

La qualità dell'aria a Rezzato: composizione del PM10 e sue sorgenti

Vorne Gianelle

**U.O. Centro Regionale Monitoraggio della Qualità dell'Aria
(C.R.M.Q.A.)**

**Settore Monitoraggi Ambientali
ARPA Lombardia**

ARPA Lombardia svolge:

- **Attività di controllo:** in tutti quei casi nei quali sia indispensabile verificare la corretta applicazione delle disposizioni di legge da parte di chi usa risorse ambientali attraverso, ad esempio, verifiche presso aziende, controlli di conformità e di rispetto prescrizioni
- **Attività di monitoraggio:** finalizzata a conoscere lo stato complessivo dell'ambiente attraverso, ad esempio, l'analisi della qualità dell'aria, delle acque e delle varie componenti ambientali, quale base per le decisioni politiche e l'accertamento del rispetto della regolamentazione.

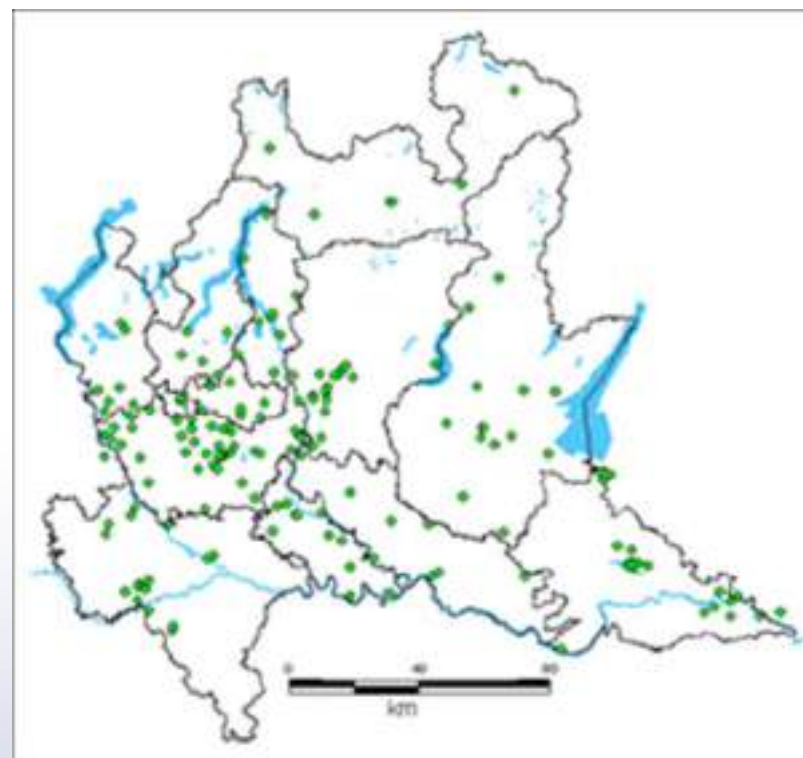
Le Agenzie per la Protezione dell'Ambiente devono quindi **produrre informazioni** per gli amministratori e per il pubblico;

Le informazioni vengono prodotte attraverso **l'interpretazione secondo i criteri e le modalità della scienza dei dati ambientali.**

I dati ambientali sono prodotti attraverso **il processo di validazione dei «numeri»**, secondo processi definiti a priori, che vengono prodotti dai sistemi di misura

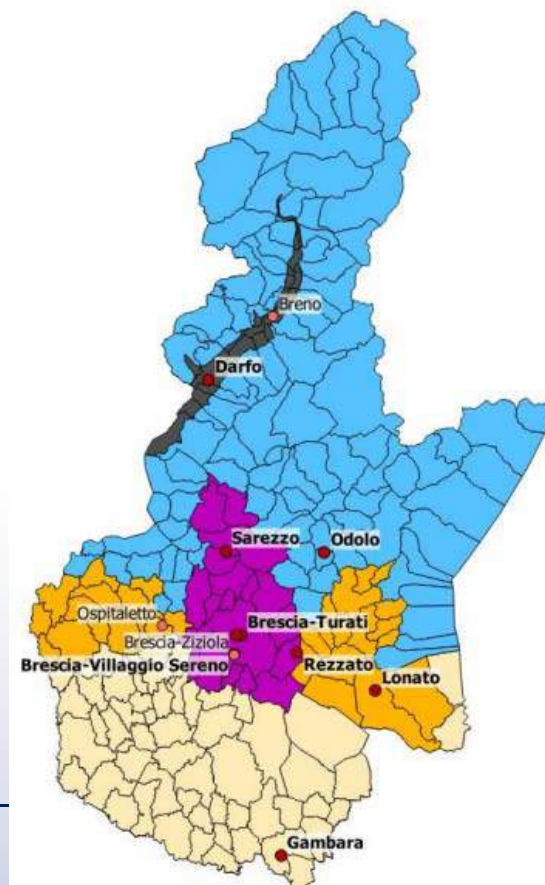
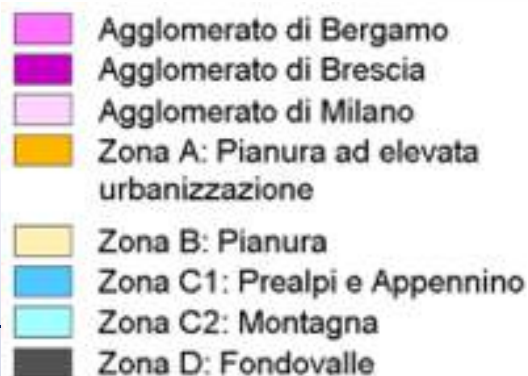
Il **monitoraggio della qualità dell'aria** di una determinata **area** avviene attraverso **misure prolungate nel tempo** e si attua mediante:

- **Rete di monitoraggio:** insieme di stazioni di misura fisse dislocate sul territorio, in grado di rilevare la concentrazione degli inquinanti nella bassa atmosfera.
- **Laboratorio mobile:** stazione di misura mobile collocabile sul territorio, in grado di rilevare la concentrazione degli inquinanti nella bassa atmosfera



Il **monitoraggio della qualità dell'aria** di una determinata **area** avviene attraverso **misure prolungate nel tempo** e si attua mediante:

- **Rete di monitoraggio:** insieme di stazioni di misura fisse dislocate sul territorio, in grado di rilevare la concentrazione degli inquinanti nella bassa atmosfera.
- **Laboratorio mobile:** stazione di misura mobile collocabile sul territorio, in grado di rilevare la concentrazione degli inquinanti nella bassa atmosfera

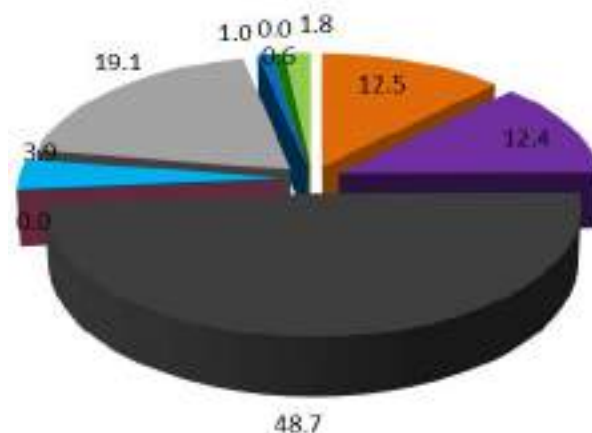


DOMANDA: Perché a Rezzato ci sono concentrazioni di PM10 talvolta significativamente più alte della media della regione?

Rezzato: Stazione suburbana industriale



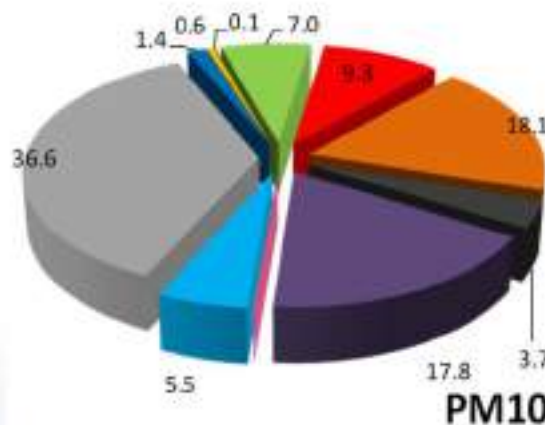
Rezzato



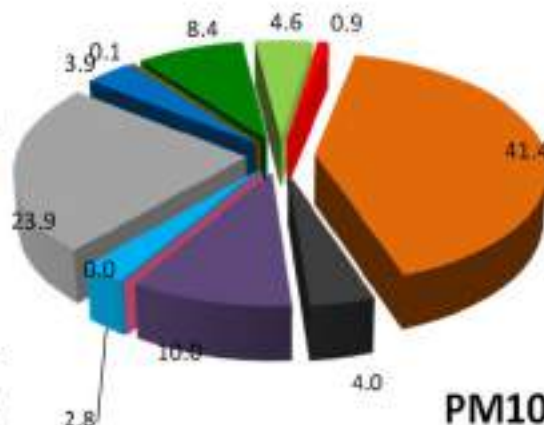
74% Cementifici e calcifici: frantumazione trasporto e deposito
25% Estrazione di materiali da cava

98% cementificio. 10% del contributo da combustione dell'industria nella provincia di Brescia

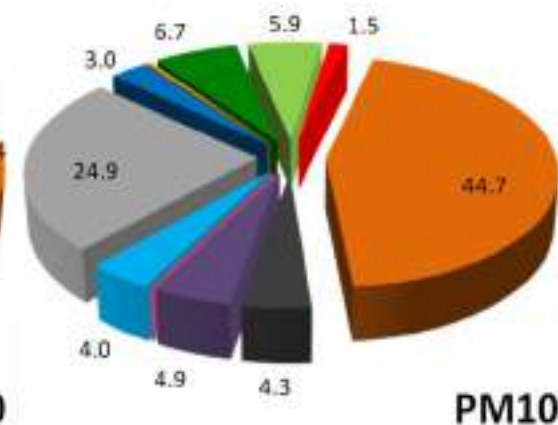
Brescia



Provincia di Brescia



Regione Lombardia



- Produzione energia e trasform. combustibili
- Combustione nell'industria
- Estrazione e distribuzione combustibili
- Trasporto su strada
- Trattamento e smaltimento rifiuti
- Altre sorgenti e assorbimenti

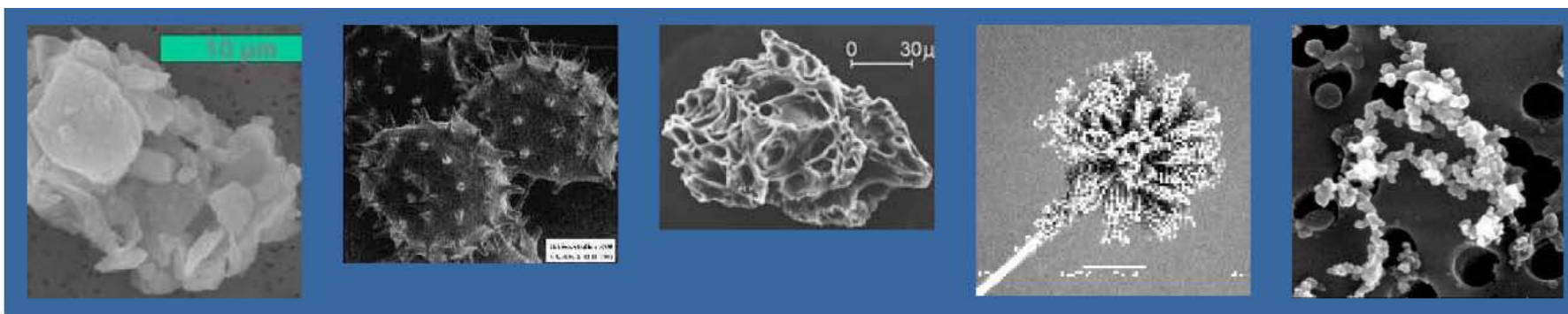
- Combustione non industriale
- Processi produttivi
- Uso di solventi
- Altre sorgenti mobili e macchinari
- Agricoltura

DOMANDA: Perché a Rezzato ci sono concentrazioni di PM10 talvolta significativamente più alte della media della regione?



La risposta è nella composizione del PM10!

Le polveri atmosferiche o **PM** (Particulate Matter) sono costituite da una miscela di particelle solide e liquide sospese in aria variabili per caratteristiche dimensionali, composizione e provenienza

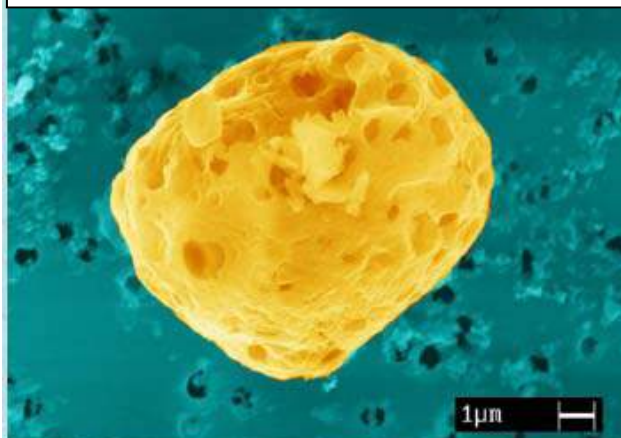


ESEMPIO: immagini al microscopio elettronico a scansione:

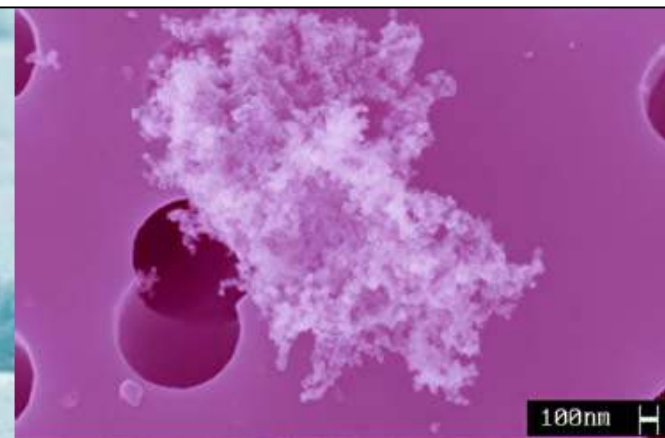
1. particelle di sabbia del deserto
2. pollini di Hibiscus
3. particella di cenere vulcanica
4. particelle di muffa
5. particelle di fuliggine

Cosa si intende per polveri fini?

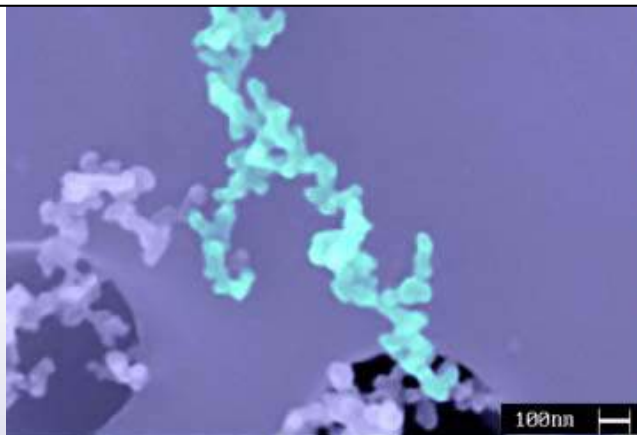
Particella carboniosa da combustione combustibili ricchi di zolfo



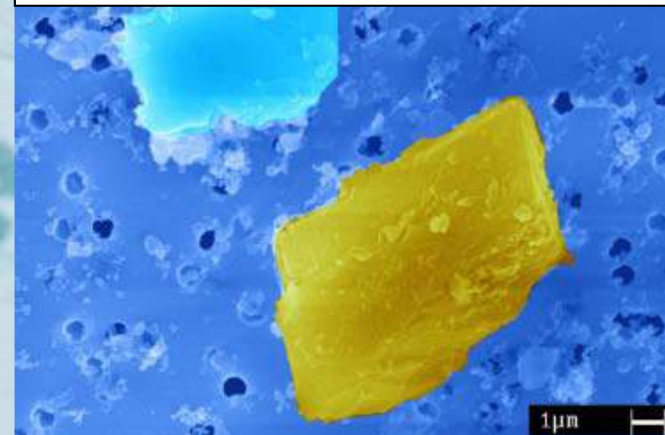
Agglomerato di particelle nanometriche organiche da veicolo con motore diesel



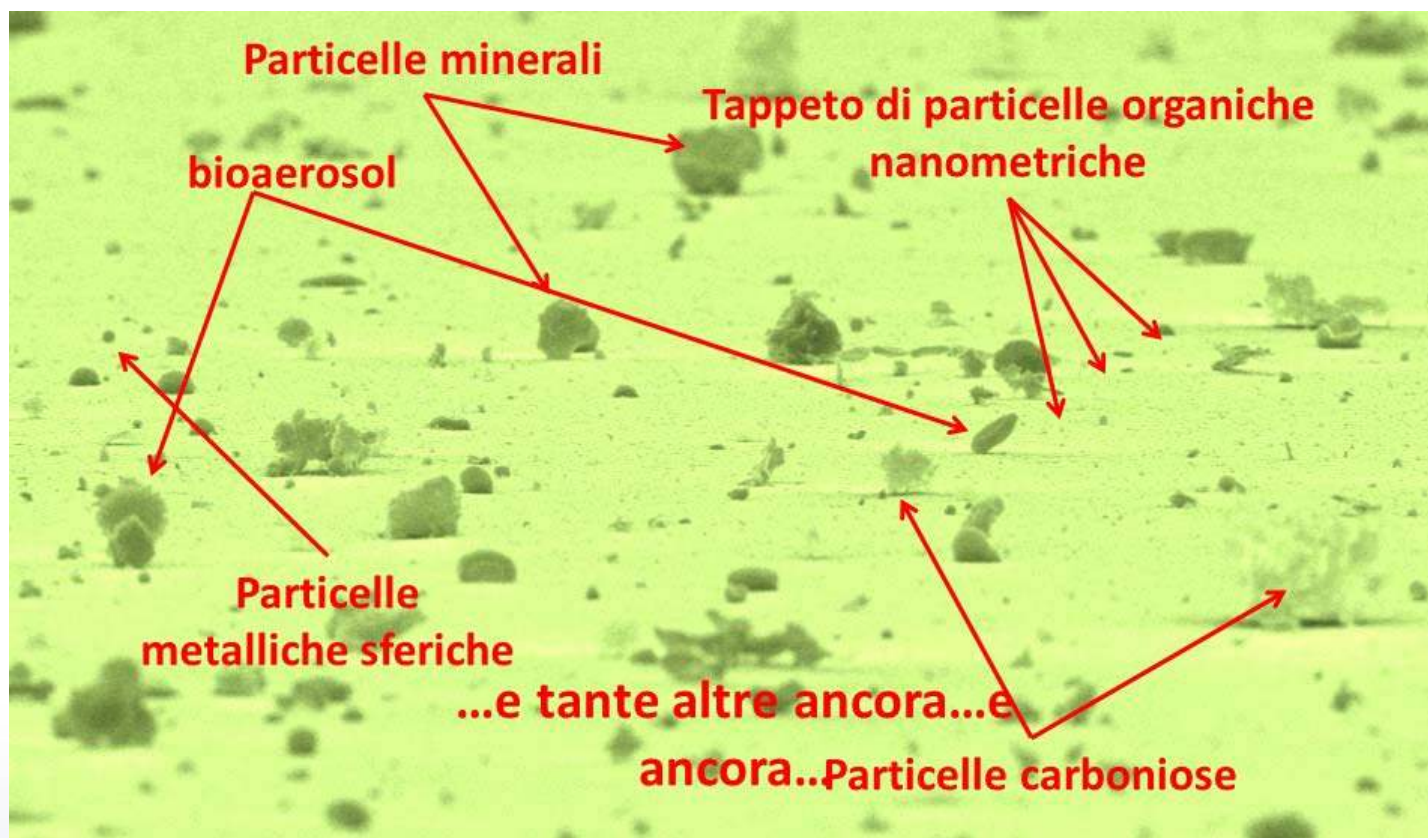
Agglomerato di particelle nanometriche organiche da camino domestico a legna



Particelle minerali prodotte per azioni meccaniche e risospese nell'aria



Cosa si intende per polveri fini?



Definizioni

- **Particolato aerodisperso**: l'insieme delle particelle presenti in atmosfera allo stato solido e liquido, escluso l'acqua, che hanno tempi di residenza sufficientemente lunghi per poter essere rilevato;
- **Aerosol**: sistema fisico composto dal particolato aerodisperso e dal gas (atmosfera) che lo contiene

Particolato: soluto

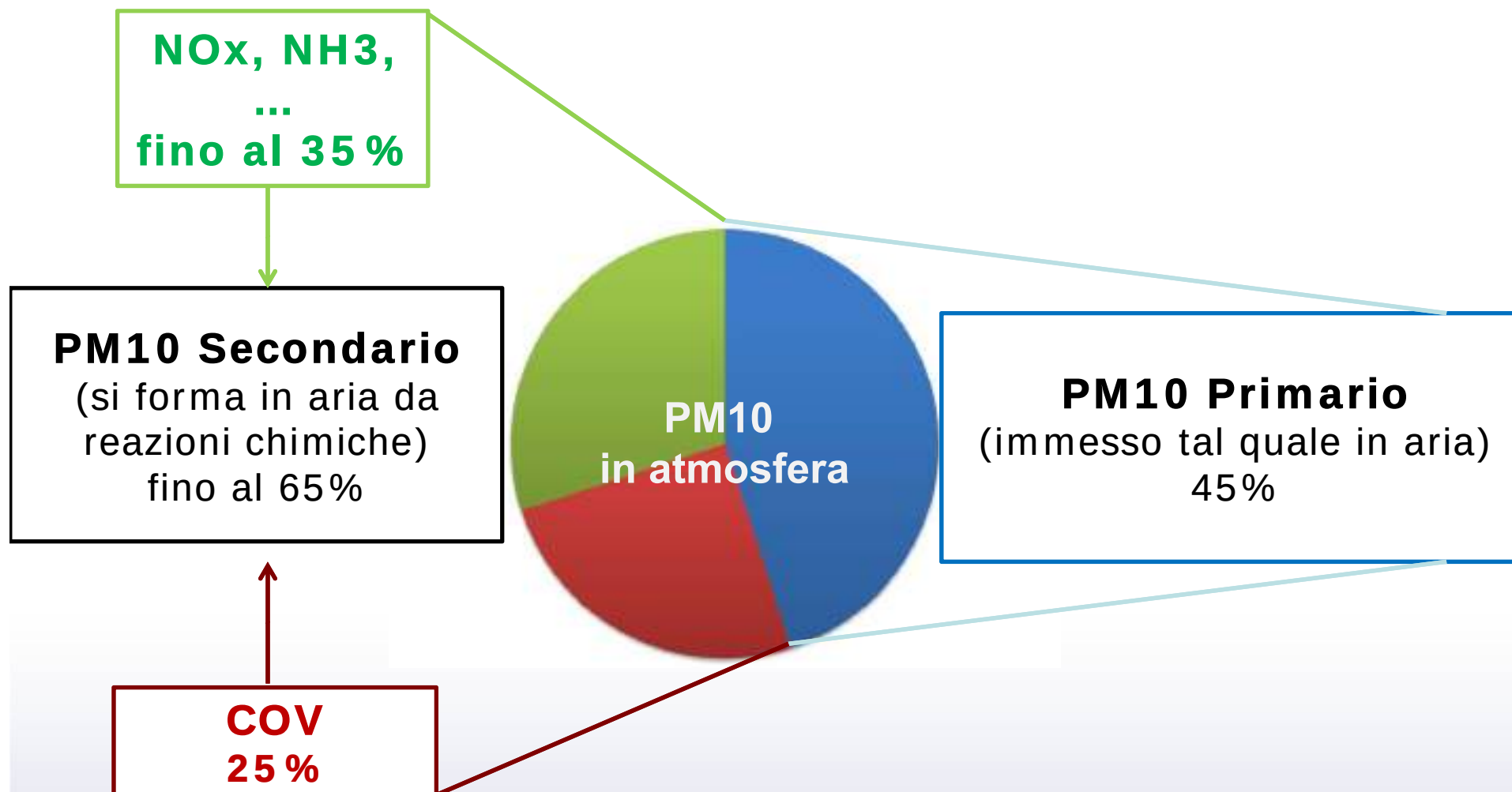
Gas atmosfera: solvente

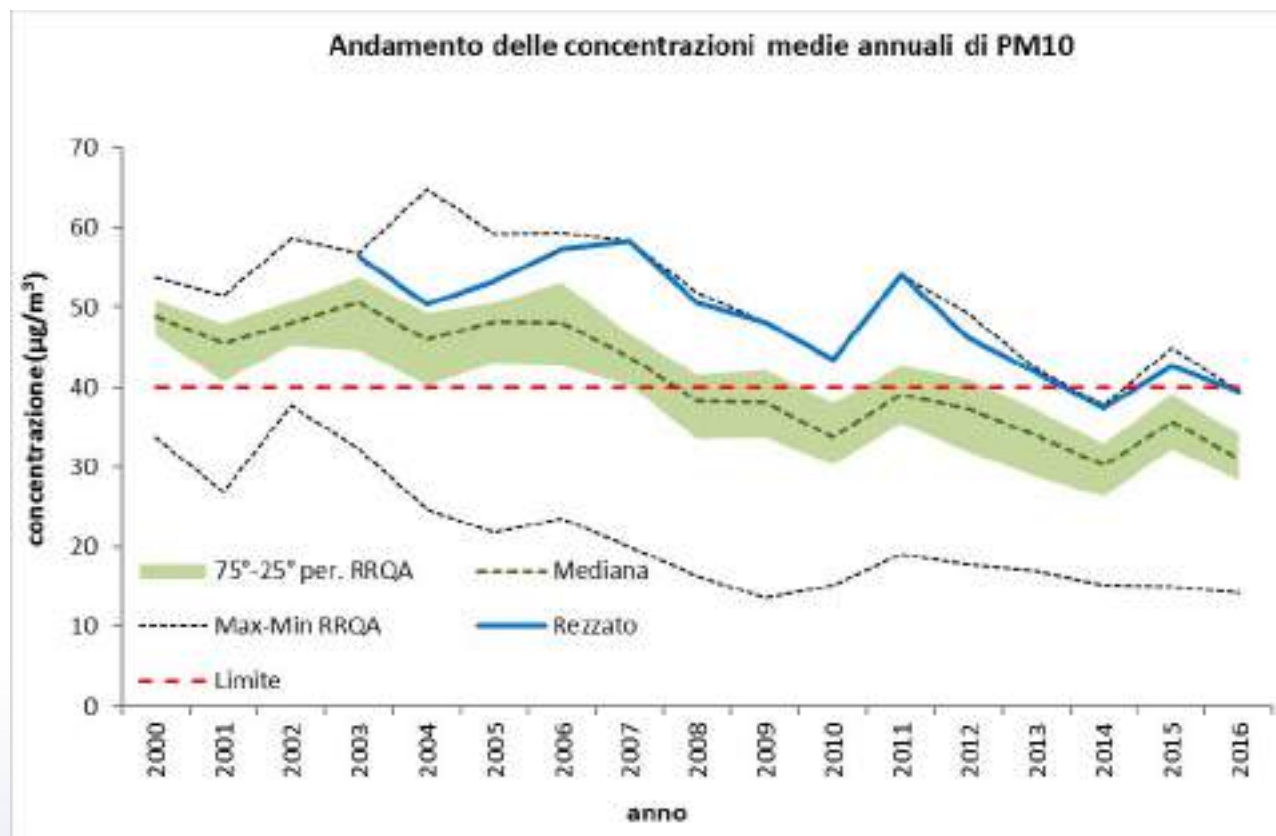
Aerosol: soluzione

Il particolato aerodisperso in atmosfera è un insieme polidisperso di particelle che si differenziano tra loro per:

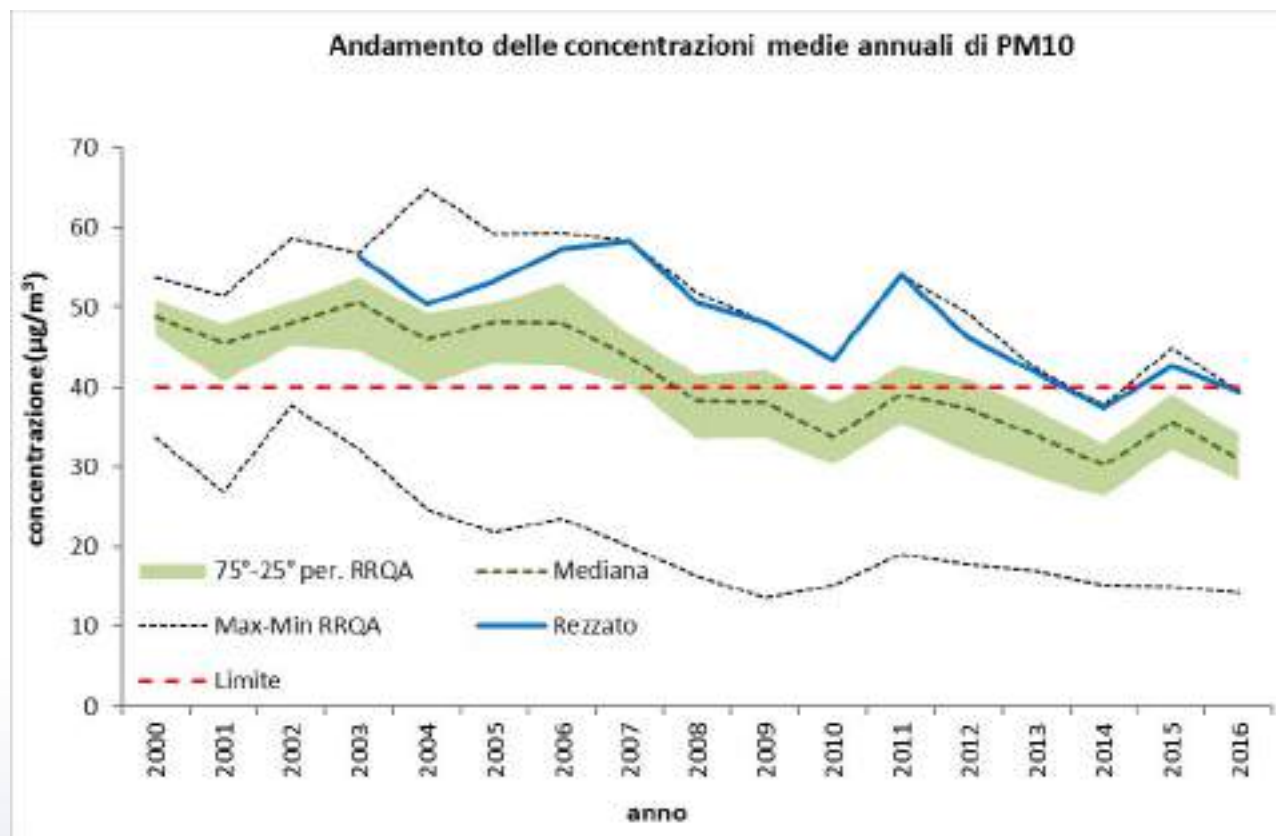
- forma;
- aspetto morfologico;
- **dimensione**;
- composizione;
- comportamento (chimico fisico);
- ...

*Composizione media del PM10 presente in atmosfera
negli agglomerati lombardi (MI, BG, BS)*





1° Approfondimento: La cabina è rappresentativa della qualità dell'aria del comune o è la fotografia di una situazione estremamente locale?



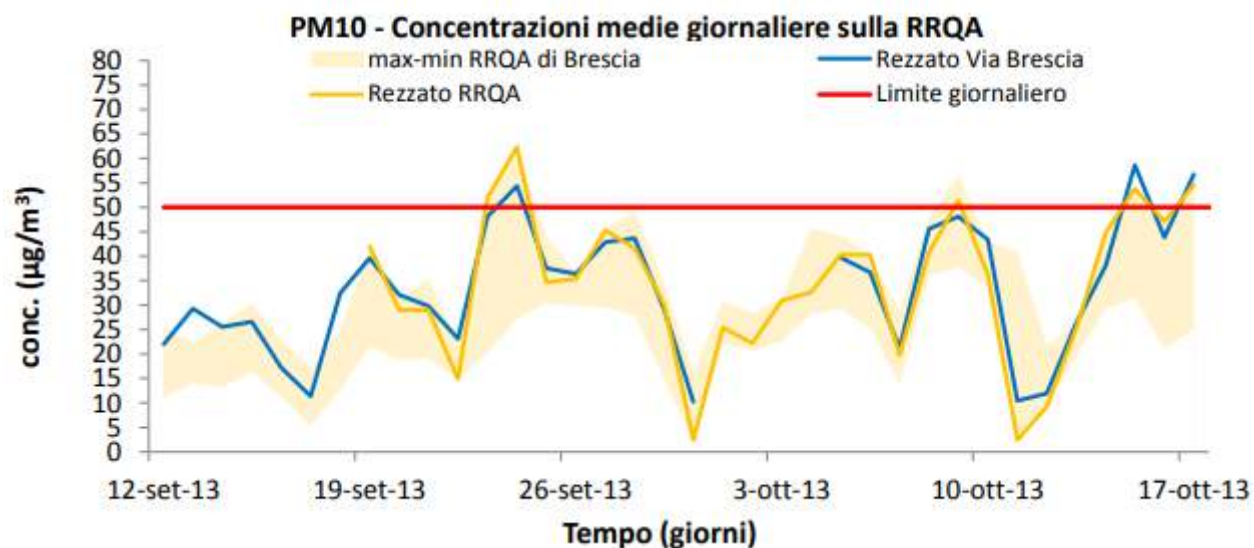
1° Approfondimento: La cabina è rappresentativa della qualità dell'aria del comune o è la fotografia di una situazione estremamente locale?

Campagna con Laboratorio mobile sito in Via Brescia:



1° Approfondimento: La cabina è rappresentativa della qualità dell'aria del comune o è la fotografia di una situazione estremamente locale?

Campagna con Laboratorio mobile sito in Via Brescia:



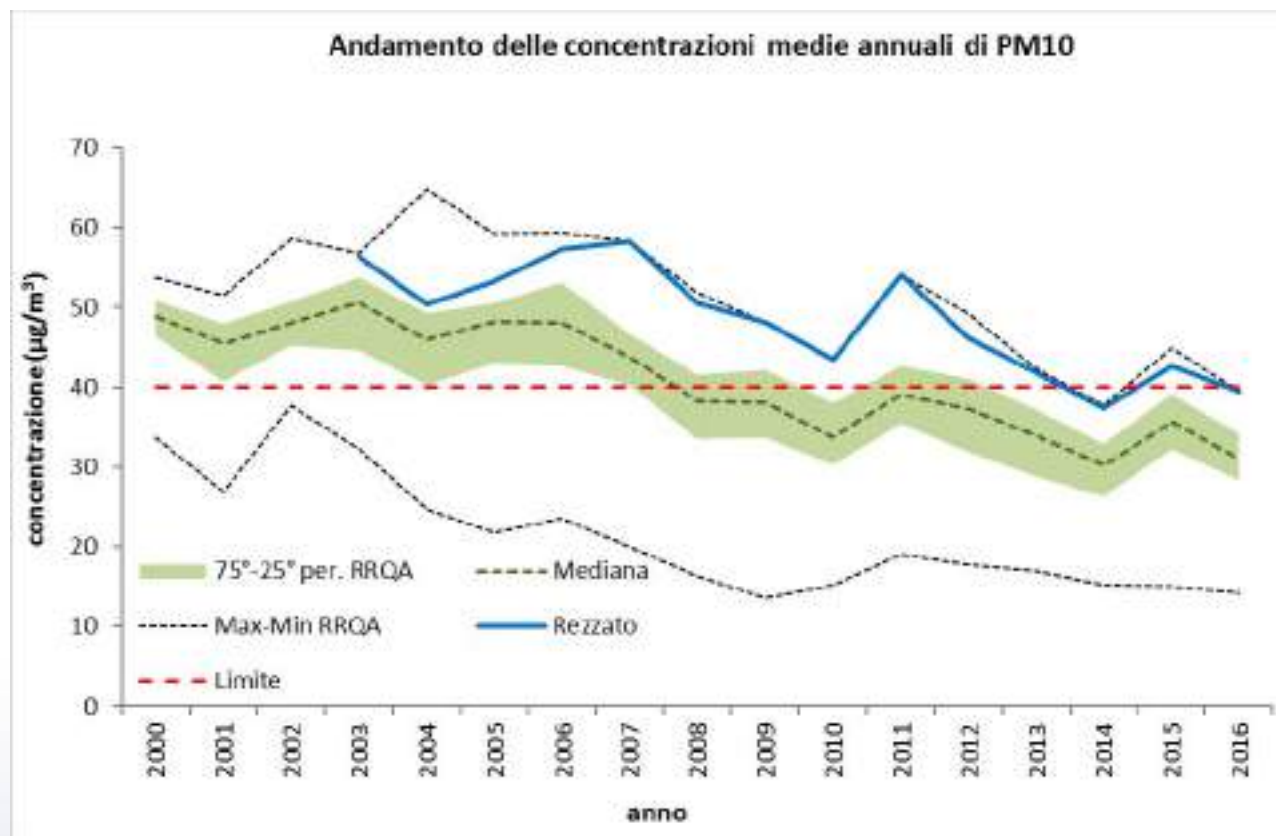
non sussistono sostanziali differenze tra i dati di particolato rilevati presso la postazione fissa ed il laboratorio mobile



La centralina è rappresentativa quantomeno dell'abitato del comune

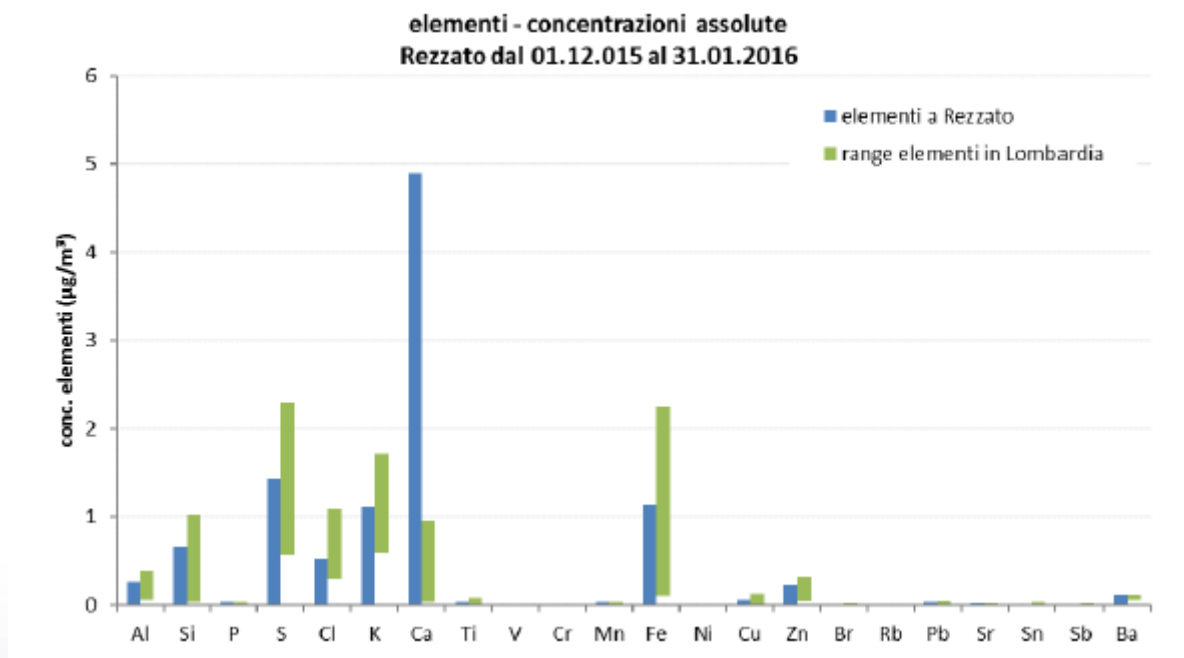
2° Approfondimento: Concentrazioni elevate di PM10

Determinazione della componente elementale tramite l'applicazione della tecnica ED-XRF sui campioni di PM10 raccolti



2° Approfondimento: Concentrazioni elevate di PM10

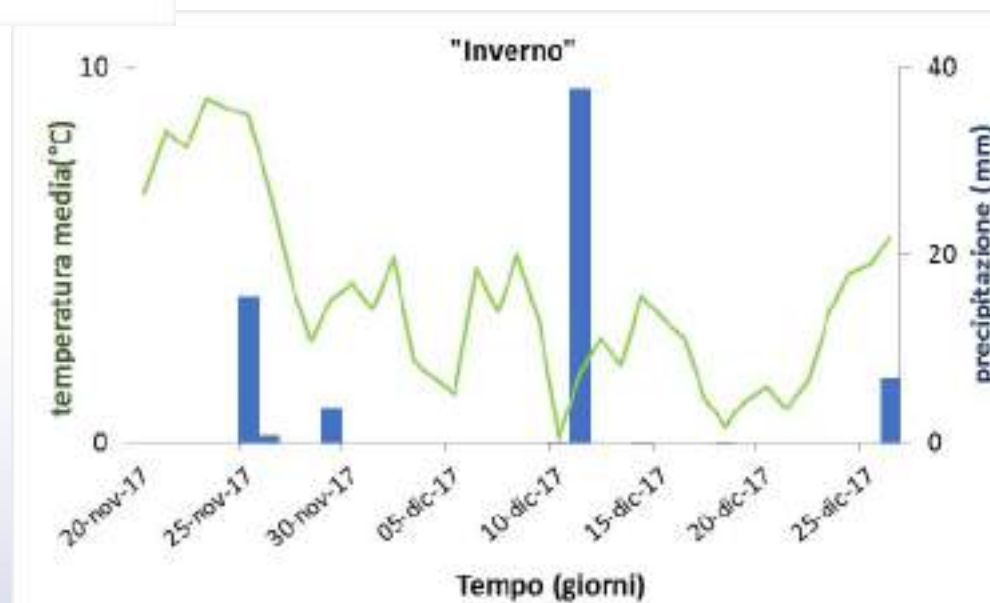
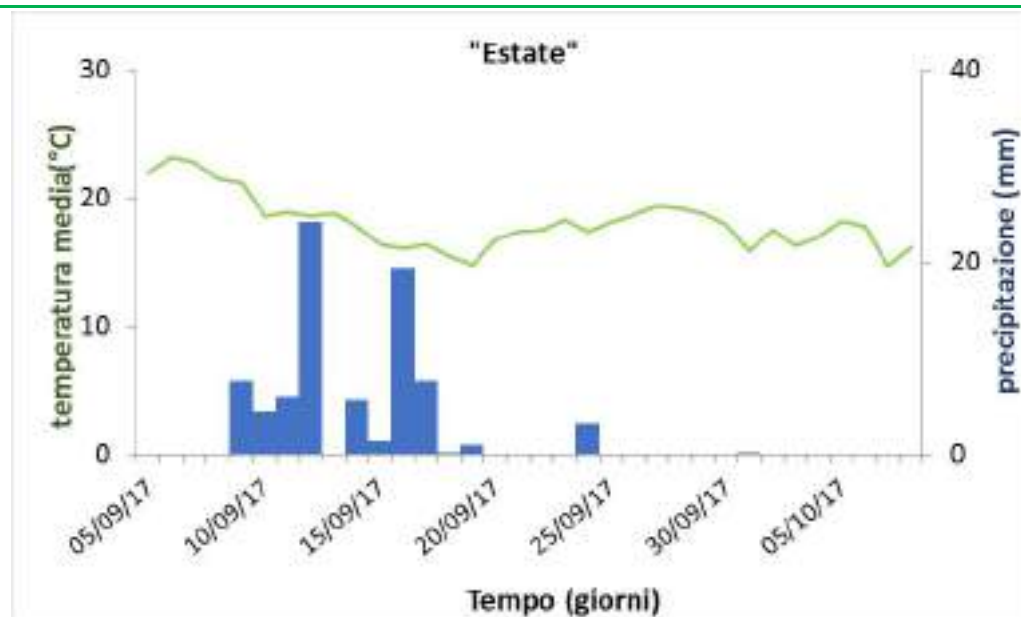
Determinazione della componente elementale tramite l'applicazione della tecnica ED-XRF sui campioni di PM10 raccolti



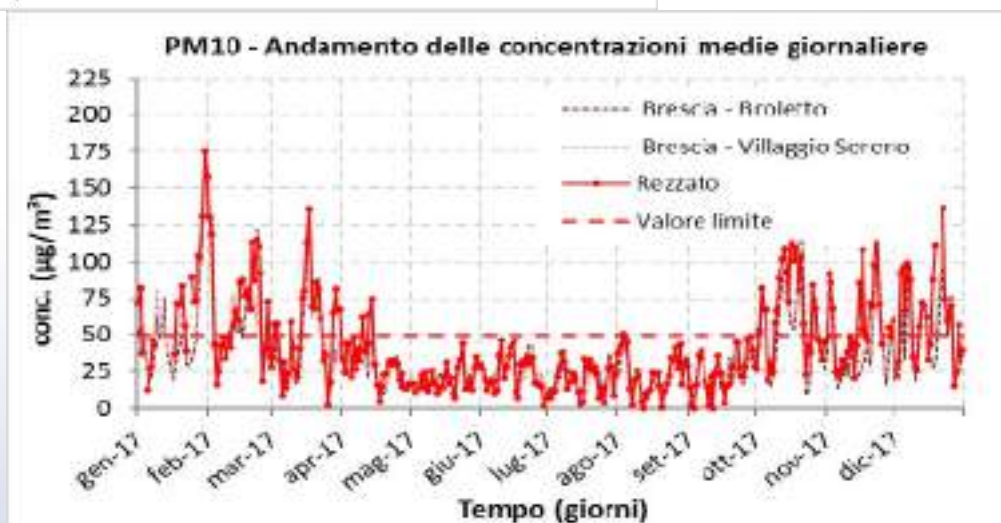
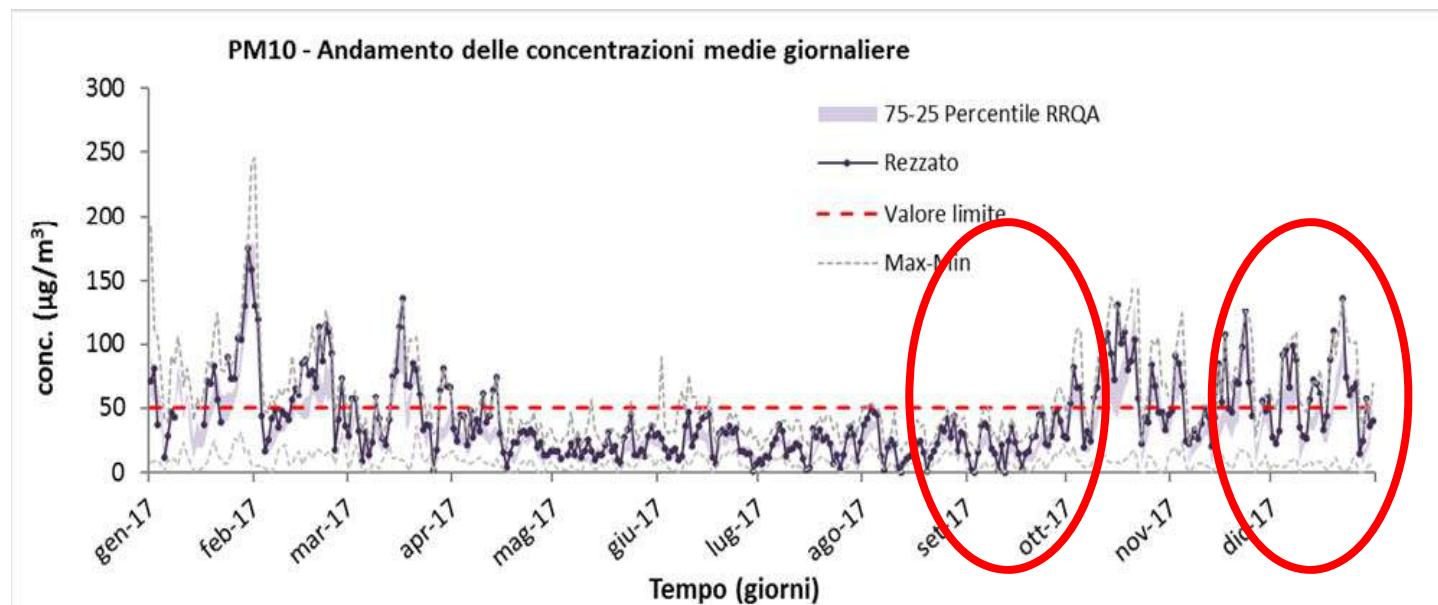
Calcio presente in concentrazioni elevate nel sito di Rezzato.

Vista la presenza di una cava nelle vicinanze, è stata fatta l'ipotesi che il calcio in eccesso sia presente in forma di carbonato.

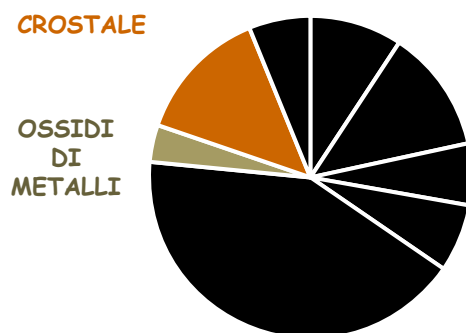
- Sito di misura: cabina RRQA di Rezzato
- Campagna «estiva»: 5 settembre ÷ 6 ottobre 2017
- Campagna «invernale»: 21 novembre 2017 ÷ 26 dicembre 2017
- Composizione giornaliera del PM10:
 - ❖ Composizione elementale ($Z > 11$)
 - ❖ Carbonio Organico ed Elementare (OC-EC), con particolare attenzione al **carbonio carbonatico**
 - ❖ Anioni e Cationi
 - ❖ Levoglucosano
- Identificazione e prima quantificazione del contributo delle sorgenti di emissione del particolato mediante applicazione di un algoritmo di Source Apportionment



Andamento del PM10 a Rezzato



il PM10 è costituito da una famiglia di «inquinanti»:



Determinazione analitica:
Spettrometria a Raggi X

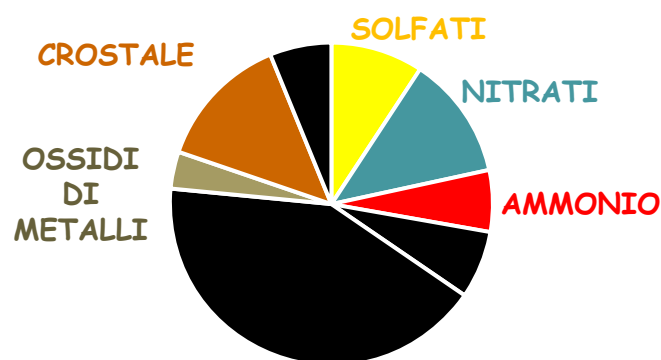
- **Elementi**, sotto forma di ossidi preferenziali: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Pb.

Ossidi di Al, Ca, Fe, Si, e Ti: si trovano prevalentemente in particelle di grandi dimensioni e forme irregolari, provenienti dall'erosione della crosta terrestre.

Ossidi di K, Rb e Cl: sono anche in parte presenti nei fumi di combustione delle biomasse.

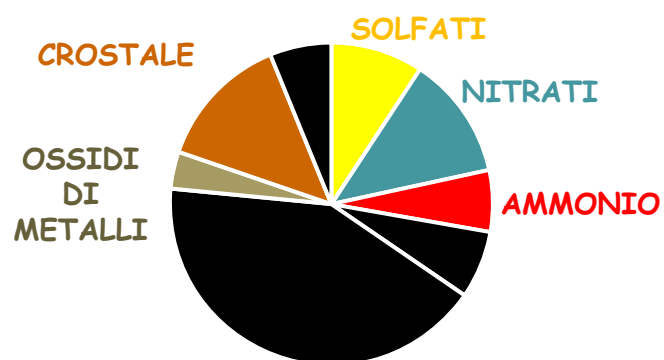
$$\text{Frazione minerale} = 1.15 \cdot (1.890 \cdot \text{Al} + 2.139 \cdot \text{Si} + 1.399 \cdot \text{Ca} + 1.668 \cdot \text{Ti} + 2.497 \cdot \text{S}^* + 2.580 \cdot \text{Cl}^* + 1.205 \cdot \text{K}^* + 1.923 \cdot \text{Cr}^* + 2.019 \cdot \text{Mn}^* + 1.358 \cdot \text{Fe}^* + 1.341 \cdot \text{Ni}^* + 1.252 \cdot \text{Cu}^* + 1.245 \cdot \text{Zn}^* + 1.701 \cdot \text{Br}^* + 1.094 \cdot \text{Rb}^* + 1.011 \cdot \text{Pb}^*)$$

$$\text{Ossidi antropici} = 2.580 \cdot (\text{Cl} - \text{Cl}^*) + 1.205 \cdot (\text{K} - \text{K}^*) + 1.923 \cdot (\text{Cr} - \text{Cr}^*) + 2.019 \cdot (\text{Mn} - \text{Mn}^*) + 1.358 \cdot (\text{Fe} - \text{Fe}^*) + 1.341 \cdot (\text{Ni} - \text{Ni}^*) + 1.252 \cdot (\text{Cu} - \text{Cu}^*) + 1.245 \cdot (\text{Zn} - \text{Zn}^*) + 1.701 \cdot (\text{Br} - \text{Br}^*) + 1.094 \cdot (\text{Rb} - \text{Rb}^*) + 1.011 \cdot (\text{Pb} - \text{Pb}^*)$$



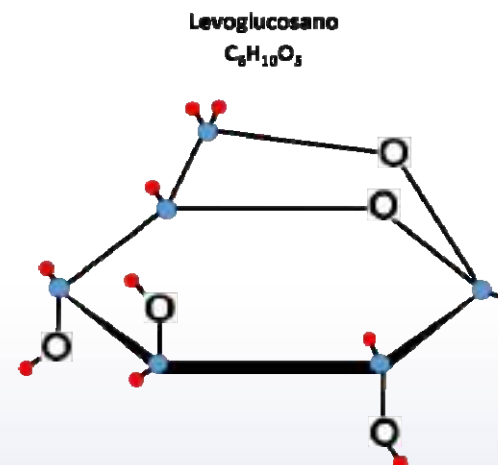
Determinazione analitica:
Cromatografia Ionica

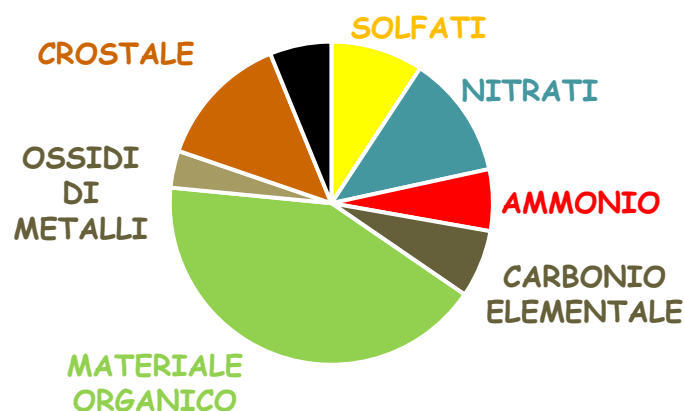
- **Componente ionica** (cloruri, fosfati, fluoruri, nitrati, solfati, ammonio, sodio, calcio potassio magnesio): permette la stima del contributo della **componente secondaria inorganica** del particolato e quindi meno correlata alle sorgenti strettamente locali. In particolare, i *nitrati* sono indicativi delle sorgenti da combustione (autoveicoli e riscaldamento) e raggiungono le maggiori concentrazioni in inverno in quanto le basse temperature ne favoriscono la condensazione. Viceversa i *solfati* aumentano nella stagione estiva, in quanto la loro formazione è favorita dall'intensa radiazione solare. In atmosfera, nitrati, solfati ed ammonio si legano al particolato sotto forma di sali, ovvero come *ammonio nitrato ed ammonio solfato*.



Determinazione analitica:
Cromatografia Ionica

- Il **levoglucosano**: è uno zucchero anidro che si forma a seguito della decomposizione termica della cellulosa durante la sua combustione ed è quindi emesso come particolato; per questo motivo rappresenta un marker specifico della combustione di biomasse nel PM (Simoneit et al., 1999).

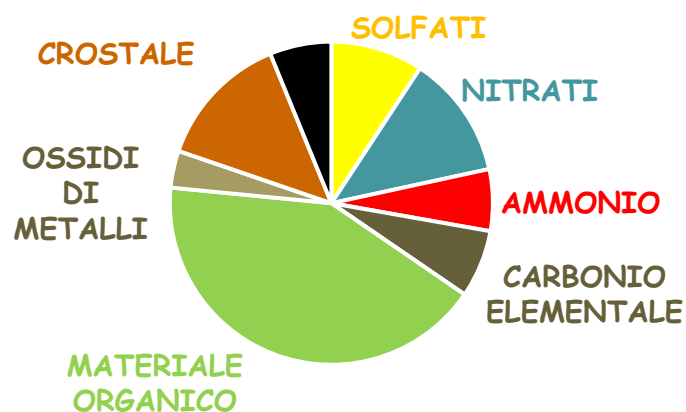




Determinazione analitica:
metodo termo-ottico,
ovvero TOT/TOR Thermal-
Optical

Transmittance/Reflectance
(CEN/TR 16243:2011),
protocollo NIOSH-Like

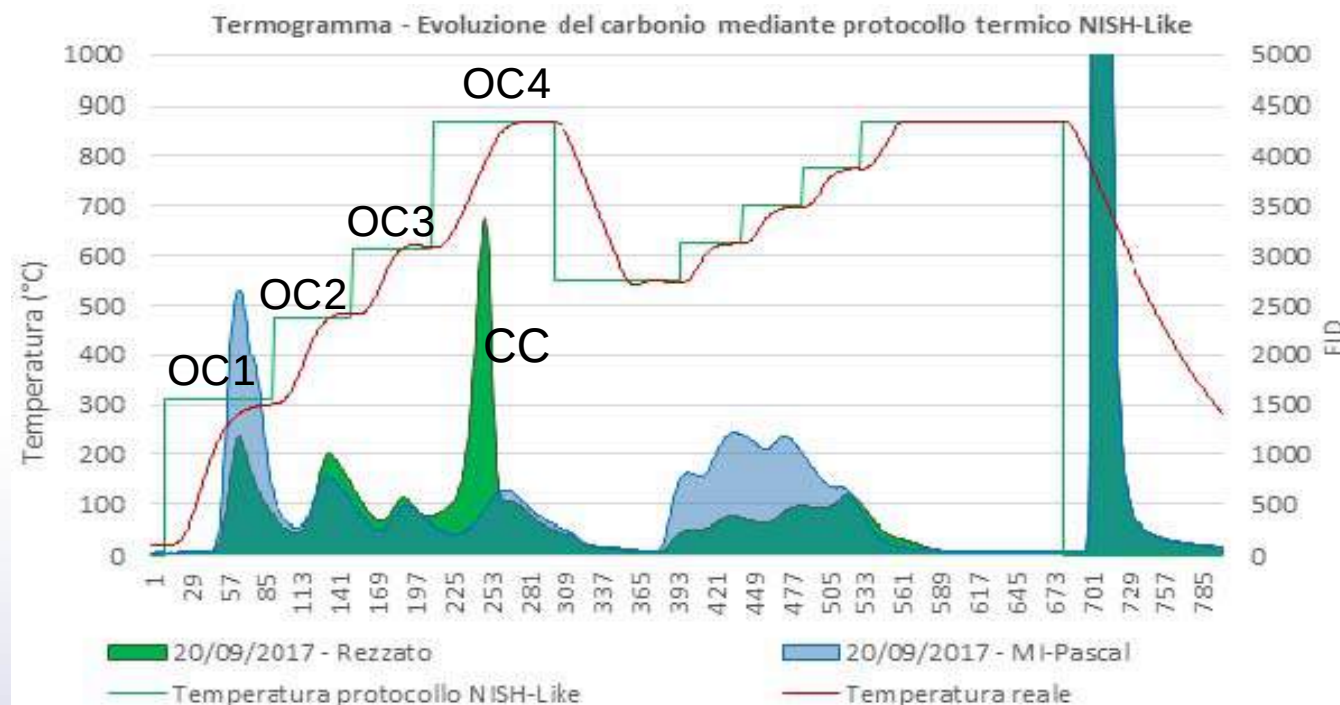
- La **frazione carboniosa**: **EC** (**Elemental Carbon**), particelle di carbonio con microstruttura simile a quella della grafite e aggregate in piccole sfere con diametro indicativamente compreso tra 10 e 50 nm. Il composto risultante è refrattario e un forte agente riducente. Si tratta di un inquinante primario emesso durante la combustione incompleta di combustibili fossili e di biomasse e può essere emesso da sorgenti naturali e antropiche sotto forma di fuliggine. L'**OC** (**Organic Carbon**) comprende molti composti con grandi differenze di volatilità, alcuni sia in fase vapore che di particella. È un inquinante in parte primario e in parte secondario.

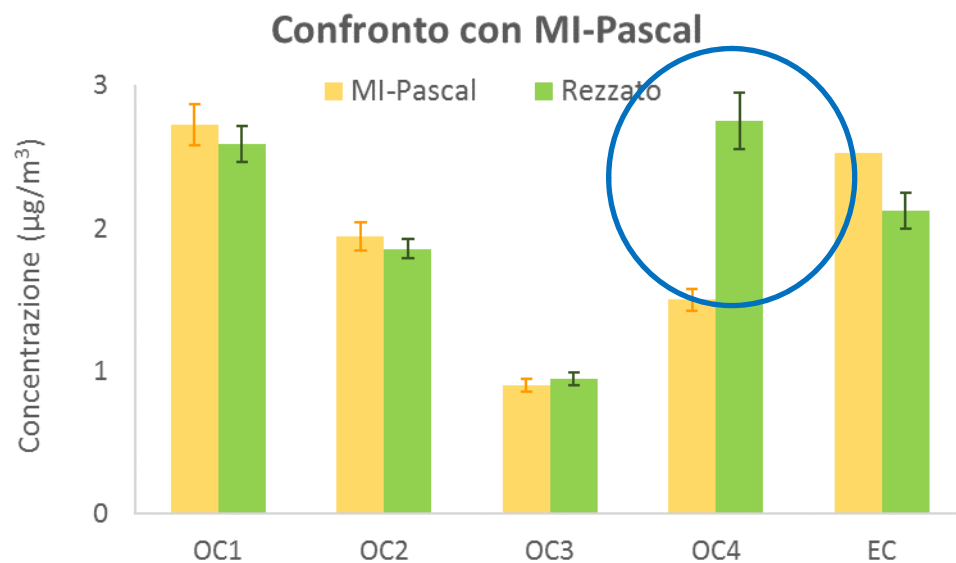


➤ Carbonio Carbonatico

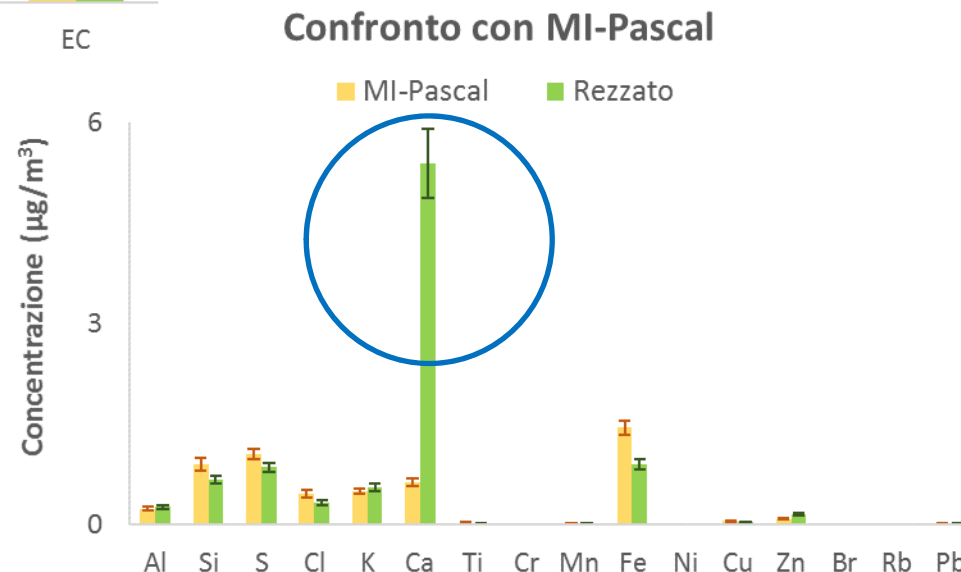
Il carbonio carbonatico (CC) evolve durante il 4° step di temperatura della fase inerte.

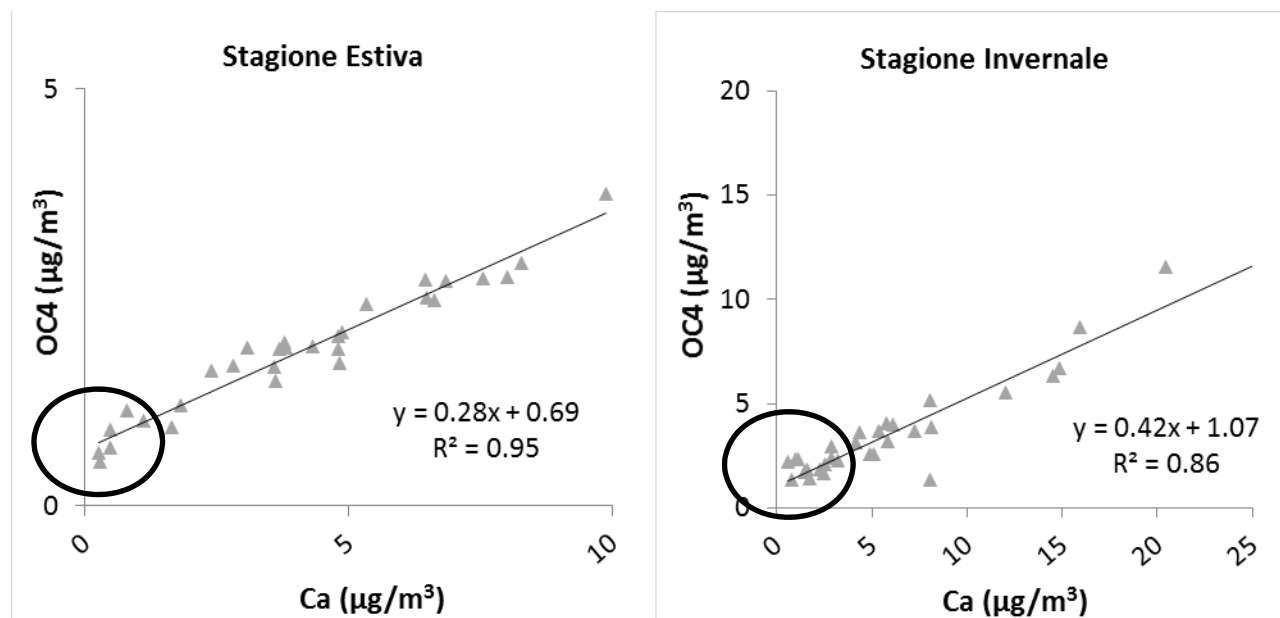
Il CC non è l'unica frazione del OC ad evolvere in questo step di temperatura.





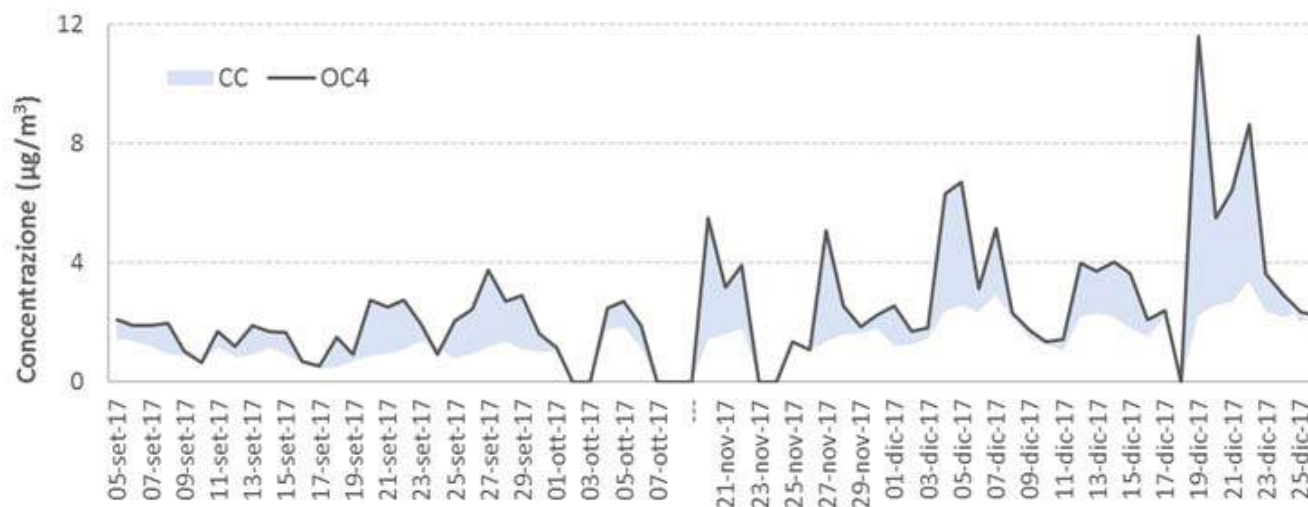
OC4 ed il Ca a Rezzato risultano maggiori rispetto a MI-Pascal





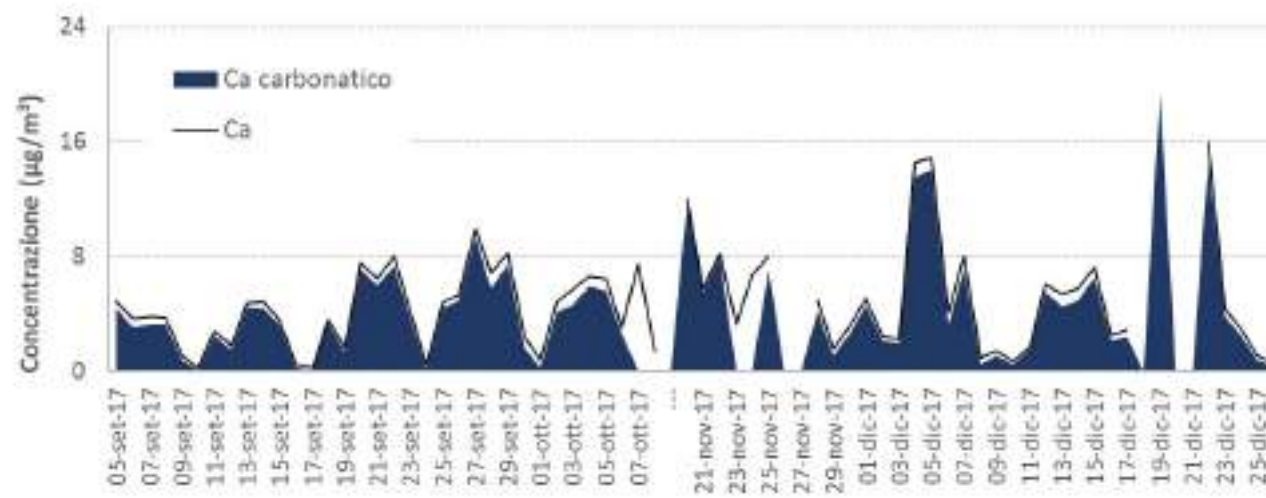
Non tutto il carbonio che evolve nel 4°step è CC

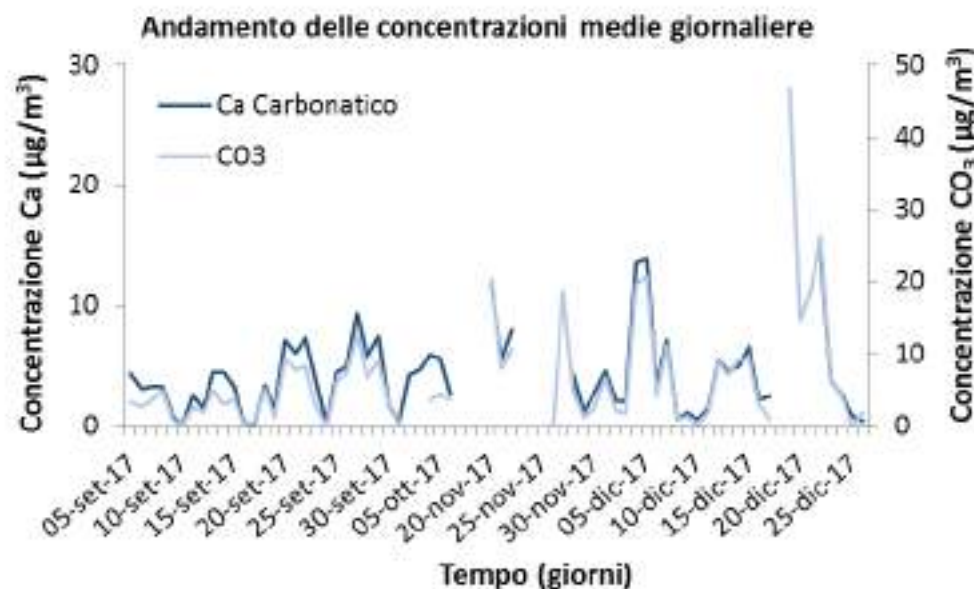
Non tutto il calcio è presente in forma di carbonato di calcio



Determinazione del **CC** effettuata sottraendo dall'OC4 misurato la parte non carbonatica stimata attraverso uno studio delle correlazioni tra le diverse frazioni di OC nei due siti MI-Pascal e Rezzato

Determinazione del **Ca** carbonatico effettuata attraverso lo studio della correlazione tra Ca e Si nei due siti MI-Pascal e Rezzato



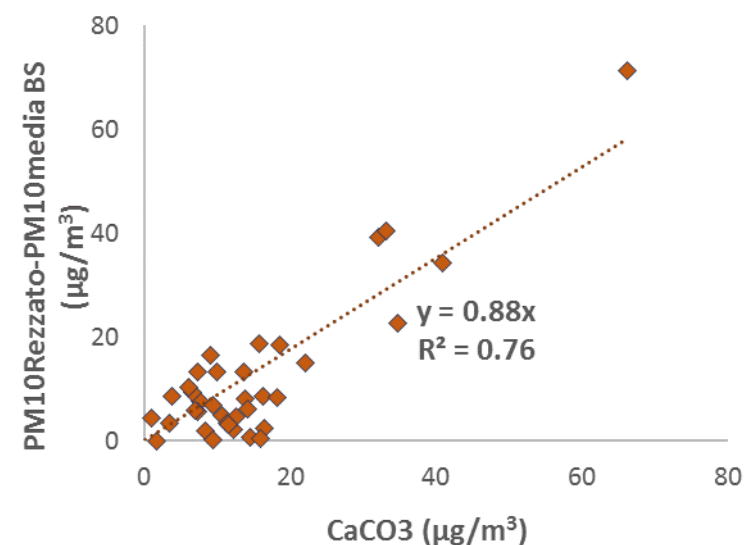


Le concentrazioni di carbonato di calcio spiegano le differenze tra il PM10 misurato a Rezzato ed il PM10 misurato nelle altre centraline della provincia

$$\text{CO}_3 = 5 * \text{CC}$$

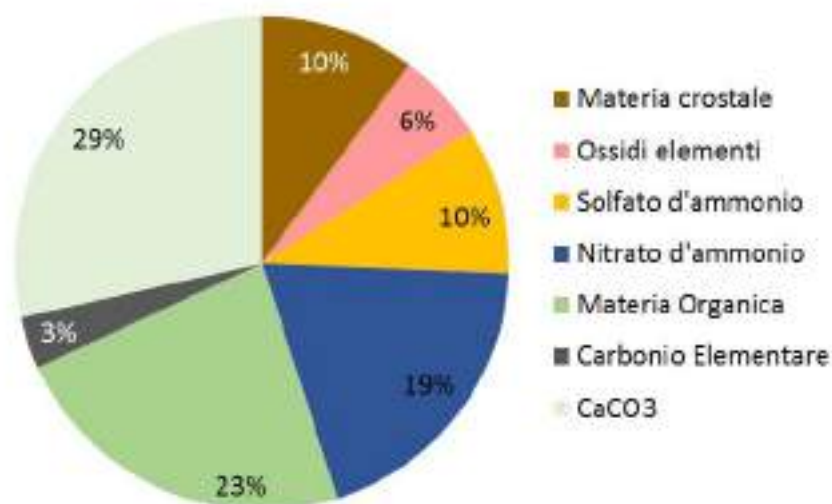
Correlati e in rapporto stechiometrico

Differenza tra le concentrazioni di PM10 a Rezzato e nella provincia di BS

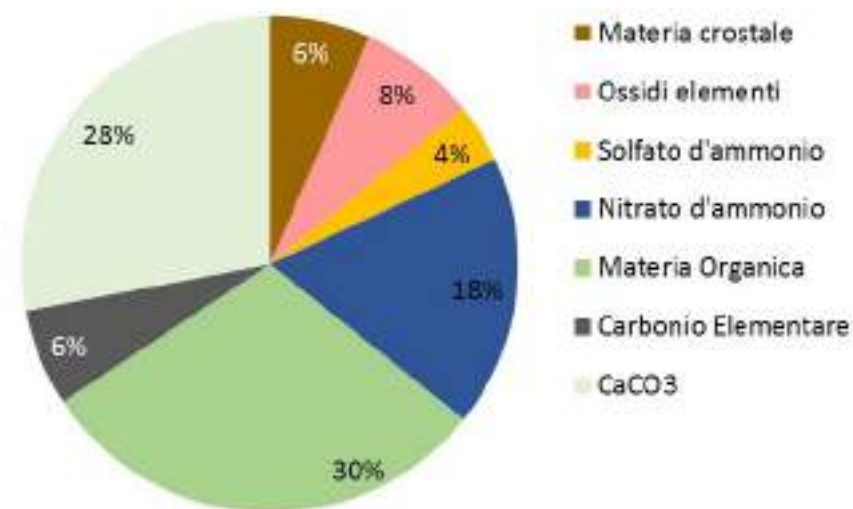


Composizione del PM10

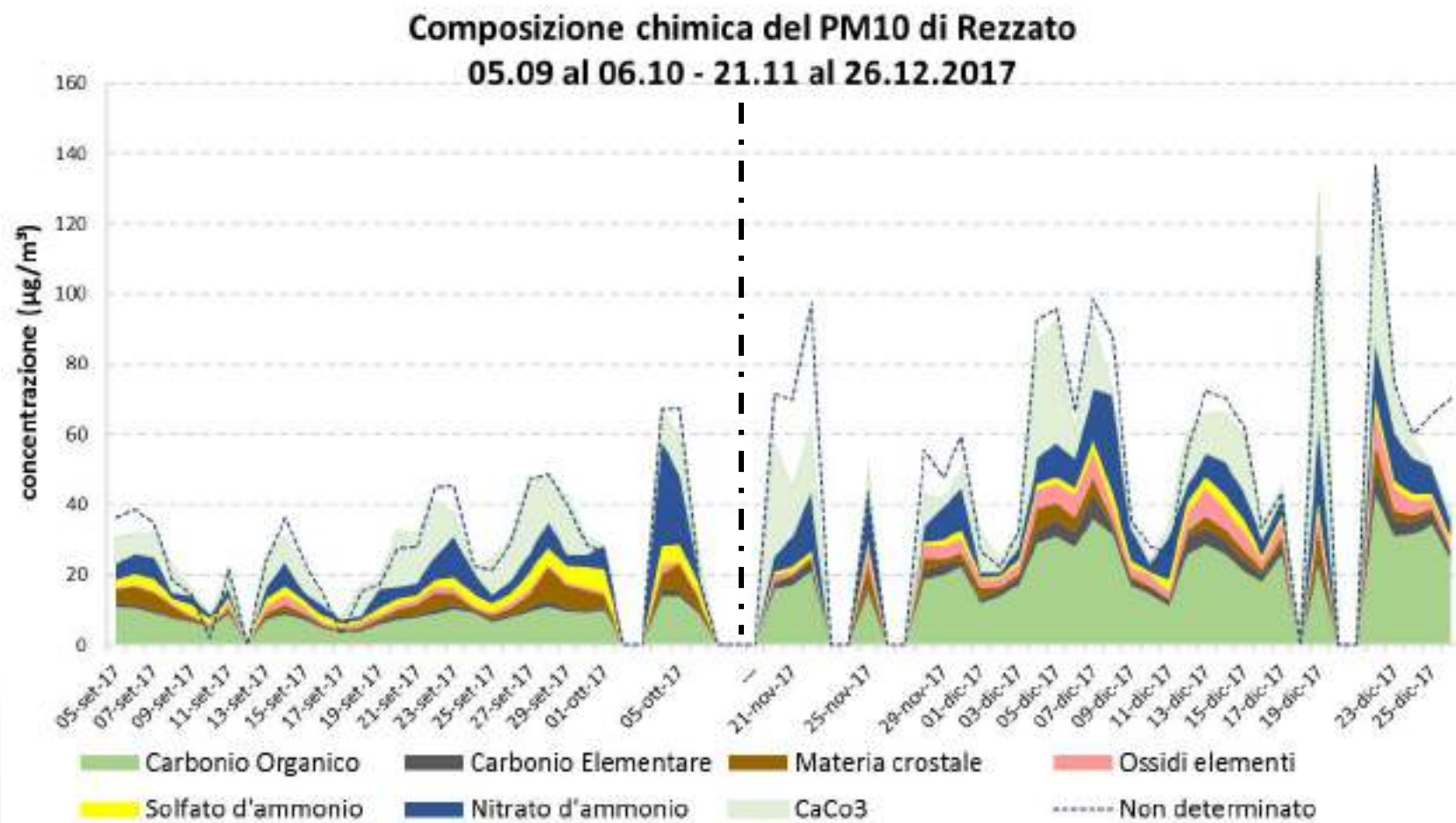
Composizione chimica del PM10 - Rezzato
Summer: 05.09+08.10.17



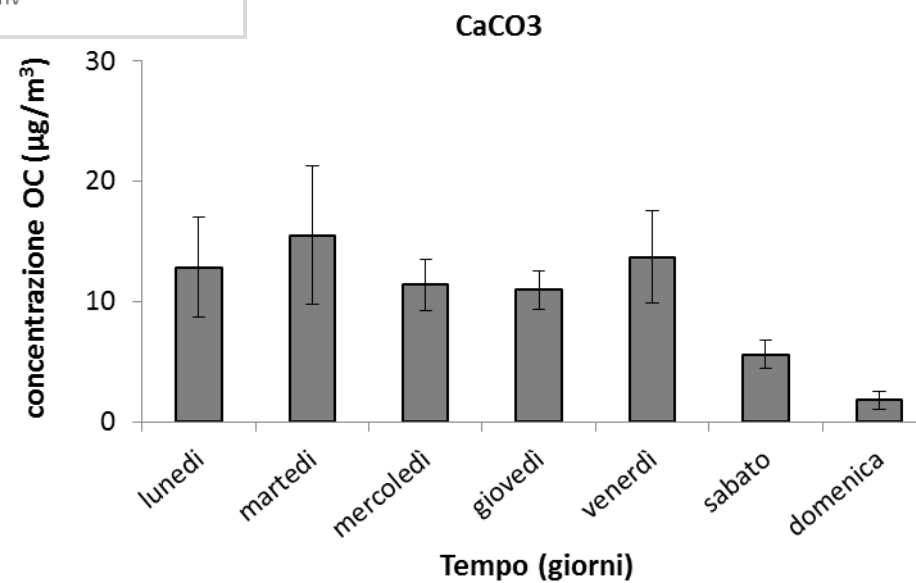
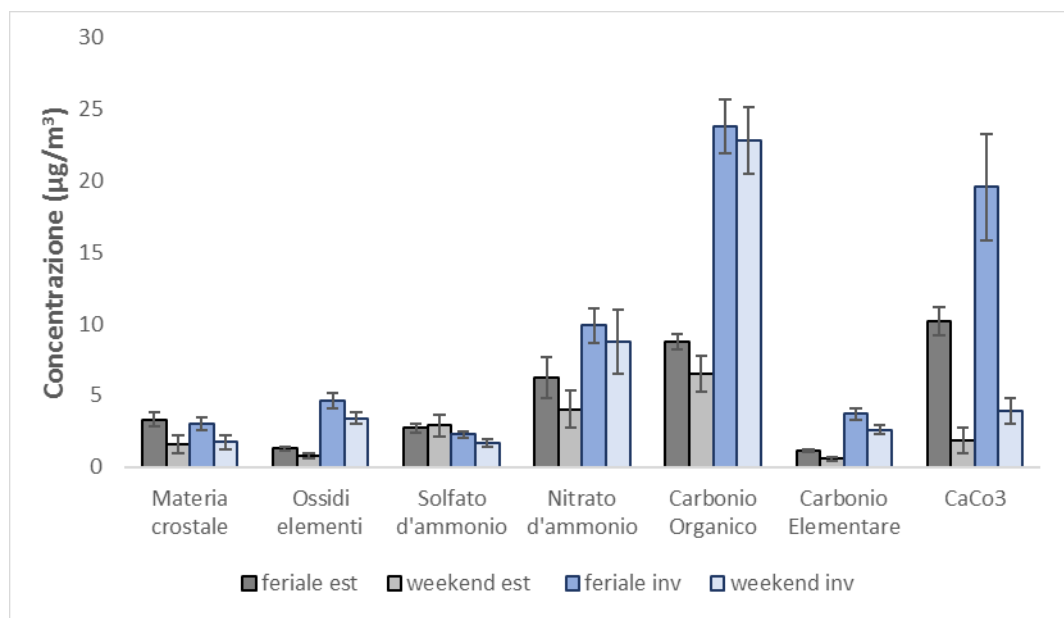
Composizione chimica del PM10 - Rezzato
Winter: 20.11+26.12.2017



	05.09.17 al 06.10.17 e 20.11.17 al 26.12.17	05.09.17 al 06.10.17	20.11.17 al 26.12.17
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM	48.6	31.1	66.6
Frazione minerale	3.2	2.9	3.4
Ossidi antropogenici	2.8	1.7	3.9
Solfato d'ammonio	2.4	2.8	2.0
Nitrato d'ammonio	7.3	5.6	9.1
Materia Organica	11.3	6.7	15.4
Carbonio Elementare	2.2	1.0	3.3
Carbonato di Calcio	11.5	8.3	14.4
Non determinato	8.0	2.1	15.2

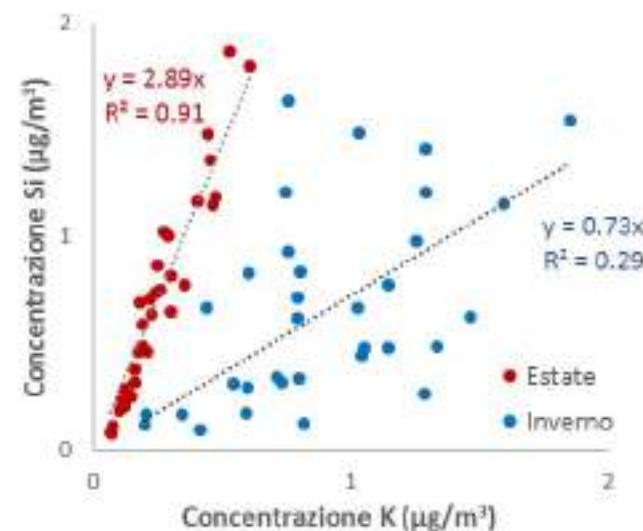
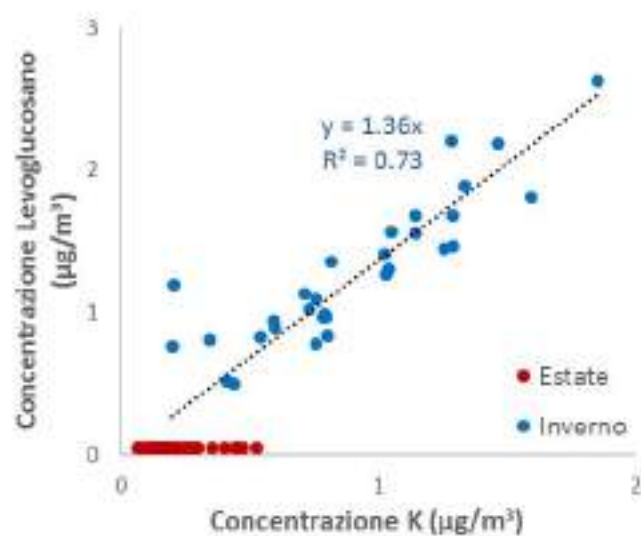


Composizione del PM10



Quali sono le possibili sorgenti emissive presenti nella zona?

Ad esempio: Combustione di biomassa



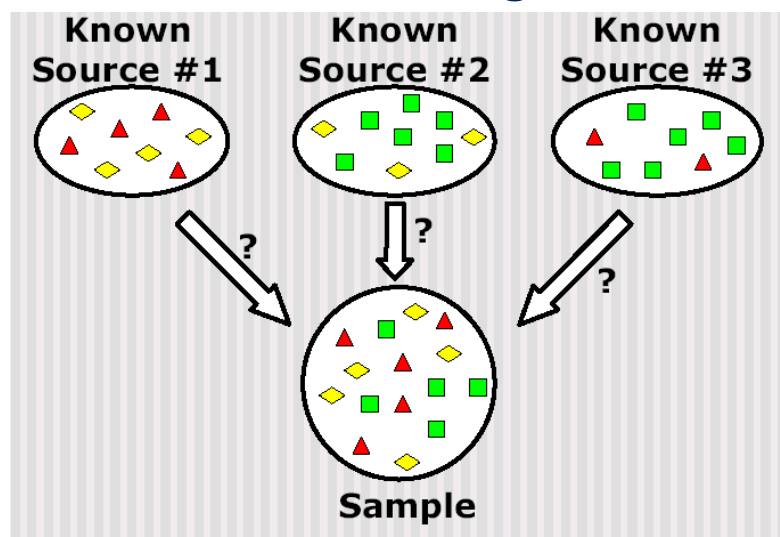
Quanto contribuisce ciascuna delle possibili sorgenti emissive presenti nella zona alle concentrazioni che si misurano in atmosfera?

SOURCE APPORTIONMENT

Lo scopo di un modello a recettore è quello di assegnare il particolato misurato in ambiente alle diverse sorgenti da cui proviene, applicando opportune tecniche statistiche ai dati raccolti in un certo sito di misura.

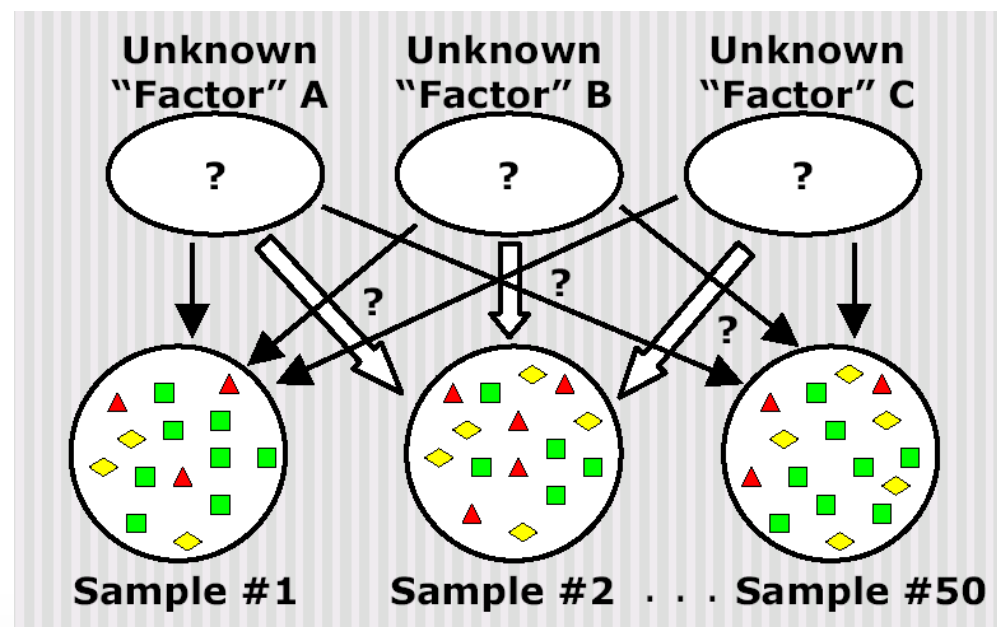
Tipologie

Modelli a singolo



Analisi effettuata
indipendentemente su ogni singolo
campione
CMB

Modelli multivariati



Analisi effettuata su una matrice di
dati ambientali

PCA, UNMIX, PMF

Le assunzioni di base dei modelli a recettore

- 1) La composizione delle sorgenti di emissione è costante nel periodo considerato;
- 2) Le specie chimiche considerate non reagiscono con altre (ovvero si sommano linearmente)
- 3) Tutte le sorgenti con un potenziale contributo al recettore sono state identificate e le loro emissioni sono caratterizzate;
- 4) Il numero di sorgenti o di categorie di sorgenti è minore o uguale al numero di specie considerate
- 5) I profili di sorgente sono linearmente indipendenti tra loro
- 6) Le incertezze delle misure sono casuali, non correlate e normalmente distribuite

Sono **strettamente legati alle misure** e non possono essere utilizzati senza dati misurati.

Equazione di partenza:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

Con $k+1, \dots, p$ è il numero degli intervalli temporali considerati

I fattori non sono noti a priori!

L'algoritmo provvede a decomporre la matrice dei dati di speciazione dei campioni ambientali in una matrice S dei contributi e una matrice F dei fattori.

Spetta all'utilizzatore stabilire il numero di fattori e associarvi una etichetta identificativa di sorgente.

Dati di Input



Concentrazioni giornaliere dell'inquinante da studiare (PM10)

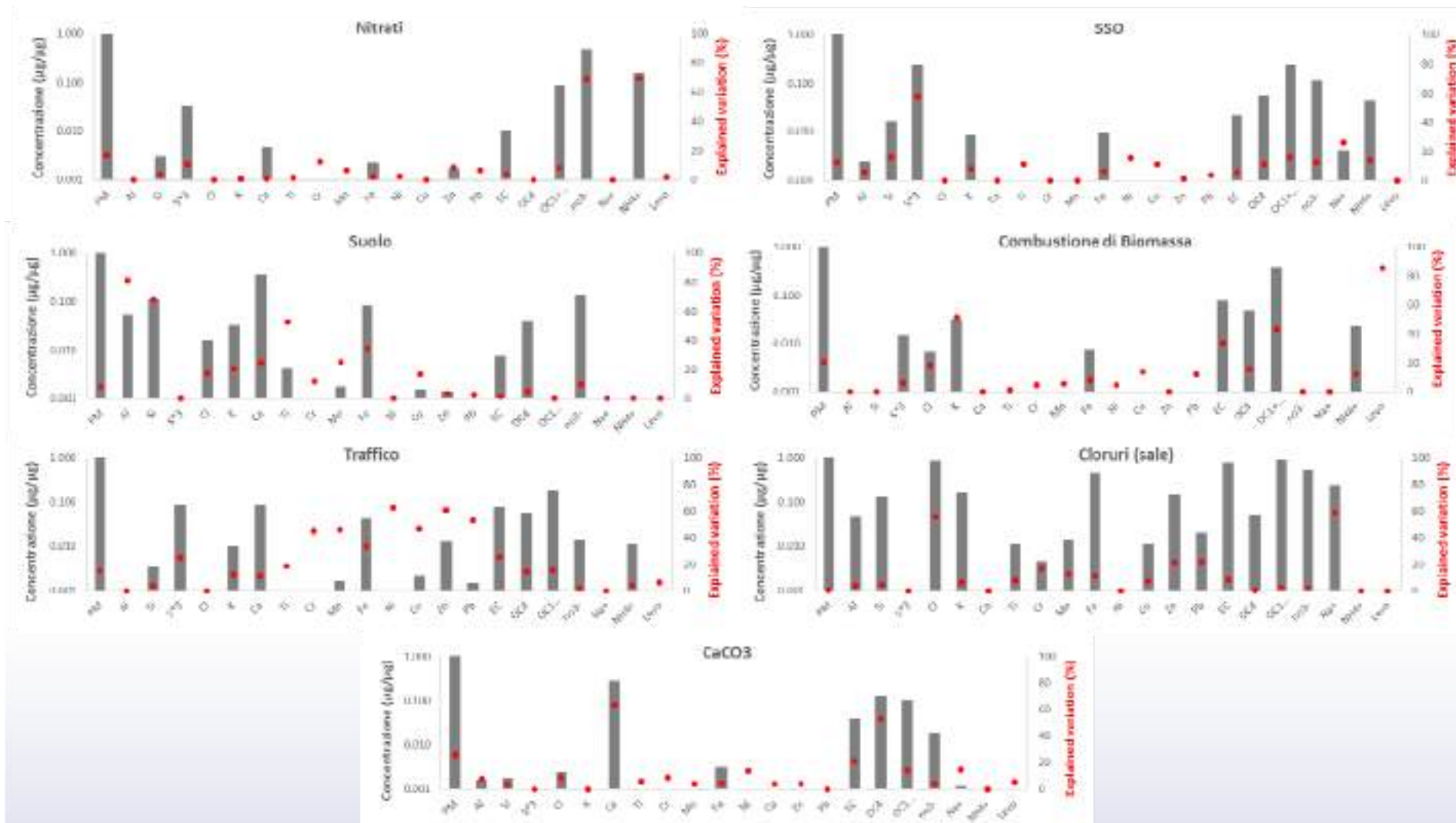


Concentrazioni giornaliere delle specie chimiche che lo compongono

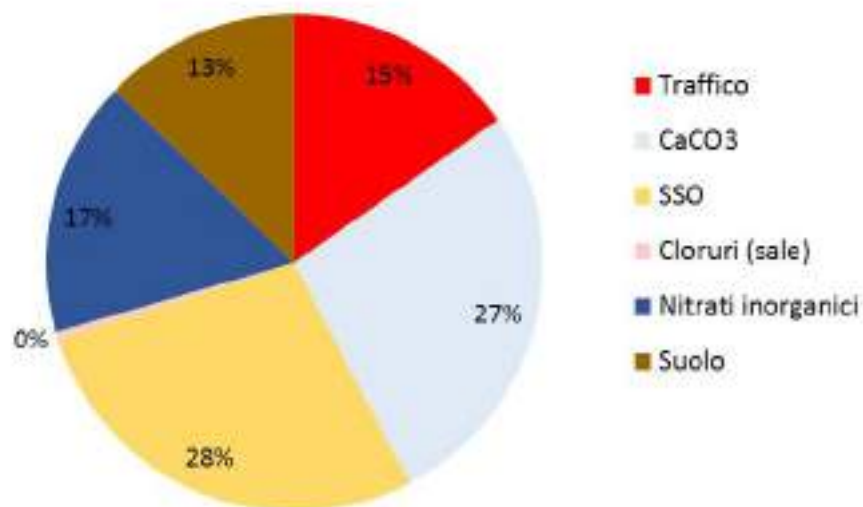


Stima delle incertezze sui valori relativi al dataset speciato

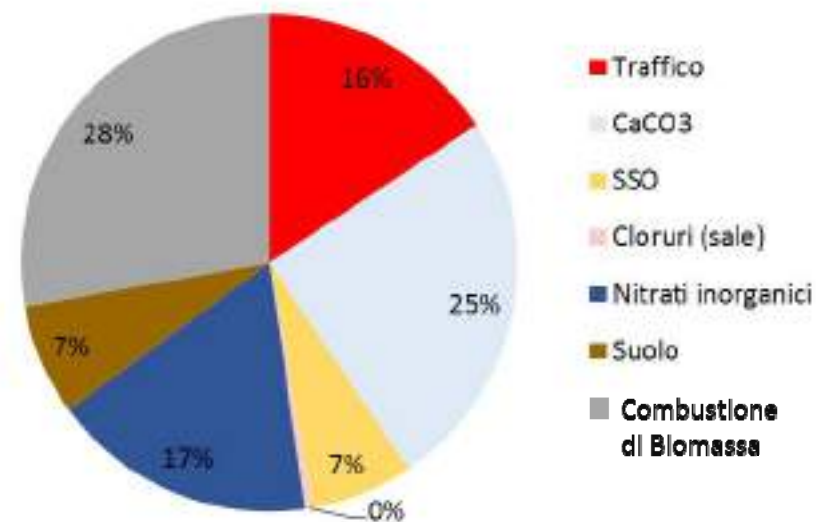
Impronte chimiche dei fattori individuati



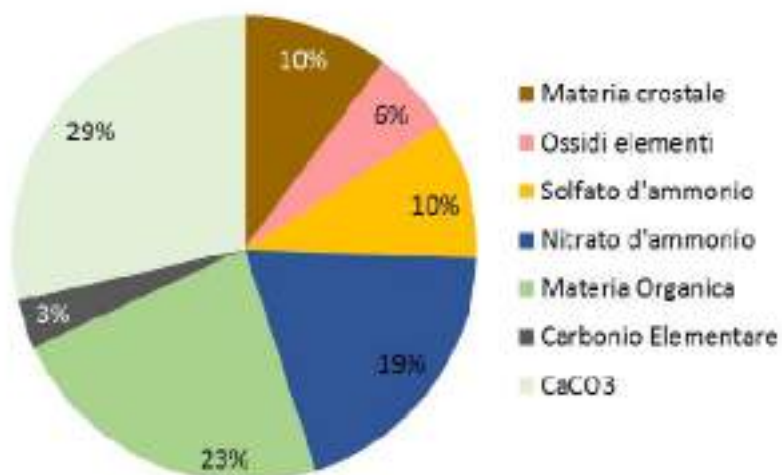
Apporzionamento del PM10 - Rezzato
Estate: 05.09÷8.10.17



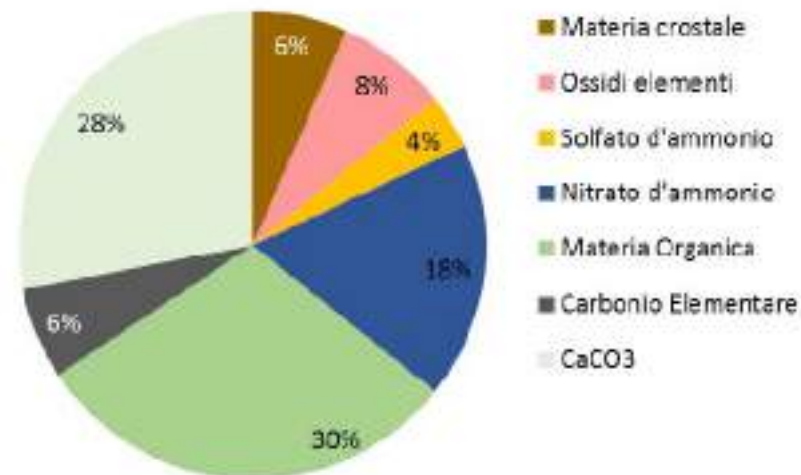
Apporzionamento del PM10 - Rezzato
Inverno: 20.11.17÷26.12.2017

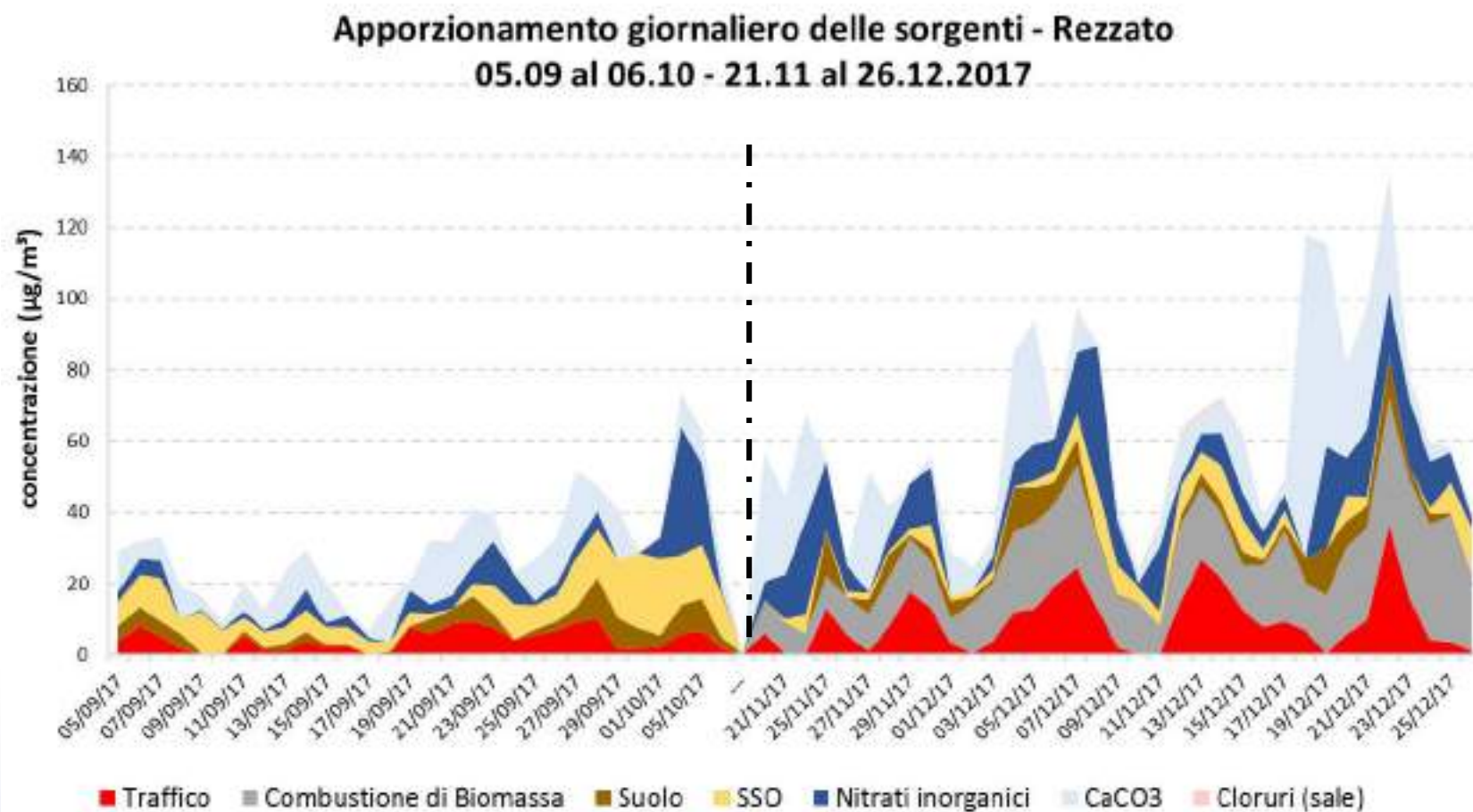


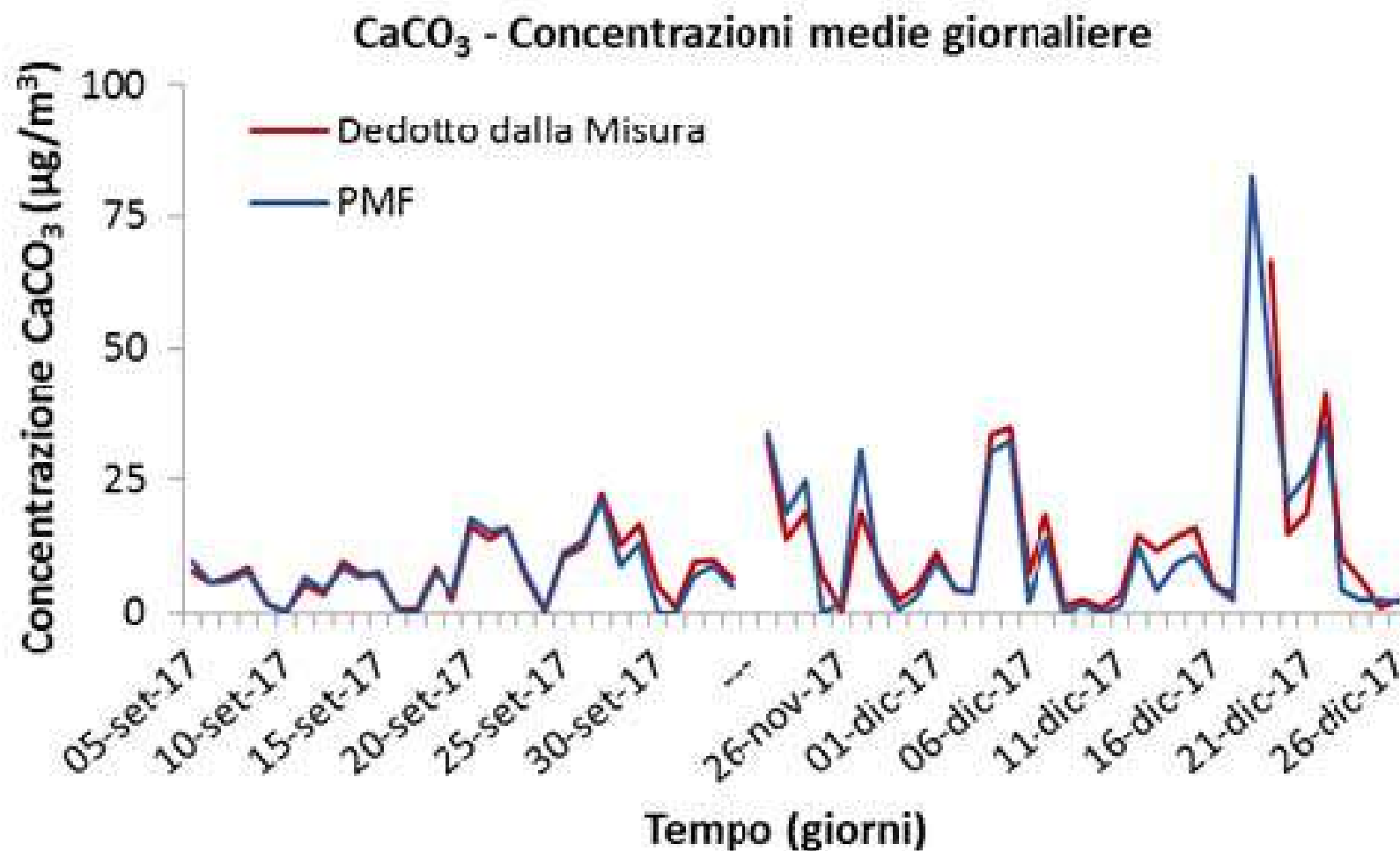
Composizione chimica del PM10 - Rezzato
Summer: 05.09÷08.10.17



Composizione chimica del PM10 - Rezzato
Winter: 20.11÷26.12.2017



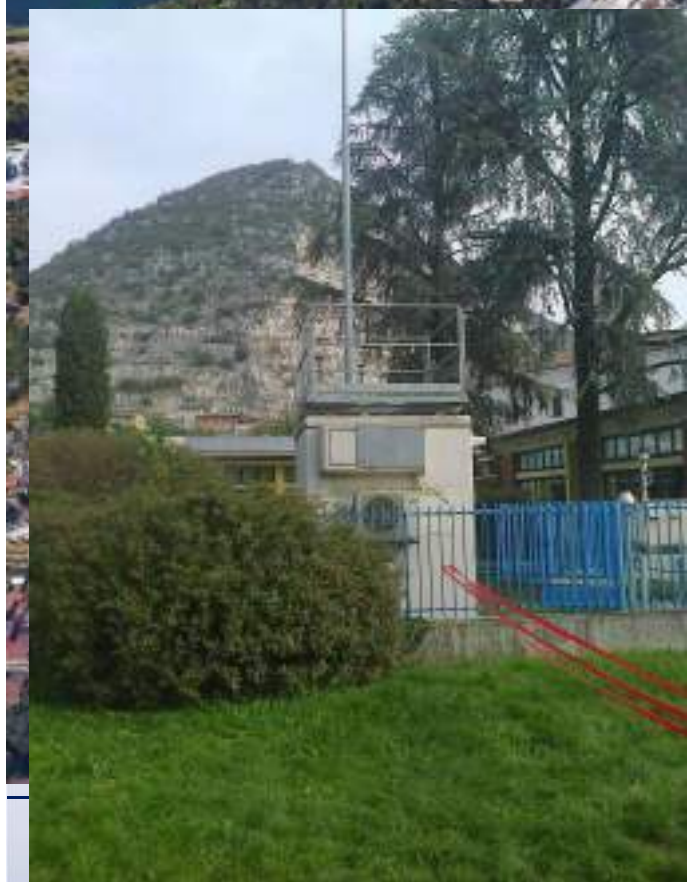




- A livello regionale i valori di concentrazione media giornaliera di PM10 risultano tra i maggiori delle stazioni della RRQA.
- Lo studio della composizione chimica (30 analiti) del PM10 ha permesso di far emergere la presenza del carbonato di calcio che spiega le differenze di concentrazione tra il PM10 misurato a Rezzato e misurato nella provincia di Brescia. **Il carbonato di calcio spiega in media il 24% del PM10 di Rezzato.**
- Il carbonato di calcio è da collegarsi alla movimentazione del materiale proveniente da alcune specifiche attività della zona. Non ci sono evidenze di correlazione con emissioni da camini di impianti industriali.
- Il dataset di speciazione chimica è stato elaborato attraverso l'applicazione di PMF5 dell'US-EPA che consente ripartizione quantitativa del PM10 tra varie categorie di sorgenti (Source Apportionment). Questa analisi conferma il contributo di diverse categorie di sorgenti in proporzioni simili a quanto si trova comunemente in altri centri urbani, con l'aggiunta di una categoria di sorgente specifica legata alle attività di estrazione e di movimentazione dei materiali di cava.

Grazie per l'attenzione!

DOMANDA: Perché a Rezzato ci sono concentrazioni di PM10 talvolta significativamente più alte della media della regione?



- Il problema della diffusione e della dispersione degli inquinanti
- Una considerazione:
 - Pianura Padana
 - Bava di vento: velocità del vento $< 1 \text{ m/s}$
 - $1 \text{ m/s} = 3.6 \text{ km/h}$
- In 11 ore la massa d'aria compie **40 km!!!**
- Quanto misuriamo in media in un giorno in un sito di fondo urbano dipende da quanto emesso in una porzione di territorio dell'ordine dei **1000 km²**! (vedasi DL155/10)

LIMITAZIONI VIGENTI

- Fermo **15 ottobre-15 aprile**: lunedì – venerdì 7.30 - 19.30 **euro 0 benzina + 0, 1, 2 diesel in fascia 1 e 2 (arancione e gialla)**
- Fermo **15 ottobre-15 aprile (dal 15 ottobre 2016)**: lunedì – venerdì 7.30 - 19.30 **ciclomotori e motoveicoli euro 1 a due tempi in fascia 1 (arancione)**
- Fermo permanente (dal 2010) su **tutta la Regione autobus Euro 2 diesel del TPL**
- Fermo permanente (dal 2011) su **tutta la Regione ciclomotori e motoveicoli Euro 0 a due tempi**

IN PREVISIONE

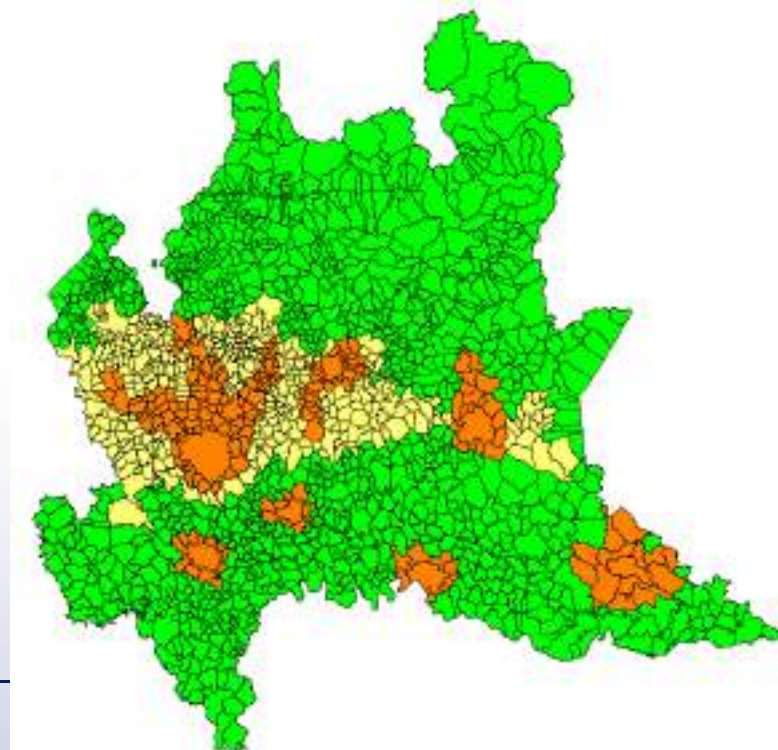
- Veicoli **DIESEL euro 3 in fascia 1**



agglomerati più i capoluoghi di Pavia, Lodi, Cremona e Mantova e relativi comuni di cintura
→ **fascia 1 (209 COMUNI)**



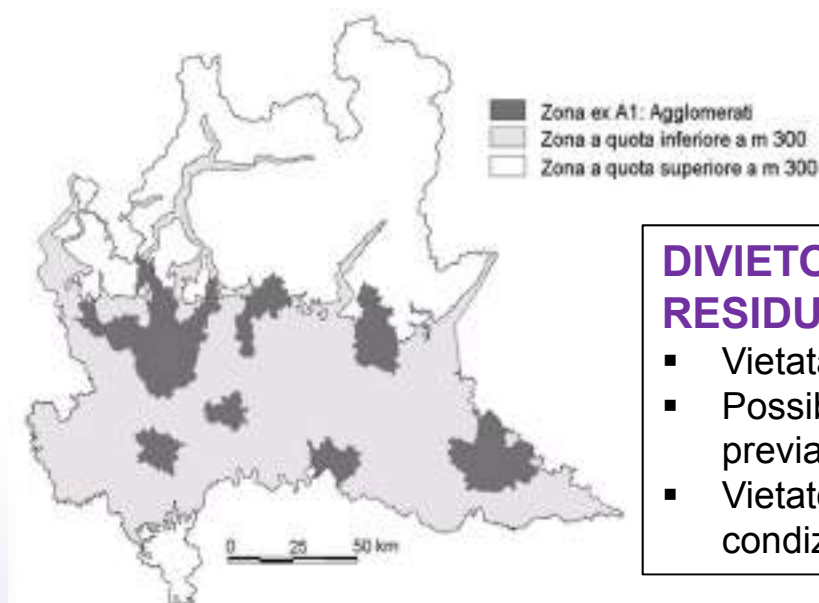
zona A meno i capoluoghi di Pavia, Lodi, Cremona e Mantova e relativi comuni di cintura
→ **fascia 2 (361 COMUNI)**



Limitazione dell'uso degli impianti domestici obsoleti per il riscaldamento:

- dal 2006, negli agglomerati di Milano, Bergamo e Brescia e in tutti i Comuni con quota < 300 m s.l.m. è vietata la combustione delle biomasse dal 15.10 al 15.4 in stufe e caminetti con efficienza inferiore al 63%.

Ambito di applicazione e popolazione coinvolta:



Popolazione in Lombardia: 10.020.210

Popolazione < 300 mt slm: 8.492.174

→ 85% popolazione

DIVIETO ABBRUCIAMENTO SFALCI POTATURE E RESIDUI AGRICOLI

- Vietata dal 15 ottobre al 15 aprile;
- Possibile solo 2 giornate di deroga, in particolari condizioni, previa comunicazione al Comune;
- Vietato sempre per cumuli > di 3 metri steri e in presenza di condizioni meteo climatiche favorevoli all'accumulo inquinanti

- **Divieto di spandimento dei reflui zootecnici dal 6 novembre 2015 al 3 febbraio 2016**
- **Incentivi alla copertura delle vasche di raccolta dei reflui**

Il nuovo Piano di Sviluppo Rurale prevede misure che contribuiranno al raggiungimento degli obiettivi individuati dal PRIA, in sinergia anche con le nuove previsioni della Direttiva NEC che pone un tetto alle emissioni nazionali anche di ammoniaca.



- Quali sono gli inquinanti considerati particolarmente critici per la qualità dell'aria della nostra città?
- Quali sono i loro livelli e come si pensa incidano sulla salute?

Riferimento normativo:

Decreto Legislativo 155 del 13/08/2010 – recepimento della Direttiva Europea 2008/50/CE – che istituisce un quadro normativo unitario in materia di valutazione e gestione della qualità dell'aria.

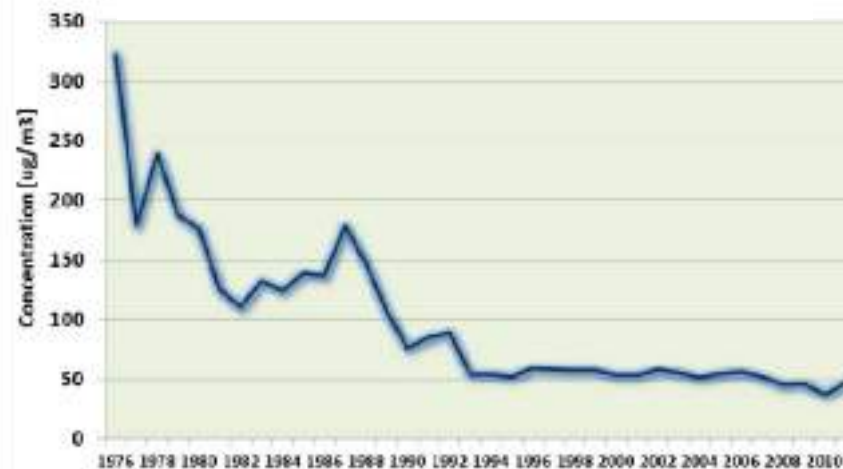
Inquinanti considerati	Simbolo	Fase	Caratteristiche	Criticità
Biossido di zolfo	SO ₂	Gas	Primario	No
Biossido di azoto (Ossidi di azoto)	NO ₂ (NO _x)	Gas	Primario/secondario	Si
Monossido di carbonio	CO	Gas	Primario	No
Ozono	O ₃	Gas	Secondario	Si
Benzene	C ₆ H ₆	Gas	Primario	No
Frazione PM ₁₀ del particolato aerodisperso	PM ₁₀	Particolato	Primario/secondario	Si
Frazione PM _{2.5} del particolato aerodisperso	PM _{2.5}	Particolato	Primario/secondario	Si
Benzo(a)Pirene nel PM ₁₀	B(a)P	Particolato	Primario	≈
Arsenico, Cadmio, Nichel, Piombo nel PM ₁₀	As, Cd, Ni,	Particolato	Primari	No

Normativa QA: si stava meglio «una volta»?

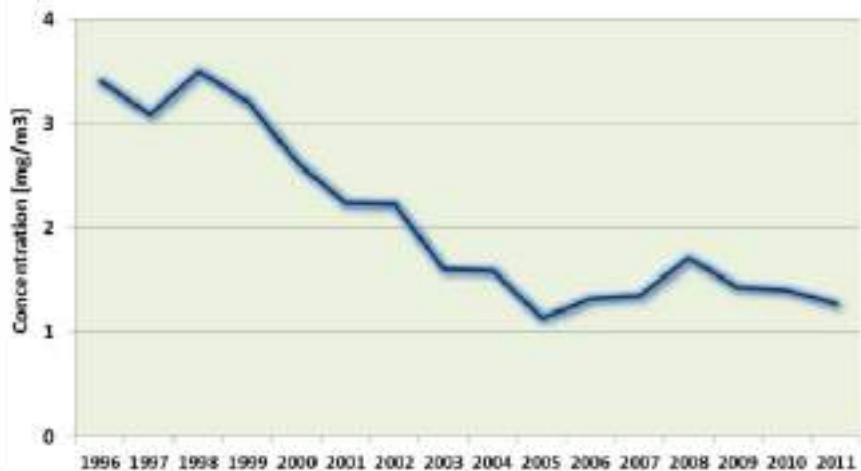
Milano media annua SO₂



Milano media annua POLVERI



Milano media annua CO



Milano media annua NO₂



PM10	Valore limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Periodo di mediazione
	Valore limite protezione salute umana (da non superare più di 35 volte per anno civile)	50
	Valore limite protezione salute umana	40
Idrocarburi non metanici	Valore (ng/m^3)	Periodo di mediazione
Benzo(a)pirene	Valore obiettivo per la protezione della salute umana 1	Anno civile
Metalli pesanti nel PM10	Valore limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Periodo di mediazione
Arsenico	Valore obiettivo per la protezione della salute umana 0.006	Anno civile
Cadmio	Valore obiettivo per la protezione della salute umana 0.005	Anno civile
Nichel	Valore obiettivo per la protezione della salute umana 0.020	Anno civile
Piombo	Valore limite protezione salute umana 0.5	Anno civile