

Identificazione di sorgenti di particolato atmosferico locali e a lungo raggio in Umbria

Report attività 2016

ARPA
umbria





agenzia regionale per la protezione ambientale

Arpa Umbria - Agenzia regionale
per la protezione ambientale



Università degli Studi di Perugia
Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale
Dip. di Chimica, Biologia e Biotecnologie

Autori

M. Angelucci¹, D. Cappelletti^{2,3}, S. Castellini², M. Galletti¹, B. Moroni², C. Petroselli², A. Petrini¹, A. Pileri¹, M. Pompei¹

¹ ARPA Umbria

² Dip. di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia

³ Dip. Ingegneria Civile e Ambientale, Università degli Studi di Perugia

Pubblicato nel maggio 2017

Eventuali duplicazioni, anche di parti della pubblicazione,
sono autorizzate a condizione che venga citata la fonte
©Copyright 2017 Arpa Umbria

**Identificazione di sorgenti
di particolato atmosferico
locali e a lungo raggio
in Umbria**

Report attività 2016



Indice

1. Introduzione	09
2. Campagna di campionamento	10
3. Risultati	10
4. Analisi statistica	12
4.1 Diagrammi di correlazione	13
PMF (Positive Matrix Factorization)	16
Conclusioni	22
APPENDICE A	24
APPENDICE B	25

1. Introduzione

La valutazione della qualità dell'aria in Umbria è condotta in base a quanto stabilito dalla norma nazionale e dal Piano Regionale di Qualità dell'aria; il controllo viene eseguito attraverso stazioni fisse di monitoraggio, mezzi mobili, rivelatori passivi e applicazione di strumenti modellistici. Tutte queste valutazioni sono alla base della zonizzazione e classificazione regionale recepita nel Piano. La strategia attuale, basata sulla normativa nazionale (Decreto Legislativo n. 155 del 13/08/2010) e sul Piano di Qualità dell'aria (DGR n. 296 del 17/12/2013), impone un numero contenuto di stazioni fisse di alta qualità con una copertura significativa del territorio che individui le varie criticità e consenta di ottenere anche i valori di fondo in zone antropizzate e non.

Le attività di valutazione della qualità dell'aria negli ultimi anni hanno visto una particolare attenzione verso l'ambiente urbano, dove è maggiore l'esposizione della popolazione, e hanno messo in evidenza che le polveri fini sono l'inquinante con maggiori situazioni di criticità.

D'altro canto risulta molto difficoltoso in aree urbane valutare l'impatto delle varie sorgenti emissive (anche se è noto che una delle sorgenti prevalente è il traffico) ma anche l'efficacia delle azioni locali messe in atto (come ad esempio il blocco del traffico). La difficoltà nasce dalla natura diffusa e delocalizzata delle fonti degli inquinanti atmosferici, tipicamente classificabili come locali, regionali e transfrontaliere.

Proprio da questo punto di vista, la normativa italiana con il D.Lgs. n. 155/2010 (che ha recepito la Direttiva 2008/50/Ce) tra le varie cose individua gli eventi naturali acuti causa di superamento dei valori limite di molteplici inquinanti, come ad esempio le eruzioni vulcaniche, gli incendi e le intrusioni di sabbie sahariane. A tale proposito la direttiva suggerisce che il contributo di questi eventi, sommato ad altri fenomeni naturali legati alle realtà locali, possa essere "sottratto" in qualche maniera al valore registrato dalla strumentazione della rete di monitoraggio, con evidenti implicazioni da un punto di vista della "amministrazione politica" degli eventi acuti d'inquinamento.

Sulla base di queste considerazioni e della collaborazione che da alcuni anni esiste fra ARPA Umbria e l'Università degli Studi di Perugia (UNIPG) su tematiche dell'inquinamento dell'aria, è stato possibile realizzare nel recente passato (2009-2014) una campagna di misure su tutto il territorio regionale al fine di una conoscenza diffusa ed omogenea della concentrazione di microinquinanti (metalli pesanti e IPA, idrocarburi policiclici aromatici) nel particolato atmosferico. I dati urbani sono stati integrati con quelli della stazione di fondo regionale dei Monti Martani consentendo di valutare l'impatto delle intrusioni Sahariane ed in generale del trasporto di inquinanti a lungo raggio sulla nostra regione. Il primo studio è stato condotto nella città di Terni con campionamenti stagionali nelle varie centraline della Conca ma la mancanza del levoglucosano ha portato a sottostimare il contributo delle biomasse legnose. Per le città di Foligno (2012), Perugia (2013) e Città di Castello (2014) è stato aumentato il numero di campioni e parametri analitici e tramite analisi statistica è stato stimato quantitativamente il contributo medio annuo delle sorgenti. Nel

presente studio si è approfondita la conoscenza delle sorgenti che insistono nella Conca Ternana.

2. Campagna di campionamento

A seguito di uno studio pilota condotto nel 2015 su alcune centraline della rete di monitoraggio della qualità dell'aria situate nella Conca Ternana, è stato scelto come sito di campionamento la centralina "Terni – Carrara", classificato sito di traffico urbano. La centralina gestita da ARPA Umbria è installata in un'area residenziale densamente abitata con un valore di traffico veicolare giornaliero compreso tra 2.000 e 10.000 veicoli/giorno.

Nei precedenti studi di caratterizzazione delle sorgenti nella regione i campionamenti erano stati fatti con piastra multistadio per separare le frazioni dimensionali; questa campagna è stata eseguita con piastra a singolo stadio campionando l'intera frazione PM_{10} poiché questo consente la raccolta di una quantità maggiore di particolato favorendo poi l'analisi chimica. I risultati delle analisi chimiche sono riportate in Appendice B.

La campagna di campionamento è stata condotta mediante campionatore ad alto volume (HVS), con prelievi di durata giornaliera (24 h) ripartiti nel corso di 14 mesi (novembre 2015 - dicembre 2016), per un totale di 75 campioni. Le analisi chimiche sono state condotte presso il Laboratorio ARPA con le stesse modalità utilizzate nelle precedenti campagne di studio: spettrometria di massa (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) per i metalli, gascromatografia (GC-MS) per il levoglucosano, cromatografia ionica (CI) per anioni e cationi e analisi termo-ottica per carbonio elementare ed organico; dalle valutazioni già svolte nei precedenti studi si è scelto di non analizzare in modo specifico gli IPA ma di utilizzare il dato di carbonio organico complessivo (OC).

3. Risultati

In Figura 1 è riportato il confronto dei dati gravimetrici di PM_{10} e $PM_{2.5}$ misurati con i campionatori a basso volume presenti nella stazione di monitoraggio "Terni – Carrara" (in nero) e quelli misurati nella stazione di fondo regionale "Monte Martano" (in rosso) utilizzando analoga strumentazione; con la barra arancione sono indicate le giornate di campionamento di questa campagna, che risultano ben distribuite nell'arco dell'anno. È evidente l'aumento significativo delle concentrazioni sia di PM_{10} che $PM_{2.5}$ in corrispondenza del periodo invernale nel sito di misura "Terni – Carrara"; oltre che da maggiori emissioni legate all'utilizzo dei riscaldamenti residenziali, questo aumento è favorito dalla collocazione del sito di misura, interno alla Conca Ternana, la cui conformazione orografica spinge gli inquinanti a stazionare nell'area della Conca e quindi ad accumularsi nei periodi di stabilità atmosferica.

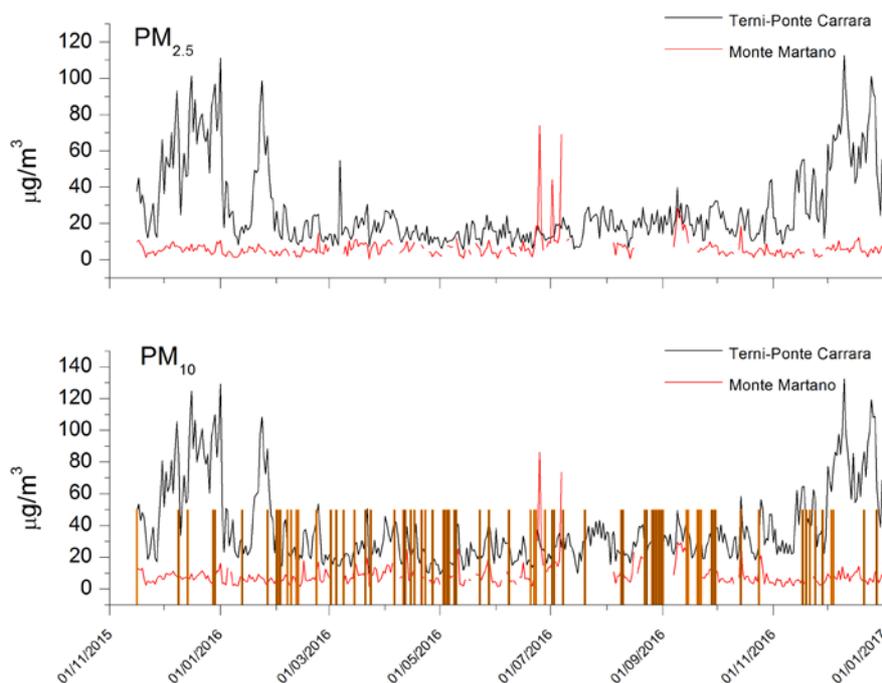


Figura 1 – Valori annui di PM_{2.5}, PM₁₀ registrati a “Terni-Carrara” (nero) e a “Monte Martano” (rosso). Le barre arancioni corrispondono ai campionamenti con HVS.

Il trend appena mostrato nelle concentrazioni di polveri si rileva anche nell’andamento degli ossidi di azoto. Nel periodo invernale le concentrazioni di NO superano quelle di NO₂ perché aumenta l’emissione diretta mentre il contrario si verifica nel periodo estivo perché prevale l’effetto fotochimico (Figura 2).

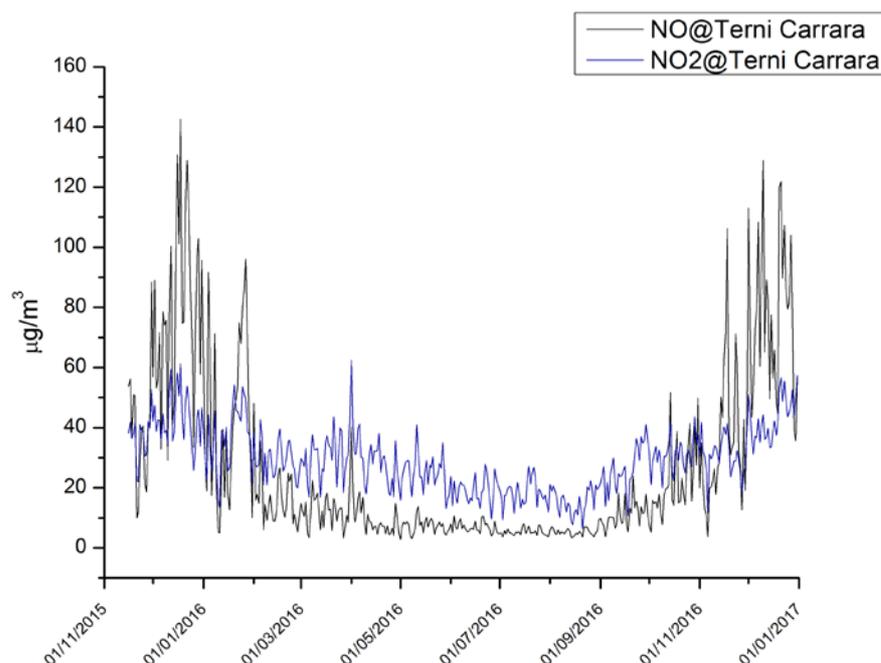


Figura 2 – Andamento annuale di NO (nero) ed NO₂ (blu) registrati presso la stazione “Terni – Carrara” nel 2015-2016.

In Figura 3 è riportato l'andamento dell'abbondanza percentuale della frazione ionica che permette di descrivere l'aerosol secondario. L'andamento è simile durante tutto l'anno proprio a causa dell'effetto "Conca".

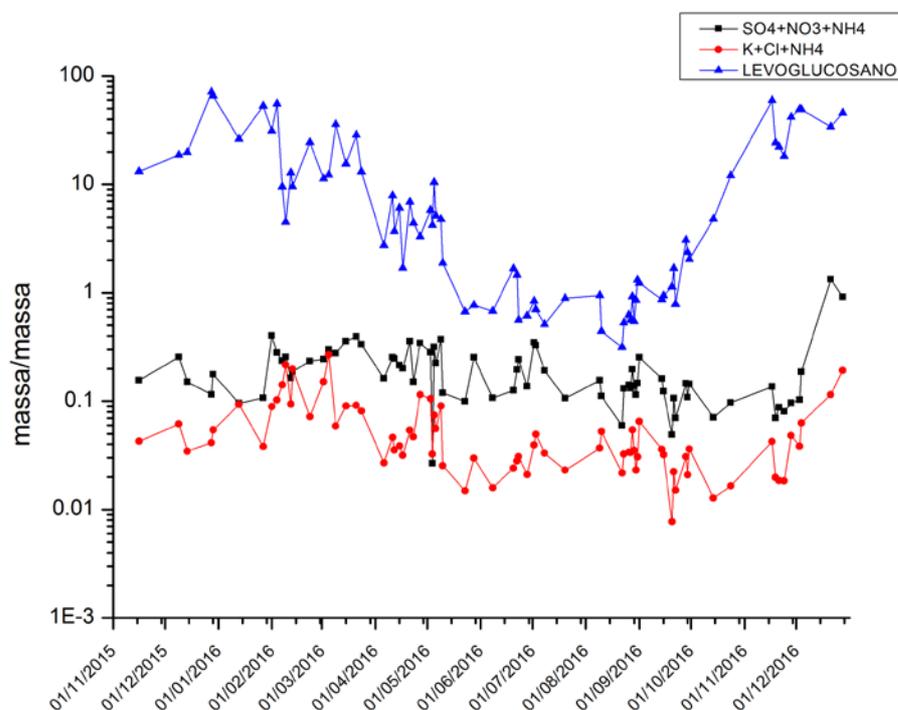


Figura 3 – Andamento annuo dell'abbondanza relativa (massa/massa) dei principali ioni secondari (SO_4^- , NO_3^- , NH_4^+), della somma delle specie associate alla combustione delle biomasse legnose (K^+ , Cl^- , NH_4^+) e del Levoglucosano.

Nel grafico della figura precedente è anche riportato l'andamento percentuale del Levoglucosano (tipico marker della combustione delle biomasse legnose). Si osserva che questo parametro ha invece un andamento stagionale molto marcato caratterizzato da un aumento nel periodo invernale e un decremento marcato nel periodo estivo. Oltre all'utilizzo delle biomasse legnose per il riscaldamento, altra fonte di Levoglucosano deriva dall'abitudine di bruciare gli sfalci di potatura che consente di individuare questo marker anche in altri periodi dell'anno.

4. Analisi statistica

Un primo screening ai risultati analitici è stato effettuato usando i diagrammi di correlazione. Poiché variabili ben correlate presumibilmente hanno la stessa sorgente emissiva questa informazione è utile per la successiva analisi statistica.

L'analisi statistica è stata condotta applicando il metodo di statistica multivariata Positive Matrix Factorization (PMF). Con questo metodo è possibile conoscere i rapporti tra le varie sorgenti.

4.1 Diagrammi di correlazione

Di seguito sono riportati alcuni dei diagrammi di correlazione studiati nello screening.

La prima correlazione individuata (Figura 4) è quella tra Sodio (Na), Magnesio (Mg) e Solfati di origine marina (ssSO₄) che permette di ipotizzare una sorgente di lungo raggio proveniente da Ovest (costa tirrenica).

In Figura 5 è presente una delle correlazioni che individuano la combustione delle biomasse, tra Potassio (K) e materia organica (OM).

In Figura 6 è individuata la correlazione tra Antimonio (Sb) e Bario (Ba), indicativa di una emissione indiretta da traffico dovuta al risollevarsi di particelle provocato dall'usura di gomme e freni.

Le Figure 7 e 8 riportano due correlazioni, una tra Cobalto (Co) e Nichel (Ni) e una tra Arsenico (As) e Molibdeno (Mo), che identificano una sorgente antropogenica (emissione industriale); le correlazioni sono ben distinte per cui ci si aspetta di trovare due soluzioni con la caratterizzazione del profilo statistico.

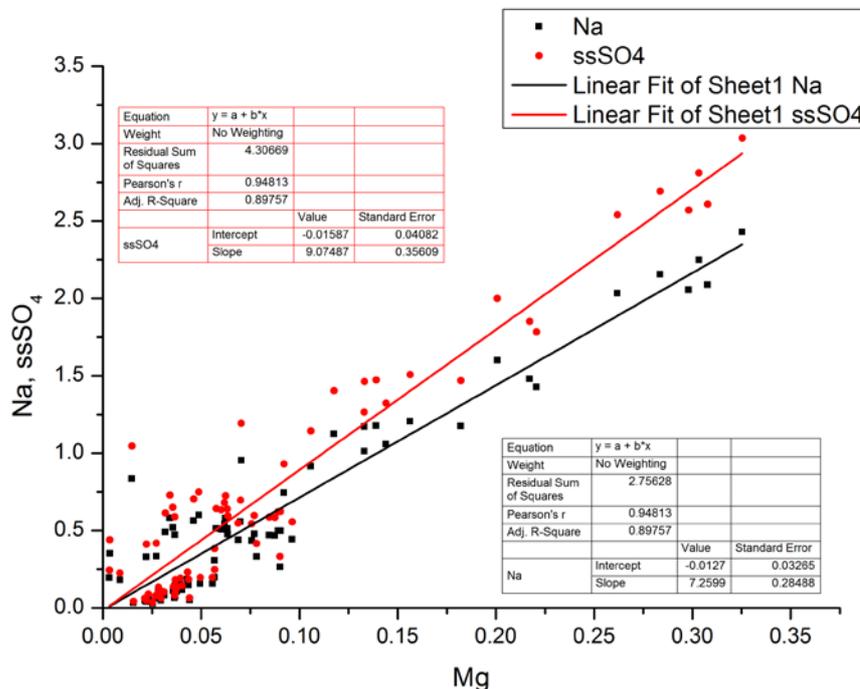


Figura 4 - Correlazione Mg, Na, ssSO₄.

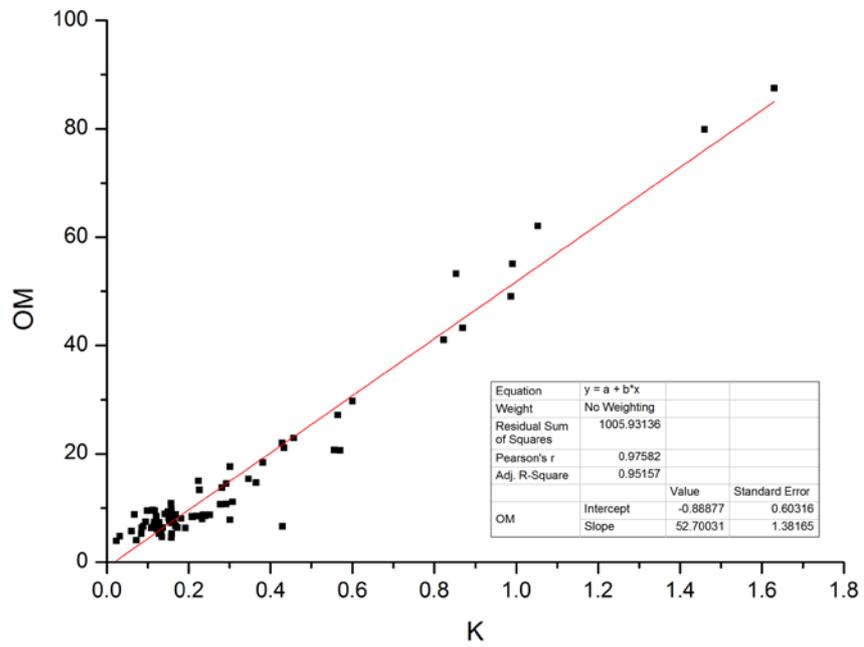


Figura 5 - Correlazione K, OM.

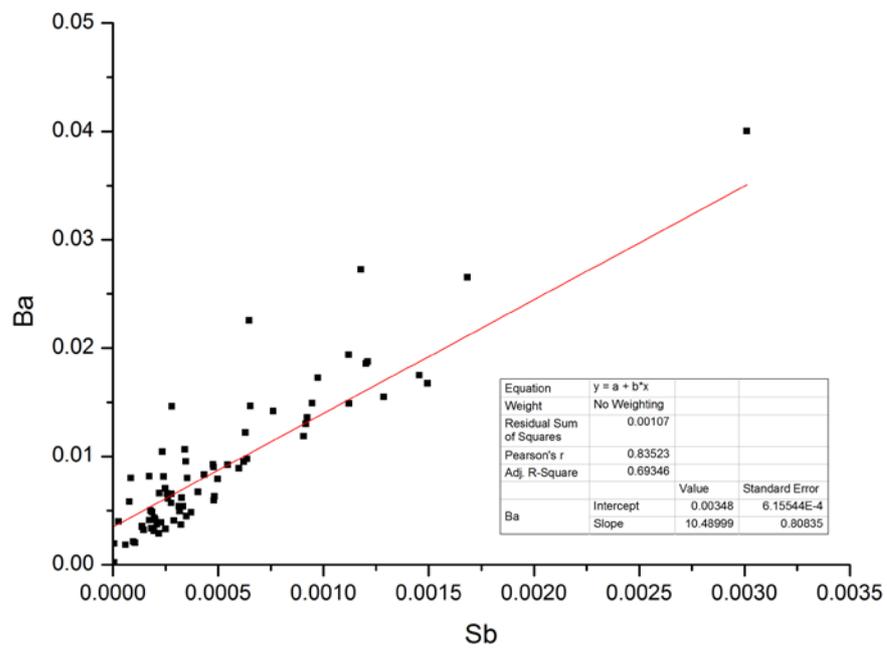


Figura 6 - Correlazione Sb, Ba.

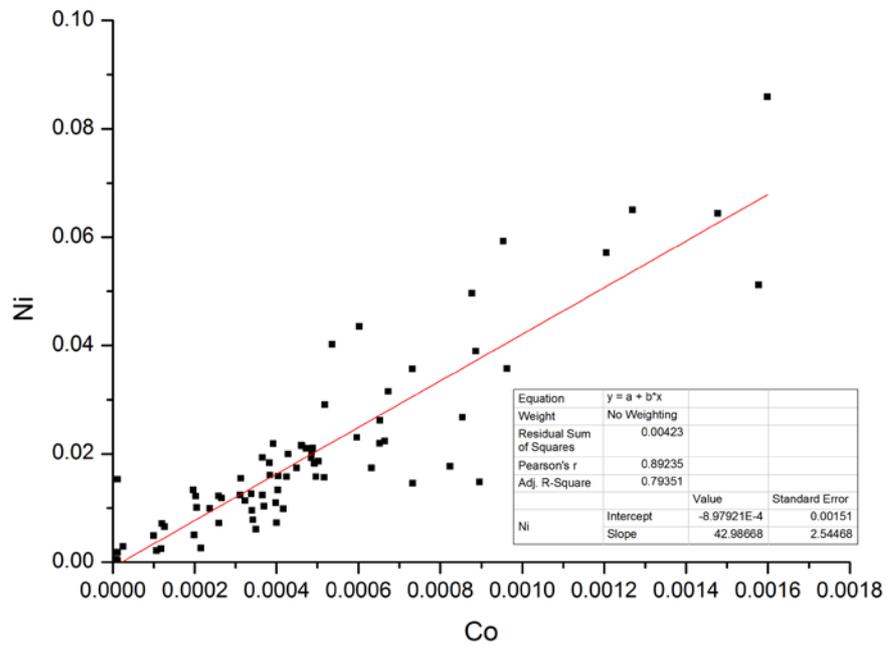


Figura 7 - Correlazione Co, Ni.

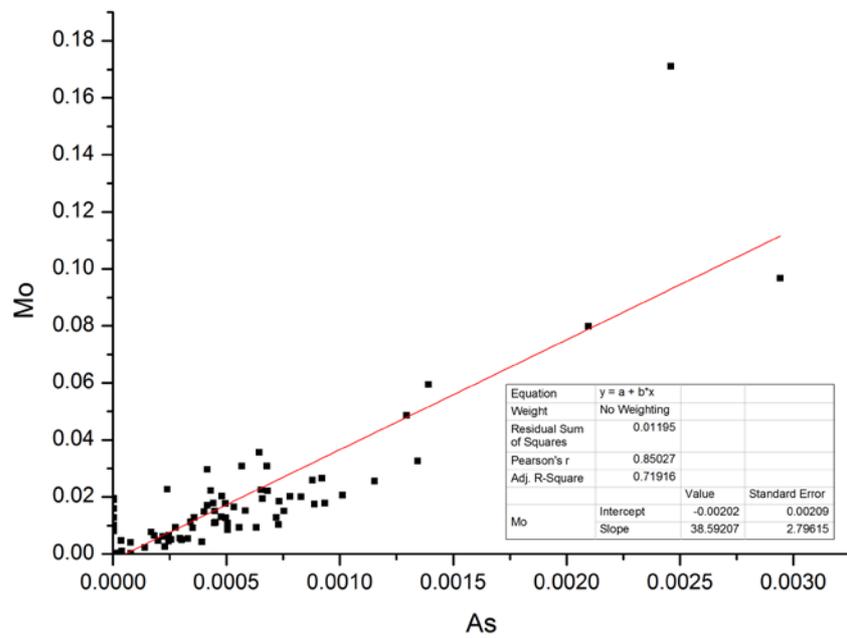


Figura 8 - Correlazione As, Mo.

PMF (Positive Matrix Factorization)

L'analisi statistica è stata eseguita mediante il software PMF nella versione 5.0 con una matrice iniziale è costituita da 75 campioni e 37 variabili (parametri analitici). Il modello si è presentato abbastanza stabile fin dai primi *run*, tuttavia è stato necessario eliminare alcune delle variabili disponibili poiché creavano disturbo nella soluzione analitica.

In Figura 9 è riportato il *fingerprint* complessivo della modellazione con l'identificazione delle sorgenti di seguito descritte.

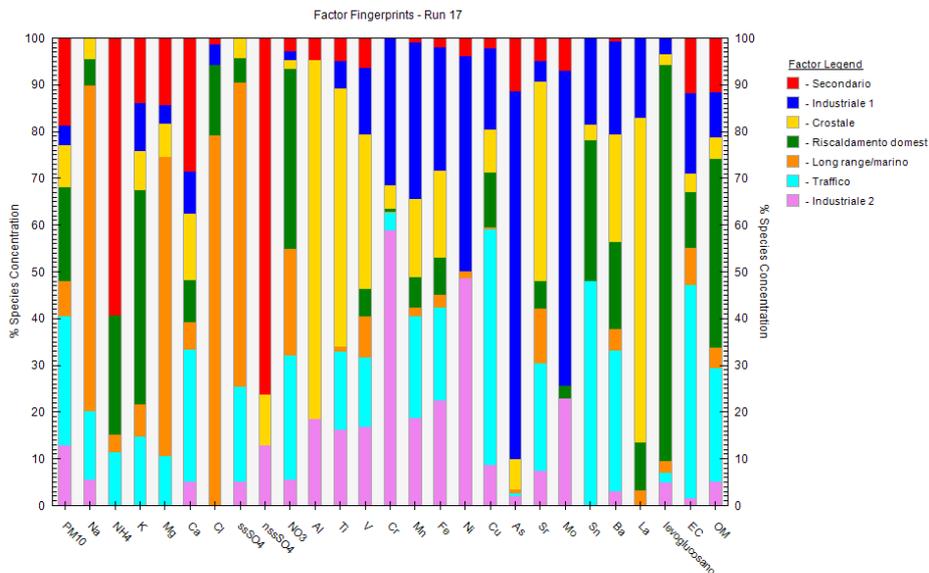


Figura 9 - Fingerprint con identificazione delle sorgenti.

Sorgente 1 – Aerosol secondario

La sorgente è molto ben identificata sia dal profilo chimico tramite la frazione “non sea-salt” dei solfati e l'ammonio, sia dalla distribuzione temporale che presenta un incremento notevole nel periodo primaverile/estivo quando le trasformazioni in atmosfera sono favorite dall'irraggiamento solare.

Sorgente 2, Sorgente 7 - Industria

L'analisi ha individuato due sorgenti di origine industriale. La prima caratterizzata da Arsenico e Molibdeno con un profilo temporale che segue un andamento stagionale (maggiore d'inverno e minore in primavera/estate), la seconda caratterizzata da Cromo e Nichel senza un'apparente variazione stagionale, eccetto l'accumulo nei periodi di stabilità. Entrambi i fattori sono riconducibili all'attività di produzione dell'acciaio; la separazione da parte dell'analisi statistica dipende dalla varianza che accomuna le specie chimiche e che probabilmente è riconducibile a fasi diverse della lavorazione e quindi a granulometrie differenti del particolato emesso.

Sorgente 3 - Risollelamento crostale

La sorgente crostale è stata identificata utilizzando come marker Lantanio e Stronzio; notevole è anche la presenza di Alluminio, elemento molto presente a livello crostale ma non solo e che quindi da solo non sarebbe in grado di fornire indicazioni utili per il profilo, ma che presenta un contributo in massa significativo. La presenza di questa sorgente si concentra nella stagione calda perché con suolo asciutto è favorito il risollelamento di particolato.

Sorgente 4 - Riscaldamento residenziale

Utilizzando il Levoglucosano come marker della combustione di biomasse legnose si identifica questo fattore in cui ricadono anche Potassio, nitrati, materia organica e carbonio elementare. Il profilo chimico è ben identificato e la distribuzione temporale conferma l'identificazione della sorgente.

Sorgente 5 - Trasporto long range/marino

La sorgente presenta nel profilo chimico "sea-salt" solfato, Sodio, Cloro e Magnesio: la composizione è di chiara origine marina e data la localizzazione si può parlare di trasporto a lungo raggio. La distribuzione temporale non segue un andamento stagionale particolare ma risente più che altro della presenza di venti provenienti dalla costa Ovest a carattere episodico/ricorrente.

Sorgente 6 - Traffico

Questa sorgente è caratterizzata dalla presenza di carbonio elementare, marker specifico, e Bario, indicatore di risollelamento stradale (presente nella miscela degli pneumatici). La presenza è pressoché costante tutto l'anno con incrementi nei periodi di accumulo dovuto a stabilità atmosferica.

Di seguito sono riportati gli *stacked graphs* con la sintesi dei profili chimici ottenuti per le sorgenti e la distribuzione nel tempo dei singoli contributi.

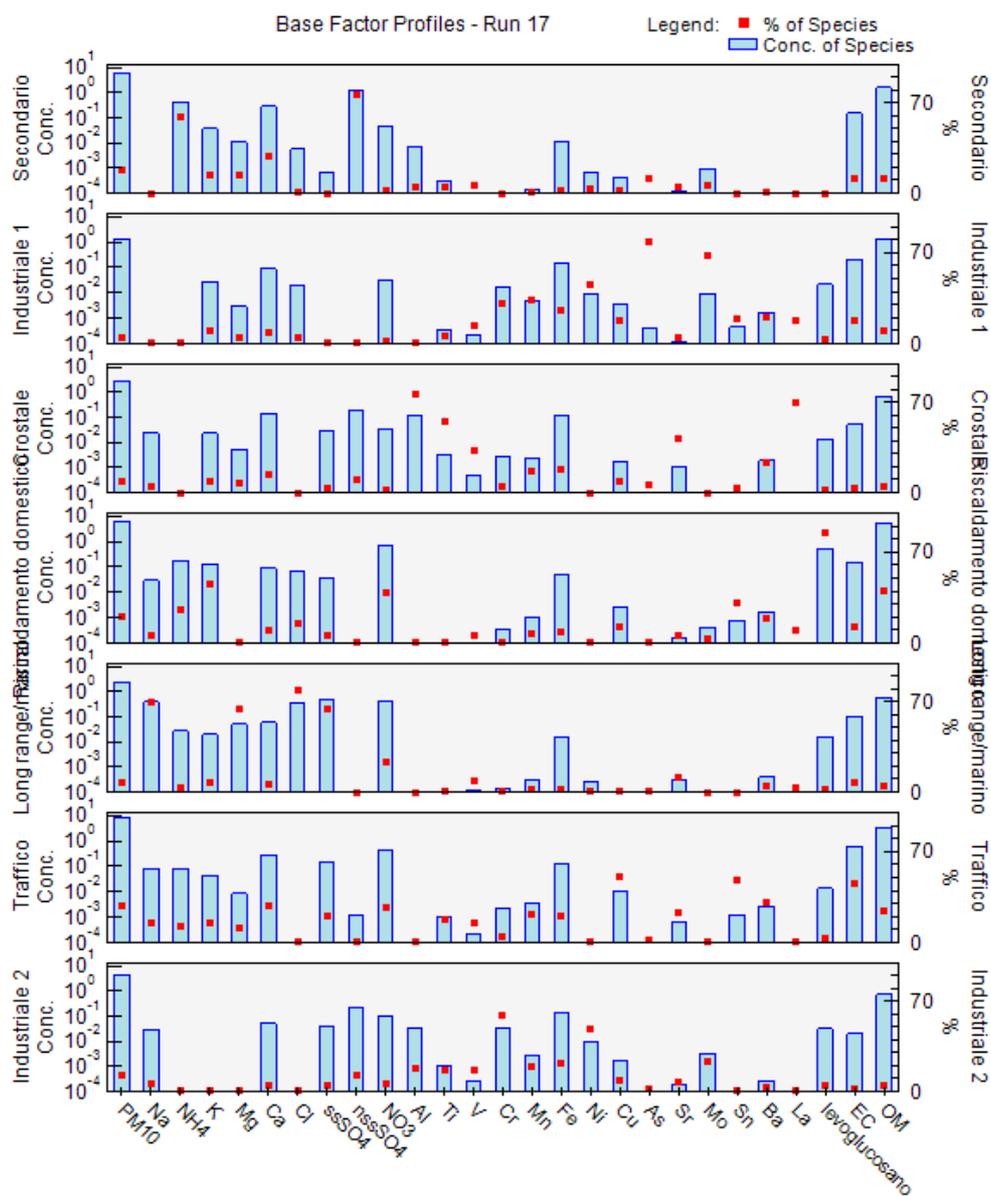


Figura 10 - Profili chimici delle sorgenti individuate con l'analisi statistica.

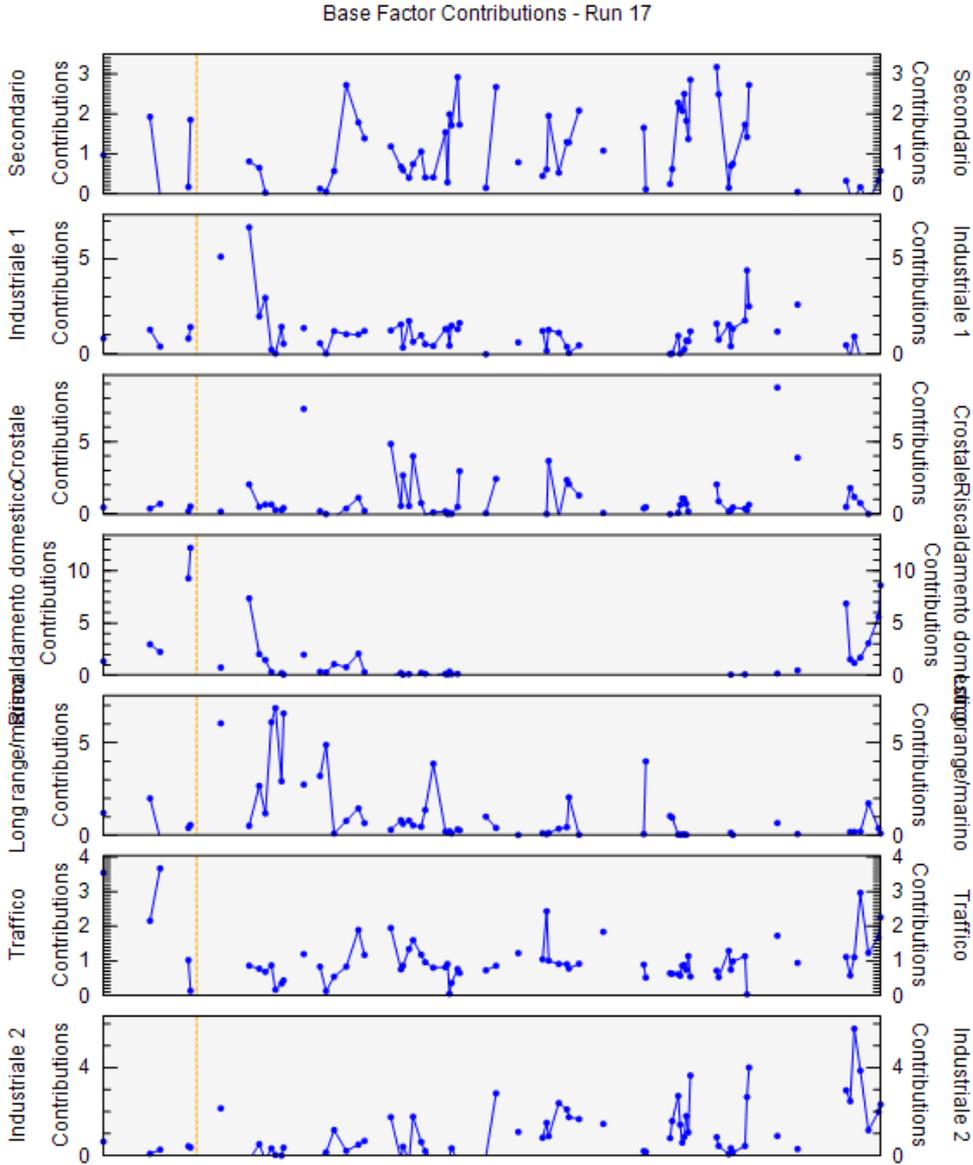


Figura 11 - Distribuzione temporale delle sorgenti impattanti.

L'analisi PMF ha consentito infine di valutare percentualmente il peso delle varie sorgenti identificate (Figura 12).

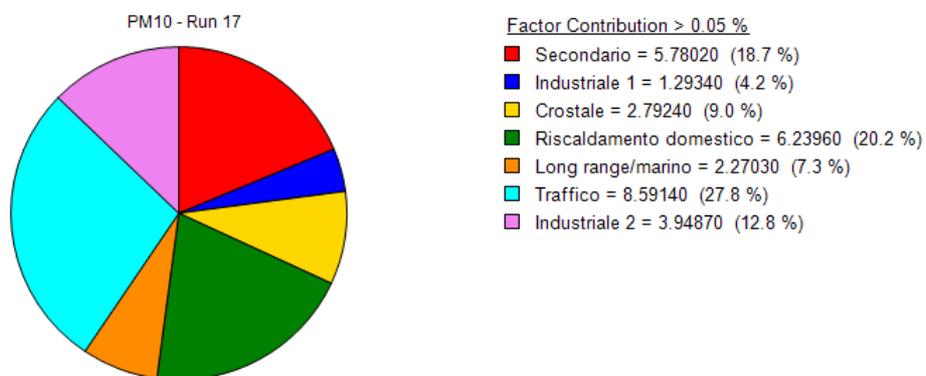


Figura 12 - Ripartizione percentuale delle sorgenti ottenuta da PMF.

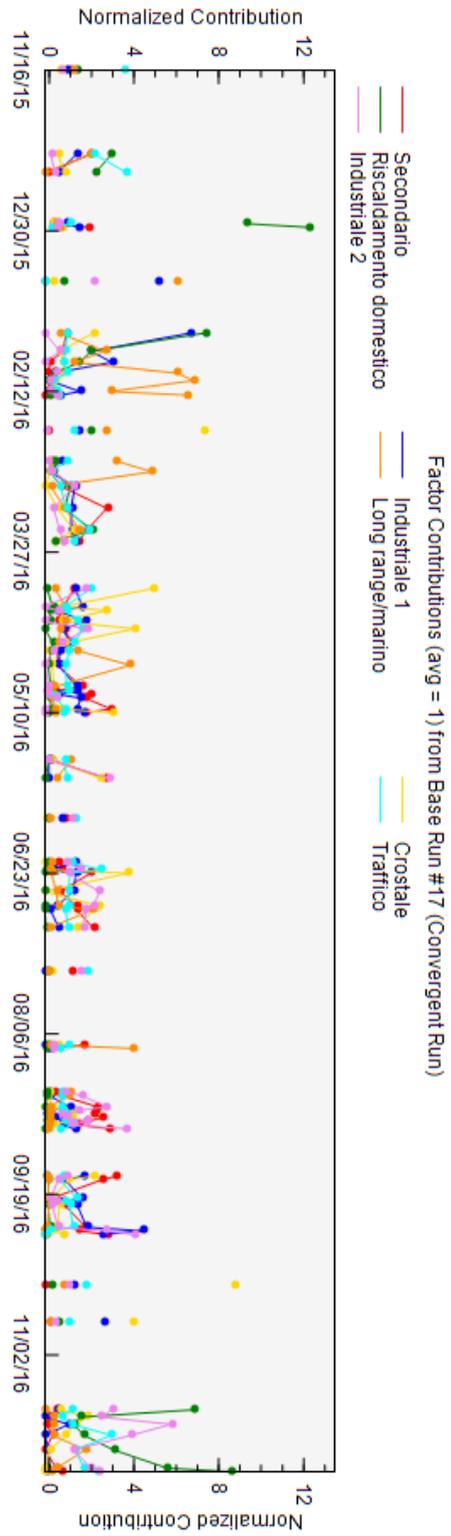


Figura 13 - Distribuzione annuale delle sorgenti simulate dal modello.

5. Conclusioni

Lo studio ha previsto una campagna di campionamento presso la centralina di traffico urbano “Terni - Carrara” che ha interessato il periodo novembre 2015 – dicembre 2016. I filtri sono stati raccolti con un campionatore a singolo stadio (PM_{10}) ad alto volume; i campioni sono poi stati caratterizzati chimicamente e analizzati con tecniche statistiche per la ricerca delle sorgenti principali.

L’analisi dei dati ha fornito risultati soddisfacenti, i dati sono consistenti e pertanto il risultato restituisce un buon quadro generale dei fattori inquinanti principali.

Sono state individuate 7 sorgenti caratterizzanti il sito di misura, con i relativi pesi percentuali (Figura 12). Le sorgenti prevalenti sono di origine antropogenica (traffico, industria, riscaldamento residenziale); data la conformazione orografica del sito risulta importante anche il contributo dell’aerosol secondario. Sono state individuate anche due componenti naturali, una di risollevarimento di suolo locale e l’altra come trasporto da lungo raggio di origine marina.

Nella Tabella 1 è infine riportato il confronto fra i casi di Terni (2009), Foligno, Perugia e Città di Castello, per i quali è stata effettuata la quantificazione delle sorgenti negli ultimi anni. I dati sono confrontati come percentuali perché essendo riferiti ad anni diversi non ha senso confrontare i valori assoluti, che sono determinati in buona misura anche dalle condizioni meteorologiche.

Nel precedente studio svolto a Terni nel 2009 non era stato misurato il Levoglucosano pertanto il contributo delle biomasse legnose si è dimostrato ampiamente sottostimato.

L’aspetto positivo di questa campagna è stato l’elevato numero di campionamenti rispetto alle precedenti campagne, circa il triplo, e un aumento dei metalli analizzati che ha permesso una caratterizzazione più sicura delle sorgenti.

Purtroppo l’uso di una piastra a singolo stadio non ha consentito la distinzione tra frazione *fine* e frazione *coarse* che avrebbe potuto fornire informazioni interessanti.

Tabella 1 -Confronto fra l'abbondanza relativa (%) delle varie sorgenti di PM₁₀ identificate a Terni, Foligno, Perugia e Città di Castello. I dati si intendono come media annua.

Sorgente		Terni (2009)	Foligno	Perugia	Città di Castello	Terni (2016)
PM₁₀	Traffico	24.3	19.5	40.0	7.0	27.8
	Industria	26.8	n.d.	n.d.	n.d.	17.0
	Riscaldamento/ Combustio	3.6	22.3	17.6	47.8	20.2
	Suolo urbano (naturale e	27.5	33.2	13.4	25.0	9.0 (+7.3 long
	Aerosol secondario	17.8	24.9	14.8 *	20.2	18.7
% di massa non modellata		0	n.d.	14.2	n.d.	0

Riferimenti

(1) J.-P. Putaud, R. Van Dingenen et al., *A European aerosol phenomenology e 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe*, Atmospheric Environment 44 (2010) 1308-1320

(2) B. Moroni, D. Cappelletti et al., *Integrated single particle-bulk chemical approach for the characterization of local and long range sources of particulate pollutants*, Atmospheric Environment 50 (2012) 267-277

(3) C.A. Belis, Bo R. Larsen et al., *European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Model*, Report EUR 26080 EN

APPENDICE A

Dati gravimetrici complessivi della campagna

	ANNUALE	INVERNO	PRIMAVERA	ESTATE	AUTUNNO
DURATA (min)	107054	22451	32293	28796	23796
FLUSSO (m³/min)	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
V (m³)	122042	25594	36814	32828	26806
C (µg/m³)	35.3	55.0	24.0	27.2	39.9

APPENDICE B

Concentrazioni chimiche misurate raggruppate in quattro stagioni e come media annuale

PM ₁₀	ANNUALE	INVERNO	PRIMAVERA	ESTATE	AUTUNNO
Na (µg/m ³)	0,59	1,09	0,62	0,40	0,27
NH ₄ ⁺ (µg/m ³)	0,77	1,19	0,66	0,61	0,68
K (µg/m ³)	0,31	0,67	0,22	0,12	0,27
Mg (µg/m ³)	0,08	0,13	0,10	0,06	0,04
Ca (µg/m ³)	1,07	1,33	1,00	0,94	1,06
F (µg/m ³)	0,04	0,08	0,03	0,01	0,03
HCOO ⁻ (µg/m ³)	0,26	0,87	0,06	0,06	0,11
MSA (µg/m ³)	0,06	0,10	0,05	0,06	0,03
Cl (µg/m ³)	0,82	2,46	0,62	0,15	0,18
NO ₂ ⁻ (µg/m ³)	0,04	0,12	0,02	0,01	0,02
SO ₄ ⁼ (µg/m ³)	2,91	4,42	2,44	2,63	2,32
C ₂ O ₄ ⁼ (µg/m ³)	0,43	0,78	0,48	0,28	0,19
Br ⁻ (µg/m ³)	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
NO ₃ ⁻ (µg/m ³)	4,34	12,89	2,69	1,15	1,50
PO ₄ ³⁻ (µg/m ³)	0,09	0,23	0,01	0,03	0,09
Al (ng/m ³)	184,08	92,60	200,71	195,11	241,72
Ti (ng/m ³)	6,61	5,67	6,03	6,12	8,86
V (ng/m ³)	1,72	2,04	1,51	1,77	1,61
Cr (ng/m ³)	60,67	71,31	32,90	55,65	91,59
Mn (ng/m ³)	16,84	24,43	15,19	11,13	17,76
Fe (ng/m ³)	641,19	929,51	516,17	482,49	692,04
Co (ng/m ³)	0,51	0,68	0,40	0,34	0,66
Ni (ng/m ³)	20,78	23,02	15,05	17,59	29,53
Cu (ng/m ³)	21,85	32,09	18,61	15,46	22,94
Zn (ng/m ³)	33,11	60,90	29,08	21,24	23,83
As (ng/m ³)	0,55	0,75	0,48	0,35	0,64
Sr (ng/m ³)	2,88	3,69	2,66	2,56	2,69
Mo (ng/m ³)	19,26	32,10	13,11	12,24	22,21
Cd (ng/m ³)	0,22	0,49	0,20	0,05	0,15
Sn (ng/m ³)	3,34	7,85	2,24	1,50	2,32
Sb (ng/m ³)	0,55	1,21	0,37	0,19	0,54
Ba (ng/m ³)	9,61	17,87	7,56	5,49	8,62
La (ng/m ³)	0,18	0,18	0,21	0,08	0,26
Pb (ng/m ³)	6,04	9,63	6,42	3,53	4,78
Carbonio organico (µg/m ³)	10,93	24,62	6,02	5,18	10,01
Carbonio elementare (µg/m ³)	1,46	1,97	1,24	1,02	1,72
Levogluosano (ng/m ³)	718,82	2.304,59	191,21	20,18	596,65

