MASS} / \sum [(P_i - P_{aux}) \cdot WF_i] \quad [\text{g/kWh}]$$

dove:

P _i = potenza relativa alla singola modalità di funzionamento	[kW];
P _{aux} = potenza massima assorbita da dispositivi ausiliari azionati dal motore	[kW];
WF _i = fattori di ponderazione.	

Il fattore di ponderazione effettivo (WF_{ie}) per ogni modo è espresso dalla formula seguente:

$$WF_{ie} = (M_{SAMi} \cdot MG_{EDF}) / (M_{SAMT} \cdot G_{EDFi})$$

dove:

M _{SAMi} = massa campionata attraverso i filtri per ogni modo	[kg];
MG _{EDF} = media ponderale delle portate diluite equivalenti	[kg/h];
M _{SAMT} = massa totale campionata attraverso i filtri	[kg];
G _{EDFi} = portata diluita equivalente relativa al singolo modo	[kg/h].

La normativa prevede che i valori dei fattori di ponderazione effettivi rientrino in uno scarto di ±0,003 sui fattori di ponderazione indicati in Tabella 4. Può pertanto essere utilizzato un programma

di calcolo che, sulla base della pesata dei filtri, dei volumi di gas campionati, dei rapporti di diluizione e di altre grandezze motoristiche fornisce l'emissione specifica di particolato.

Metodi di campionamento degli inquinanti non regolamentati in fase vapore

Per la fase vapore sono stati messi a punto tre distinti sistemi di campionamento: il primo per le sostanze semivolatili (IPA e Nitro-IPA), su cui sono previsti i test di genotossicità, il secondo per i composti carbonilici volatili (aldeidi e chetoni) e il terzo per gli idrocarburi volatili. Lo schema di campionamento è riportato nella Figura 8.

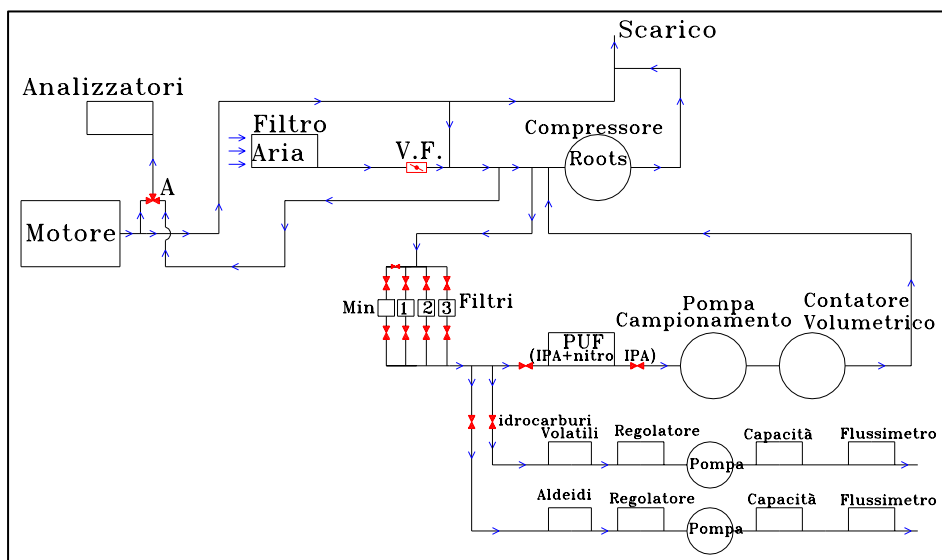


Figura 8. Impianto sperimentale per la raccolta dei campioni per l'analisi chimica e tossicologica

Sostanze semivolatili

Per il campionamento delle sostanze semivolatili, è stato realizzato un sistema di cattura costituito da tre successive sezioni di schiuma di poliuretano (polyurethane foam - PUF) di circa 200 mL ciascuna, racchiuse in cilindri di vetro, a loro volta contenuti in moduli in teflon (politetrafluoroetilene - PTFE), mostrati in Figura 9.



Figura 9. Moduli in PTFE porta-PUF per il campionamento delle sostanze semivolatili

Questo apparato è situato a valle del tunnel di diluizione e dei filtri di fibra di vetro usati per la raccolta del particolato. Il sistema è stato progettato per il presente studio dai tecnici dell'ISS e dell'IM, ed è stato costruito presso l'officina meccanica di quest'ultimo. Sua caratteristica principale è la divisione in tre moduli, che permette il controllo dell'efficienza di campionamento lungo l'asse del flusso. Il sistema permette, inoltre, l'uso di cartucce di PUF di dimensioni standard, utilizzate per i campionamenti dell'aria e disponibili in commercio già lavate con solventi. Teoricamente le cartucce dovevano essere pronte per l'uso: in realtà è stato poi necessario effettuare ulteriori lavaggi dato che i bassi livelli degli IPA presenti in fase vapore dopo il campionamento sul motore risultavano comparabili con i residui di IPA presenti sull'adsorbente.

Idrocarburi volatili e composti carbonilici

Le linee di campionamento realizzate per gli idrocarburi volatili e per i composti carbonilici volatili impiegano fiale di vetro contenenti due porzioni di materiale adsorbente separate da un setto di poliuretano: la prima serve per la cattura degli analiti, la seconda per il controllo dell'efficienza. Il materiale adsorbente utilizzato è carbone attivo per gli idrocarburi volatili e gel di silice purificata e attivata con 2,4-dinitrofenilidrazina per i composti carbonilici. Le due fiale sono state inserite su due linee di prelievo a valle del filtro in fibra di vetro per la raccolta del particolato, in parallelo alla linea di campionamento della frazione semivolatile, effettuata tramite PUF. Per ciascuna fiala è stata adoperata una piccola pompa a membrana, con relativi regolatori di flusso e adeguate capacità per smorzare le oscillazioni di portata, indotte dal funzionamento della pompa. Prove preliminari di campionamento sono state effettuate al fine di determinare le portate più idonee. Per entrambe le linee è stato, inoltre, raccolto un "bianco", tenendo la fiala nello stesso ambiente in cui veniva effettuato il test, ma non collegata alla linea di campionamento.

La linea di campionamento e le analisi dei idrocarburi volatili (benzene, toluene, etilbenzene, xileni e altre sostanze essenzialmente di natura idrocarburica) sono state messe a punto ispirandosi ai metodi NIOSH per l'analisi dell'aria. La procedura utilizzata è stata la seguente: la fiala di carbone, aperta alle due estremità appena prima di iniziare il campionamento, è stata collegata al tunnel di diluizione a valle del filtro del particolato. Alla fine del campionamento è stata sigillata e conservata a -20 °C.

Il metodo di campionamento dei composti carbonilici si basa sulla specifica reazione delle aldeidi e dei chetoni con la 2,4-dinitrofenilidrazina che conduce alla formazione dei corrispondenti idrazoni. Dopo il campionamento, le fiale sono state sigillate e conservate a -20 °C fino al momento dell'analisi.

Per evitare la saturazione delle cartucce, il prelievo dei composti carbonilici e degli idrocarburi volatili, nel caso del motore diesel (alimentazione con gasolio e B20), è stato attivo per metà del tempo totale di campionamento del particolato. Mentre per l'alimentazione con GN è stato prolungato all'intero tempo di campionamento del particolato. Tale tempo è stato ripartito proporzionalmente alla durata di ciascuno dei punti di prova.

Metodi chimici per la caratterizzazione degli inquinanti non regolamentati

Sostanze semivolatili

– Messa a punto della procedura analitica

L'affidabilità dell'intera procedura analitica utilizzata per la determinazione degli IPA e dei Nitro-IPA nel particolato proveniente da emissioni autoveicolari è stata valutata mediante prove sul materiale certificato NIST SRM 1650 (particolato diesel) (13). Su tale materiale

sono state messe a punto sia le condizioni di estrazione che quelle necessarie per il frazionamento degli estratti. Per l'estrazione è stato valutato l'utilizzo dell'estrattore con fluido pressurizzato (EFP, noto con il nome commerciale di ASE) con differenti solventi e condizioni operative in confronto con il Soxhlet, apparato utilizzato nella certificazione del materiale. I dettagli sperimentali sono riportati nelle successive sezioni (8, 9, 13).

– *Estrazione*

L'estrazione con fluido pressurizzato dei filtri e del PUF è stata realizzata mediante un estrattore ASE 200 fornito dalla Dionex corp.

I filtri utilizzati per la raccolta del particolato (Palflex T60A20) sono stati pesati prima e dopo il campionamento e, al momento dell'analisi, inseriti in una cella di estrazione da 11 mL preventivamente lavata e *controllata* per verificare eventuali contaminazioni da laboratorio. I filtri sono stati estratti due volte secondo le condizioni sperimentali riportate di seguito: toluene 195 °C, 150 atm, tempo di estrazione statica 20 min, 2 cicli. I due estratti (ca. 25 mL ciascuno) sono stati raccolti in un unico vial. L'estratto complessivo è stato concentrato fino al volume di ca. 300 µL sotto corrente di azoto in un bagno termostatico alla temperatura di 50 °C. Successivamente è stato trasferito in un vial da 4 mL preventivamente pesato, addizionato di 1 µL di C₁₄H₃₀ (*solution keeper*), e poi portato a secco sotto corrente di azoto. L'estratto secco è stato infine pesato per determinare la frazione organica solubile (FOS).

I PUF sono stati lavati prima dell'uso in bagno ad ultrasuoni per 20 min impiegando almeno tre porzioni di una miscela esano:acetone 1:1 (ca. 600 mL). Il solvente dell'ultimo lavaggio è stato concentrato a pressione ridotta e analizzato mediante GC-MS per controllare una eventuale contaminazione. Ciascuna delle tre sezioni di PUF è stata avvolta in un foglio di cellulosa e inserita in una cella di estrazione da 66 mL. Ciascun PUF è stato estratto due volte con una miscela esano:acetone 1:1 secondo le condizioni sperimentali riportate di seguito: 100 °C, 100 atm, tempo di estrazione statica 5 min, 2 cicli. Gli estratti di ciascun PUF, raccolti separatamente, sono stati prima concentrati sotto corrente di azoto in un bagno termostatico alla temperatura di 40 °C, poi riuniti, e l'estratto complessivo concentrato nuovamente fino al volume di ca. 300 µL. Come descritto precedentemente, è stato determinato il peso dell'estratto di ognuno dei tre PUF.

Gli estratti secchi dei filtri e dei PUF relativi ai campioni test 1G, test 2G, test 1B20, test 2B20 e test 1NG e test 2NG sono stati portati al volume di 1 mL con diclorometano (CH₂Cl₂), e ciascuno è stato diviso in due aliquote, una per l'analisi chimica (10%) e l'altra per le prove di mutagenicità (90%).

A ciascuna delle aliquote destinate all'analisi chimica è stata aggiunta una quantità nota di una miscela di standard interni interamente deuterati contenente D₁₂-benz(a)antracene, D₁₂-crisene, D₁₂-benzo(k)fluorantene, D₁₂-benzo(a)pirene, D₁₂-indeno(1,2,3-cd)pirene, D₁₄-dibenz(a,h)antracene, D₉-1-nitropirene, D₉-2-nitrofluorene.

Gli estratti dei *campioni* test 3G, test 3B20 e test 3GN sono stati sottoposti al frazionamento senza suddivisione in aliquote o aggiunta di standard marcati.

Ad ogni batch di filtri e di PUF è stato abbinato un bianco costituito da un ugual numero di filtri e PUF non campionati, trattati con le stesse procedure dei campioni.

– *Purificazione e frazionamento*

Le aliquote degli estratti destinati all'analisi chimica sono state purificate e frazionate mediante colonna cromatografica in vetro (18 X 1 cm) impaccata con gel di silice (Merck Kieselgel 60, 70-230 mesh) precedentemente disattivata con il 10% di acqua distillata e sospesa in n-esano. Gli *estratti* sono stati sciolti in CH₂Cl₂ e lasciati adsorbire su ca. 0,5 mL di gel di silice. Il solvente è stato evaporato sotto corrente di azoto e la polvere è stata posta in testa alla colonna di silice. Sono state raccolte cinque frazioni di polarità crescente:

frazione 1 (F1, 14 mL di n-esano), idrocarburi alifatici “leggeri”; frazione 2 (F2, 72 mL di n-esano), idrocarburi alifatici “pesanti” e IPA; frazione 3 (F3, 72 mL di una miscela 25% CH₂Cl₂ in n-esano), Nitro-IPA; frazione 4 (F4, 72 mL di CH₂Cl₂); frazione 5 (F5, 72 mL di metanolo). Le frazioni 1-5 relative ai campioni test 3G, test 3B20 e test 3GN sono state suddivise in due aliquote una per l’analisi chimica (5%) e l’altra per le prove di mutagenicità (95%). A ciascuna delle aliquote destinate all’analisi chimica è stata aggiunta una quantità nota della miscela di standard interni utilizzata precedentemente.

Le F2 e F3 di tutti i campioni sono state concentrate a pressione ridotta, trasferite in vial a fondo conico e, dopo l’aggiunta di 1 µL di C₁₄H₃₀, concentrate sotto corrente di azoto. I campioni sono stati poi portati al volume di 100 µL con una soluzione di clordano, utilizzato come standard di iniezione, e analizzati mediante GC-MS.

– *Analisi mediante GC-MS*

La determinazione degli IPA e dei Nitro-IPA è stata realizzata mediante GC-MS utilizzando uno strumento *Finnigan* Trace 2000 dotato di una colonna gas cromatografica HT-5 (5% phenyl (equiv) polysiloxane-carborane, 25 mm, 0,22 mm, 0,1 µm) con iniettore PTV splitless. Di seguito vengono riportate le condizioni strumentali adottate per il rilevamento degli IPA e dei Nitro-IPA (Tabella 10).

Tabella 10. Condizioni strumentali adottate per il rilevamento degli IPA e dei Nitro-IPA negli estratti di particolato e PUF mediante GC-MS

Condizioni strumentali	IPA	Nitro-IPA
Programma delle temperature	80 °C per 1 min, 40 °C/min fino a 170 °C, 15 °C/min fino a 340 °C, 340 °C per 2 min	80 °C per 1 min, 30 °C/min fino a 170 °C, 10 °C/min fino a 290 °C, 5 °C/min fino a 320 °C
Ionizzazione	impatto elettronico	ionizzazione chimica con metano
Acquisizione	come ioni positivi in modalità SIM	come ioni negativi in modalità SIM

Idrocarburi aromatici volatili

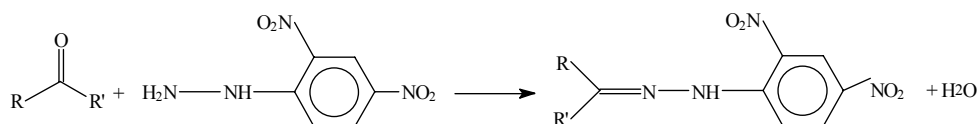
L’analisi degli idrocarburi aromatici volatili (benzene, toluene, etilbenzene, p-xilene, m-xilene e o-xilene) è stata messa a punto seguendo il metodo NIOSH per l’analisi dell’aria. Le due porzioni di carbone delle fialette di campionamento sono state svuotate separatamente in vial di vetro, desorbite con 1 mL di una soluzione dello standard interno (clorobenzene in CS₂) per 30 minuti, e gli estratti agitati e analizzati al gas cromatografo (HRGC 5300 Mega Series, Carlo Erba Instruments) con colonna capillare e rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Le condizioni cromatografiche utilizzate sono riportate in Tabella 11.

Tabella 11. Condizioni cromatografiche utilizzate per la determinazione degli idrocarburi aromatici volatili

Caratteristica	Descrizione
Gas di trasporto	Elio
Flusso a 40 °C	2 mL/min
Colonna	Ultra 2 (Crosslinked 5%PH ME Siloxane, 50 m x 0,32 mm i.d., 0,17 µm, Agilent Technologies)
Iniettore	On-column, raffreddamento con azoto
Programmata	40 °C per 1 min, 10 °C/min fino a 130 °C, isoterma a 130 °C per 3 min
Rivelatore	FID a 200 °C

Composti carbonilici

Il metodo di campionamento dei composti carbonilici si basa sulla specifica reazione delle aldeidi e dei chetoni con la 2,4-dinitrofenilidrazina che conduce alla formazione dei corrispondenti idrazoni come riportato di seguito:



Le due porzioni di silice delle fialette di campionamento sono state svuotate separatamente in vial di vetro. Gli analiti sono stati desorbiti dalla silice mediante estrazione agli ultrasuoni con 5 mL di acetonitrile per 30 min. La soluzione è stata analizzata mediante HPLC utilizzando le condizioni riportate nella Tabella 12.

Tabella 12. Condizioni cromatografiche utilizzate per la determinazione dei composti carbonilici

Caratteristica	Descrizione
Colonna	Nucleosil C18, 0,46x15 cm
Eluente	20/90 – 90/10 % CH ₃ CN/H ₂ O in 30 min, flusso 2 mL/min
Lunghezza d'onda	360 nm

Analisi di IPA nel gasolio e nella miscela B20

15 mg circa di gasolio e della miscela B20, marcate con la soluzione di standard interni deuterati, sono state purificate e frazionate mediante colonna cromatografica in vetro (18 X 1 cm) impaccata con gel di silice (Merck Kieselgel 60, 70-230 mesh) precedentemente disattivata con il 10% di acqua distillata. Per ogni campione sono state raccolte due frazioni di polarità crescente: frazione 1 (44 mL di n-esano), idrocarburi alifatici; frazione 2 (60 mL di n-esano) e IPA. Le frazioni 2 è state concentrate a pressione ridotta, trasferite in vial a fondo conico e, dopo l'aggiunta di 1 µL di C₁₄H₃₀, concentrate sotto corrente di azoto. Le frazioni, portate al volume di 100 µL con una soluzione di standard di clordano, sono state analizzato mediante GC-MS.

La determinazione strumentale è stata realizzata modificando la programmata delle temperature per l'analisi degli IPA, con le condizioni strumentali riportate in Tabella 13.

Tabella 13. Condizioni strumentali adottate per il rilevamento degli IPA nel gasolio e nella miscela B20 mediante GC-MS

Caratteristica	Descrizione
Programma delle temperature	80 °C per 1 min, 30 °C/min fino a 170 °C, 5 °C/min fino a 340 °C, 340 °C per 2 min
Ionizzazione	impatto elettronico
Acquisizione	come ioni positivi in modalità SIM

Analisi del particolato mediante microscopia elettronica a scansione e spettrometria X a dispersione d'energia

Le singole particelle costituenti il particolato emesso sono state caratterizzate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettrometria X a dispersione d'energia (EDX).

Il particolato è stato analizzato al variare delle condizioni di lavoro del motore, in particolare sono stati studiati i seguenti punti (Tabella 4): punto minimo, punto 3, punto 6, punto 8. L'insieme dei dati ottenuti dalla microanalisi a raggi X delle singole particelle è stato analizzato mediante *Hierarchical Cluster Analysis* al fine di individuare le principali componenti (*cluster*) del particolato.

Una porzione dei filtri in policarbonato su cui era stato raccolto il particolato è stata montata sul portacampioni del microscopio elettronico a scansione e ricoperta di un sottile film di carbonio mediante scarica ad arco sotto alto vuoto.

L'analisi delle singole particelle è stata eseguita mediante un SEM Philips XL30 munito di un sistema EDAX a finestra sottile per la microanalisi X mediante spettrometria a dispersione di energia.

Le particelle sono state rivelate automaticamente sulla base del superamento di una soglia prefissata per i segnali degli elettroni secondari (SE) e retrodiffusi (BSE). A causa del loro basso numero atomico, è stato utilizzato il segnale SE per rivelare le particelle di carbonio sul substrato del filtro; per rivelare le particelle minerali è stato, invece, utilizzato il segnale BSE per il loro più elevato contrasto compositivo. Per ciascuna delle particelle individuate sono stati determinati una serie di parametri morfologici, come il diametro equivalente, il diametro massimo, il diametro di Feret, l'area, il perimetro, il fattore di forma. Terminata l'analisi morfologica e dimensionale delle particelle, il microscopio elettronico ha eseguito su ciascuna particella una scansione su un'area quadrata di lato uguale al diametro medio della particella ed ha acquisito per 40 s uno spettro EDX nell'intervallo di energie compreso tra 0 e 25 KeV. Sono state selezionate 20 regioni di interesse (*Region Of Interest - ROI*) nello spettro di raggi X per rivelare la presenza dei seguenti elementi: C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Cd, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Br. Un elemento è stato considerato presente se i conteggi della riga caratteristica corrispondente erano almeno tre volte la radice quadrata dei conteggi della radiazione di fondo nella regione di interesse.

Per l'analisi granulometrica di ciascun campione analizzato complessivamente sono state analizzate almeno 1200 particelle, mentre per l'analisi composizionale almeno 600 particelle.

I dati ottenuti dalla microanalisi delle singole particelle sono stati analizzati usando la *Hierarchical Cluster Analysis* al fine di classificare le particelle in gruppi con composizione chimica simile. Poiché l'obiettivo della *Cluster Analysis* consiste nel classificare insieme oggetti (particelle) sulla base di una misura di somiglianza, ad ogni particella è stato associato un vettore le cui componenti rappresentano le concentrazioni atomiche degli elementi chimici costituenti la particella stessa, il criterio di somiglianza scelto è stato quello del quadrato della "distanza euclidea" in modo da attribuire progressivamente un peso maggiore alle "distanze" più grandi, cioè alle reali differenze composizionali. Il risultato della *Hierarchical Cluster Analysis* è un albero gerarchico in cui i cluster di particelle sono organizzati sulla base di distanze crescenti.

Test di genotossicità

Aliquote dell'estratto organico del particolato e della fase vapore adsorbita su PUF sono state saggiate per l'attività mutagena nel test di reversione in *Salmonella typhimurium* (14), condotto secondo la linea guida OECD n. 471 (15). Identiche procedure sperimentali sono state impiegate

con successo in precedenti studi condotti presso l'ISS per caratterizzare il potenziale genotossico di prodotti di emissioni autoveicolari (16-18). Per questa sperimentazione sono stati impiegati due ceppi batterici con diversa specificità, il TA98 retromutato da mutazioni frameshift, e il TA100, retromutato da mutazioni di tipo missense, al fine di identificare un'ampia gamma di potenziali agenti mutageni. In aggiunta al set di ceppi batterici di base (TA98 e TA100), è stato impiegato il ceppo TA98DNP, insensibile all'azione mutagenizzante di composti nitroaromatici, per valutare il contributo di nitrocomposti sull'attività genotossica delle emissioni da motori alimentati con gasolio e B20, e i ceppi supersensibili YG1041 e YG1042, analoghi di TA98 e TA100 ma superproduttori di nitroreduttasi e O-acetiltransferasi (19), per le prove sulle emissioni del motore a gas naturale.

Le prove con il set di base sono state condotte in presenza e in assenza di un sistema di attivazione metabolica esogena, costituito dalla frazione postmitocondriale (S9) di un omogenato di fegato di ratto Sprague-Dawley pretrattato con l'induttore enzimatico Aroclor 1254. I campioni da saggiare sono stati testati a dosi crescenti, fino alla dose massima concessa dalla disponibilità del materiale, utilizzando la tecnica della incorporazione su piastra, scelta in base ai risultati di prove preliminari. Tutte le dosi sono state saggiate in triplicato. In ogni prova sono stati inseriti controlli di sterilità dei campioni saggiati, e test su sostanze di riferimento per verificare la sensibilità delle procedure sperimentali.

Ulteriori prove sono state effettuate con il materiale di riferimento SRM 1650 per valutare la possibilità di caratterizzare il potenziale genotossico delle emissioni anche con saggi di mutagenesi su cellule di mammifero in coltura. A tal fine è stata utilizzata la linea cellulare CHO (*Chinese Hamster Ovary cells*) selezionando per resistenza alla 6-tioguanina mutanti in avanti al locus HPRT.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Inquinanti regolamentati

Nella Tabella 14 sono riportate la potenza, la coppia massima e il relativo consumo specifico, del motore alimentato con gasolio e con B20 e di quello funzionante con GN. Il consumo specifico è stato espresso in termini energetici (in MJ/kWh) e in termini massici (in g/kWh, in parentesi). Per una corretta analisi dei consumi specifici bisogna comunque riferirsi ai dati in MJ/kWh poiché vengono comparati due combustibili diversi, con differenti valori del potere calorifico (42,6 MJ/kg, 41,6 MJ/kg e 49,7 MJ/kg per gasolio, B20 e gas naturale rispettivamente).

Tabella 14. Potenza massima, coppia massima e consumo specifico del motore IVECO 8360.46R alimentato a gasolio e B20 e del motore IVECO 8469.21GN alimentato a gas naturale

	Potenza massima @ 2050 giri/min corretta kW	Coppia massima @ 1250 giri/min corretta Nm	Consumo a coppia massima MJ/kWh (g/kWh)
Test 1G	165	992	9,33 (219)
Test 2G	153	969	9,46 (222)
Test 3G	160	958	9,41 (221)
Media G	159	973	9,40 (221)
Test 1B20	157	971	9,32 (224)
Test 2B20	153	961	9,32 (224)
Test 3B20	164	946	9,53 (229)
Media B20	158	959	9,39 (226)
Test 1GN	173	991	11,08 (223)
Test 2GN (@2011 rpm)	162	915	10,83 (218)
Test 3GN (@2031 rpm)	167,5	1025	11,08 (223)
Media GN	167,5	977	11,00 (221)

Come già rilevato dall'analisi delle Figure 5 e 6, le prestazioni motoristiche dei due propulsori sono state molto simili, mentre con il motore diesel (sia con l'alimentazione a gasolio che con miscela B20) è stato riscontrato un consumo specifico energetico sensibilmente più basso.

Per quanto riguarda le emissioni regolamentate, nella Tabella 15 sono riportati i valori di HC, CO, NOx e particolato, calcolati sulla base dei rilievi effettuati nei punti relativi al ciclo 13 modi. In tali punti il motore è stato fatto funzionare per un tempo sufficientemente lungo, ben oltre quello stabilito dalla procedura, per la raccolta dei campioni necessari per le analisi chimiche e tossicologiche. In particolare, queste ultime hanno richiesto un notevole incremento dei tempi di campionamento. Per esse, infatti, sono state necessarie quantità di particolato dell'ordine delle decine di milligrammi, mentre, seguendo la procedura normalizzata, le masse raccolte si sarebbero aggirate intorno ad un milligrammo di particolato. In Tabella 15 sono anche mostrati il consumo specifico medio, la potenza media e le emissioni di anidride carbonica (CO₂), rilevati sul ciclo 13 modi. La CO₂ è stata riportata solo per completezza di indagine, poiché non era soggetta ad alcun limite da parte del regolamento europeo R49.

In linea con i dati riportati in letteratura, le differenze in termini di emissioni gassose e di particolato tra motore diesel, sia alimentato a gasolio che con miscela B20, e motore ad accensione comandata stechiometrico a gas naturale, sono state notevoli, a conferma dei vantaggi ottenibili con il funzionamento a gas naturale. Il particolato del motore diesel, sia con l'alimentazione con gasolio che con B20, è risultato addirittura superiore ai limiti, a causa della deriva dell'impianto di iniezione, che ha dato anche luogo ad un contemporaneo decremento delle emissioni di NOx rispetto alla taratura preliminare, i cui dati sono stati riportati nella Tabella 7. In merito alle emissioni di particolato è utile fare qualche considerazione. Con il GN la massa raccolta, nelle medesime condizioni operative del motore diesel, è risultata circa due ordini di grandezza inferiore. Inoltre, da un test diverso da quelli programmati per l'attività a cui si riferisce la presente relazione, è emerso che per il GN il particolato campionato sull'intero ciclo 13 modi deriva sostanzialmente dalle due ore di funzionamento al minimo, quando cioè il catalizzatore si è ormai raffreddato ed ha perso quindi quasi totalmente efficienza. Questi due elementi fanno concludere che per il GN il catalizzatore svolge un ruolo fondamentale, anche nel controllo delle emissioni di particolato, come si vedrà anche dai risultati dell'analisi granulometrica, illustrati più avanti in questo rapporto. Essendo poi noto che per un motore ad accensione comandata (e quindi anche per quello a GN in esame) la formazione di particolato è quasi tutta dovuta all'olio che trafila in camera di combustione, e che le rientranze di lubrificante aumentano quando il condotto di aspirazione è soggetto a forti depressioni (come accade ad esempio al minimo), si conclude che le emissioni di particolato del motore a GN in oggetto sono dovute, quasi esclusivamente, all'olio che entra in camera di combustione e che il catalizzatore non riesce ad ossidare per la sua bassa temperatura di esercizio. Se si pensa, infine, che due ore di funzionamento al minimo sono poco realistiche e che sono state effettuate solo per uniformità di condizioni con il motore diesel (per il quale, invece, il minimo non rappresenta assolutamente una condizione gravosa nei confronti della formazione di particolato) si può concludere che il particolato allo scarico di un motore ad accensione comandata alimentato a GN è trascurabile. Dall'analisi delle ultime tre colonne di Tabella 15 si evince, inoltre, che in corrispondenza di una potenza media impegnata sul ciclo 13 modi abbastanza simile per le due motorizzazioni, il consumo specifico energetico rilevato con il gasolio e la miscela B20 è stato mediamente più basso rispetto a quello del motore a GN.

Tabella 15. Emissioni, consumo e potenza sul ciclo 13 modi per il motore Diesel IVECO 8360.46R turbo intercooler alimentato con gasolio e B20 e per il motore IVECO 8469.21GN alimentato a gas naturale

	HC g/kWh	CO	NOx	Particolato	CO ₂ g/kWh	Consumo MJ/kWh (g/kWh)	Potenza kW
Limiti EURO 2	1,1	4,0	7,0	0,15			
Test 1G	0,7	2,0	5,5	0,27	697	10,05 (236)	68,4
Test 2G	0,6	2,4	5,0	0,24	705	10,14 (238)	69,6
Test 3G	0,5	2,0	5,4	0,28	714	10,10 (237)	70,2
Media G	0,6	2,1	5,3	0,26	705	10,10 (237)	69,4
Test 1B20	0,6	1,8	5,5	0,24	709	10,15 (244)	69,8
Test 2B20	0,4	1,7	5,6	0,30	715	10,11 (243)	70,5
Test 3B20	0,4	2,1	4,8	0,26	704	10,19 (245)	68,7
Media B20	0,5	1,9	5,3	0,27	710	10,15 (244)	69,7
Test 1GN	0,2	1,8	0,2	0,01*	630	12,57 (253)	67,4
Test 2GN	0,3	1,8	0,1	0,01*	652	12,62 (254)	64,9
Test 3GN	0,1	1,9	0,1	0,01*	618	12,67 (255)	66,9
Media GN	0,2	1,8	0,1	0,01*	628	12,62 (254)	66,0

* Valori approssimati per eccesso alla seconda cifra decimale

Questo conferma un rendimento più elevato del motore diesel, che in condizioni di carico parziale è particolarmente avvantaggiato dall'assenza della valvola a farfalla, responsabile di forti perdite di carico nel motore ad accensione comandata durante le fasi di ricambio della miscela. Per la CO₂, invece, si sono registrate emissioni minori con il motore a GN, grazie alla sua composizione (quasi tutto metano) che permette una riduzione di CO₂, a parità di efficienza del motore. Nel caso specifico si è riusciti ad ottenere una più bassa produzione di anidride carbonica con il motore ad accensione comandata, anche se il suo rendimento medio è stato inferiore a quello del motore diesel.

Inquinanti non regolamentati e analisi del gasolio

Come già accennato nella parte sperimentale, l'affidabilità dell'intera procedura analitica utilizzata per la determinazione degli IPA e dei Nitro-IPA nel particolato proveniente da emissioni autoveicolari è stata valutata mediante prove sul materiale certificato NIST SRM 1650 (particolato diesel). I risultati ottenuti sull'SRM (13) mostrano una buona comparabilità tra i due metodi di estrazione (ASE e Soxhlet), anche se per gli IPA a più elevato peso molecolare l'ASE assicura una estrazione più completa. L'ASE è stato quindi scelto come tecnica estrattiva per tale studio.

Per valutare l'affidabilità della procedura di frazionamento e di determinazione strumentale sono stati confrontati i risultati da noi ottenuti con il Soxhlet con i valori riportati dall'ente di certificazione (riassunti nella Tabella 16).

Tabella 16. Livelli di IPA e Nitro-IPA trovati nell'SRM 1650 in seguito ad estrazione in Soxhlet con CH₂Cl₂; confronto con i valori attesi

Composti	Valori trovati (µg/g)		Valori attesi (µg/g)
	Prove preliminari	Prove in triplicato (13)	
Benzo(a)antracene	6,10	5,68±0,44	6,5±1,1
Crisene	25,9°	10,5±0,8	22
Benzo(b+j+k)fluorantene ^{°°}	13,6	11,9±0,2	2,1 ^{°°°}
Benzo(a)pirene	1,51	1,13±0,04	1,2±0,3
Indeno(c,d)pirene	3,88	4,33±0,35	2,3
Dibenzo(a,h)antracene	0,45	0,54±0,18	
Benzo(ghi)perilene	4,18	5,10±0,43	2,4±0,6
1-Nitropirene	17,2	17,2±0,7	19±2

° Somma di crisene e trifenilene. °° Somma di benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene e benzo(k)fluorantene.

°°° Solo benzo(k)fluorantene.

Nella seconda e nella terza colonna della Tabella 16 sono riportati i livelli di IPA e Nitro-IPA (in µg per grammo di particolato) trovati nell'SRM 1650 rispettivamente nelle prove preliminari e nelle prove effettuate in triplicato (13), ottenuti in seguito all'estrazione in Soxhlet con CH₂Cl₂ del materiale di riferimento. Nella terza colonna sono riportati i valori attesi (certificati o indicativi) come riportato dall'ente di certificazione. L'accordo tra i due sistemi di dati è più che soddisfacente e indica una buona affidabilità anche della procedura utilizzata per il frazionamento degli estratti e per la determinazione strumentale.

Nelle Tabelle 17-22 sono riportati i livelli di emissione di IPA e Nitro-IPA (con la relativa media delle prove e la deviazione standard), determinati sia sul particolato che in fase vapore, nelle prove effettuate utilizzando i tre combustibili (gasolio, B20 e gas naturale) (8, 9).

Per il gasolio e il B20, i dati riportati nelle Tabelle si riferiscono esclusivamente ai campionamenti di 500 minuti su cui sono state effettuate anche le prove tossicologiche. Esistono dati integrativi ottenuti nel corso dei campionamenti di 100 minuti che saranno eventualmente utilizzati per una più dettagliata analisi della variabilità. Per il gas naturale, i dati riportati nelle Tabelle sopra menzionate sono relativi a due campionamenti di 300 minuti (il massimo della durata consentito dalle condizioni di campionamento) e a uno di 100 minuti. Nelle Tabelle citate, accanto al livello determinato di ogni analita, può comparire anche l'indicazione dell'eventuale incidenza del bianco, che viene evidenziata dalla presenza di asterischi. Come detto precedentemente, ad ogni campione, infatti, viene associato un "bianco", su cui viene eseguita l'intera procedura analitica. Il bianco serve a quantificare l'apporto dell'ambiente (solventi, materiali, vetreria...) alla quantità di analiti presente nel campione. Quando si vanno a determinare livelli molto bassi di analiti, l'incidenza del bianco può diventare significativa. Se l'incidenza del bianco è inferiore al 5% del campione, il contributo viene considerato trascurabile e non si opera nessuna correzione; se invece è compreso tra il 5% e il 25% (contributo modesto) viene sottratto e segnalato con un asterisco; tra il 25% e il 50% (contributo sensibile) viene sottratto e segnalato con due asterischi; se l'incidenza del bianco è paragonabile al campione, cioè compreso tra il 75% e il 125% (contributo marcato), il risultato viene segnalato con tre asterischi e indicato inferiore al limite di determinazione strumentale. Se, infine, l'incidenza del bianco è superiore al 125%, il risultato viene indicato come non determinabile, ND.

Per quanto riguarda i risultati globali (somme di classi di composti), questi vengono calcolati considerando il valore intero del limite di determinazione (approccio *upper bound*) per i risultati espressi come soglia. Questo porta ad un dato in cui il valore globale può essere costituito da una parte effettiva (valori determinati) e da una virtuale (valori soglia espressi come inferiori al limite di determinazione). In tal senso, la significatività (riportata in Tabella tra parentesi accanto alla somma degli analiti) definisce l'incidenza percentuale dei valori determinati che costituiscono il dato globale: una significatività del 100% indica che la somma è costituita solo da valori determinati; una significatività dello 0% che la somma è costituita solo da valori soglia.

Le medie e le deviazioni standard (DS) riportate nelle Tabelle 17-22 danno un'indicazione della ripetibilità delle prove per ciascun combustibile e sono in accordo con i valori riportati in letteratura (20). I dati relativi agli IPA associati al particolato emesso dal motore a gasolio (Tabella 17) mostrano un'elevata ripetibilità, con una variabilità comparabile alla precisione del metodo analitico.

Tabella 17. Livelli di emissione di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati al particolato da motore alimentato a gasolio, medie e deviazioni standard (DS); il valore tra parentesi indica la significatività

Composti	Test 1G	Test 2G	Test 3G	Media	DS
Benz(a)antracene	2420	2002	1910	2110	272
Crisene	4093	3857	3504	3818	296
Benzo(b+j+k)fluorantene	1514	1340	1291	1382	117
Benzo(e)pirene	756	728	814	766	44
Benzo(a)pirene	643	590	597	610	29
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	443	353	362	386	49
Dibenz(a,h)antracene	41	17	26	28	12
Benzo(g,h,i)perilene	350	487	430	422	69
Perilene	120	169	129	139	26
2-Nitrofluorene	89	<22	<69	89	-
1-Nitropirene	125	79	44	83	41
Somma di IPA	10380 (100%)	9543 (100%)	9062 (100%)	9661 (100%)	-
Somma di Nitro-IPA	214 (100%)	79	44	172 (72%)	-
Particolato, mg/kWh	269	248	287	268	20

Tabella 18. Livelli di emissione di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati al particolato da motore alimentato con B20, medie e deviazioni standard (DS); il valore tra parentesi indica la significatività

Composti	Test 1B20	Test 2B20	Test 3B20	Media	DS
Benz(a)antracene	1840	2357	1030	1742	669
Crisene	3301	3785	1675	2920	1105
Benzo(b+j+k)fluorantene	1259	1936	778	1324	582
Benzo(e)pirene	806*	1228	475 *	836 *	378
Benzo(a)pirene	615	915	313	614	301
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	329	556	171	352	193
Dibenz(a,h)antracene	25	32	<7	28	5
Benzo(ghi)perilene	453	740	216	470	263
Perilene	122	166	94	127	36
2-Nitrofluorene	107	106	85	99	12
1-Nitropirene	33	36	21	30	8
Somma di IPA	8750 (100%)	11717 (100%)	4758(100%)	8416 (100%)	-
Somma di Nitro-IPA	140 (100%)	142 (100%)	105(100%)	129 (100%)	-
Particolato, mg/kWh	244	300	262	268	29

La presenza dei simboli: *, **, ***, ND, segnala l'incidenza del bianco, secondo una procedura descritta in dettaglio a pagina 28.

Tabella 19. Livelli di emissione di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati al particolato da motore alimentato a gas naturale, medie e deviazioni standard (DS) ; il valore tra parentesi indica la significatività

Composti	Test 1GN	Test 2GN	Test 3 GN	Media	DS
Benz(a)antracene	16 **	40 *	13	23*	15
Crisene	25 **	80 *	29	45*	30
Benzo(b+j+k)fluorantene	14 **	35 **	13	21*	13
Benzo(e)pirene	14 **	23 **	8	15*	8
Benzo(a)pirene	10 **	9 **	2	7*	4
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	<1	<8	<3	<8	-
Dibenz(a,h)antracene	<1	<11	<4	<11	-
Benzo(ghi)perilene	ND	<19 **	<4	19 **	-
Perilene	<1 ***	<6	<2	<6	-
2-Nitrofluorene	<6	<9	<9	<9	-
1-Nitropirene	<2	<3	<4	<4	-
Somma di IPA	81 (97%)	231 (89%)	80 (83%)	131 (90%)	-
Somma di Nitro-IPA	<8 (0%)	<12 (0%)	<12(0%)	<12 (0%)	-
Particolato[§], mg/kWh	2,1	2,2	2,3	2,2	0,1

La presenza dei simboli: *, **, ***, ND, segnala l'incidenza del bianco, secondo una procedura descritta in dettaglio a pagina 28.

[§] La differenza tra il peso del particolato calcolato nelle Tabelle 15 e 19 è dovuta soltanto ad una approssimazione di calcolo. Tale differenza ha un peso percentualmente rilevante solo per il gas naturale, mentre è del tutto trascurabile per il gasolio e per la miscela B20.

Per le emissioni di IPA e Nitro-IPA in fase vapore (Tabelle 20-22) la variabilità è maggiore per il basso livello di composti presenti, testimoniato anche dall'incidenza dei bianchi e dalla presenza di diversi dati inferiori al limite di determinazione.

Tabella 20. Livelli di emissione di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati alla fase vapore da motore alimentato a gasolio, medie e deviazioni standard (DS); il valore tra parentesi indica la significatività

Composti	Test 2G	Test 3G	Media	DS
Benz(a)antracene	164	278	221	81
Crisene	285	422	354	97
Benzo(b+j+k)fluorantene•	100 *	196 *	148 *	68
Benzo(e)pirene	77 **	125 **	101 **	34
Benzo(a)pirene	52 *	93 *	73 *	29
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	<2	29 **	29 **	-
Dibenz(a,h)antracene	<3	<4	<4	-
Benzo(ghi)perilene	22	66 *	44 *	31
Perilene	6	17 *	11 *	8
2-Nitrofluorene	<93	<125	<125	-
1-Nitropirene	<16	N.D.	<16	-
Somma di IPA	711 (99%)	1230 (100%)	985 (100%)	-
Somma di Nitro-IPA	109 (0%)	1715 (0%)	141 (0%)	-

La presenza dei simboli: *, **, ***, ND, segnala l'incidenza del bianco, secondo una procedura descritta in dettaglio a pagina 28.

Tabella 21. Livelli di emissione di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati alla fase vapore da motore alimentato con B20, medie e deviazioni standard (DS); il valore tra parentesi indica la significatività

Composti	Test 1B20	Test 2B20	Test 3B20	Media	DS
Benz(a)antracene	72 **	96 *	67	79 *	15
Crisene	100**	161 *	131	131 *	31
Benzo(b+j+k)fluorantene•	<10***	65 *	46 *	55 *	13
Benzo(e)pirene	27 **	31 **	60	39 *	18
Benzo(a)pirene	28 **	33 *	10 **	24 **	12
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	<17	20	<7	20	-
Dibenz(a,h)antracene	<21	<2	<8	<21	-
Benzo(ghi)perilene	42	29 *	<7	36 *	18
Perilene	<14***	5	<6	<14 ***	-
2-Nitrofluorene	<283	<13	<25	<283	-
1-Nitropirene	<85	-	-	<85	-
Somma di IPA	332 (81%)	441 (100%)	343 (92%)	418 (91%)	-
Somma di Nitro-IPA	<368 (0%)	<13 (0%)	<25 (0%)	<368 (0%)	-

La presenza dei simboli: *, **, ***, ND segnala l'incidenza del bianco, secondo una procedura descritta in dettaglio a pagina 28.

Tabella 22. Livelli di emissione di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati alla fase vapore da motore alimentato con gas naturale, medie e deviazioni standard (DS); il valore tra parentesi indica la significatività

Composti	Test 1GN	Test 2GN	Test 3GN	media	DS
Benz(a)antracene	19 **	15 *	28 *	21*	7
Crisene	25 **	31 *	66 *	41*	22
Benzo(b+j+k)fluorantene•	N.D.	<1 ***	<1 ***	1 ***	-
Benzo(e)pirene	N.D.	N.D.	3 **	3 **	-
Benzo(a)pirene	N.D.	<1	<2	<2	-
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	<1 ***	<2	<3	<3	-
Dibenz(a,h)antracene	<0	<4	<4	<4	-
Benzo(ghi)perilene	N.D.	<5	<9	<9	-
Perilene	N.D.	<1	<2 ***	<2 ***	-
2-Nitrofluorene	9	<8	<12	<12	-
1-Nitropirene	<1	<3	<5	<5	-
Somma di IPA	45 (97%)	60 (77%)	117 (82%)	74 (86%)	-
Somma di Nitro-IPA	10 (91%)	<11 (0%)	<17 (0%)	<17 (30%)	-

La presenza dei simboli: *, **, ***, ND, segnala l'incidenza del bianco, secondo una procedura descritta in dettaglio a pagina 28.

Le Figure 10-15 mostrano la distribuzione degli IPA e dei Nitro-IPA associati al materiale particolato e in fase vapore. I profili sono simili per i tre combustibili: il crisene è il composto più abbondante, seguito dal benz(a)antracene e dai benzofluoranteni.

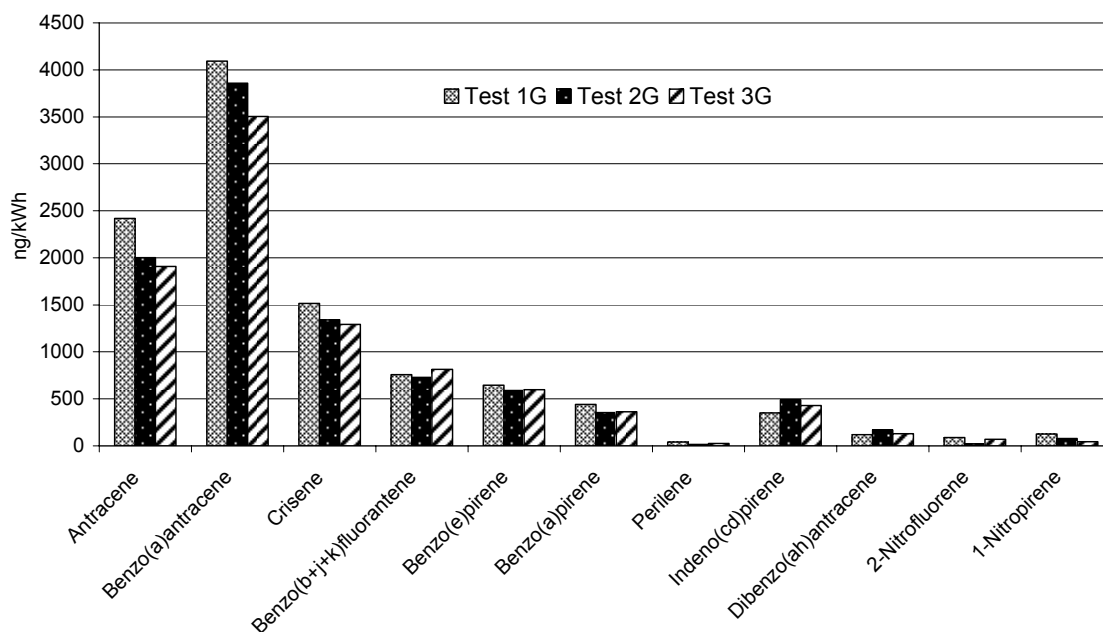


Figura 10. Livelli di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati al particolato emesso da motore alimentato a gasolio

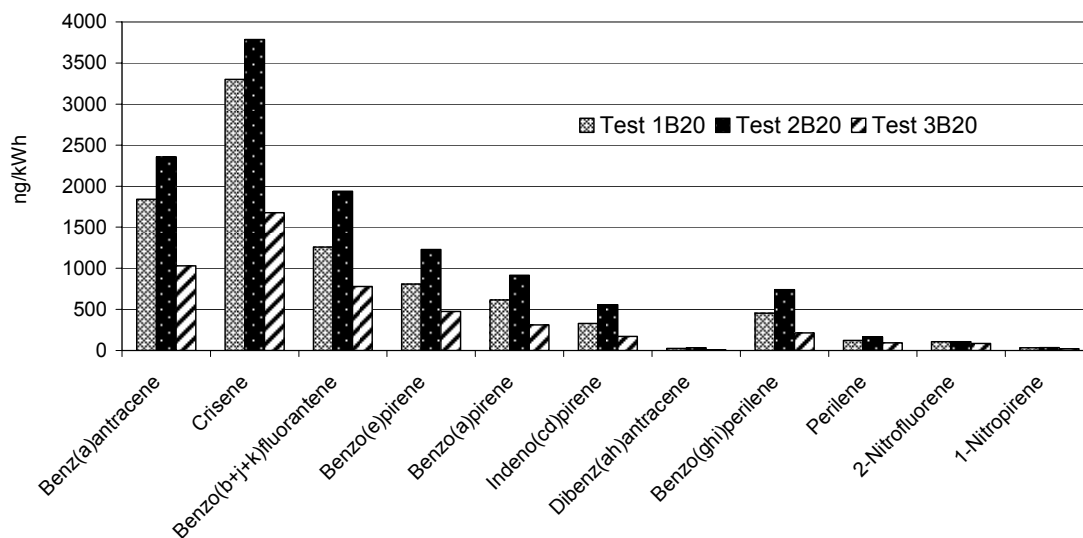


Figura 11. Livelli di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati al particolato emesso da motore alimentato con B20

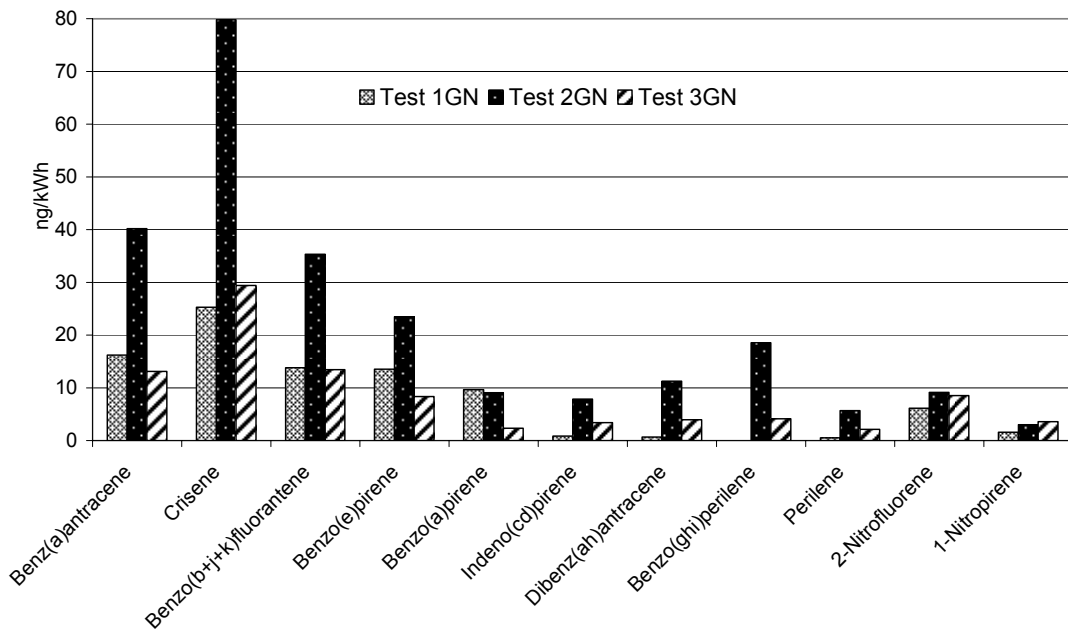


Figura 12. Livelli di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati al particolato emesso da motore alimentato con gas naturale

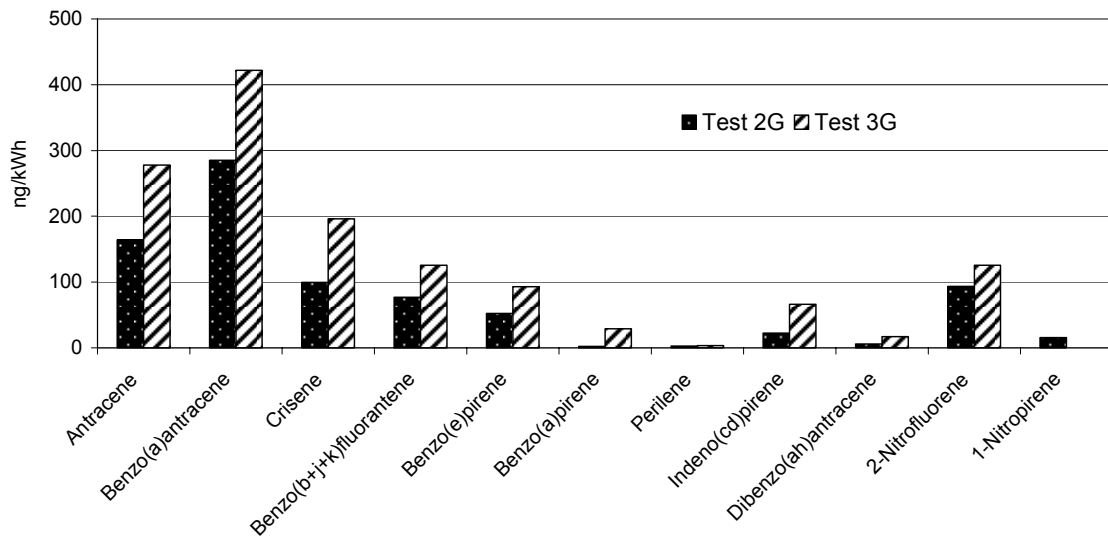


Figura 13. Livelli di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati alla fase vapore emessa da motore alimentato con gasolio

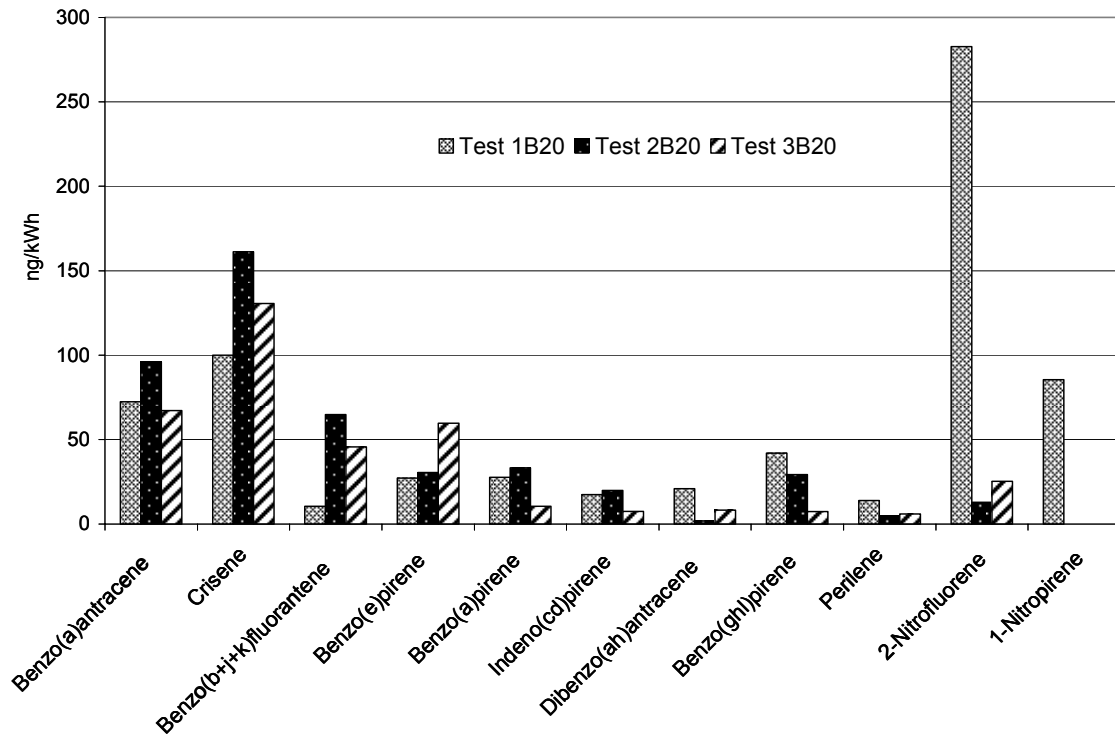


Figura 14. Livelli di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati alla fase vapore emessa da motore alimentato con B20

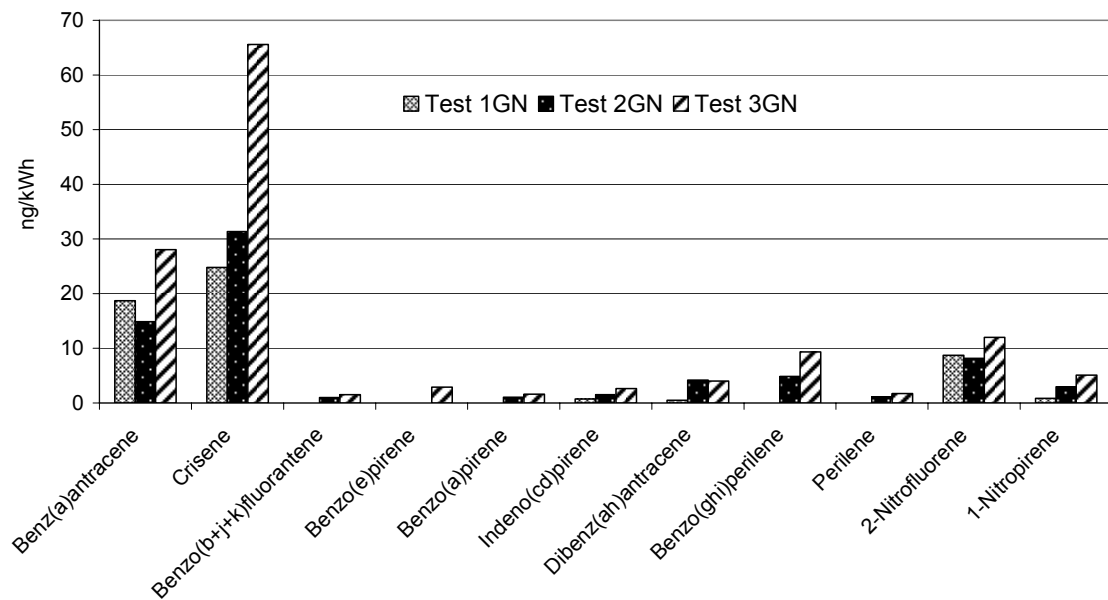


Figura 15. Livelli di IPA e Nitro-IPA (ng/kWh) associati alla fase vapore emessa da motore alimentato con gas naturale

Sono stati pubblicati recenti lavori (2, 21) con profili e livelli di IPA e Nitro-IPA analoghi a quelli misurati in questo studio.

Nella Figura 16 è rappresentata la ripartizione degli IPA e dei Nitro-IPA tra particolato e fase vapore per gasolio, B20 e gas naturale. Tranne nel caso del gas naturale, per il quale la maggior parte degli analiti sono rappresentati da limiti di determinazione, il grafico mostra che circa il 90% degli analiti è associato al particolato, in accordo con i risultati riportati in letteratura (22).

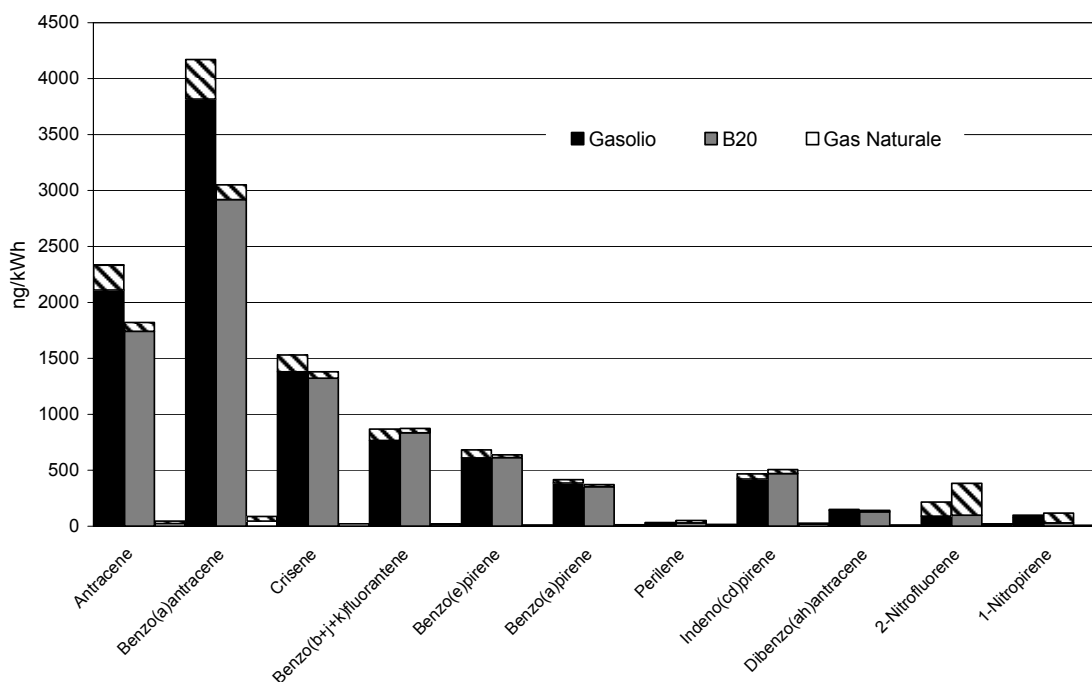


Figura 16. Ripartizione degli IPA e dei Nitro-IPA tra particolato (colore pieno) e fase vapore (colore discontinuo) per motore alimentato con gasolio, B20 e gas naturale

Per valutare le differenze nelle emissioni dei tre combustibili, i dati mostrati nelle Tabelle 17-22 sono stati sottoposti a trattamento statistico mediante il test “t Student”. Secondo tale test sono state considerate statisticamente significative differenze tra valori medi ad un livello di confidenza pari al 95% ($p=0,05$). Non sono state trattate statisticamente le emissioni di analiti trovati a livelli inferiori al limite di rilevabilità.

Le Figure 17 e 18 mostrano il confronto fra le emissioni medie di IPA e Nitro-IPA associati al particolato e alla fase vapore per i tre combustibili. L’uso del B20 sembra produrre una leggera diminuzione dell’emissione di alcuni IPA e Nitro-IPA. La principale fonte degli IPA emessi è, infatti, costituita da quelli contenuti nel combustibile stesso. È ragionevole attendersi, dunque, che la diluizione del 20% del gasolio con l’olio vegetale (che dovrebbe essere esente da IPA) porti ad una leggera diminuzione degli IPA e dei Nitro-IPA emessi. Nonostante tale diminuzione, la trattazione statistica dei dati mostra che le differenze nei livelli di IPA e Nitro-IPA fra il gasolio e il B20 non sono significative. Anche questo dato è confermato da risultati riportati in letteratura su emissioni da motori *heavy-duty* in condizioni transienti (21).

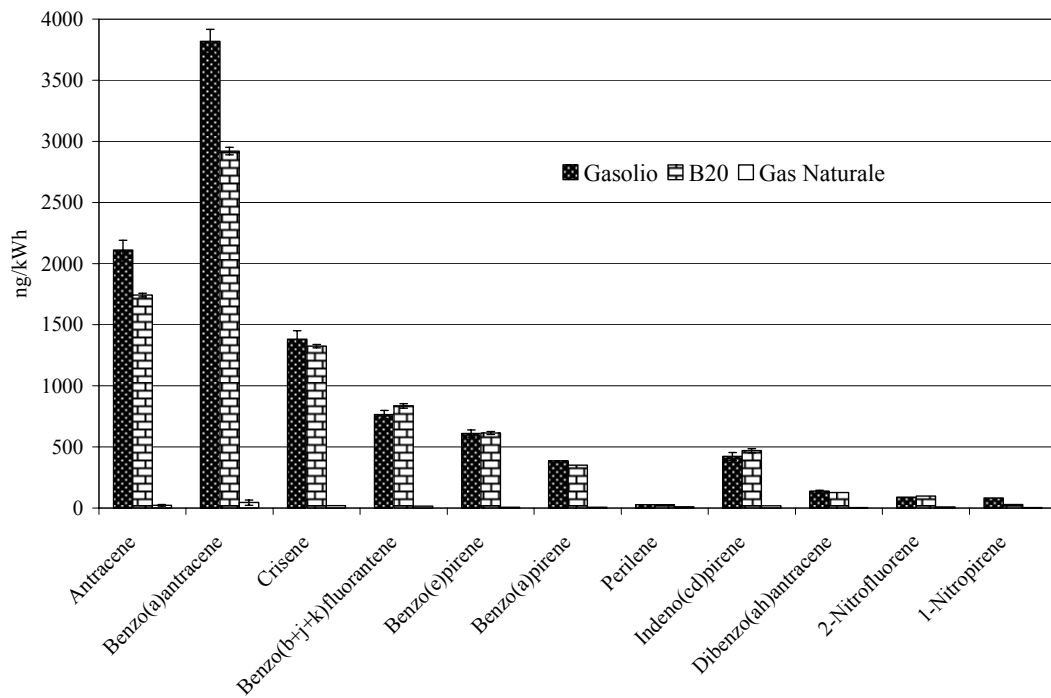


Figura 17. Confronto fra le emissioni medie di IPA e Nitro-IPA associati al particolato per i tre combustibili

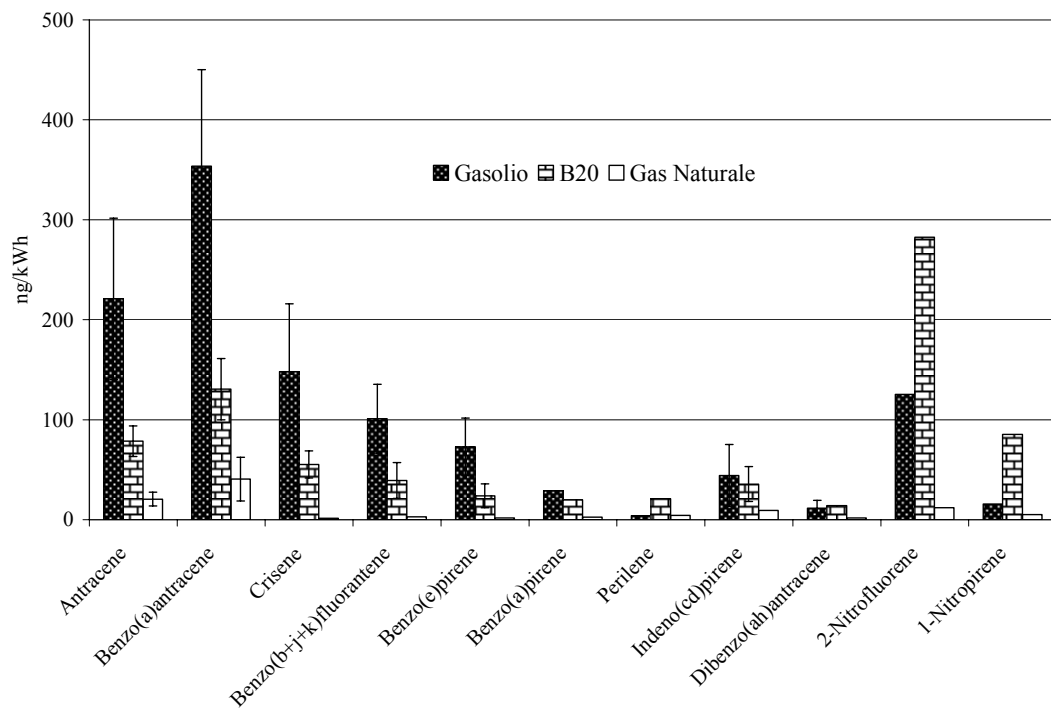


Figura 18. Confronto fra le emissioni medie di IPA e Nitro-IPA associati alla fase vapore per i tre combustibili

Per quello che riguarda il gas naturale, le Tabelle 19 e 22 mostrano che pochi analiti sono presenti a livelli superiori al limite di determinazione. Per questi composti l'analisi statistica dei dati ha evidenziato differenze significative nelle emissioni tra gasolio e gas naturale. In generale, le differenze riscontrabili tra i due combustibili liquidi da un lato e il gas naturale dall'altro sono di entità tale che possono in genere essere misurate in interi ordini di grandezza (Figure 17 e 18): l'emissione complessiva di particolato prodotto da motore alimentato a gas naturale (Tabella 19) è di due ordini di grandezza inferiore (268 mg/kWh per il gasolio e 2,2 mg/kWh per il gas naturale); per gli IPA e i Nitro-IPA su particolato è di circa due ordini di grandezza; per IPA e i Nitro-IPA in fase vapore c'è una differenza di circa un ordine di grandezza, ma va tenuto conto, come accennato, che si tratta spesso di valori così bassi da essere vicini o inferiori al limite di determinazione e ai livelli del "bianco".

Nelle Tabelle 23-25 sono riportati i livelli trovati per i composti carbonilici e per gli idrocarburi aromatici volatili (con la relativa media e la deviazione standard), nelle prove effettuate utilizzando gasolio, B20 e gas naturale. Anche per questi analiti il valore riportato tra parentesi indica la significatività, gli asterischi indicano l'incidenza del bianco.

Tabella 23. Livelli di emissione di composti carbonilici e aromatici volatili (mg/kWh) associati alla fase vapore da motore alimentato con gasolio, medie e deviazioni standard (DS); il valore tra parentesi indica la significatività

Composti	Test 1G	Test 2G	Test 3G	Media	DS
Formaldeide	DNE §	43,1	42,3	42,7	0,5
Acetaldeide	DNE	16,4	15,3	15,8	0,8
Acetone	DNE	2,2 **	2,0 **	2,1 **	0,2
Acroleina	DNE	0,927	0,925	0,926	0,01
Propionaldeide	DNE	3,1	3,3	3,2	0,1
Crotonaldeide	DNE	0,7	1,0	0,8	0,2
2-Butanone+Butirraldeide	DNE	2,8	5,2	4,0	1,7
Metacroleina	DNE	1,3	1,4	1,4	0,1
Benzaldeide	DNE	3,3	1,5	2,4	1,3
Valeraldeide	DNE	5,4	3,8	4,6	1,1
p-Tolualdeide	DNE	0,80	0,73	0,76	0,05
Esanaldeide	DNE	0,6	0,3	0,5	0,2
Benzene	DNE	3,8	4,7	4,2	0,6
Toluene	DNE	18	11	14	5
Etilbenzene	DNE	1,2	2,1	1,7	0,6
m+p-Xilene	DNE	4,4	8,1	6,2	2,6
o-Xilene	DNE	2,2	4,1	3,1	1,4
Somma di carbonilici		80,7 (100%)	77,8 (100%)	79,3 (100%)	
Somma di aromatici volatili		29,7 (100%)	30,1 (100%)	29,9 (100%)	

La presenza dei simboli: *, **, ***, ND, segnala l'incidenza del bianco, secondo una procedura descritta in dettaglio a pagina 28.
§ DNE = Determinazione Non Eseguita

Le Figure 19-21 rappresentano i dati riportati nelle suddette Tabelle. Analogamente a quanto detto in precedenza, la trattazione statistica (test "t-Student") ha riguardato solo i dati riportati nelle Tabelle come valori determinati. Da tale trattazione, non si osservano differenze significative confrontando le emissioni del gasolio e del B20. Al contrario, la maggior parte dei composti volatili (carbonilici e idrocarburi aromatici) presenti in concentrazioni più elevate nelle emissioni da motore a gas naturale (formaldeide, acetaldeide, benzene) sono significativamente più basse di quelle prodotte dai combustibili liquidi.

Tabella 24. Livelli di emissione di composti carbonilici e aromatici volatili (mg/kWh) associati alla fase vapore da motore alimentato con B20, medie e deviazioni standard (DS); il valore tra parentesi indica la significatività

Composti	Test 1B20	Test 2B20	Test 3B20	Media	DS
Formaldeide	51,1	DNE §	50,2	50,6	0,6
Acetaldeide	17,4	DNE	16,2	16,8	0,8
Acetone	2,1 **	DNE	7,6 **	4,8 **	3,9
Acroleina	1,3	DNE	2,4	1,9	0,8
Propionaldeide	2,7	DNE	3,8	3,3	0,8
Crotonaldeide	0,3	DNE	1,8	1,0	1,1
2-Butanone+Butirraldeide	6,3	DNE	6,8	6,5	0,3
Metacroleina	0,5	DNE	1,2	0,8	0,5
Benzaldeide	1,4	DNE	3,0	2,2	1,1
Valeraldeide	3,7	DNE	7,5	5,6	2,7
p-Tolualdeide	0,1	DNE	0,7	0,4	0,4
Esanaldeide	0,2	DNE	1,0	0,6	0,6
Benzene	4,7	7,8 *	7,8	6,8	1,7
Toluene	1,9	2,4	5,5	3,2	1,9
Etilbenzene	0,4	0,4	0,9	0,6	0,3
m+p-Xilene	1,6	1,6	3,0	2,1	0,8
o-Xilene	1,0	0,9	1,9	1,3	0,6
Somma di carbonilici	86,8 (100%)	DNE	102,2 (100%)	94,5 (100%)	
Somma di aromatici volatili	9,7 (100%)	13,1 (100%)	19,1 (100%)	13,9 (100%)	

La presenza dei simboli: *, **, ***, ND, segnala l'incidenza del bianco, secondo una procedura descritta in dettaglio a pagina 28.
§ DNE = Determinazione Non Eseguita

Tabella 25. Livelli di emissione di composti carbonilici e aromatici volatili (mg/kWh) associati alla fase vapore da motore alimentato con gas naturale, medie e deviazioni standard (DS); il valore tra parentesi indica la significatività

Composti	Test 1GN	Test 2GN	Test 3GN	Media	DS
Formaldeide	0,3 **	0,3 **	6,4 *	2,3**	3,6
Acetaldeide	<0,8***	0,2 **	1,9 *	1,1**	1,2
Acetone	N.D.	<0,1 ***	<0,5 ***	<0,5 ***	-
Acroleina	0,7	<0,1	<0,5 ***	0,7	-
Propionaldeide	0,5	0,2	<0,5 ***	0,3	0,2
Crotonaldeide	<0,8	<0,1 ***	N.D.	<0,8	-
2-Butanone+Butirraldeide	0,9	<0,1 ***	<0,5 ***	0,9	-
Metacroleina	0,4	<0,1	<0,5 ***	<0,5***	-
Benzaldeide	0,5	<0,1 ***	<0,4 ***	0,5	-
Valeraldeide	0,4	0,1	N.D.	0,3	0,2
p-Tolualdeide	0,5	<0,1	<0,4 ***	0,5	-
Esanaldeide	0,5	0,4 **	0,3 **	0,4*	0,1
Benzene	1,8 **	0,7 **	2,5	1,7*	0,9
Toluene	<0,2 ***	4,4	1,7 *	3,1*	1,9
Etilbenzene	1,7	0,5	0,3	0,8	0,7
m+p-Xilene	6,0	1,7	0,9	2,9	2,7
o-Xilene	2,8	0,9	0,4	1,4	1,3
Somma di carbonilici	6,4 (74%)	2,2 (59%)	11,9 (73%)	6,8 (69%)	
Somma di aromatici volatili	12,5 (98%)	8,2 (100%)	5,9 (100%)	8,9 (99%)	

La presenza dei simboli: *, **, ***, ND, segnala l'incidenza del bianco, secondo una procedura descritta in dettaglio a pagina 28.

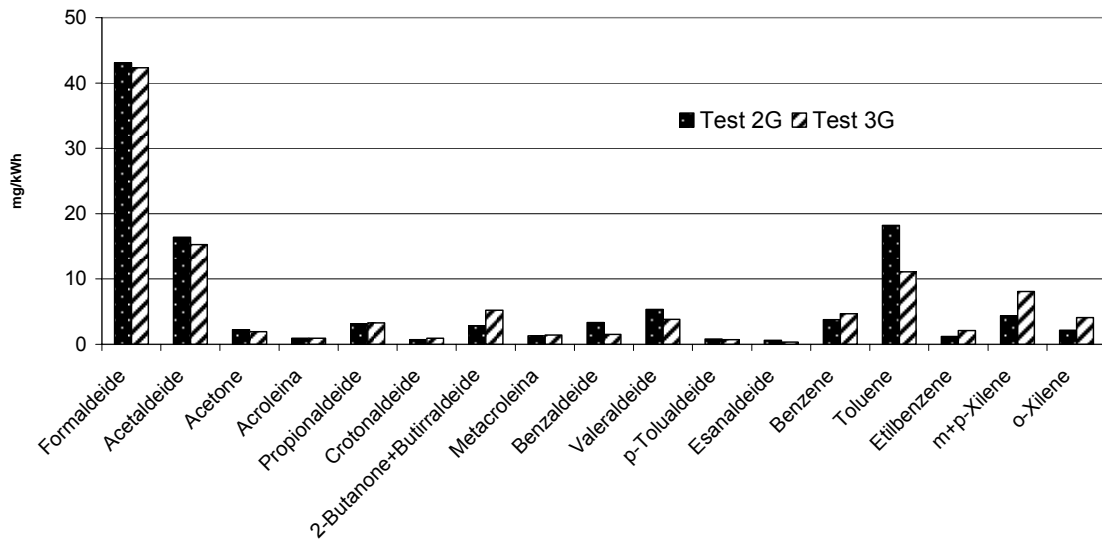


Figura 19. Livelli di composti carbonilici e idrocarburi aromatici volatili (mg/kWh) emessi da motore alimentato a gasolio

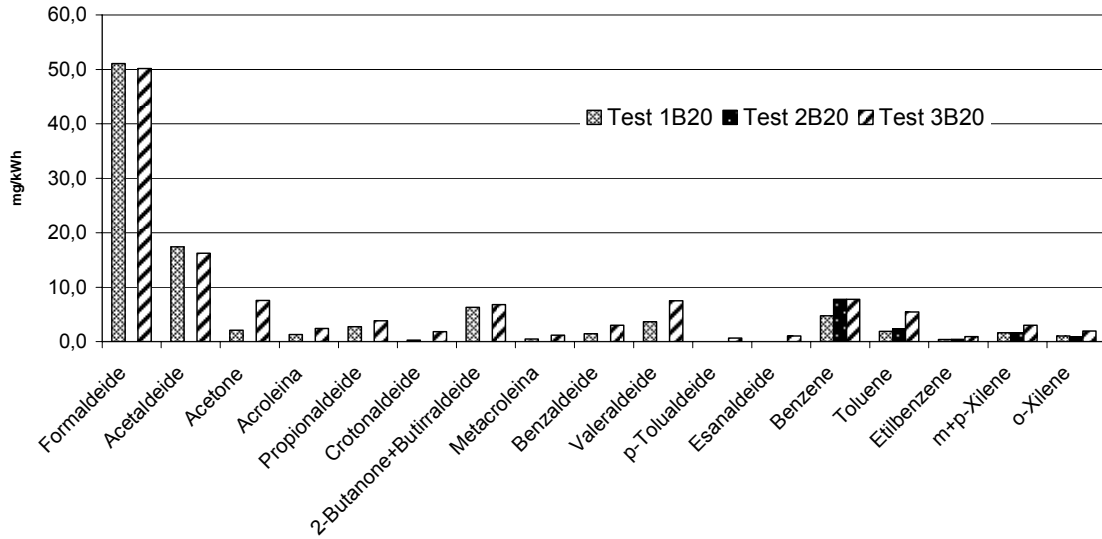


Figura 20. Livelli di composti carbonilici e idrocarburi aromatici volatili (mg/kWh) emessi da motore alimentato con B20

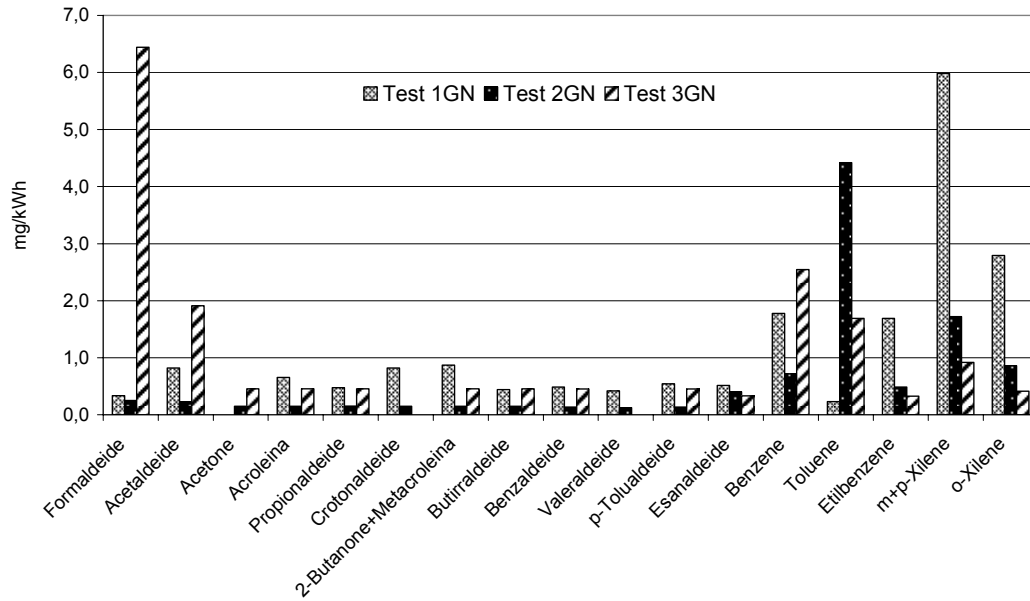


Figura 21. Livelli di composti carbonilici e idrocarburi aromatici volatili (mg/kWh) emessi da motore alimentato con gas naturale

In generale il gas naturale ha prodotto tali composti in quantità di almeno un ordine di grandezza inferiore (Figura 22), considerata l'incidenza virtuale dei limiti di determinazione e la presenza di bianchi spesso significativi. La presenza della marmitta catalitica gioca sicuramente un ruolo rilevante in questo caso.

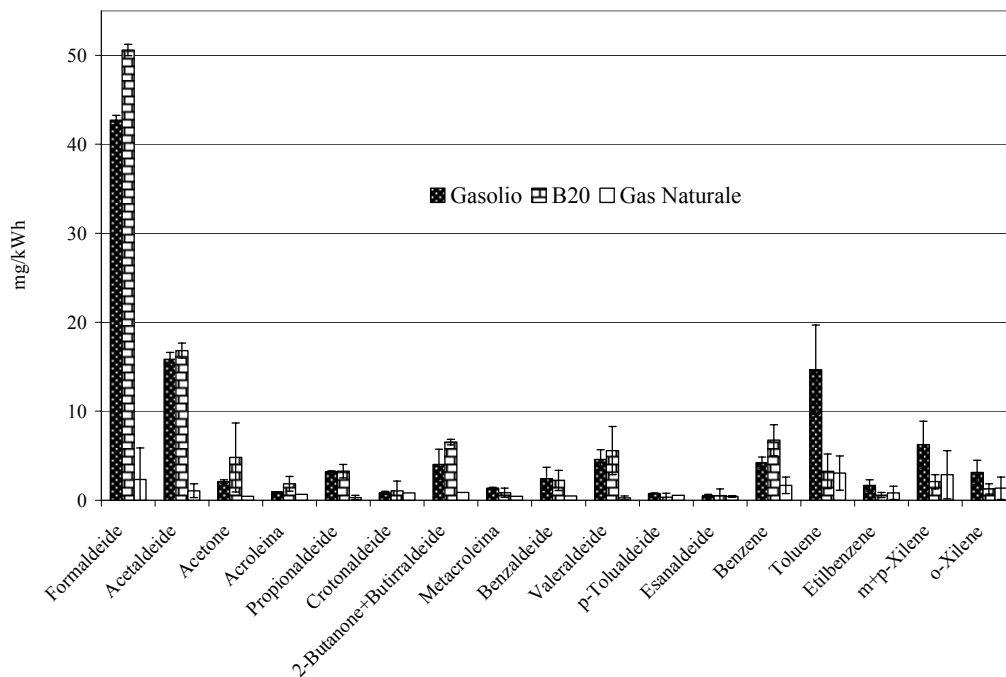


Figura 22. Confronto fra le emissioni medie (mg/kWh) di composti carbonilici e idrocarburi aromatici volatili (mg/kWh) per i tre combustibili

Nella Tabella 26 sono riportati i risultati dei livelli degli IPA nel gasolio e nella miscela B20 utilizzati nelle prove, espressi in mg di analita per kg di combustibile.

Tabella 26. Livelli di IPA (mg/kg di combustibile) determinati nel gasolio e nella miscela B20

IPA	mg/kg gasolio	mg/kg B20
Benz(a)antracene	2,89	0,98
Crisene	3,76	3,62
Benzo(b+j+k)fluorantene	0,19	0,19
Benzo(e)pirene	0,45	0,41
Benzo(a)pirene	0,05	0,04
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	<0,07	<0,01
Dibenz(a,h)antracene	<0,02	<0,01
Benzo(ghi)perilene	0,15	0,10
Perilene	0,05	0,06

Analisi del particolato mediante microscopia elettronica a scansione e spettrometria X a dispersione di energia

Analisi granulometrica del particolato emesso dal motore alimentato con gasolio e B20

È stato caratterizzato mediante microscopia elettronica a scansione il particolato emesso dal motore nei differenti modi del ciclo di prova. In particolare sono stati considerati i punti 1 (minimo), 3, 6, 8 come mostrato in Tabella 4. Nella Figura 23 sono rappresentate alcune fotografie del particolato emesso dal motore (nel punto di minimo) alimentato con gasolio (a) e con B20 (b), come appaiono al microscopio elettronico. Dall'analisi effettuata il particolato presenta tre tipi di morfologia: singole sferule, ciascuna con diametri equivalente di 0,06 µm, catenelle di sferule e infine aggregati di centinaia di sferule.

Per ciascun campione analizzato è stato determinato lo spettro granulometrico, ovvero la distribuzione del diametro equivalente delle particelle. Nella Figura 24 è riportato un esempio dello spettro granulometrico osservato per il particolato (modo 1) emesso dal motore alimentato con gasolio (a) e con il B20 (b).

Nella Tabella 27 sono riportate le medie dei diametri equivalenti del particolato, espressi in µm, emesso dal motore alimentato con i due tipi di combustibili analizzati, nei diversi modi del ciclo di prova.

Tabella 27. Diametro equivalente del particolato emesso da motore alimentato con gasolio e B20

Modi	Gasolio	B20
	Diametro equivalente (µm)	Diametro equivalente (µm)
1	0,197 ± 0,126	0,196 ± 0,126
3	0,234 ± 0,142	0,170 ± 0,140
6	0,237 ± 0,023	0,225 ± 0,005
8	0,235 ± 0,015	0,201 ± 0,008

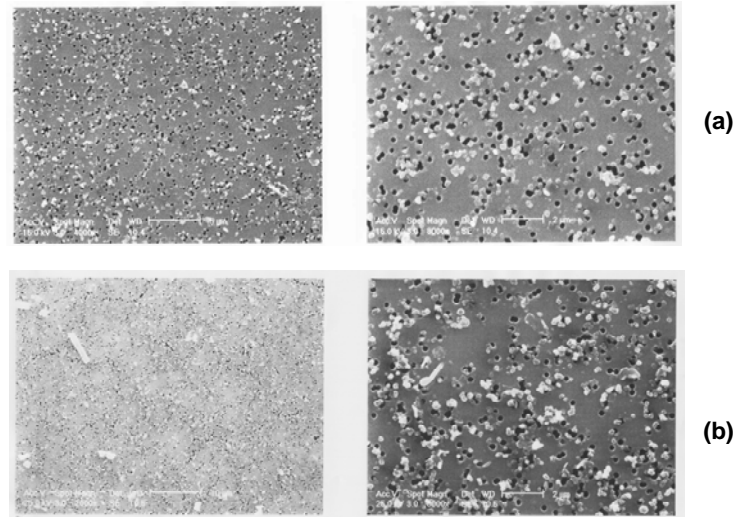


Figura 23. Fotografie del particolato emesso dal motore alimentato con gasolio modo 1 (a) e con B20-modo 1 (b), come appare al microscopio elettronico

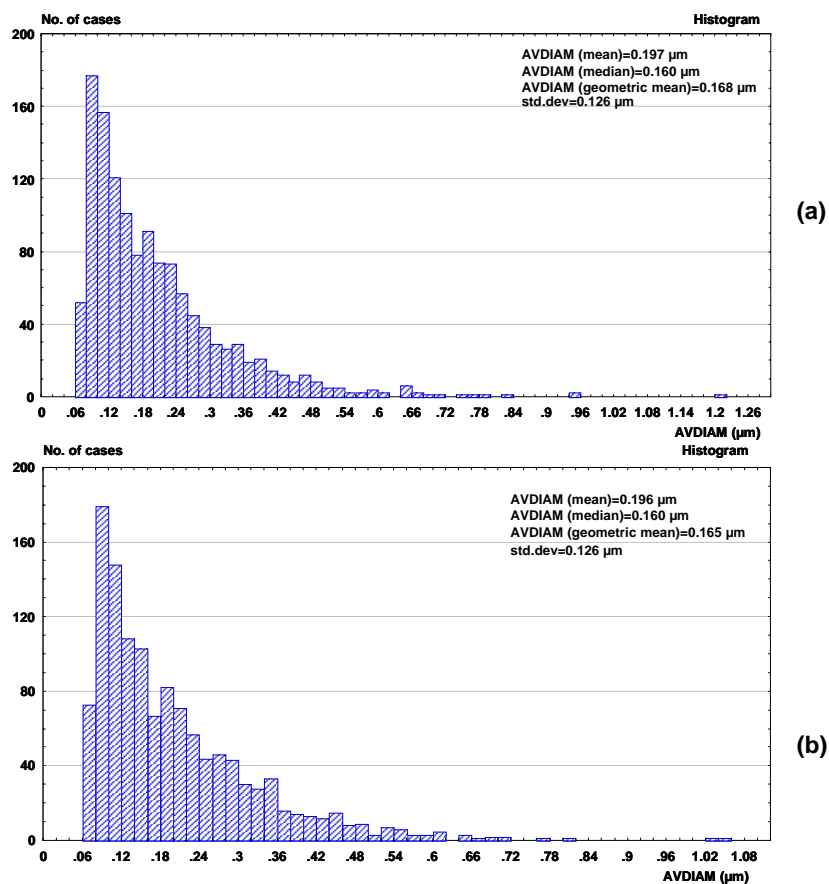


Figura 24. Spettro granulometrico del particolato da motore alimentato con gasolio - modo 1 (a) e con B20 - modo 1 (b)

Analisi granulometrica del particolato emesso dal motore alimentato con gas naturale

L'analisi morfologica del particolato emesso dal motore alimentato con gas naturale è stata effettuata per gli stessi punti analizzati per i due combustibili liquidi.

Per verificare il ruolo che ha nella formazione del particolato l'olio lubrificante, soprattutto nel punto di minimo, in funzione dell'efficienza del catalizzatore (legata alla sua temperatura), il particolato emesso in tale punto è stato analizzato sia con il catalizzatore caldo che freddo.

I risultati dell'analisi al microscopio elettronico a scansione hanno mostrato che tutti i filtri analizzati, ad eccezione di quello relativo al minimo con catalizzatore freddo, si presentano praticamente puliti.

È stato comunque possibile evidenziare la presenza di alcune particelle con due differenti tipi di morfologia: alcune più fini (spettro granulometrico compreso tra 0,18 e 0,6 μm e diametro equivalente medio pari a 0,44 μm) e altre più grossolane (spettro granulometrico compreso tra 0,7 e 4,7 μm e diametro medio pari a 1,5 μm). Il filtro del punto di minimo con catalizzatore freddo, invece, presenta materiale particellare estremamente fine e le particelle assumono la forma o di singole sferule o di catenelle o di agglomerati di singole sferule (diametro equivalente compreso tra 0,070 e 0,80 μm , diametro equivalente medio pari a $0,147 \pm 0,082 \mu\text{m}$), come era già stato osservato nel caso del gasolio e del B20. Dallo spettro granulometrico, la distribuzione del diametro equivalente delle particelle in tale punto risulta compreso tra 0,070 e 0,80 μm e il diametro equivalente medio risulta pari a $0,147 \pm 0,082 \mu\text{m}$.

Questi risultati confermano, quindi, quanto riferito nella discussione dei risultati delle emissioni regolamentate del motore ad accensione comandata alimentato a GN. In quella circostanza, infatti, sulle quantità di particolato presenti allo scarico si erano ipotizzati due effetti considerevoli, uno dovuto all'olio aspirato in camera di combustione nelle condizioni di minimo e l'altro alla temperatura del catalizzatore.

Nella Tabella 28 sono riportate le medie dei diametri equivalenti del particolato, espressi in μm , al variare dei modi del ciclo di prova.

Tabella 28. Diametro equivalente medio (μm) del particolato emesso dal motore alimentato con gas naturale, in differenti modi del ciclo di prova

Modi	Diametro equivalente (μm)
1 ^a	$0,147 \pm 0,082$
1 ^b	$0,667 \pm 0,892$
3	$0,687 \pm 0,765$
6	$0,522 \pm 0,935$
8	$0,520 \pm 0,528$

^a Minimo con catalizzatore freddo;

^b Minimo con catalizzatore caldo.

Nelle Figure 25 e 26 sono riportati, rispettivamente, una fotografia e un tipico spettro granulometrico del particolato emesso dal motore nel punto 3.

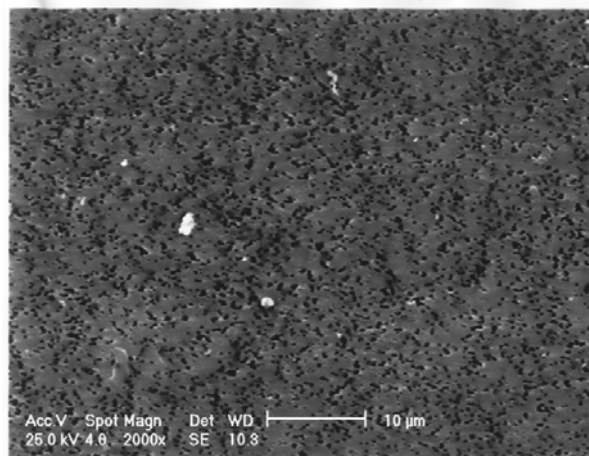


Figura 25. Fotografia del particolato emesso dal motore alimentato con gas naturale (modo 3) come appare al microscopio elettronico

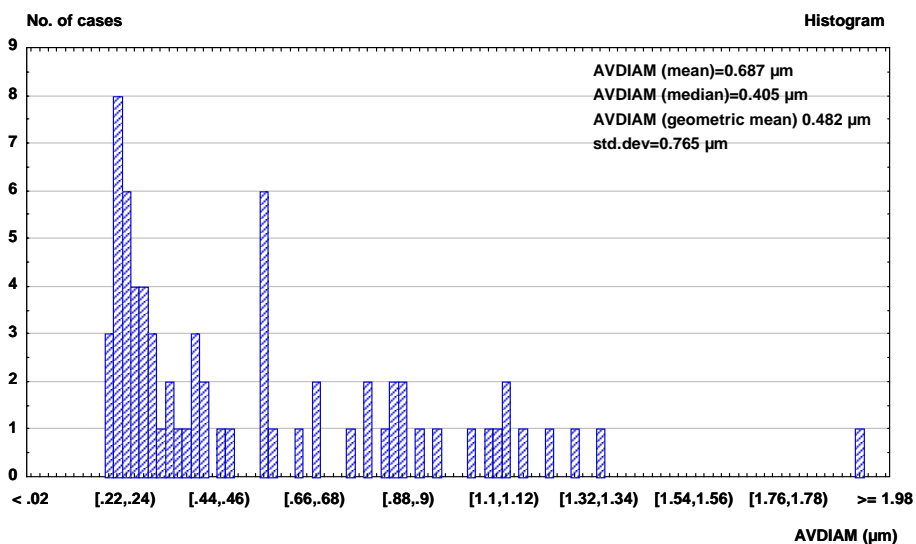


Figura 26. Spettro granulometrico del particolato da motore alimentato con gas naturale modo 3

Cluster Analysis del particolato emesso dal motore alimentato con gasolio e B20

I risultati della microanalisi a raggi X hanno permesso di individuare particelle con tre tipi di composizione, come mostrato in Tabella 29.

Tabella 29. Composizione chimica delle particelle costituenti il particolato emesso dal motore alimentato con gasolio e B20

Cluster n.	Composizione delle particelle
1	C
2	C, S, Si, Cl, K
3	C, S, Si, Cl, K, Ti, V, Ca

I risultati della *Hierarchical Cluster Analysis* suggeriscono che il materiale particellare proveniente sia dal motore alimentato con gasolio che con B20 può essere classificato in tre componenti (cluster) principali: cluster 1 (particelle ricche di C), cluster 2 (particelle ricche di C, S, Si, Cl, K) cluster 3 (particelle ricche di C, S, Si, Cl, K, Ti, V, Ca). Sono state determinate le abbondanze dei tre tipi di cluster per entrambi i combustibili. Nella Tabella 30 sono riportate le abbondanze medie dei tre cluster individuati nei due tipi di combustibile.

Tabella 30. Abbondanza media (%) dei tipi di particelle (cluster) individuati nel particolato emesso da motore alimentato con gasolio e con B20

Cluster n.	Gasolio	B20
1	90,0 ± 0,5	88,6 ± 3,3
2	8,2 ± 0,7	8,8 ± 2,0
3	1,8 ± 1,2	2,6 ± 0,5

Cluster Analysis del particolato emesso dal motore alimentato con gas naturale

L'analisi elementare eseguita mediante spettrometria a raggi X a dispersione d'energia ha mostrato che anche la composizione del materiale particellare emesso dal motore alimentato con gas naturale generalmente non varia con il modo del ciclo di prova. L'unico che si discosta è il particolato fine corrispondente al punto di minimo con catalizzatore freddo, che ha la stessa composizione di quello emesso dal motore alimentato con gasolio e con B20.

Infatti la *Hierarchical Cluster Analysis* applicata al set di dati ottenuti dalla microanalisi a raggi X relativa al filtro corrispondente al punto di minimo con catalizzatore freddo ha individuato le tre componenti (cluster) già riscontrate per gli altri due combustibili liquidi: particelle ricche di C (cluster 1), particelle ricche di C, S, Si, Cl, K (cluster 2), e infine particelle ricche di C, S, Si, Cl, K, Ti, V, Ca (cluster 3). Nel particolato corrispondente agli altri modi del ciclo di prova, invece, è possibile individuare sei componenti principali, come rappresentato in Tabella 31: particelle ricche di C (cluster 1), particelle ricche di C, S, Si, Cl, K (cluster 2), particelle ricche di Ca, Na, P, S, Zn (cluster 4), carbonati di Ca (cluster 5), solfati di Ca (cluster 6), particelle ricche di Zn, Na (cluster 7). In Tabella 32, invece, sono rappresentate le abbondanze percentuali dei diversi tipi di cluster individuati per i differenti modi del ciclo di prova.

Tabella 31. Composizione chimica delle particelle costituenti il particolato emesso dal motore alimentato gas naturale (escluso il punto di minimo con catalizzatore freddo)

Cluster n.	Composizione delle particelle
1	C
2	C, S, Si, Cl, K
4	Ca, Na, P, S, Zn
5	Carbonati di Ca
6	Solfati di Ca
7	Zn, Na

Le distribuzioni dimensionali e la composizione del particolato emesso dal motore alimentato con i due combustibili liquidi non mostrano nel loro complesso significative differenze. Il particolato emesso dal motore alimentato con gas naturale si presenta, in genere,

più grossolano, tranne nel punto di minimo con catalizzatore freddo, dove appare estremamente sottile.

Tabella 32. Abbondanze (esprese in %) delle componenti principali (cluster) del particolato emesso dal motore alimentato con gas naturale, al variare dei modi del ciclo di prova

Modi	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4	Cluster 5	Cluster 6	Cluster 7
1 ^a	87,2±2,1	11,2 ± 2,0	1,6 ± 0,8	0	0	0	0
1 ^b	86,5±2,5	6,5 ± 2,7	1,1 ± 0,8	3,2 ± 1,3	1,6 ± 0,9	0	1,1 ± 0,8
3	80,8±4,4	9,0 ± 3,2	0	5,1 ± 2,5	0	5,1 ± 2,5	0
6	87,1±3,0	9,7 ± 2,7	0	3,2 ± 1,6	0	0	0
8	74,7±3,7	12,7 ± 2,9	0	5,8 ± 2,0	4,2 ± 1,8	2,6 ± 1,4	0

^a Minimo con catalizzatore freddo; ^b Minimo con catalizzatore caldo

Valutazione comparativa del particolato emesso dai combustibili in studio

Nella Tabella 33 viene riportata la concentrazione di particelle (espressa in particelle/m³ di gas campionato) emesse dai tre combustibili studiati.

Tabella 33. Concentrazione numero di particelle (in pp/m3) emesse dal motore alimentato con gasolio, B20 e gas naturale, per i diversi modi di del ciclo di prova

Modi	Gasolio	B20	Gas naturale
1	$0,6 \cdot 10^{10} \pm 0,3 \cdot 10^{10}$	$1,30 \cdot 10^{10} \pm 0,07 \cdot 10^{10}$	$6,73 \cdot 10^9 \pm 2,46 \cdot 10^8$ ^b
3	$1,38 \cdot 10^{11} \pm 0,28 \cdot 10^{11}$	$1,68 \cdot 10^{11} \pm 0,11 \cdot 10^{11}$	$7,26 \cdot 10^9 \pm 3,79 \cdot 10^8$
6	$5,17 \cdot 10^{11} \pm 0,61 \cdot 10^{11}$	$4,90 \cdot 10^{11} \pm 1,22 \cdot 10^{11}$	$1,28 \cdot 10^9 \pm 4,03 \cdot 10^8$
8	$3,91 \cdot 10^{11} \pm 1,97 \cdot 10^{11}$	$3,29 \cdot 10^{11} \pm 0,49 \cdot 10^{11}$	$1,30 \cdot 10^9 \pm 3,67 \cdot 10^8$

^b Minimo con catalizzatore caldo

Osservando la Tabella 33 risulta evidente che l'emissione di particelle nel caso in cui il motore è alimentato con il gas naturale è inferiore di circa un fattore 10² a quella del gasolio e del B20.

Al fine di valutare differenze tra la morfologia e la granulometria del particolato dei tre combustibili, è stata determinata l'abbondanza di particelle appartenenti alle frazioni "ultrafine" (diametro medio < 0,1 µm), "fine" (0,1 µm < diametro medio < 2,5 µm) e "coarse" (diametro medio > 2,5 µm), come rappresentato in Tabella 34. In questo confronto, per il gas naturale è stato considerato il punto di minimo (punto 1) con catalizzatore caldo.

Dall'analisi della Tabella 34 si nota che l'emissione di particelle ultrafini sia maggiore per il combustibile B20 rispetto al gasolio, come messo in evidenza nella Figura 27.

Tabella 34. Abbondanza (%) di particelle nelle tre frazioni granulometriche ultrafine, fine e coarse emesse dal motore alimentato con gasolio, B20 e gas naturale (NG)

Modo	Ultrafine			Fine			Coarse		
	Gasolio	B20	Gas naturale	Gasolio	B20	Gas naturale	Gasolio	B20	Gas naturale
1	24,1±1,2	27,1±1,3	0	75,9±1,2	72,9±1,2	97,3±1,2	0	0	2,7±1,2
3	17,8±1,1	30,7±1,3	0	82,8±1,1	69,3±1,2	95,9±2,3	0	0	4,1±2,3
6	21,4±2,2	23,4±0,7	0	78,6±2,2	76,6±0,7	97,6±1,4	0	0	2,4±1,4
8	17,6±0,1	25,4±0,5	0	82,4±0,1	74,6±0,5	99,2±0,8	0	0	0,8±0,8

Si può inoltre notare che il particolato emesso col gas naturale è costituito per la quasi totalità da particelle con diametro medio compreso tra 0,1 e 2,5 µm (“fine”), mentre sono assenti le particelle più fini con diametro medio <0,1 µm che invece rappresentano oltre il 20% del particolato ottenuto dal gasolio e dalla miscela B20.

Infine, sono stati esaminati alcuni parametri morfologici come il diametro medio equivalente, l’area media delle particelle e lo *shape factor*. Lo *shape factor* è un fattore che descrive la forma del particolato: se lo *shape factor* è uguale a 1, le particelle sono sferiche; più tale parametro morfologico si discosta dal valore unitario, più la particella assume una forma allungata.

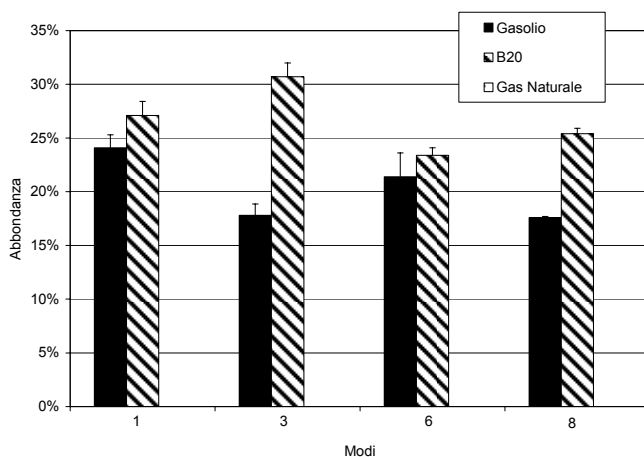


Figura 27. Abbondanza (%) delle particelle ultrafini emesse dal motore alimentato con i tre combustibili in studio, in diversi modi del ciclo di prova

Poiché non sono state riscontrate variazioni significative in corrispondenza dei diversi modi del ciclo di prova, sono state calcolate le medie dei parametri morfologici scelti, ottenuti nei diversi modi (Tabella 35). Nel caso del gas naturale è stato considerato solo il punto di minimo con catalizzatore caldo.

Tabella 35. Diametro medio equivalente (µm), shape factor e area media (µm²) del particolato emesso dai combustibili in studio mediati per i punti analizzati

Combustibile	Diametro medio equivalente(µm)	Shape Factor (µm)	Area media (µm ²)
Gasolio	0,226 ± 0,017	1,52 ± 0,09	0,057 ± 0,010
B20	0,198 ± 0,020	1,53 ± 0,08	0,044 ± 0,011
Gas naturale	0,599 ± 0,078	1,31 ± 0,21	0,781 ± 0,209

Test di genotossicità

Messa a punto e calibrazione delle metodiche

In considerazione della necessità di ottenere affidabili misure quantitative dell’attività mutagenica, indispensabili per un raffronto tra condizioni sperimentali diverse, è stata effettuata una calibrazione delle metodiche utilizzando il materiale certificato NIST SRM 1650. Questo

materiale, oggetto di un precedente esercizio di intercalibrazione internazionale del test di Ames coordinato dall'*International Programme on Chemical Safety* (IPCS), ha permesso di verificare l'affidabilità delle metodiche sperimentali in uso nell'ISS. Nella Tabella 36 sono riportati in forma sintetica i risultati ottenuti con l'SRM 1650 nel test di reversione in *Salmonella typhimurium* con i ceppi TA98 e TA100, insieme ai dati di riferimento prodotti nello studio collaborativo citato (23).

Tabella 36. Mutagenicità dell'SRM 1650 nel test di Ames

Ceppo	Metodica	Risultato (revertanti/mg)	Dati di riferimento (23)
TA98	preincubation	3000	
TA100	preincubation	6000	
TA98	plate incorporation	3150	2800 (2060-3780)
TA100	plate incorporation	5000	3750 (2740-5180)
TA98NR	plate incorporation	3120	
TA98DNP6	plate incorporation	1660	

Un ulteriore esercizio di calibrazione del test di Ames è stato effettuato su 3 dinitropireni, a cui si attribuisce un importante ruolo nella mutagenicità delle emissioni dei motori diesel. Per questo scopo sono stati utilizzati in parallelo ceppi proficienti e deficienti in alcune attività enzimatiche che modulano la mutagenicità dei nitro-IPA. L'uso combinato di questi ceppi, previsto dal protocollo dello studio, può fornire importanti informazioni sul relativo contributo di diverse classi di composti, in particolare nitro-IPA e composti azotati (16, 17). Nella Tabella 37 sono riassunti i risultati ottenuti in esperimenti su 1,3-, 1,6-, ed 1,8-dinitropirene sui ceppi TA98, TA98NR e TA98/1,8DNP6. I risultati ottenuti evidenziano un pattern di attività ceppo-specifico, in ottimo accordo con i dati di letteratura (24), confermando l'affidabilità delle procedure applicate e le corrette caratteristiche genetiche degli stipiti batterici impiegati.

Ulteriori esperimenti sono stati effettuati per ottimizzare le condizioni di saggio per l'induzione di mutazioni in avanti al locus genico HPRT nelle cellule ovariche di criceto CHO, utilizzando il cancerogeno benzo(a)pirene e il materiale NIST SRM 1650 come standard. Gli esperimenti effettuati hanno dimostrato tuttavia una spiccata tossicità per l'estratto del particolato, sia in toto che frazionato, tale da impedire l'espressione di eventuali cloni mutanti indotti dal trattamento e prevenendo di fatto la possibilità determinare il potere mutageno delle matrici.

Tabella 37. Mutagenicità (in revertanti/mg di particolato) di dinitropireni nel test di Ames

	Ceppo	Risultato	% di TA98	Dati di riferimento (24)
1,3-dinitropirene	TA98	140000	100	100
1,3-dinitropirene	TA98NR	20000	19	17
1,3-dinitropirene	TA98DNP6	1700	2	2
1,6-dinitropirene	TA98	90000	100	100
1,6-dinitropirene	TA98NR	75000	83	100
1,6-dinitropirene	TA98DNP6	16800	19	25
1,8-dinitropirene	TA98	312400	100	100
1,8-dinitropirene	TA98NR	155500	82	100
1,8-dinitropirene	TA98DNP6	5100	3	2

Mutagenicità del particolato e della fase vapore di emissioni da motori alimentati con gasolio e con B20

Esperimenti preliminari sui campioni di emissioni prodotti dall'IM per le specifiche finalità di questo studio hanno evidenziato importanti differenze quali- quantitative tra i campioni di particolato in studio e il materiale SRM 1650. A fini comparativi è mostrato in Tabella 38 il profilo di attività di un campione di particolato campionato preliminarmente (campionamento del 6-3-00, motore alimentato a gasolio, vedi Tabella 9a) e del materiale NIST. Sebbene entrambi siano ottenuti da motori *heavy duty*, e campionati con le stesse procedure, è evidente la minore specifica attività del campione preliminare dell'IM, e il diverso profilo di attività (cfr. TA98 e TA100). Evidentemente le più avanzate caratteristiche tecnologiche del motore dell'IM, a norma EURO 2, e le conseguenti migliori condizioni di combustione portano ad un notevole abbattimento dell'emissione di specie mutagene.

Tabella 38. Profilo di attività (in revertanti per mg di particolato) dell'SRM 1650 e di un campione preliminare di particolato dell'IM nel test di Ames

Campione	TA98 (%)	TA98 +S9 (%)	TA100 (%)	TA100 +S9 (%)
SRM 1650	3150 (100)	5000 (100)	5000 (100)	7500 (100)
Particolato IM	200 (6)	1000 (20)	240 (5)	1500 (20)

Per una valutazione comparativa delle caratteristiche genotossiche delle emissioni di motori alimentato con il gasolio e con il B20, sono stati analizzati i tre campioni indipendenti per ciascun carburante, prodotti e campionati presso l'IM come descritto in precedenza. Due campioni per ogni combustibile sono stati analizzati in toto (test 1G, test 2G, test 1B20, test 2B20), il terzo (test 3G e test 3B20) dopo frazionamento in 5 frazioni con crescente polarità (F 1-5). Per ciascuno dei campioni analizzati è stata calcolata la specifica attività mutagena (numero di mutanti indotti per unità di peso) interpolando i dati sperimentali ottenuti in un adeguato intervallo di dosi. Sono stati utilizzati tre ceppi batterici (TA98, TA100 e TA98 DNP), in presenza e in assenza di S9.

Attività mutagena delle emissioni da motore alimentato a gasolio

Entrambi i campioni delle emissioni da motore alimentato a gasolio (test 1G e test 2G) hanno indotto significativi effetti mutageni, sia per quanto riguarda il particolato che la fase vapore (Tabella 39 e Figura 28).

Tabella 39. Attività mutagena (in revertanti/mg di estratto) dei campioni di emissione da motore alimentato a gasolio

Ceppo	Test 1G		Test 2G		SRM 1650
	particolato	fase vapore	particolato	fase vapore	particolato
TA98	102	51	208	94	2850
TA98 +S9	219	118	273	142	1140
TA100	124	145	340	220	5340
TA100+S9	173	55	333	221	1500
TA98DNP	126	52	59	58	1665

L'attività mutagena è risultata associata in maggiore misura al particolato, e dovuta a specie chimiche direttamente attive verso i ceppi batterici impiegati, anche in assenza di attivazione metabolica esogena (necessaria p.es. per l'attivazione degli idrocarburi policiclici aromatici). Il contributo di nitroderivati (inattivi come mutageni verso il ceppo TA98DNP) è risultato variabile, ma comunque non prevalente. Il confronto tra i campioni ha evidenziato una discreta variabilità nella specifica potenza mutagena, pur con una sostanziale uniformità nel profilo di attività. Entrambi i campioni sono risultati di gran lunga meno mutageni del materiale di riferimento SRM1650 che, saggiato in parallelo, ha mostrato un'attività genotossica di almeno un ordine di grandezza più elevata, in accordo con dati di letteratura.

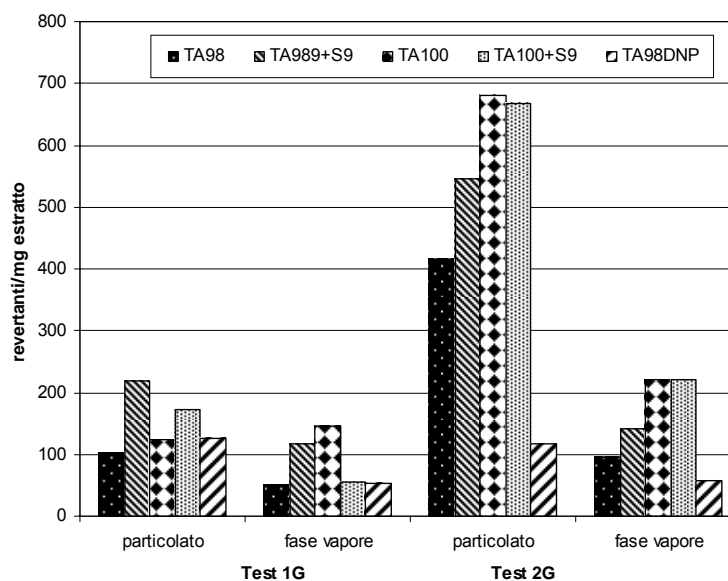


Figura 28. Attività mutagena dell'estratto del particolato e della fase vapore emessa da motore alimentato a gasolio

Attività mutagena delle emissioni da motore alimentato con B20

La sperimentazione sui campioni di emissione da motore alimentato con B20 non frazionati (test 1B20 e test 2B20) ha mostrato per questi un profilo di attività sostanzialmente simile a quello della emissione da motore alimentato con gasolio, con mutageni diretti attivi verso entrambi i ceppi (TA98 e TA100) presenti sia nel particolato che nella fase vapore (Tabella 40 e Figura 29), e una risposta relativamente ridotta nel ceppo TA98DNP.

Tabella 40. Attività mutagena (in revertanti/mg di estratto) dei campioni di emissione da motore alimentato con B20

Ceppo	Test 1B20		Test 2B20	
	particolato	fase vapore	particolato	fase vapore
TA98	66	39	137	87
TA98 +S9	290	103	178	90
TA100	143	45	197	190
TA100+S9	270	147	253	192
TA98DNP	29	16	45	37

Un primo confronto tra l'attività mutagenica della fase adsorbita su particolato e quella in fase vapore dei campioni di emissioni da motore alimentato con gasolio e con B20 non rivela sostanziali differenze nella specifica attività mutagenica delle matrici (mutanti indotti per unità di peso).

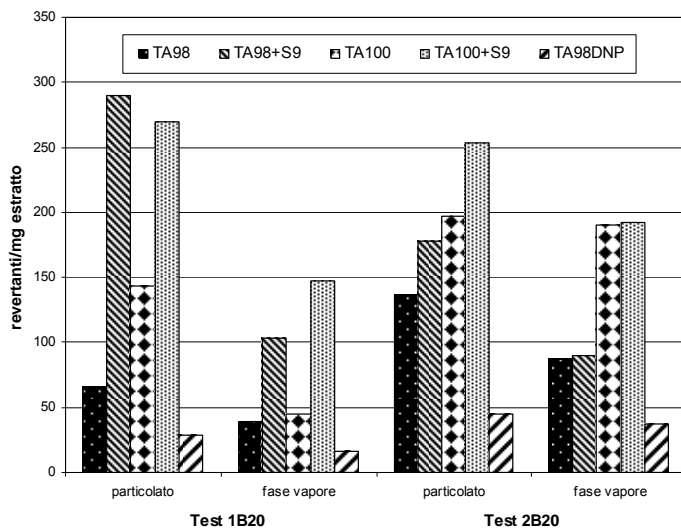


Figura 29. Attività mutagenica dell'estratto del particolato e della fase vapore di emissioni di motore alimentato con B20

La significatività dell'apparente diminuzione della mutagenicità del particolato dell'emissione da B20 rispetto al gasolio (nella Figura 30 è riportata l'attività media di due campioni espressa in revertanti per mg di estratto) è difficilmente valutabile, tenuto conto della notevole variabilità sperimentale osservata tra repliche.

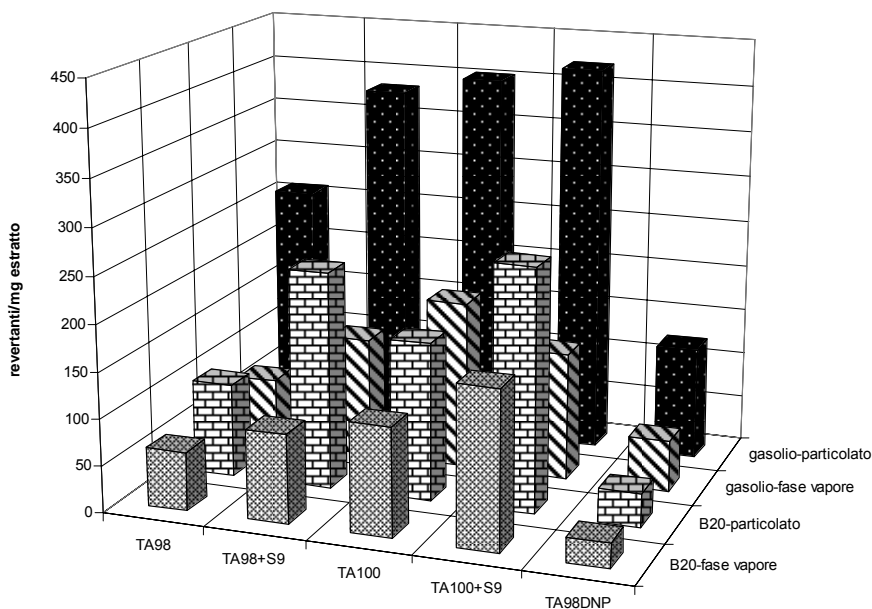


Figura 30. Specifica attività mutagenica (media di due campioni) dell'estratto del particolato e della fase vapore di emissioni da motore alimentato con gasolio e con B20

Frazionamento delle emissioni

Un ulteriore campione di emissione da motore alimentato con gasolio (test 3G) e con B20 (test 3B20) è stato frazionato chimicamente in 5 frazioni con crescente polarità (F1-5), che sono state saggiate individualmente per l'attività mutagena secondo analoghe procedure. I risultati ottenuti negli esperimenti sugli estratti del particolato e della fase vapore delle emissioni da motore alimentato con i due combustibili sono riassunti nelle Figure 31 e 32, in cui è mostrata la specifica attività mutagena di ciascuna frazione nei diversi ceppi batterici.

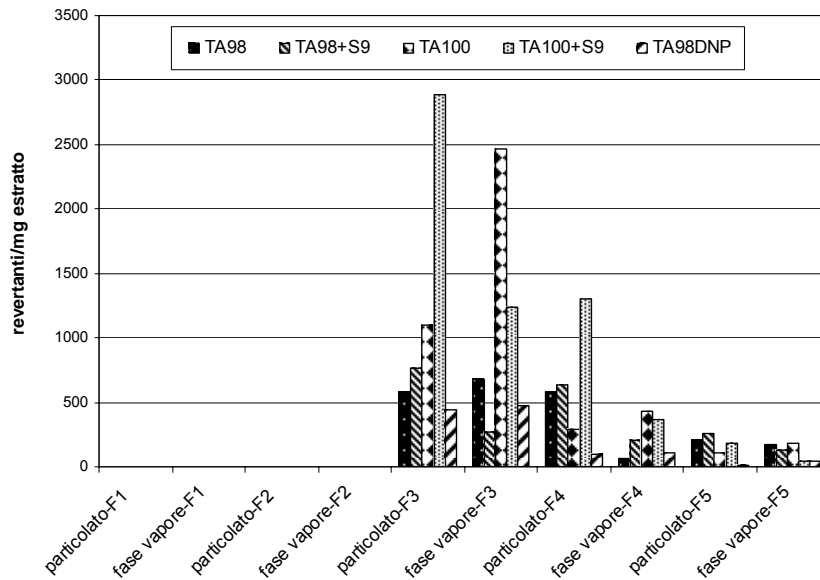


Figura 31. Mutagenicità (in revertanti/mg estratto frazionato) delle frazioni di emissioni da motore alimentato a gasolio

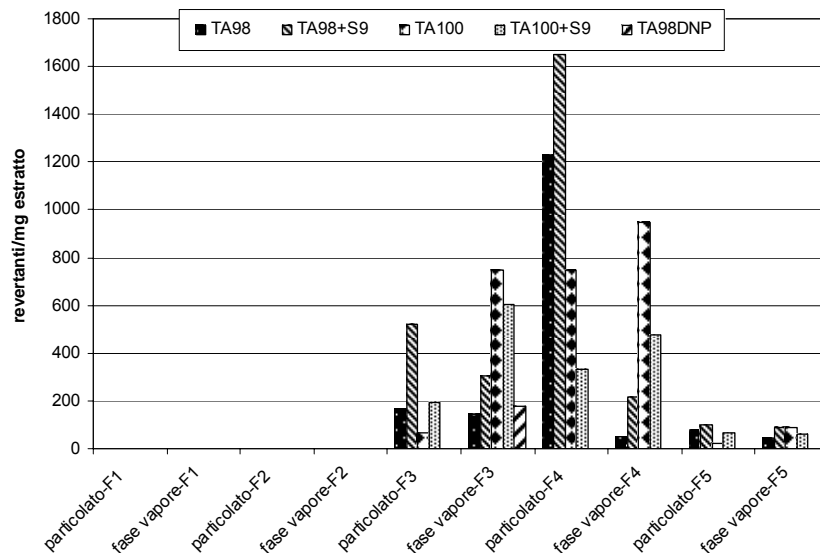


Figura 32. Mutagenicità (in revertanti/mg estratto frazionato) delle frazioni di emissioni da motore alimentato con B20

Nessuna rilevabile attività è stata osservata nella F1 (contenente le paraffine) e nella F2 (contenente tra l'altro gli IPA), sia nel particolato che nella fase vapore. In entrambe le matrici sono state invece identificate componenti mutagene, con diversa attività, nelle frazioni più polari (F3–F5) contenenti, tra l'altro, i composti aromatici nitrati e ossigenati. Tenendo conto della relativa ripartizione dell'estratto grezzo nelle frazioni, e della loro specifica attività, è possibile calcolare il contributo di ciascuna all'attività totale (Figure 33-36).

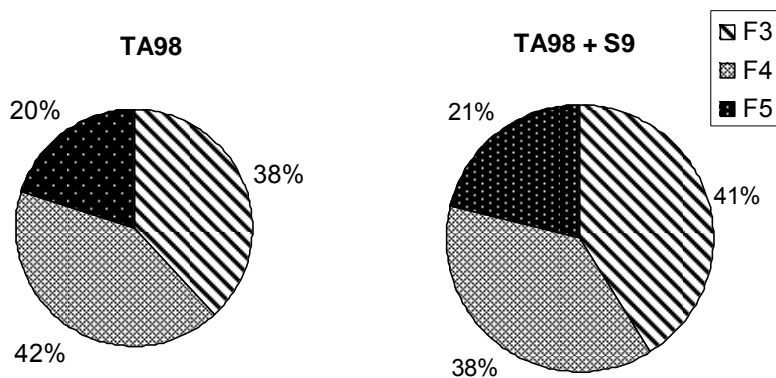


Figura 33. Ripartizione dell'attività mutagena dell'estratto del particolato emesso da motore alimentato con gasolio, in frazioni di crescente polarità

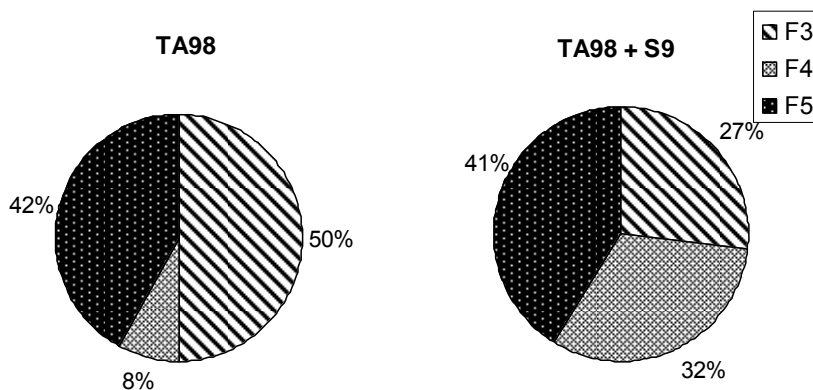


Figura 34. Ripartizione dell'attività mutagena dell'estratto della fase vapore emessa da motore alimentato con gasolio, in frazioni di crescente polarità

Dal confronto tra particolato da motore a gasolio (Figura 33) e B20 (Figura 35) non emergono sostanziali differenze, mentre è evidente per entrambi i carburanti il contributo prevalente di specie chimiche più polari alla mutagenicità della fase vapore (Figura 34 e 36).

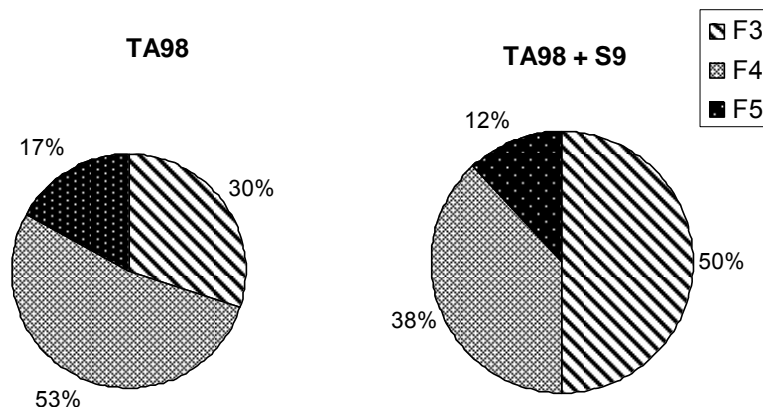


Figura 35. Ripartizione dell'attività mutagena dell'estratto del particolato da motore alimentato con B20 in frazioni di crescente polarità

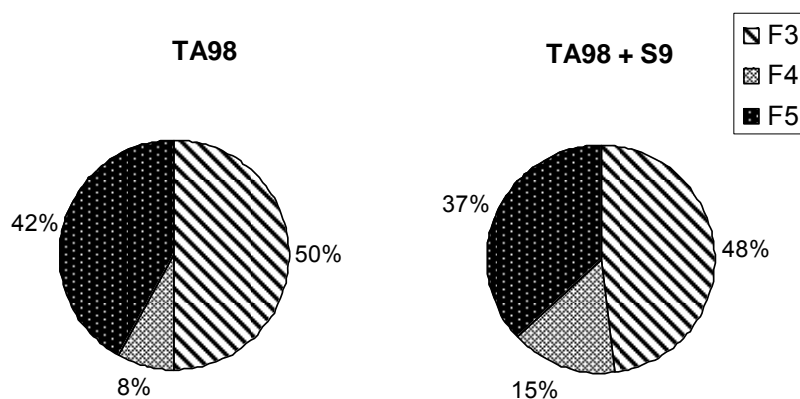


Figura 36. Ripartizione dell'attività mutagena dell'estratto della fase vapore dell'emissione da motore alimentato con B20 in frazioni di crescente polarità

Mutagenicità del particolato e della fase vapore di emissioni di motore a gas naturale

Per i saggi di mutagenesi si sono resi disponibili due campioni di emissioni del motore a gas naturale (test 2GN e test 3GN), relativi a 300 minuti di funzionamento ciascuno. In considerazione del peso estremamente ridotto e variabile degli estratti, sia della fase vapore che del particolato, non è risultato possibile esprimere le dosi saggate in termini ponderali. Il materiale campionato è stato quindi dissolto in un volume noto di solvente (dimetilsolfossido, DMSO), di cui sono state applicate per ogni piastra aliquote corrispondenti a 1,5, 3 e 6 minuti di funzionamento del motore.

Alle dosi sopra indicate, entrambi i campioni sono risultati inattivi – cioè incapaci di indurre aumenti riproducibili e correlati alla dose nel numero di revertanti – sui ceppi TA100 (\pm S9), TA98DNP, e TA98 senza S9. Una marginale risposta mutagena è stata osservata, limitatamente ad un campione, sul ceppo TA98 in presenza di attivazione metabolica (S9), con aumenti nel numero di revertanti non superiori al doppio del controllo spontaneo (dati non mostrati). In

considerazione della debolissima attività mutagena mostrata dalle emissioni del motore a gas naturale in condizioni standard di saggio, e della necessità di esprimere in termini quantitativi tale attività ai fini di una valutazione comparativa con le emissioni da motore alimentato a gasolio e B20, è stata effettuata un'ulteriore serie di esperimenti impiegando i ceppi batterici YG1041 e YG1042. Questi ceppi sono derivati ingegnerizzati di TA98 e TA100 con superespressione di attività nitroreduccasica e O-acetiltrasferasica che li rende squisitamente sensibili ai composti azotati aromatici (inclusi i nitropireni). I risultati ottenuti con il ceppo YG1041, risultato più sensibile del YG1042, sono riassunti nella Tabella 41 e illustrati nelle Figure 37 e 38. A fini comparativi viene anche mostrata l'attività delle altre matrici saggiate verso il ceppo YG1041.

Tabella 41. Attività mutagena (revertanti/piastra) di campioni di emissioni verso il ceppo YG1041

Minuti di campionamento	Test 2GN		Test 3GN	
	particolato	fase vapore	particolato	fase vapore
0	79, 60, 59	79, 60, 59	75, 95	75, 95
1,5	107, 112, 121	170, 134, 157	154, 176	768, 736
3	140, 119, 136	243, 209, 225	272, 300	840, 1100
6	193, 189	306, 304, 350	534, 594	1504, 1304
	Test 2G		Test 2B20	
	particolato	fase vapore	particolato	fase vapore
0	99, 78	99, 78	81, 72, 81	81, 72, 81
0,5	1142, 888	136, 122	456, 484, 580	84, 92, 150
1	nt	nt	960, 1160, 992	344, 276, 400
2	nt	nt	1576, 1136, 1488	1192, 1136, 1008

nt = non testato

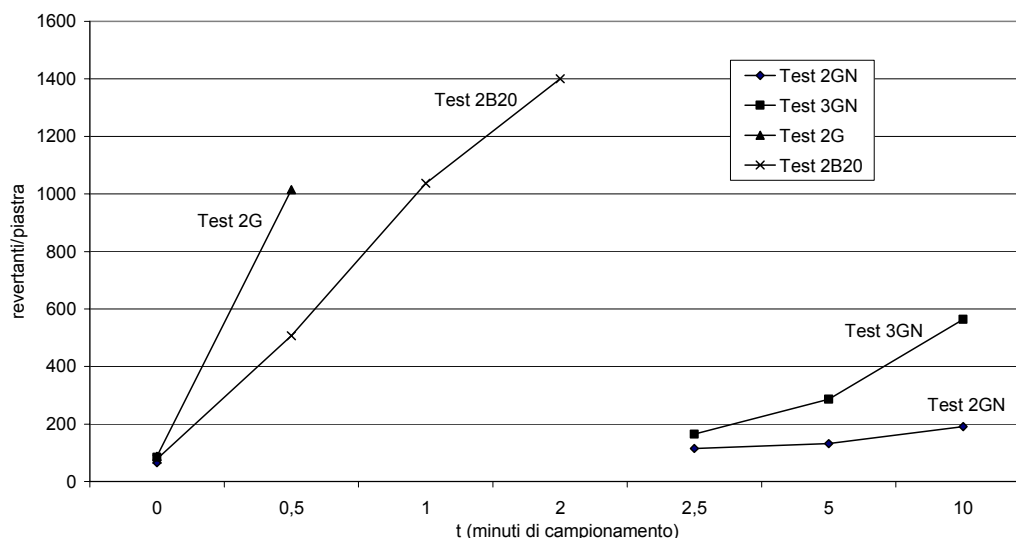


Figura 37. Attività mutagena (in revertanti per piastra) di estratti del particolato nel ceppo YG1041 in funzione dei minuti di campionamento

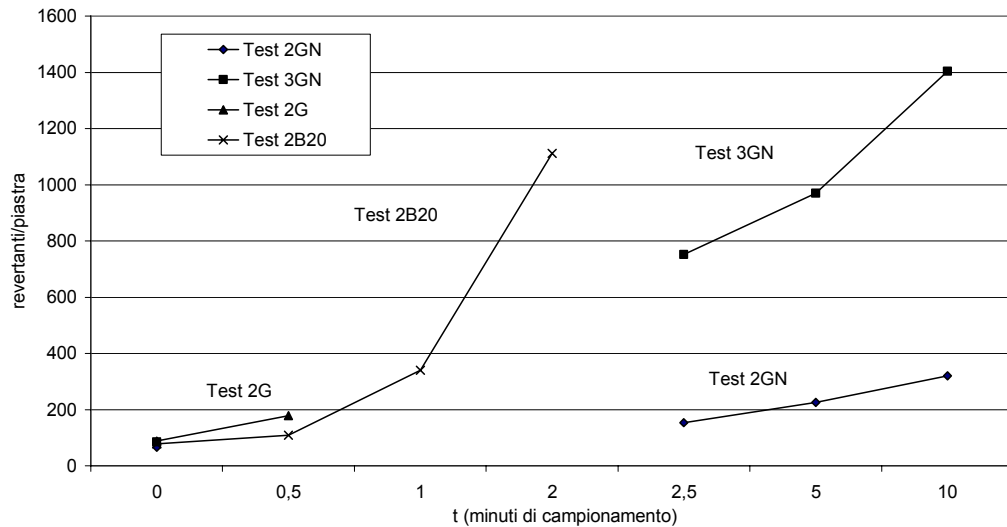


Figura 38. Attività mutagena (in revertanti per piastra) di estratti della fase vapore nel ceppo YG1041 in funzione dei minuti di campionamento

Valutazione comparativa del potere mutageno di emissioni da motore alimentato con gasolio, B20 e gas naturale

Una significativa comparazione tra il potenziale mutageno delle emissioni non può fare esclusivo riferimento all'attività del materiale esaminato per unità di peso, ma deve normalizzare i dati sperimentali per il lavoro svolto dal motore o per il consumo di carburante. Le Figure 39 (Tabella 42) e 40 permettono un raffronto dei livelli di emissione di specie mutagene nella fase su particolato e in fase vapore con i tre combustibili per potenza del motore (kWh) e per quantità (kg) di carburante consumato, rispettivamente.

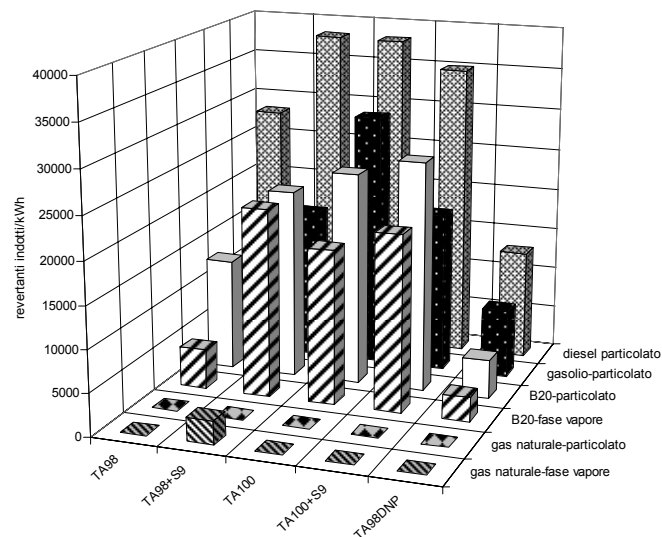


Figura 39. Attività mutagena delle emissioni di motore alimentato con gasolio, con B20 e con gas naturale, normalizzata per il lavoro svolto dal motore

Tabella 42. Attività mutagenica (in revertanti/kWh) delle emissioni di motore alimentato con gasolio, con B20 e con gas naturale

Ceppo	B20		GASOLIO		GN	
	fase vapore	particolato	fase vapore	particolato	fase vapore	particolato
TA98	4700	13200	9400	28200	5	5
TA98+S9	22300	22350	17900	38200	2770	5
TA100	18300	25200	30200	38100	5	5
TA100+S9	20900	27200	19000	35000	5	5
TA98DNP	2900	4600	8100	13000	5	5

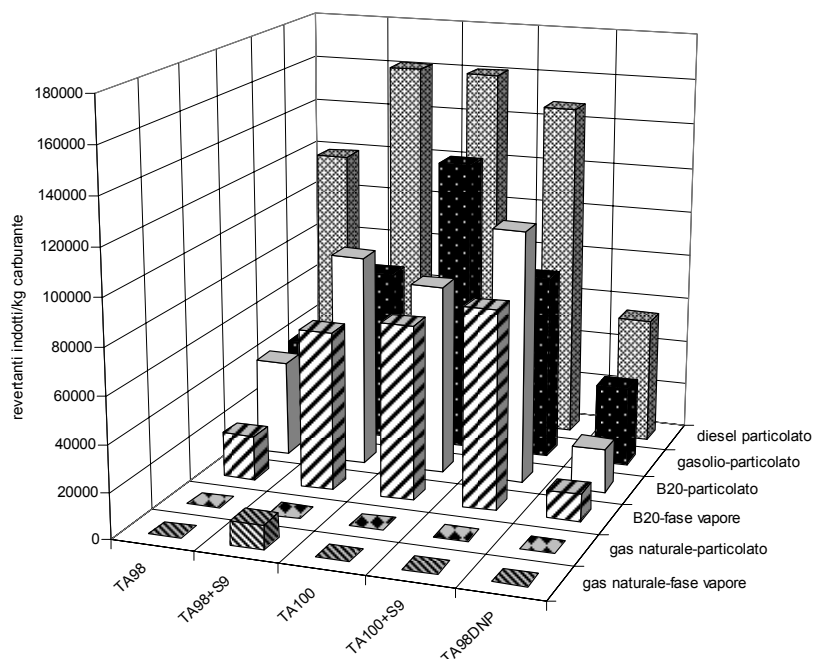


Figura 40. Attività mutagenica delle emissioni di motore alimentato con gasolio, con B20 e con gas naturale, normalizzata per il consumo di carburante

Il confronto dei dati normalizzati per lavoro svolto o per consumo (media di due campioni) mostra una sostanziale similitudine nei tassi di emissione di specie mutagene da parte del motore alimentato con gasolio e B20, con differenze che rientrano ampiamente nell'ambito della variabilità sperimentale osservata. L'unica risposta mutagenica misurabile ottenuta con l'emissione del motore a gas naturale (fase vapore, ceppo TA98 con S9) risulta oltre un ordine di grandezza inferiore alla complessiva attività mutagenica delle emissioni ottenute con gli altri carburanti (Figura 41).

Un'analoga indicazione è data dal confronto dei dati sperimentali ottenuti sul ceppo YG1041 (Figura 42), relativi essenzialmente al contributo di specie genotossiche attivate dai sistemi enzimatici overespressi nel ceppo batterico (nitrocomposti e composti aromatici azotati).

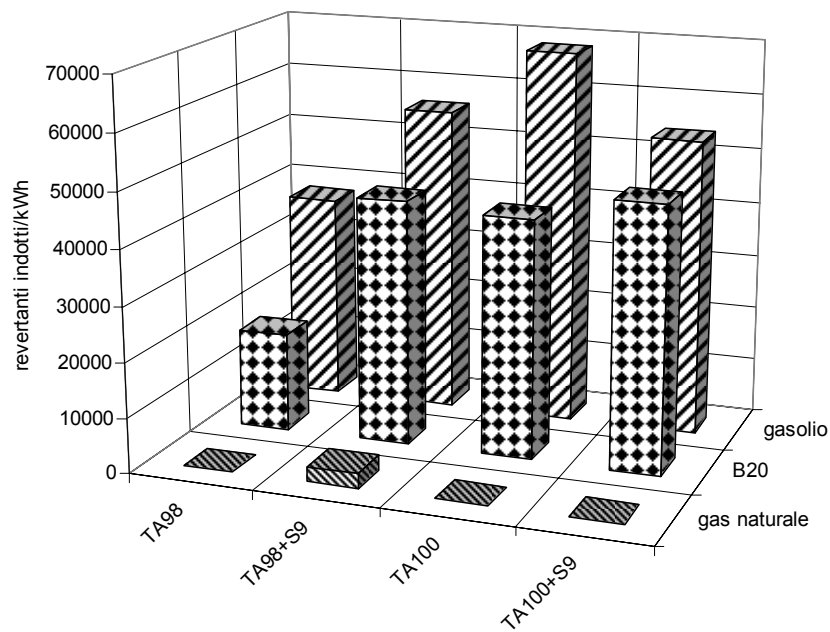


Figura 41. Confronto dell'attività mutagena totale delle emissioni da motore alimentato con gasolio, B20 e gas naturale, normalizzata per il lavoro svolto

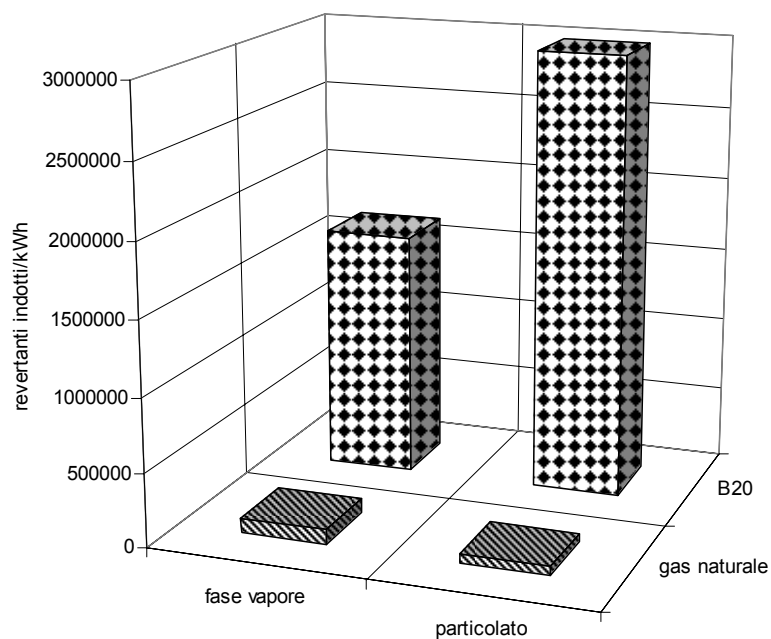


Figura 42. Confronto dell'attività mutagena totale nel ceppo batterico YG1041 di emissioni da motore alimentato con B20 e con gas naturale, normalizzata per il lavoro svolto

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Caratterizzazione delle emissioni del motore a gas naturale e confronto con il gasolio

Per questa sperimentazione sono stati scelti due motori di prestazioni molto simili che possono essere montati in alternativa sulla stessa vettura con prestazioni paragonabili. Il gas naturale, quale combustibile alternativo al gasolio per l'alimentazione dei motori *heavy duty* per l'autotrazione, permette di ottenere buone prestazioni e basse emissioni. Nel corso della sperimentazione un motore per autobus urbano, a GN ad accensione comandata, alimentato con miscele stechiometriche e dotato di controllo elettronico, con sonda lambda e con marmitta catalitica, ha raggiunto facilmente la stessa potenza e coppia del motore diesel oggi adoperato.

Per quanto riguarda le emissioni regolamentate, il miglioramento riscontrato con l'alimentazione a GN rispetto a quella a gasolio è stato drastico. Infatti il motore diesel alimentato a gasolio, con riferimento al ciclo 13 modi e ai limiti EURO 2, ha fatto registrare bassi valori di HC e CO, mentre ha dato luogo ad elevate quantità di NOx e di particolato, risultando, quest'ultimo, addirittura superiore ai limiti, a causa della deriva dell'impianto di iniezione.

Il motore ad accensione comandata alimentato a gas naturale, invece, è stato caratterizzato da emissioni molto più basse. Esso, inoltre, già nella configurazione adoperata in questa attività, sarebbe in grado di rispettare anche i limiti EEV, che si riferiscono tra l'altro al ciclo di prova ETC (*European Transient Cycle*), effettuato in condizioni transitorie. Va poi notato che la sperimentazione è stata effettuata su motori nel loro reale assetto d'uso, e così il motore a gas naturale è dotato di marmitta catalitica, mentre quello a gasolio non ha sistemi di trattamento.

Come atteso le emissioni non regolamentate, e in particolare quei componenti con attività cancerogena, differiscono notevolmente.

Per quanto riguarda gli IPA adsorbiti sul particolato, l'emissione del motore a gas naturale è risultata inferiore di circa due ordini di grandezza rispetto a quella della coppia gasolio-motore Diesel, mentre per quelli in fase vapore, per i valori determinati, le differenze sono comprese tra uno e due ordini di grandezza. Per i Nitro-IPA, per la frequente presenza di valori inferiori alla soglia di determinazione, il confronto quantitativo è ristretto all'1-nitropirene, di almeno un ordine di grandezza superiore per il gasolio. Per i composti ossigenati, la differenza maggiore è misurata su formaldeide e acetaldeide, di circa un ordine di grandezza maggiore per il gasolio.

Le differenze sugli aromatici volatili sono di minore entità e caratterizzate da una variabilità che rende poco significativo lo sbilanciamento a favore del gas naturale.

Di notevole entità le differenze sul particolato, sia in termini quantitativi che in termini qualitativi, come emerge dalle analisi effettuate in microscopia elettronica. Il particolato totale emesso è minore di più di due ordini di grandezza per il motore a gas naturale. Le analisi in microscopia elettronica indicano che i tre tipi di combustibili studiati differiscono principalmente per la concentrazione in numero di particelle che nel caso del metano è inferiore di un fattore 10^2 circa rispetto ai combustibili liquidi. È da notare inoltre che nel particolato del metano è totalmente assente la frazione ultrafine, mentre per gli altri due combustibili essa rappresenta il 20% circa del particolato totale.

Infine, l'analisi mutagenetica ha dimostrato un sostanziale abbattimento nell-emissione di specie genotossiche da parte del motore a gas naturale rispetto a quello a gasolio. A parità di consumo di carburante, o di lavoro svolto, la mutagenicità delle emissioni del motore a gas naturale è risultata – a seconda delle condizioni sperimentali – da uno a più di due ordini di grandezza inferiore a quella osservata con il motore gasolio.

Caratterizzazione delle emissioni da metilesteri di oli vegetali

La sperimentazione relativa al biodiesel è stata svolta utilizzando lo stesso motore diesel 8360.46R impiegato per i test con gasolio puro. Il B20, preparato nei laboratori dell'IM, è una miscela composta per l'80% in volume dallo stesso gasolio a basso tenore di zolfo (meno di 300ppm) impiegato per le prove con gasolio, e dal 20% in volume da metil esteri di olio vegetale. In queste percentuali il costruttore non pone restrizioni al suo impiego, che può avvenire, quindi, senza alcuna modifica al motore o al sistema di alimentazione/iniezione.

Data la relativa bassa concentrazione di biodiesel, le prestazioni rilevate sono state molto simili a quelle ottenute con il gasolio. Le curve di coppia, potenza e consumo specifico, nelle condizioni di piena mandata, sono risultate praticamente sovrapponibili per il gasolio e il B20. Anche nei confronti del GN le prestazioni, in termini di coppia e potenza, non hanno mostrato differenze significative, mentre la massima efficienza del motore diesel, pari a 0,39 anche nel caso di alimentazione con B20, si è mantenuta più alta di quella del motore ad accensione comandata alimentato a metano, che è risultata uguale a 0,31.

Per quanto riguarda le emissioni misurate sul ciclo 13 modi nel funzionamento con B20, non essendo state riscontrate differenze apprezzabili rispetto all'alimentazione a gasolio, le variazioni percentuali rispetto al GN sono praticamente le stesse rilevate tra gasolio puro e GN. Le analisi chimiche mostrano generalmente per gli analiti differenze di limitata significatività tra i due combustibili; la variabilità dei dati, naturale in qualsiasi sistema di misura e a maggior ragione in un sistema complesso che include motore, ciclo di prova, combustibile, campionamento e trattamento del campione, è sostanzialmente comparabile alle differenze tra le grandezze misurate e rende scarsamente significativo il confronto tra le medie delle misure effettuate sui due combustibili. Si tratta comunque di differenze di moderata entità.

Le prove al microscopio elettronico non hanno mostrato differenze di rilievo né dal punto di vista della distribuzione dimensionale delle particelle che costituiscono il particolato, né dal punto di vista composizionale; è possibile tuttavia notare una differenza significativa tra biodiesel e il gasolio, cioè una presenza di particelle ultrafini relativamente più elevata nel particolato del biodiesel rispetto a quella riscontrata nel materiale particellare del gasolio.

I risultati dei test di genotossicità hanno mostrato una discreta variabilità tra repliche identiche, nonostante le condizioni sperimentali ottimizzate e standardizzate applicate per il campionamento delle emissioni. Tale variabilità sperimentale, connaturata alla complessità del sistema precedentemente menzionata, limita la possibilità di apprezzare differenze marginali nel potere mutageno delle matrici, di cui peraltro è difficile valutare il significato biologico.

Cautelativamente si può quindi concludere che esista una sostanziale analogia nella emissione di specie mutagene da parte del motore a gasolio o a B20. Ad analoga conclusione porta il confronto tra dati normalizzati per il consumo o per il lavoro, e il confronto tra il profilo di attività delle emissioni, sia in toto che frazionate.

Effetti sulla salute

L'inquinamento atmosferico nelle aree urbane costituisce un significativo fattore di rischio per la salute dei cittadini, oltre a essere causa di degrado ambientale. L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha recentemente concluso che l'inquinamento atmosferico rappresenta il più rilevante fattore di rischio di origine ambientale, compreso tra le dieci più importanti cause di morte in Europa (25).

Il contributo prevalente all'inquinamento atmosferico nelle aree urbane è dato dalle emissioni veicolari, che rappresentano la causa principale dell'immissione nell'ambiente di polveri e sostanze organiche con un potenziale impatto sulla salute dei cittadini. In particolare, la diffusione nell'atmosfera di sostanze organiche genotossiche e cancerogene, quali gli IPA, Nitro-IPA formaldeide il benzene, rappresenta un importante fattore di rischio di effetti irreversibili, considerato che il meccanismo d'azione di queste sostanze presuppone l'assenza di dosi soglia, cioè livelli di esposizione privi di effetto.

In questo studio sono stati considerati i più significativi indicatori (particolato, sostanze cancerogene) della tossicità delle emissioni autoveicolari, per poter valutare comparativamente il potenziale tossicologico delle emissioni di motore a gasolio e GN.

Nei paragrafi riguardanti i risultati si è evidenziato come l'uso del gas naturale consenta di diminuire drasticamente rispetto al gasolio o al B20:

1. l'emissione del materiale particolato;
2. l'attività genotossica complessiva dell'emissione;
3. l'emissione di sostanze cancerogene come formaldeide, IPA e Nitro-IPA.

Per valutare i potenziali benefici conseguenti all'adozione del GN come carburante alternativo al gasolio per il trasporto pubblico, è necessario considerare l'impatto che quest'ultimo produce sulla qualità dell'aria nei centri urbani. Sebbene esistano diverse stime dell'esposizione della popolazione urbana agli inquinanti atmosferici, risulta difficile isolare il contributo delle emissioni autoveicolari e ancora più complesso individuare, all'interno di queste, l'apporto dei mezzi pubblici di trasporto. Informazioni utili a tal fine sono fornite dagli studi sperimentali sul contributo del particolato diesel ai livelli di solidi sospesi nell'aria urbana.

Uno dei più completi è stato effettuato nella città di Vienna (26). I risultati di quello studio sono, per molti aspetti, estensibili anche ad altre realtà urbane e tuttora validi. Tra questi i più rilevanti sono:

- la stima del contributo delle particelle Diesel al particolato urbano compresa tra il 12 e il 33% in massa;
- la considerazione che le piccole dimensioni delle particelle Diesel le rendono più mobili e maggiormente persistenti in sospensione aerea, aumentandone l'incidenza negli strati superiori rispetto ai livelli immediatamente prossimi al suolo e la disponibilità all'inalazione;
- l'esistenza di una relazione lineare tra i livelli di particolato Diesel nell'aria di una data zona e il numero di veicoli Diesel là circolanti.

Tutte le osservazioni precedenti sono confermate da altri studi che giungono, per vie diverse, a conclusioni simili.

Va ora considerato che, generalmente, nelle zone centrali delle città, è concentrata la massima densità di mezzi di trasporto pubblico urbano; a questo esito concorrono varie cause: il fatto che la rete delle linee di trasporto converge verso le zone centrali, concentrandosi lì; il fatto che spesso in queste zone la circolazione privata è limitata e quindi quella pubblica deve supplire; il fatto che nelle zone centrali, per motivi lavorativi, commerciali, turistici e di svago converge un numero di persone molto maggiore rispetto alle aree periferiche. È esperienza comune di ogni cittadino la consistente presenza di mezzi pubblici nel centro. Da ciò, ipotizzando un contributo medio del particolato diesel del 20%, assumendo inoltre che nelle zone centrali il trasporto pubblico contribuisca per circa un terzo all'emissione diesel, si può stimare che il particolato diesel proveniente dai mezzi di trasporto pubblico urbano possa facilmente costituire un 7% in massa rispetto al totale e percentuali ancora maggiori in numero di particelle. Ciò senza considerare la maggior persistenza e la maggior incidenza, lontano dal suolo, delle particelle di piccole dimensioni. Considerazioni di analogo tenore possono essere svolte per le altre specie inquinanti considerate in questo studio.

Da quanto detto e tenendo a mente che:

- l'emissione di materiale particolato del metano rispetto al gasolio è inferiore di circa due ordini di grandezza in massa e in numero;
- riduzioni di circa due ordini di grandezza si riscontrano per gli IPA;
- per Nitro-IPA e formaldeide la riduzione è di almeno un ordine di grandezza;
- l'emissione di specie genotossiche è ridotta da uno a due ordini di grandezza,

è possibile affermare che l'adozione del gas naturale come combustibile nei mezzi adibiti al trasporto pubblico in sostituzione del gasolio potrebbe condurre, in prima approssimazione, all'annullamento del contributo dei mezzi pubblici al carico di particolato sospeso e di sostanze cancerogene nelle zone centrali, con effetti proporzionali sulla salute della popolazione esposta.

Vale la pena di ricordare che la maggior concentrazione di mezzi pubblici nelle aree centrali, di cui abbiamo discusso sopra, è causata dalla maggior densità di popolazione che saltuariamente, periodicamente o stabilmente si trova in quelle zone; quindi, l'inquinamento delle zone centrali provoca l'esposizione di una popolazione non limitata ai soli residenti, ma molto maggiore; va comunque precisato che il contributo del trasporto pubblico all'inquinamento non è trascurabile nemmeno nelle zone più periferiche.

Sebbene sulla base dei dati disponibili non sia possibile effettuare una stima quantitativa della riduzione del rischio derivante dalla sostituzione del gasolio con il metano per i trasporti pubblici, è tuttavia possibile darne una dimensione, seppure approssimata, facendo riferimento ad alcune stime effettuate da organismi qualificati relative all'impatto dell'inquinamento atmosferico sulla salute.

Così la Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale ha stimato che un aumento nella emissione di IPA negli scarichi veicolari compreso tra il 2,4 e il 61% si traduca in un aumento nei livelli degli stessi inquinanti nell'aria urbana tale da produrre a sua volta, sull'intera popolazione italiana, un eccesso di morti per cancro polmonare fino a 5558 (27). Una proporzionale riduzione del rischio è viceversa attesa per una diminuzione dell'emissione di IPA.

Oltre agli effetti cancerogeni, particolare attenzione hanno ricevuto nel passato più recente gli effetti tossici acuti e la letalità imputabile all'inquinamento atmosferico urbano. Nei grandi centri urbani di molti paesi industrializzati è stata infatti osservata, in modo ripetuto e consistente, un'associazione tra fluttuazioni giornaliere della mortalità per cause cardiorespiratorie e concentrazioni atmosferiche di PM_{10} o $PM_{2.5}$. Recentemente l'Organizzazione Mondiale della Sanità ha concluso che l'inquinamento da polveri fini nell'ambiente urbano è responsabile di circa 100000 morti (e 725000 anni di vita persi) ogni anno nella sola Europa (25).

Anche per quanto riguarda l'inquinamento da polveri fini, le emissioni veicolari danno il contributo prevalente nell'ambiente urbano. Particolarmente rilevante è il contributo dei veicoli diesel, che emettono la maggiore massa di particelle, e con minore granulometria e quindi potenzialmente più pericolose. L'analisi al microscopio elettronico dell'emissione del motore a gas naturale ha invece messo in luce come il particolato ultrafine sia virtualmente assente: in termini comparativi su base numerica, ciò significa una diminuzione di circa quattro ordini di grandezza rispetto al motore a gasolio. Anche in questo caso, è difficile in assenza di altri elementi calcolare gli effetti dell'impiego su larga scala del gas naturale sull'inquinamento da polveri e i conseguenti benefici sulla salute dei cittadini. Vale la pena però di ribadire che i veicoli per il trasporto pubblico urbano, su cui potrebbe essere più immediatamente praticabile l'opzione gas naturale, danno un contributo consistente all'inquinamento da polveri, e che è stato stimato che una riduzione della concentrazione di polveri fini di $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ potrebbe evitare ogni anno circa 150 morti per ogni milione abitanti nelle aree urbane europee (28).

BIBLIOGRAFIA

1. International Agency for Research on Cancer (IARC). *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans. Diesel and gasoline engine exhaust and some Nitro arenes*. Lyon, France: IARC; 1989.
2. US Environmental Protection Agency (USEPA). *Health assessment document for diesel engine exhaust*. Washington, DC: USEPA; 2002.
3. The Health Effects Institute (HEI). *Research directions to improve estimates of human exposure and risk from diesel exhaust. Special Report*. Boston, MA: HEI; April 2002.
4. Conservation of Clean Air and Water in Europe (CONCAWE). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in automotive exhaust emissions and fuels*. Brussels: CONCAWE; 1998 (Report 98/55).
5. Westerholm R, Egeback KE. *Exhaust emissions from light- and heavy-duty vehicles: chemical composition, impact of exhaust after treatment, and fuel parameters. Environmental Health Perspectives* 1994;102(4):13-23.
6. IPCS. *Diesel Fuel and Exhaust Emissions. Environmental Health Criteria 171*. Geneva: World Health Organization; 1996.
7. Schuetzle D. Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environmental Science & Technology* 1983;27:65-80.
8. Turrio-Baldassarri L, Battistelli CL, Conti L, Crebelli L, De Berardis B, Iamiceli AL, Gambino M, Iannaccone S. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and "Biodiesel" blend. *Sci Tot Environ* 2004;327:147-62.
9. Turrio-Baldassarri L, Battistelli CL, Conti L, Crebelli L, De Berardis B, Iamiceli AL, Gambino M, Iannaccone S. Evaluation of emission toxicity of urban bus engines: Compressed natural gas and comparison with liquid fuels. *Sci Tot Environ* 2006;355:64-77.
10. Schumacher L, Borgelt SC, Hires WG, Fossen D, Goetz Fueling a Diesel Engine with Methyl Ester Soybean Oil.. *W. Appl Eng Agric* 1995;11(1):37-40.
11. Pidello F, Gambino M, Iannaccone S, Migliaccio G. *European Transient Cycle and Natural Gas Engines: Results and Comments from the First Tests*, Atti all'ICE '99. Capri, 12-16 settembre, 1999.
12. Unione Europea. Direttiva 2001/27/CE della Commissione, del 10 aprile 2001, che adegua al progresso tecnico la direttiva 88/77/CEE. *Gazzetta Ufficiale L107*, 18 aprile 2001.
13. Turrio-Baldassarri L, Battistelli CL, Iamiceli AL. Evaluation of pressurized fluid extractor for the extraction of diesel particulate matter. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2003;375:589-95.
14. Maron DM, Ames BN. Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutation Research* 1983;113:173-215.
15. OECD. *Guidelines for the Testing of Chemicals*. Paris; OECD; 1997.
16. Crebelli R, Fuselli S, Conti G, Conti L, Carere A. Mutagenicity spectra in bacterial strains of airborne and engine exhaust particulate extracts. *Mutation Research* 1991;261:237-48.
17. Crebelli R, Conti L, Crochi B, Carere A, Bertoli C, Del Giacomo N. The effect of fuel composition on the mutagenicity of diesel engine exhaust. *Mutation Research* 1995;346:167-72.
18. Gambino M, Iannaccone S, Battistelli CL, Crebelli R, Iamiceli AL, Turrio Baldassarri L. Exhaust emission toxicity evaluation for heavy duty diesel and natural gas engines. Part I: regulated and unregulated emissions with diesel fuel and a blend of diesel fuel and biodiesel. *International Combustion Engines, SAE_NA Technical Paper Series* 2001; (2001-01-044):50-55.

19. Hagiwara Y, Watanabe M, Oda Y, Sofuni T, Nohmi T. Specificity and sensitivity of *Salmonella typhimurium* YG1041 and YG1042 strains possessing elevated levels of both nitroreductase and acetyltransferase activity. *Mutation Research* 1993;291:171-80.
20. Norbeck JM. *Evaluation of Factor That Affect Diesel Exhaust Toxicity*. Final Report contract, 94-312, California Air Resources Board 1998.
21. Sharp C, Howell S, Jobe J. *The effect of biodiesel fuel on transient emissions from modern diesel engines, Part II: Unregulated emissions and chemical characterization*. Warrendale, PA: SAE Technical Paper Series 2000; 2000-01-1967.
22. Westerholm RN, Almen J, Lee H, Rannug, JU, Egeback KE, Gragg K. Chemical and biological characterization of particulate-, semivolatile-, and gas-phase-associated compounds in diluted heavy-duty diesel exhaust: a comparison of three different semivolatile-phase samplers. *Environmental Science & Technology* 1991;25:332-8.
23. Claxton LD, Creason J, Leroux B, Agurell E, Bagley S, Bryant, DW, Courtois YA, Douglas G, *et al.* Results of the IPCS collaborative study on complex mixtures. *Mutation Research* 1992;276:23-32.
24. Rosenkranz HS. Direct-acting mutagens in diesel exhausts: magnitude of the problem. *Mutation Research* 1982;101:1-10.
25. WHO. *The world health report 2002. Reducing Risks, Promoting Healthy Life*. Geneva: WHO; 2002. Disponibile all'indirizzo: <http://www.who.int/whr/2002/en/index.html>; ultima consultazione 18/3/08.
26. Horvath H, Kreiner I, Norek C, Preining O. Diesel emissions in Vienna. *Atmospheric Environmental* 1988;22(7):1255-69.
27. Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale. *Raccolta dei pareri espressi dalla CCTN nel 1995*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1996. (Serie Relazioni 96/3).
28. Air Pollution and Health: a European Information System (APHEIS). *Health impact assessment of air pollution in 26 European cities. Second-year report 2000-2001*. Saint-Maurice: Institut de Ville Sanitaire; 2002. Disponibile all'indirizzo: <http://www.apheis.net/>; ultima consultazione 09/01/08.

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN
deve essere preventivamente autorizzata.
Le richieste possono essere inviate a: pubblicazioni@iss.it.*

*Stampato da Litografia Chicca di Fausto Chicca
Via di Villa Braschi 143, 00019 Tivoli (Roma)*

Roma, gennaio-marzo 2008 (n. 1) 8° Suppl.