



Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente

Settore Monitoraggi Ambientali

*Centro Regionale Monitoraggio Qualità dell'Aria*

# **CAMPAGNA DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA**

**COMUNE DI REZZATO (BS)**

**CAMPAGNA DI APPROFONDIMENTO SUL PM10**

**5 settembre 2017 – 6 ottobre 2017  
20 novembre 2017 – 26 dicembre 2017**



## **Campagna di Misura della Qualità dell'Aria**

COMUNE DI REZZATO

### **Gestione e manutenzione tecnica della strumentazione:**

Giorgio Siliprandi, Enrico Bicelli, Lorenzo Mari, Rosetta Pagliuso, Tommaso Satti

### **Testo ed elaborazione dei dati:**

Eleonora Cuccia, Vorne Gianelle, Umberto Dal Santo, Cristina Colombi

### **Visto**

Il Responsabile della U.O. CRMQA  
Vorne Gianelle

# **Campagna di Misura della Qualità dell'Aria**

## *Relazione finale*

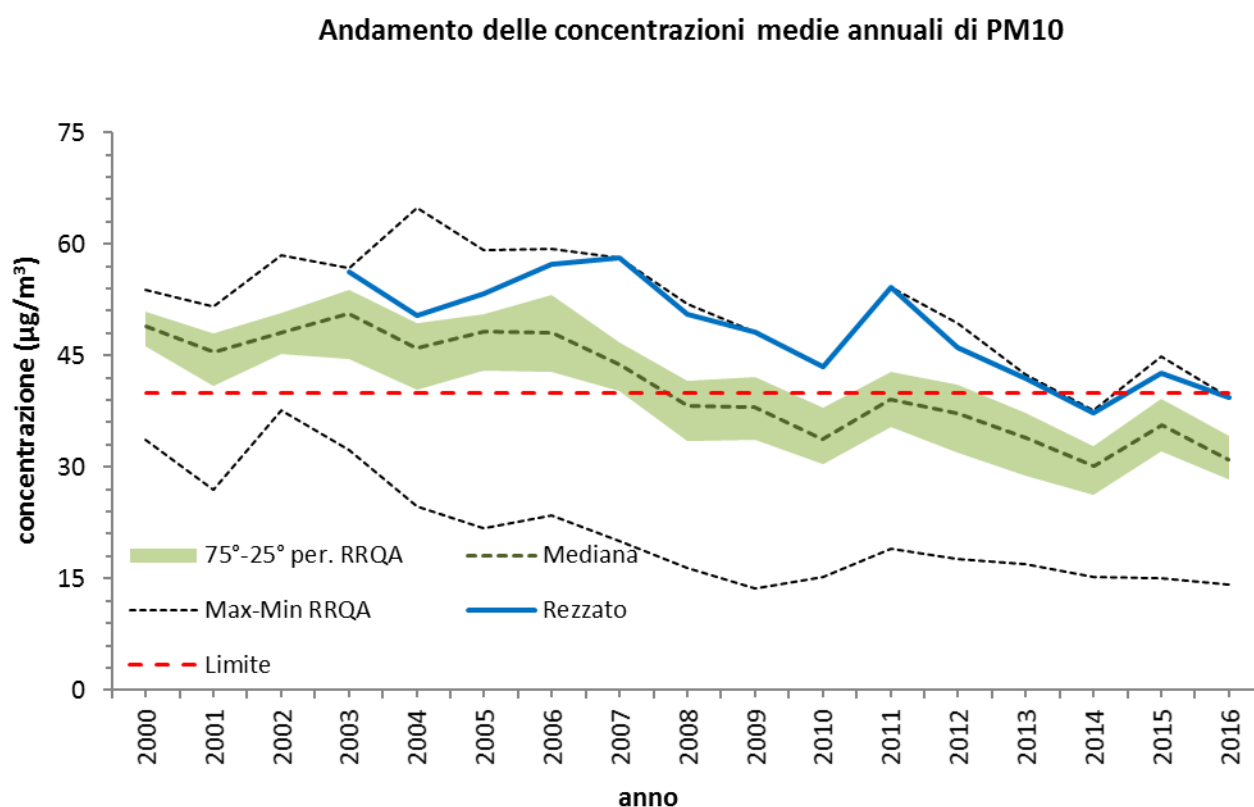
COMUNE DI REZZATO

|                                                |                |
|------------------------------------------------|----------------|
| <b>Introduzione</b>                            | <b>pag. 5</b>  |
| <b>Campagna di misura</b>                      | <b>pag. 6</b>  |
| Emissioni sul territorio                       | pag.6          |
| Situazione meteorologica nel periodo di misura | pag. 9         |
| PM10                                           | pag. 11        |
| Speciazione chimica del PM10                   | pag. 14        |
| Chiusura di massa                              | pag. 24        |
| Source Apportionement                          | pag. 31        |
| <b>Conclusioni</b>                             | <b>pag. 37</b> |

## Introduzione

La postazione della Rete Regionale di rilevamento della Qualità dell'Aria (RRQA) di Rezzato è classificata come stazione suburbana industriale in quanto posta al confine dell'agglomerato residenziale del comune, poco distante da attività industriali e da un impianto di frantumazione di marmo. Quest'ultima presenta spesso concentrazioni di PM10 superiori rispetto a quelle mediamente rilevate presso altre postazioni della RRQA Lombarda, ed in particolare rispetto a quelli rilevati presso la vicina città di Brescia (Figura 1).

Figura 1: Andamento delle concentrazioni medie annuali di PM10 della Regione confrontato con il trend di Rezzato e della città di Brescia.



Tra il settembre 2013 e l'aprile 2014, per verificare se tale situazione fosse un fenomeno strettamente localizzato alla postazione in località Virle<sup>1</sup>, è stata effettuata da ARPA una campagna di monitoraggio della qualità dell'aria con mezzo mobile presso il cortile delle scuole "Perlasca" in via Brescia. Questa campagna ha evidenziato come non sussistano sostanziali differenze tra i dati di particolato rilevati presso la postazione fissa in località Virle ed il laboratorio mobile installato in via Brescia, testimoniando che le concentrazioni rilevate sono rappresentative quantomeno dell'abitato del comune.

La relazione relativa a questa campagna è scaricabile dal sito di ARPA all'indirizzo:

[http://www.arpalombardia.it/sites/QAria/\\_layouts/15/QAria/Approfondimenti.aspx](http://www.arpalombardia.it/sites/QAria/_layouts/15/QAria/Approfondimenti.aspx)

<sup>1</sup> Stazione RRQA, sita in via de Gasperi

Nei mesi di dicembre 2015 e gennaio 2016 è stata inoltre svolta una campagna di monitoraggio presso la postazione di Rezzato Virle (RRQA) durante la quale sono stati raccolti, mediante metodo gravimetrico, campioni di PM<sub>10</sub> successivamente analizzati con la tecnica spettrometria a raggi X di fluorescenza a dispersione di energia (ED-XRF) per la determinazione degli elementi con numero atomico  $Z > 11$ . L'analisi delle concentrazioni elementali sui campioni raccolti a Rezzato ha evidenziato valori di calcio maggiori rispetto al resto della regione. Vista la presenza di una cava nelle vicinanze, si è ipotizzato che il calcio in eccesso sia presente in forma di carbonato; tale assunzione sembra poter spiegare in buona parte le differenze tra le concentrazioni misurate a Rezzato e nel resto della provincia di Brescia. Anche questa relazione è scaricabile dal sito di ARPA all'indirizzo

[http://www.arpalombardia.it/gariafiles/RelazioniMM/RMM\\_Rezzato\\_20160131.pdf](http://www.arpalombardia.it/gariafiles/RelazioniMM/RMM_Rezzato_20160131.pdf)

Per verificare l'ipotesi che il calcio in eccesso sia in forma di carbonato, negli ultimi mesi del 2017 è stata condotta una ulteriore campagna di approfondimento, svoltasi in due periodi, uno estivo/autunnale (dal 5/09/2017 al 06/10/2017) ed uno autunnale/invernale (dal 20/11/2017 al 26/12/2017)<sup>2</sup>. Sui campioni di PM<sub>10</sub> raccolti sono state eseguite le analisi per la determinazione della componente carboniosa (tecnica termo-ottica a riflessione/trasmissione - TOR/TOT), della componente elementale (elementi con  $Z > 11$ , con la tecnica ED-XRF) e della componente ionica (Cromatografia Ionica - IC). L'insieme di queste tecniche ha permesso di misurare quantitativamente il carbonato di calcio presente nel particolato atmosferico ed inoltre ha permesso di effettuare una valutazione delle sorgenti che concorrono alla formazione del PM<sub>10</sub>.

## **Campagna di Misura Emissioni sul territorio**

Per la stima delle principali sorgenti emissive sul territorio comunale di Rezzato è stato utilizzato l'inventario regionale delle emissioni INEMAR (INventario EMISSIONi ARia), nella sua versione più recente "Emissioni in Lombardia nel 2014".

L'inventario INEMAR, seguendo le impostazioni derivanti dalle esperienze nazionali e internazionali, è realizzato in base alle informazioni bibliografiche e tramite la partecipazione ai gruppi di coordinamento nazionali e internazionali. Le stime delle emissioni in atmosfera sono tipicamente soggette a incertezze distribuite lungo tutta la procedura di stima. In particolare, un inventario regionale, per sua natura, non può considerare tutte le specificità locali e può soffrire di una incompleta qualità delle informazioni statistiche disponibili; inoltre, il soggetto delle emissioni è in continuo "movimento" cioè in trasformazione.

L'inventario INEMAR fornisce dunque una "fotografia" delle emissioni e va considerato come un "database anagrafico" delle sorgenti presenti sul territorio con relativa stima delle quantità emesse. Pertanto, non può essere utilizzato come un puro e unico indicatore della qualità dell'aria di una specifica zona, in quanto non può tenere conto dell'interazione che le sostanze emesse possono avere con l'atmosfera, la meteorologia o l'orografia del territorio. In particolare, il vento, la pioggia, etc. trasportano, disperdono o depositano gli inquinanti emessi alla fonte in tutto il territorio circostante, così che la qualità dell'aria dipende non solo dalle sorgenti locali ma dall'insieme degli inquinanti emessi in tutto il bacino territoriale e dalle loro interazioni.

---

<sup>2</sup> Nel proseguo del testo le due campagne effettuate saranno denominate per semplicità estiva ed invernale.

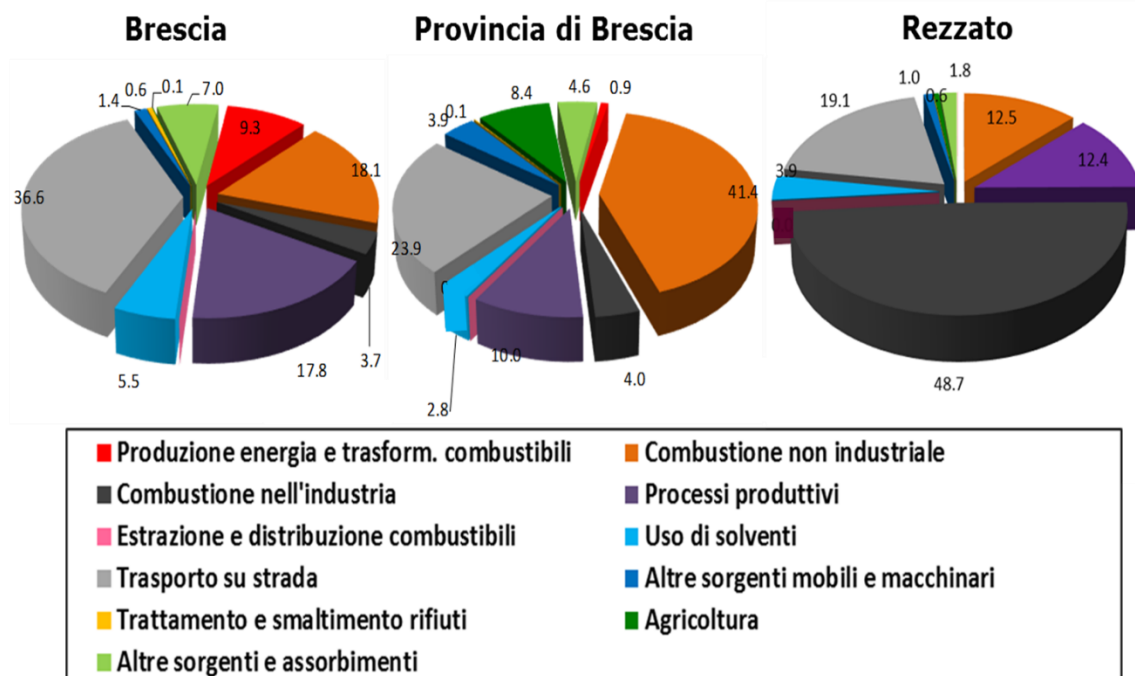
Nell'ambito di tale inventario la suddivisione delle sorgenti avviene per attività emmissive. La classificazione utilizzata fa riferimento ai macrosettori definiti secondo la metodologia CORINAIR (CORE INVENTORY of AIR emissions) dell'Agenzia Europea per l'Ambiente:

- Produzione energia e trasformazione combustibili
- Combustione non industriale
- Combustione nell'industria
- Processi produttivi
- Estrazione e distribuzione combustibili
- Uso di solventi
- Trasporto su strada
- Altre sorgenti mobili e macchinari
- Trattamento e smaltimento rifiuti
- Agricoltura
- Altre sorgenti e assorbimenti

Maggiori informazioni e una descrizione più dettagliata in merito all'inventario regionale sono disponibili sul sito web <http://www.inemar.eu/xwiki/bin/view/Inemar/WebHome>.

Come mostrato in Figura 2, con i dati di INEMAR è stato possibile definire per Rezzato i contributi percentuali dei singoli macrosettori alle emissioni in atmosfera di PM10.

Figura 2: Ripartizione delle emissioni di PM10 nella città di Brescia, nella provincia di Brescia e nel territorio di Rezzato.



In Tabella 1 sono riportate per il PM10, in termini assoluti, le stime delle principali sorgenti emissive sul territorio di Rezzato e, per un confronto, le medesime stime riferite all'insieme dei comuni appartenenti alla provincia di Brescia e per il solo comune di Brescia.

Dalla tabella e dalla figura riportate emerge che la maggior parte delle emissioni di PM10 nel comune di Rezzato sono dovute alla combustione industriale (49%). Il trasporto su strada produce il 19% del PM10, mentre i processi produttivi e la combustione non industriale sono responsabili entrambi del 12% del PM10. Delle 25.17 t/anno prodotte a Rezzato dalla combustione industriale, il 98% è da attribuirsi all'industria della produzione di cemento, mentre il restante 2% è da attribuirsi alle caldaie con potenza termica < 50 MW. Le emissioni delle combustioni nell'industria in Rezzato rappresentano circa il 10% del contributo della combustione industriale al PM10 nell'intera provincia di Brescia.

Delle 6.39 t/anno di PM10 prodotte dai processi produttivi presenti a Rezzato il 74% è da attribuirsi alle attività di frantumazione, trasporto e deposito che avvengono nei cementifici e calcifici, mentre il 25% è da attribuirsi ai lavori di estrazione di materiali dalla cava.

È fondamentale sottolineare che le stime attribuite dall'inventario INEMAR non sono sufficienti per fornire indicazioni complete sulla qualità dell'aria: le sostanze prodotte dalle varie sorgenti non rimangono trattenute all'interno dei confini comunali ma subiscono fenomeni di trasporto e dispersione a opera dei vari agenti atmosferici. Ovviamente vale il viceversa, inquinanti prodotti in altre zone possono manifestare la loro presenza a Rezzato.

Tabella 1: Stima delle emissioni annuali del territorio comunale di Rezzato, del comune di Brescia e della provincia di Brescia. I dati sono espressi come quantità assolute emesse ogni anno.

| <b>PM10</b>                                 | <b>Rezzato</b> | <b>Provincia<br/>di Brescia</b> | <b>Brescia</b> |
|---------------------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|
|                                             | t/anno         | t/anno                          | t/anno         |
| Produzione energia e trasform. combustibili | 0.01           | 6.69                            | 0.48           |
| Combustione non industriale                 | 6.45           | 1640.39                         | 22.63          |
| Combustione nell'industria                  | 25.17          | 220.31                          | 11.91          |
| Processi produttivi                         | 6.39           | 167.13                          | 29.25          |
| Estrazione e distribuzione combustibili     | 0.00           | 0.00                            | 0.00           |
| Uso di solventi                             | 2.01           | 113.61                          | 13.07          |
| Trasporto su strada                         | 9.88           | 727.85                          | 76.94          |
| Altre sorgenti mobili e macchinari          | 0.49           | 120.65                          | 1.46           |
| Trattamento e smaltimento rifiuti           | 0.02           | 3.51                            | 1.07           |
| Agricoltura                                 | 0.29           | 290.01                          | 0.15           |
| Altre sorgenti e assorbimenti               | 0.91           | 106.22                          | 13.22          |
| <b>Totale</b>                               | <b>51.64</b>   | <b>3396.36</b>                  | <b>170.20</b>  |



## Situazione meteorologica nel periodo di misura

I livelli di concentrazione degli inquinanti atmosferici in un sito dipendono, come è evidente, dalla quantità e dalle modalità di emissione degli inquinanti stessi nell'area ma anche dalle variabili meteorologiche che influiscono sia sulle condizioni di dispersione e di accumulo degli inquinanti sia sulla formazione di alcune sostanze nell'atmosfera stessa. È pertanto importante che i livelli di concentrazione osservati, soprattutto durante una campagna di breve durata, siano valutati alla luce delle condizioni meteorologiche verificatesi nel periodo del monitoraggio.

In genere, le misure vengono effettuate in due periodi distinti proprio per avere un quadro più completo sulla qualità dell'aria, in modo da valutarne il comportamento in condizioni diverse sia dal punto di vista emissivo sia da quello meteorologico. Generalmente, un maggior irraggiamento solare produce un maggior riscaldamento della superficie terrestre e, di conseguenza, un aumento della temperatura dell'aria a contatto con essa. Questo instaura moti convettivi nel primo strato di atmosfera (strato limite planetario<sup>3</sup>) che hanno il duplice effetto di rimescolare le sostanze in esso presenti e di innalzare lo strato stesso. Conseguenza di tutto questo è una diluizione in un volume maggiore di tutti gli inquinanti, per cui una diminuzione della loro concentrazione. Viceversa, condizioni fredde portano a una forte stabilità dell'aria e allo schiacciamento verso il suolo del primo strato atmosferico, il quale funge da trappola per le sostanze in esso presenti, favorendo così l'accumulo degli inquinanti e l'aumento della loro concentrazione.

Nelle Figure 3 e 4 sono riportati per ogni giorno i valori medi di temperatura e i millimetri di pioggia, rilevati presso la cabina RRQA di Brescia in via Ziziola. I parametri meteorologici rilevati a Brescia via Ziziola possono essere considerati sufficientemente rappresentativi per la caratterizzazione meteorologica dei periodi della campagna anche per Rezzato, distando quest'ultima meno di 10 km da Brescia via Ziziola.

I primi giorni del periodo 5 settembre ÷ 6 ottobre 2017 hanno presentato tipiche condizioni estive, con temperature medie sopra i 20°C; successivamente una serie di perturbazioni tra il 9 e il 19 settembre hanno portato discrete precipitazioni e un abbassamento delle temperature medie sotto i 20°C.

Il periodo 20 novembre ÷ 26 dicembre 2017 è stato caratterizzato da temperature basse, più tipiche dell'inverno piuttosto che dell'autunno. Esclusi i giorni della prima settimana la temperatura media è stata di circa 3°C e il giorno 11 dicembre ci sono state abbondanti precipitazioni, localmente anche a carattere nevoso.

Le condizioni meteorologiche nei due periodi non sono state anomale e quindi i risultati della campagna possono essere considerati rappresentativi degli andamenti tipici stagionali.

---

<sup>3</sup> Lo Strato limite planetario (PBL - Planetary Boundary Layer), o Strato limite atmosferico (ABL - Atmospheric Boundary Layer), è la porzione di troposfera a diretto contatto con il suolo, influenzata dalla presenza della superficie terrestre e dalle attività antropiche; in genere risponde alle variazioni atmosferiche con una scala di tempo dell'ordine dell'ora. L'altezza dipende dalle condizioni meteorologiche e dalle caratteristiche orografiche del suolo e può variare tra i 50 m e i 3 km circa. Tale strato costituisce una barriera difficilmente penetrabile dagli inquinanti immessi in atmosfera.

Figura 3: Precipitazioni e temperatura misurate presso la stazione di Brescia via Ziziola durante la campagna estiva.

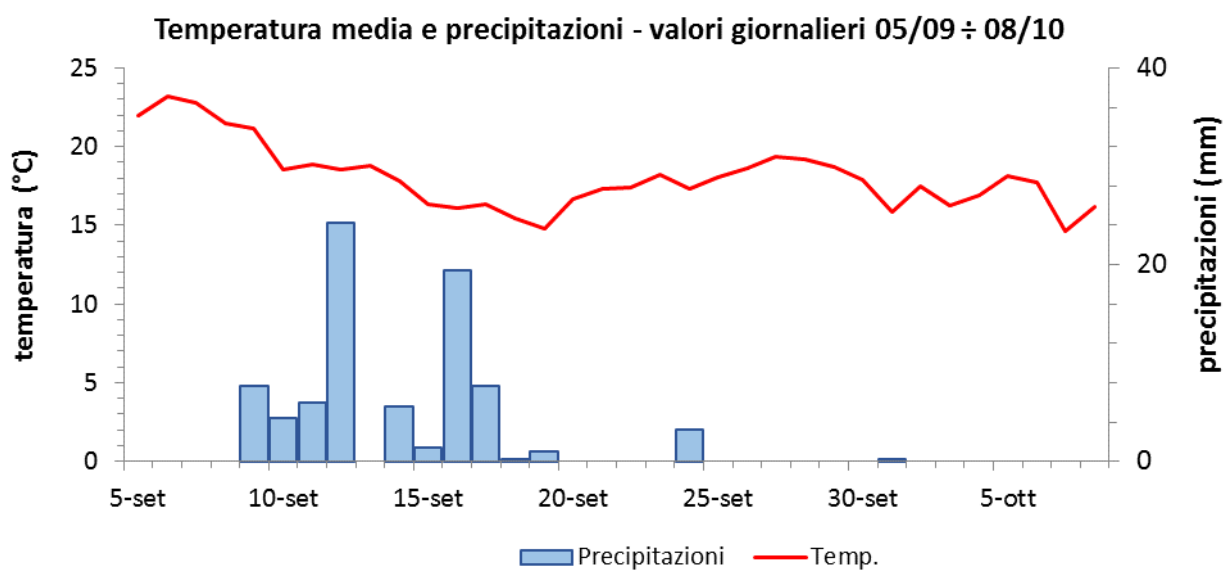
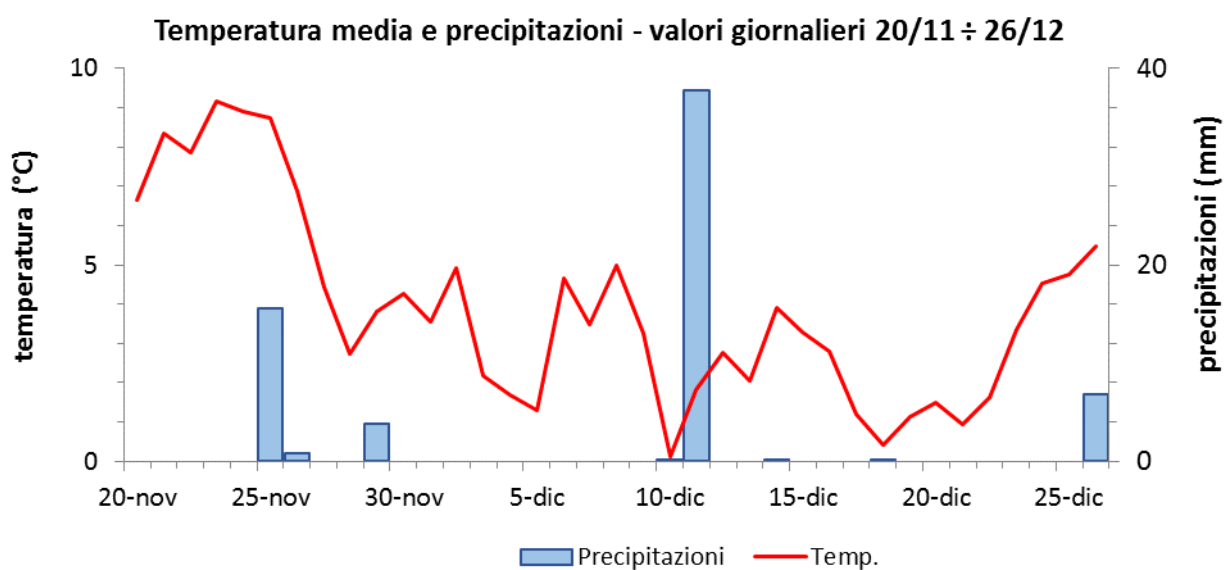


Figura 4: Precipitazioni e temperatura misurate presso la stazione di Brescia via Ziziola durante la campagna invernale.



## PM10

Come negli anni precedenti, anche nel corso del 2017 le concentrazioni di PM10 misurate a Rezzato sono risultate maggiori sia rispetto alla media della regione Lombardia sia rispetto alle altre postazioni della provincia di Brescia (Figura 5 e Figura 6).

Figura 5: Andamento delle concentrazioni giornaliere di PM10 della Regione confrontato con il trend di Rezzato per il 2017.

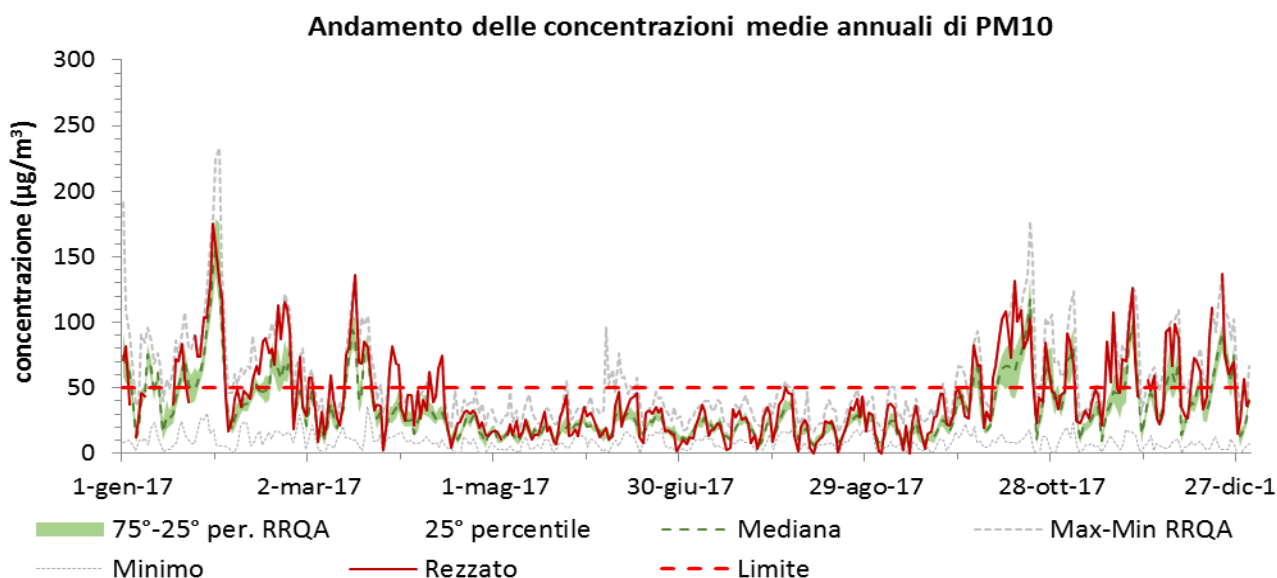
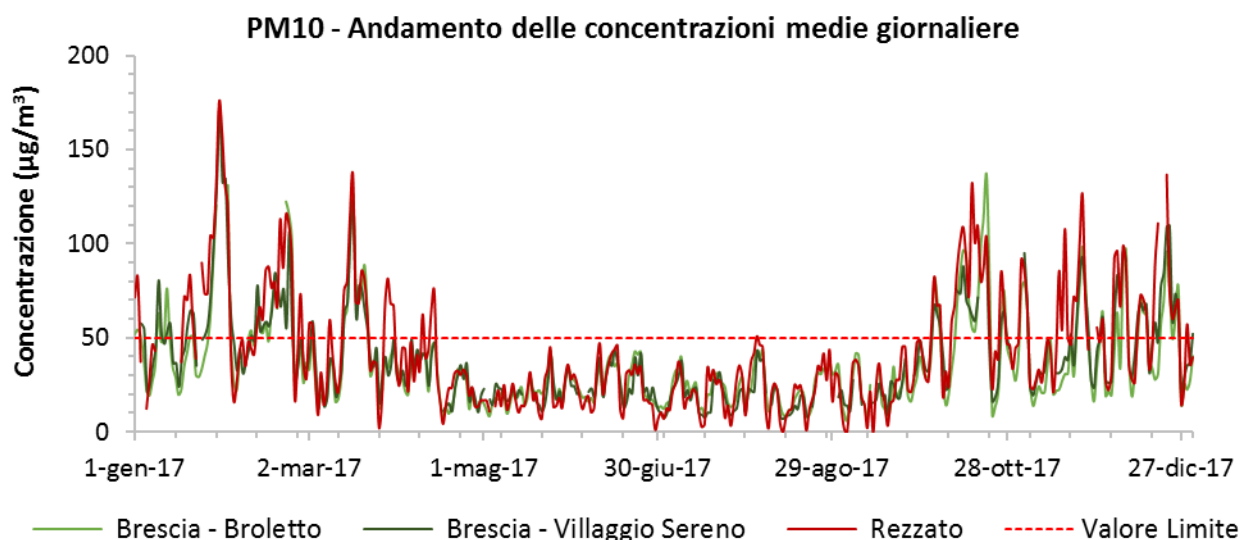
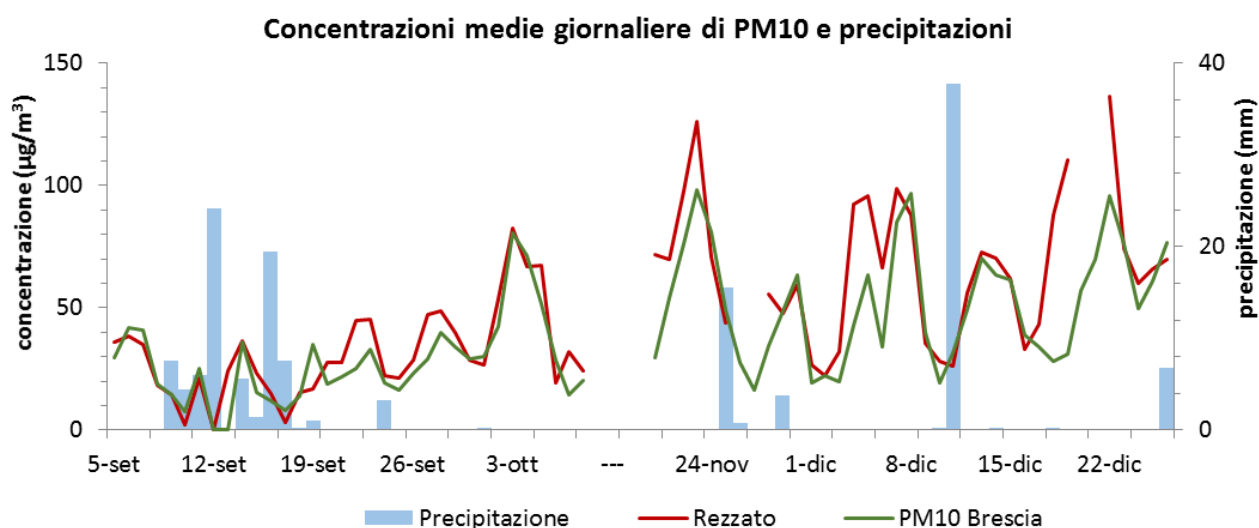


Figura 6: Andamento delle concentrazioni giornaliere di PM10 di Rezzato confrontato con i trend delle altre centraline della provincia per il 2017.



Come si può vedere in Figura 7, che si focalizza esclusivamente sulla campagna di approfondimento, i valori di PM10 del periodo più freddo sono risultati maggiori; questo è dovuto sia alle sorgenti aggiuntive del periodo invernale (ad esempio, il riscaldamento) sia alle condizioni meteorologiche favorevoli all'accumulo. Inoltre, risulta evidente come le precipitazioni agiscano abbattendo le concentrazioni delle polveri sottili.

Figura 7: Andamento delle concentrazioni giornaliere di PM10 confrontato con le precipitazioni.

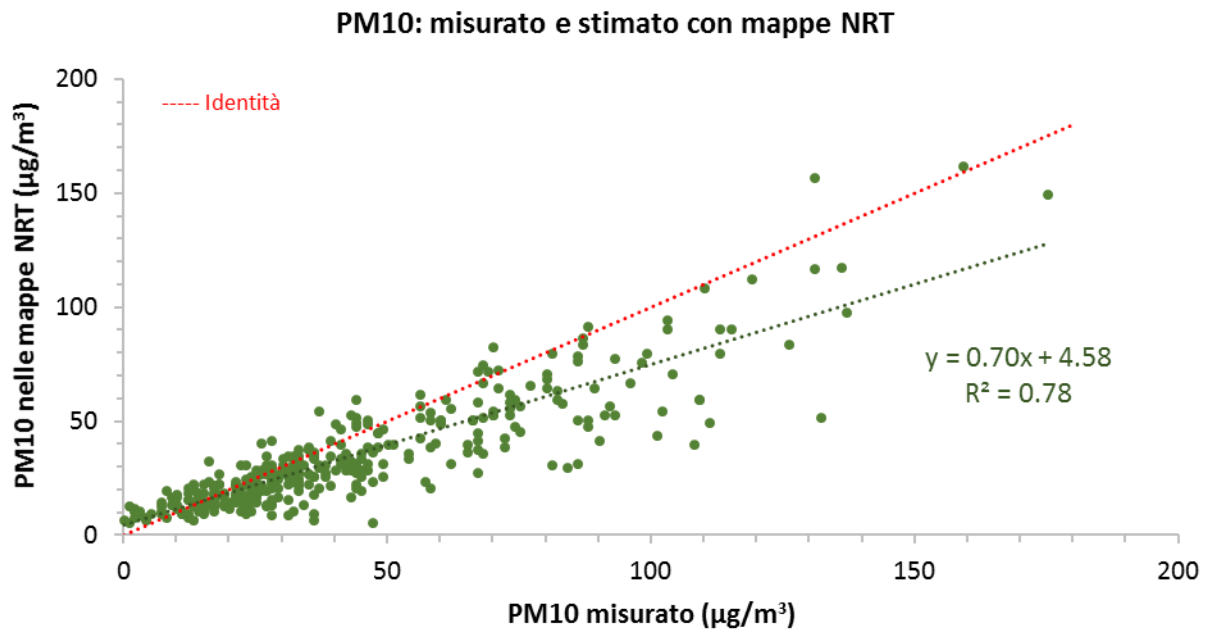


Su sito di ARPA Lombardia vengono pubblicate quotidianamente le mappe di distribuzione degli inquinanti normati (mappe NRT – Near Real Time – Quasi in Tempo Reale). È quindi disponibile un archivio in cui sono raccolti i valori aggregati comunali calcolati a partire dai risultati delle simulazioni su scala regionale eseguite con un modello chimico-fisico di qualità dell'aria.

In Figura 8 si riporta la correlazione tra quanto misurato presso la cabina di Rezzato nell'anno 2017 e quanto stimato dalle mappe NRT per il PM10 nel medesimo periodo. L'intercetta dell'interpolazione, pari a  $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , è statisticamente differente da zero (deviazione standard  $1.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Pertanto, si può affermare che le stime modellistiche del PM10 in questo caso sovrastimino le concentrazioni fino a  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mentre sottostimano quelle superiori; infatti la concentrazione media di PM10 stimata per l'anno 2017 è risultata inferiore del 21% rispetto a quella misurata ( $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per la stima,  $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per la misura).

Per una valutazione di questo risultato occorre tener presente la complessità del calcolo modellistico sottostante; le stime modellistiche utilizzano infatti l'inventario delle emissioni che, a sua volta, è il risultato di una lunga serie calcoli a partire sia da dati reali che da dati di letteratura. Il livello di accuratezza al momento da queste lunghe catene modellistiche è da considerarsi soddisfacente.

Figura 8: Confronto misure di PM10 effettuate nella cabina di Rezzato e stime modellistiche dal 1 Gennaio al 31 Dicembre 2017.



## Speciazione chimica del PM10

L'analisi della composizione chimica del particolato atmosferico permette di effettuare valutazioni qualitative e quantitative sul contributo delle diverse sorgenti che concorrono alla formazione del particolato atmosferico attraverso l'individuazione di potenziali composti traccianti delle varie sorgenti emissive presenti sul territorio.

Elementi come alluminio, calcio, silicio, ferro e titanio, con i loro principali ossidi, si trovano prevalentemente in particelle di grandi dimensioni e forme irregolari, provenienti dall'erosione della crosta terrestre. Il ferro può avere origine, assieme al rame, allo zinco e ad altri metalli, anche dall'usura delle parti meccaniche dei mezzi di trasporto (a esempio i freni) e pertanto può essere associato alla sorgente traffico. Altri come potassio e rubidio possono avere origine sia minerale (crosta terrestre) sia da combustione di biomassa; nichel, cromo, zinco, piombo possono individuare la presenza di qualche industria. Nelle tabelle 2-a e 2-b sono riportate le concentrazioni medie degli elementi relative ai due periodi invernale ed estivo.

Tabella 2-a: Concentrazioni medie degli elementi a Rezzato (tecnica ED-XRF).

|         |                | Al                       | Si    | S     | Cl    | K     | Ca     | Ti    | Cr    |
|---------|----------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
|         |                | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |       |       |       |       |        |       |       |
| estate  | n.dat>mdl      | 88%                      | 100%  | 100%  | 100%  | 100%  | 100%   | 91%   | 35%   |
|         | media estate   | 0.253                    | 0.686 | 0.889 | 0.189 | 0.247 | 4.187  | 0.029 | ---   |
|         | dev,st estate  | 0.194                    | 0.479 | 0.569 | 0.109 | 0.142 | 2.593  | 0.018 | ---   |
|         | max            | 0.738                    | 1.870 | 2.087 | 0.488 | 0.608 | 9.896  | 0.076 | ---   |
| inverno | n.dat>mdl      | 94%                      | 100%  | 100%  | 100%  | 100%  | 100%   | 100%  | 64%   |
|         | media inverno  | 0.285                    | 0.665 | 0.837 | 0.483 | 0.891 | 6.609  | 0.036 | 0.009 |
|         | dev,st inverno | 0.261                    | 0.454 | 0.482 | 0.265 | 0.395 | 6.752  | 0.023 | 0.006 |
|         | max            | 0.890                    | 1.636 | 2.015 | 1.215 | 1.851 | 32.740 | 0.089 | 0.021 |

**Nota:** Il dati risultati minori del minimo di rilevabilità (mdl) in più del 65% dei giorni della fase della campagna non sono stati riportati in tabella.

Tabella 2-b: Concentrazioni medie degli elementi a Rezzato (tecnica ED-XRF).

|         |                | Mn                       | Fe    | Ni    | Cu    | Zn    | Br    | Rb    | Pb    |
|---------|----------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         |                | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |       |       |       |       |       |       |       |
| estate  | n.dat>mdl      | 91%                      | 100%  | 35%   | 94%   | 100%  | 24%   | 24%   | 74%   |
|         | media estate   | 0.018                    | 0.667 | ---   | 0.024 | 0.104 | ---   | ---   | 0.011 |
|         | dev,st estate  | 0.011                    | 0.360 | ---   | 0.013 | 0.055 | ---   | ---   | 0.006 |
|         | max            | 0.056                    | 1.661 | ---   | 0.055 | 0.274 | ---   | ---   | 0.025 |
| inverno | n.dat>mdl      | 100%                     | 100%  | 67%   | 100%  | 100%  | 70%   | 73%   | 94%   |
|         | media inverno  | 0.035                    | 1.159 | 0.003 | 0.050 | 0.212 | 0.005 | 0.002 | 0.030 |
|         | dev,st inverno | 0.023                    | 0.696 | 0.002 | 0.037 | 0.149 | 0.003 | 0.001 | 0.020 |
|         | max            | 0.099                    | 3.164 | 0.010 | 0.181 | 0.660 | 0.014 | 0.005 | 0.083 |

**Nota:** Il dati risultati minori del minimo di rilevabilità (mdl) in più del 65% dei giorni della fase della campagna non sono stati riportati in tabella.

Solfati, nitrati e ammonio sono gli ioni maggioritari e sono presenti principalmente come solfato d'ammonio e nitrato d'ammonio. Questi ultimi sono composti di origine secondaria, cioè si formano in atmosfera a partire dai precursori gassosi quali ammoniaca (agricoltura e allevamento), ossidi di azoto e di zolfo. Questi ioni si formano quindi nelle masse d'aria in movimento, diffondendosi uniformemente sul territorio. Gli altri ioni qui determinati (cloruri, sodio, magnesio, calcio, fosfati e fluoruri) sono determinati anche nella loro componente totale in XRF, quindi come elemento. Fosfati e fluoruri non sono presenti in concentrazioni rilevabili.

In cromatografia ionica, oltre agli ioni è stato determinato anche il levoglucosano, un composto organico appartenente alla famiglia degli zuccheri e tracciante (marker) univoco delle combustioni da biomassa. Anche potassio e rubidio sono traccianti delle combustioni da biomassa ma non univoci, in quanto rappresentativi anche della risospensione dal suolo. In Tabella 3 sono riportate le concentrazioni medie degli ioni e del levoglucosano relative ai due periodi invernale ed estivo.

Tabella 3: Concentrazione degli ioni e del levoglucosano a Rezzato (cromatografia ionica).

|         |                       | $\text{Cl}^-$            | $\text{NO}_3^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Na}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Mg}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | Levoglucosano |
|---------|-----------------------|--------------------------|-----------------|--------------------|---------------|-----------------|--------------|---------------|------------------|---------------|
|         |                       | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |                 |                    |               |                 |              |               |                  |               |
| estate  | <b>n.dat&gt;mdl</b>   | 57%                      | 100%            | 100%               | 27%           | 100%            | 23%          | 43%           | 100%             | 0%            |
|         | <b>media</b>          | 0.11                     | 4.36            | 2.68               | ---           | 1.11            | ---          | 0.11          | 2.86             | ---           |
|         | <b>dev.st</b>         | 0.07                     | 4.54            | 1.47               | ---           | 1.30            | ---          | 0.07          | 1.62             | ---           |
|         | <b>max</b>            | 0.32                     | 23.16           | 5.62               | ---           | 6.20            | ---          | 0.33          | 6.68             | ---           |
| inverno | <b>n.dat&gt;mdl</b>   | 100%                     | 100%            | 100%               | 34%           | 100%            | 100%         | 60%           | 100%             | 100%          |
|         | <b>media inverno</b>  | 0.69                     | 6.48            | 1.96               | ---           | 2.60            | 0.80         | 0.13          | 3.99             | 1.27          |
|         | <b>dev.st inverno</b> | 0.40                     | 4.24            | 0.99               | ---           | 1.90            | 0.32         | 0.07          | 3.31             | 0.51          |
|         | <b>max</b>            | 1.60                     | 19.10           | 4.04               | ---           | 9.11            | 1.67         | 0.23          | 11.63            | 2.63          |

**Nota:** Il dati risultati minori del minimo di rilevabilità (mdl) in più del 65% dei giorni della fase della campagna non sono stati riportati in tabella.

La frazione carboniosa è distinta in carbonio elementare (EC) e carbonio organico (OC). L'EC è 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. In ambito urbano può essere assunto quale tracciante delle emissioni dei motori a combustione interna.

L'OC comprende molti composti con grandi differenze di volatilità; alcuni di questi si possono trovare sia in fase vapore che in quella di particella. È un inquinante in parte primario e in parte secondario. Le principali sorgenti di OC primario sono le combustioni naturali o antropogeniche di biomassa, le combustioni di combustibili fossili (industria, trasporti, etc.) e il materiale biologico. L'OC secondario si può formare in seguito a ossidazione fotochimica di precursori volatili (VOC). In Tabella 4 sono riportate le concentrazioni medie del carbonio organico ed elementare relative ai due periodi invernale ed estivo.

Tabella 4: Concentrazione delle componenti carboniose a Rezzato misurate con la tecnica TOR/TOT.

|         |                       | OC                       | EC   |
|---------|-----------------------|--------------------------|------|
|         |                       | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |      |
| estate  | <b>n.dati&gt;mdl</b>  | 100%                     | 100% |
|         | <b>media</b>          | 6.0                      | 1.0  |
|         | <b>dev.st</b>         | 1.8                      | 0.4  |
|         | <b>max</b>            | 9.4                      | 1.8  |
| inverno | <b>n.dati&gt;mdl</b>  | 100%                     | 100% |
|         | <b>media inverno</b>  | 16.3                     | 3.3  |
|         | <b>dev.st inverno</b> | 5.9                      | 1.6  |
|         | <b>max</b>            | 32.0                     | 8.0  |

Durante questa campagna particolare attenzione è stata posta alla determinazione del carbonato di calcio presente nel particolato atmosferico.

La concentrazione di carbonato di calcio è stata calcolata misurando il Ca con la tecnica ED-XRF ed il carbonio presente sotto forma di carbonato con la tecnica TOR/TOT.

La tecnica TOR/TOT permette di quantificare i composti carboniosi attraverso un processo di evoluzione termica guidato da un protocollo di temperatura ben definito<sup>4</sup>.

L'analisi consiste di due fasi distinte, una in atmosfera inerte durante la quale evolve il carbonio organico (OC) ed una in atmosfera ossidante durante la quale si ha l'evoluzione del carbonio elementare (EC). In entrambe le fasi, il campione è sottoposto a diversi step di temperatura che comportano l'evoluzione dei diversi composti carboniosi presenti nel campione; all'evoluzione delle classi dei vari composti corrisponde la presenza di alcuni picchi nel termogramma, denominati OC1, OC2, OC3 e OC4. Nel quarto step di temperatura della fase in atmosfera inerte si ha, tra le altre, l'evoluzione del carbonio carbonatico (CC).

In Figura 9 è riportato, a titolo di esempio, l'evoluzione termica (termogramma) di due campioni di PM10 raccolti a Rezzato in due diversi giorni. In uno dei due campioni si nota la presenza di un importante picco nel quarto step, ad una temperatura superiore ai 750°, compatibile con la temperatura di evoluzione del carbonio carbonatico. In Tabella 5 sono riportate le concentrazioni delle diverse frazioni del carbonio organico, rispettivamente nel periodo estivo ed in quello invernale.

<sup>4</sup> Il protocollo di temperatura utilizzato è quello definito dalla norma tecnica UNI EN 16909 – 2017.



Figura 9: Evoluzione termica del carbonio mediante protocollo termico NIOSH-Like (Termogramma).

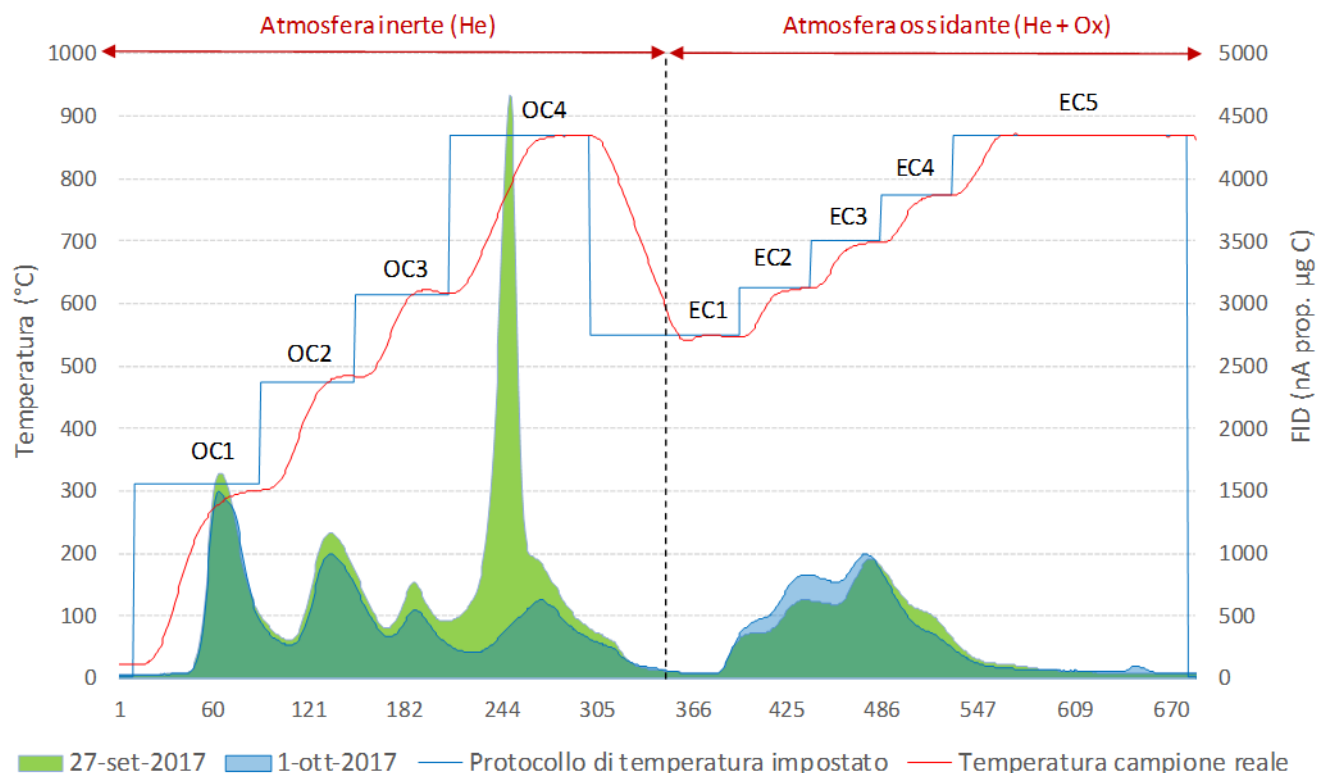


Tabella5: Concentrazione delle diverse frazioni di carbonio organico misurate a Rezzato con la tecnica TOR/TOT.

|         |                | OC1                      | OC2  | OC3  | OC4  |
|---------|----------------|--------------------------|------|------|------|
|         |                | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |      |      |      |
| estate  | n.dati>mdl     | 100%                     | 100% | 100% | 100% |
|         | media          | 1.2                      | 1.3  | 0.6  | 1.9  |
|         | dev.st         | 0.4                      | 0.3  | 0.2  | 0.8  |
|         | max            | 2.0                      | 2.0  | 1.2  | 3.7  |
| inverno | n.dati>mdl     | 100%                     | 100% | 100% | 100% |
|         | media inverno  | 3.9                      | 2.4  | 1.3  | 3.7  |
|         | dev.st inverno | 1.5                      | 0.8  | 0.4  | 2.3  |
|         | max            | 7.9                      | 4.2  | 2.5  | 11.6 |

Le concentrazioni del carbonio organico evoluto nella quarta rampa di temperatura della fase ossidante (OC4) misurate a Rezzato sono state confrontate con quelle misurate, nello stesso periodo, nella città di Milano (MI-Pascal, sito di fondo urbano in zona città studi a Milano<sup>5</sup>). Dal confronto effettuato emerge (Figura 10) che l'OC4 è presente in concentrazioni significativamente maggiori a Rezzato rispetto a Milano Pascal. Analogamente al OC4, come già emerso nel precedente approfondimento, anche il Ca risulta essere presente

<sup>5</sup> Attualmente per le concentrazioni di OC ed EC non sono previsti limiti di legge, tuttavia la norma vigente (D. Lgs. 155/10) introduce e suggerisce le misure di tali composti al fine di raccogliere informazioni per una più completa comprensione del particolato atmosferico. Per questo motivo la determinazione della frazione carboniosa non è prevista sistematicamente per tutti i campioni della rete di monitoraggio della qualità dell'aria ma viene effettuata solamente per specifiche campagne di approfondimento e per i siti di Milano via Pascal e Schivenoglia (MN), indicati come supersiti a livello nazionale.

a Rezzato in concentrazioni più elevate rispetto al resto della regione Lombardia. A titolo di esempio in Figura 11 è mostrato il confronto tra le concentrazioni elementali medie misurate a Rezzato e a Milano durante le due campagne di misura.

Figura 10: Confronto tra le concentrazioni medie delle diverse frazioni di OC misurate a Mi-Pascal e a Rezzato durante le due campagne di misura.

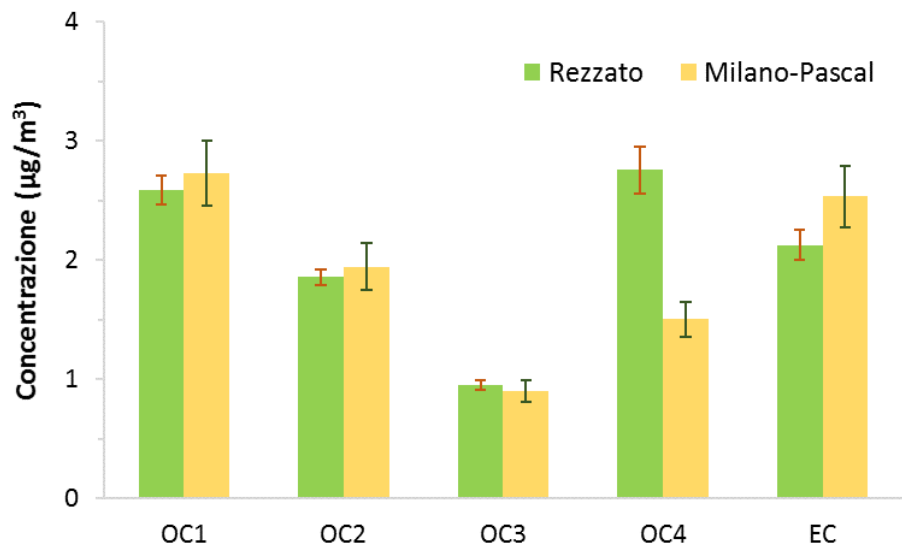


Figura 11: Confronto tra le concentrazioni medie degli elementi misurati a Mi-Pascal e a Rezzato durante le due campagne di misura.

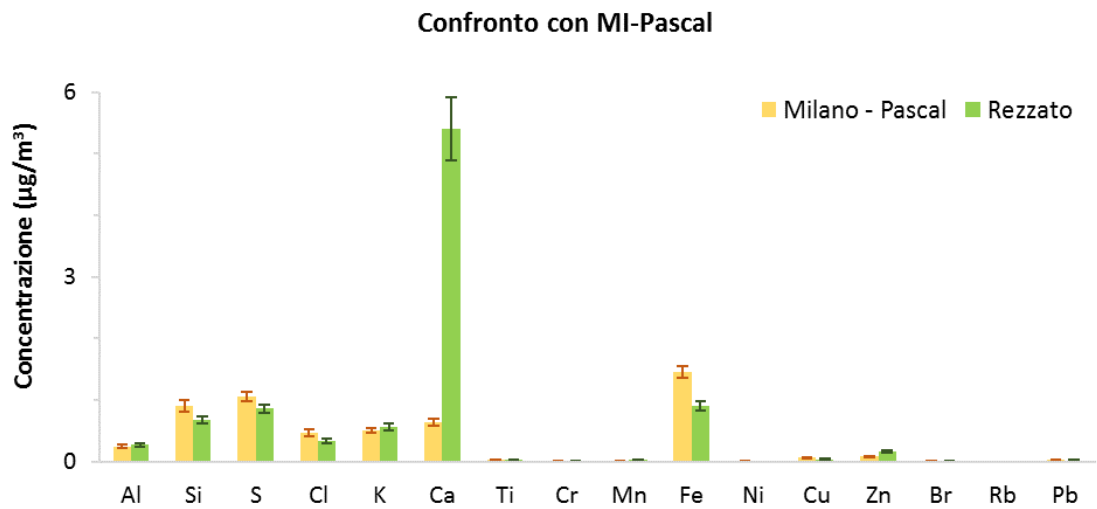
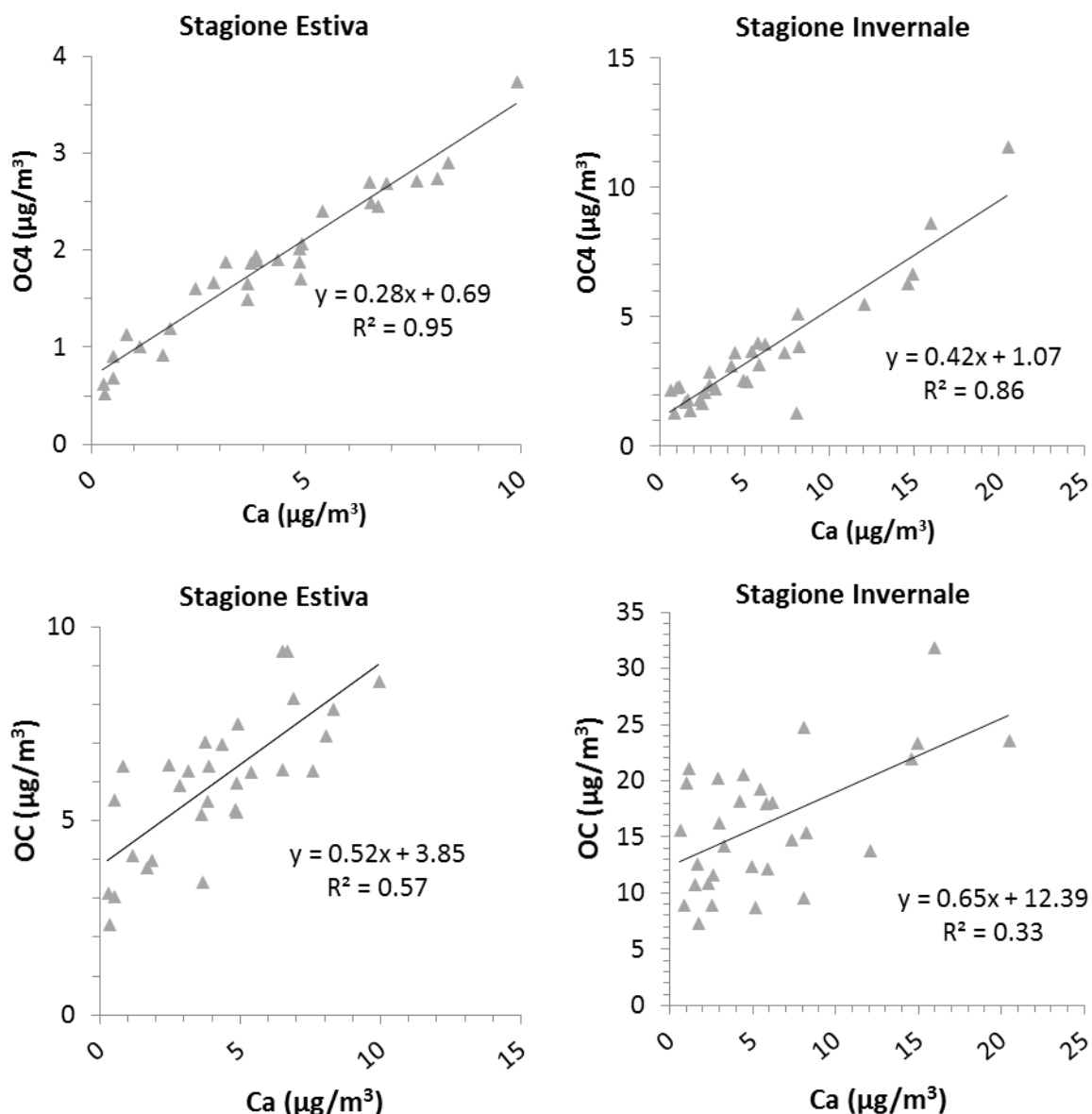


Figura 12: Correlazione tra le concentrazioni di Ca e OC4 e tra Ca e OC misurati a Rezzato durante le due campagne di misura.



Come mostrato in Figura 12, il Ca e l'OC4 presentano una buona correlazione in entrambe le stagioni; tale correlazione si perde se si considera l'OC nel suo complesso. Sia dall'intercetta presente nella correlazione tra Ca e OC4 sia dal confronto delle concentrazioni medie di OC4 a MI-Pascal e a Rezzato, emerge che non tutto il carbonio che evolve nella quarta rampa di temperatura della fase inerte (OC4) è in forma di carbonato ( $\text{CO}_3$ ).

Per effettuare la determinazione delle concentrazioni di carbonato di calcio si è quindi reso necessario sottrarre alle concentrazioni di OC4 la frazione di carbonio non carbonatico.

La determinazione del carbonato (Figura 13) è stata quindi effettuata stimando la componente di OC4 non carbonatica a partire dai rapporti tra le quattro classi di OC in un sito che si ipotizza non essere influenzato da particolari sorgenti di carbonato (MI-Pascal).

Anche il Ca a Rezzato è composto da una parte terrigena ed una parte legata invece al  $\text{CaCO}_3$  che devono essere opportunamente separate. La componente di Ca terrigena è stata calcolata a partire dalla

concentrazione di silicio tenendo conto della correlazione tra Ca e Si a MI-Pascal. In Figura 14 è mostrata la quantità di Ca carbonatico in relazione al Ca totale.

Figura 13: Andamento giornaliero delle concentrazioni di OC4 e di CC a Rezzato.

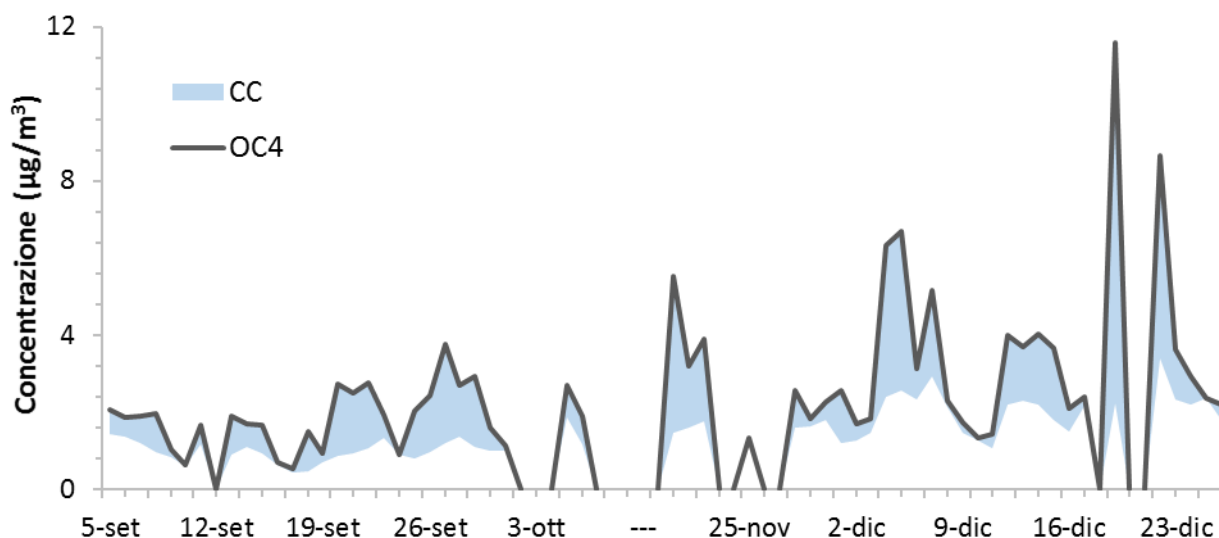
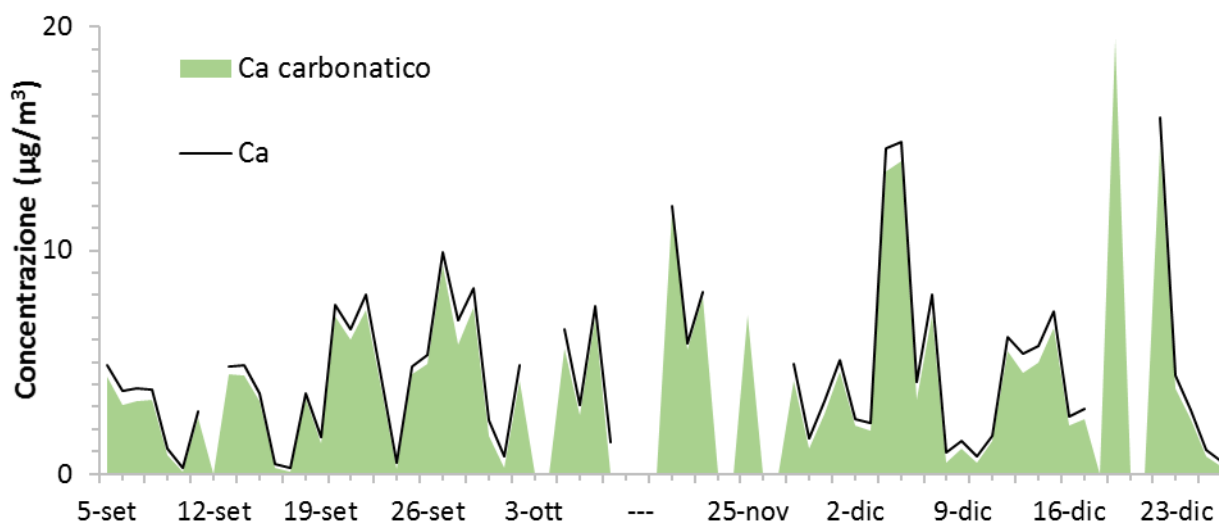


Figura 14: Andamento giornaliero delle concentrazioni di Ca totale e di Ca carbonatico a Rezzato.



Poiché la tecnica TOR/TOT misura la massa del solo carbonio associato al carbonio carbonatico (CC), quest'ultima deve essere trasformata in massa di  $\text{CO}_3$  tenendo conto della quantità di ossigeno presente nel composto ( $5 \cdot [\text{CC}] = [\text{CO}_3]$ ). Per avere conferma definitiva della presenza del carbonato di calcio nel particolato atmosferico, la concentrazione di  $\text{CO}_3$  può quindi essere confrontata con la massa del Ca carbonatico. Le concentrazioni di  $\text{CO}_3$  confrontate con quelle di Calcio (Figura 15) sono risultate essere in rapporto stechiometrico ( $[\text{Ca}] / [\text{CO}_3] = \text{PM}_{\text{Ca}} / \text{PM}_{\text{CO}_3} = 40/60$  dove PM è il peso molare).

Le concentrazioni giornaliere di  $\text{CaCO}_3$ , confrontate con le differenze giornaliere tra il PM10 misurato a Rezzato ed il PM10 medio dell'area Bresciana, sono risultate compatibili (Figura 16). Questo buon accordo sembra confermare l'ipotesi che individua nel  $\text{CaCO}_3$  la causa delle elevate concentrazioni di PM10 nel comune di Rezzato.

Figura 15: Andamento giornaliero delle concentrazioni di Ca carbonatico e di  $\text{CO}_3$  a Rezzato.

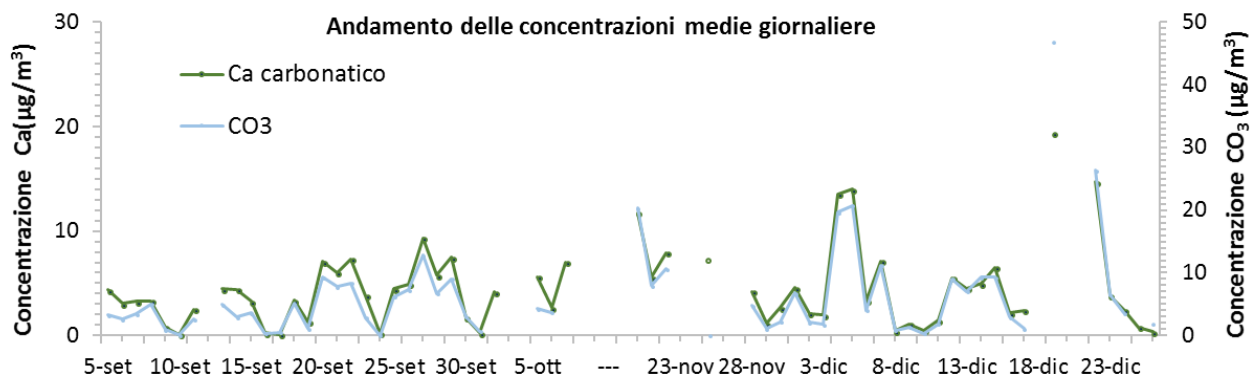
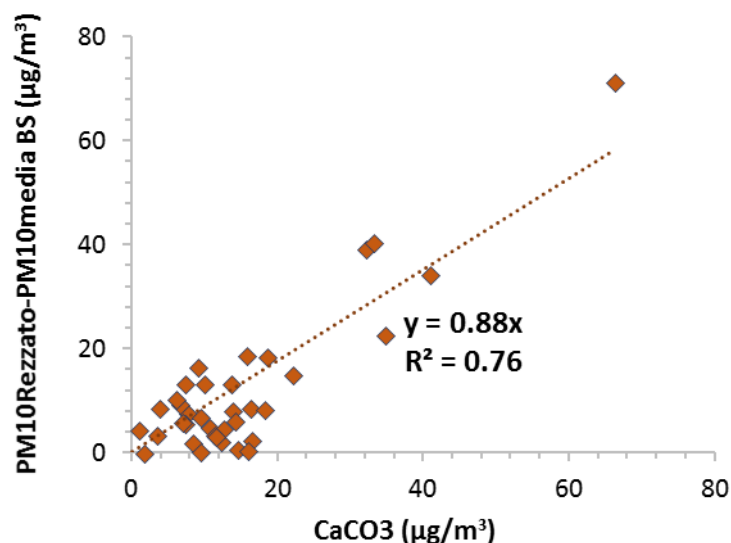


Figura 16: Correlazione tra le differenze di concentrazioni di PM10 tra Rezzato e la provincia di BS e il  $\text{CaCO}_3$ .

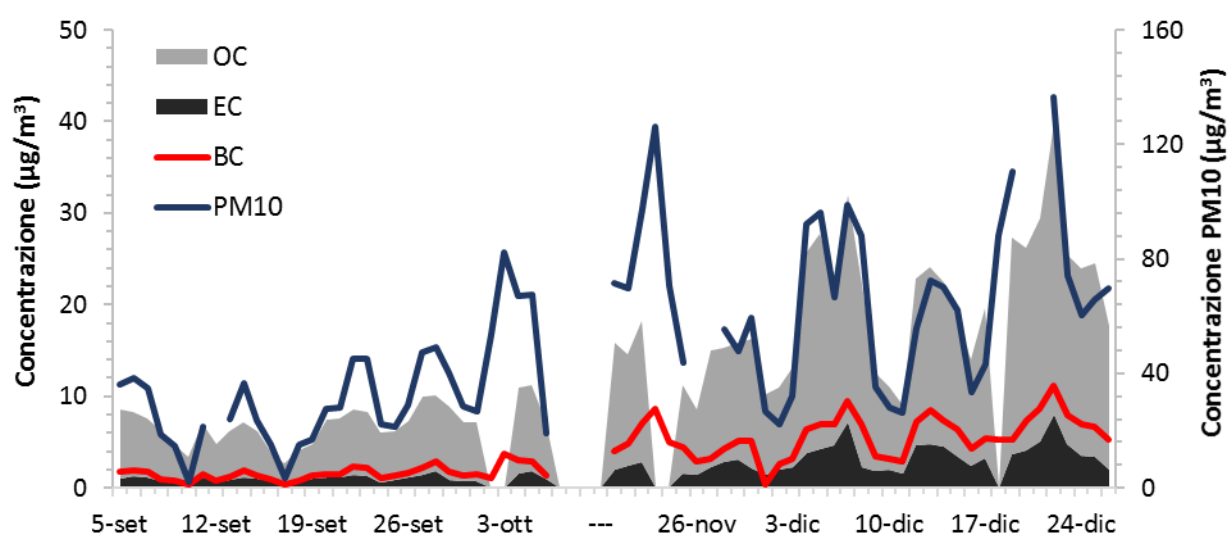


Durante le due campagne di approfondimento è stata effettuata anche la misura del black carbon (BC). Il BC è definito come l'insieme delle particelle carboniose in grado di assorbire luce con lunghezza d'onda caratteristica nello spettro del visibile (380÷760 nm). Le definizioni di EC e BC fanno riferimento a differenti proprietà (rispettivamente termiche e ottiche), tuttavia, la frazione carboniosa del particolato che vanno a individuare è quasi la stessa: particelle di carbonio con microstruttura simile a quella della grafite e aggregate in piccole sfere con diametro indicativamente compreso tra 10 e 50 nm.

La misura di black carbon (BC) è stata effettuata mediante un analizzatore MAAP (Multi Angle Absortion Photometer) basato sul principio dell'assorbimento ottico da parte dell'aerosol. Non essendoci limite di legge per il BC, le concentrazioni rilevate nella campagna sono state confrontate con i valori determinati nelle stazioni di Milano e con la frazione carboniosa (OC e EC) misurata parallelamente.

BC, OC ed EC sono tutti sottoinsiemi della grande famiglia dei composti carboniosi, definiti a partire da differenti metodologie di misura. Attualmente, tali inquinanti non sono ben identificati dal punto di vista delle specie chimiche, ma sono determinati operativamente dallo strumento di misura, mediante processo termo-ottico per OC ed EC, tramite assorbimento della radiazione luminosa per il BC. In Figura 17 è stato riportato sullo stesso asse principale delle ordinate (a sinistra) l'andamento delle concentrazioni medie giornaliere di BC, OC ed EC e sull'asse secondario (a destra) quello dei valori giornalieri di PM10. Come si può notare, tutte le curve rappresentate risultano ben correlate tra di loro: quelle di BC, OC ed EC per i motivi esposti sopra, mentre la correlazione con le polveri fini è dovuta al fatto che tali composti carboniosi sono una frazione non indifferente dello stesso PM10.

Figura 17: Concentrazioni di PM10, BC, OC ed EC a Rezzato nei due periodi di misura.



Le concentrazioni medie di BC misurate a Rezzato sono state confrontate con quelle misurate a MI-Pascal (Figura 18a) e non si notano differenze significative. Sono state confrontate anche le concentrazioni orarie misurate nei due siti (Figura 18b) e non si notano differenze significative. Il BC è un inquinante di origine primaria costituito da particelle di dimensioni submicrometriche che si diffondono in modo ubiquitario prima di essere rimosse. Non si evidenzia quindi la presenza di sorgenti di combustione a Rezzato diverse dalla sorgente diffusa "traffico autoveicolare".

Figura 18a: Confronto tra le concentrazioni medie di BC misurate a Rezzato e a Milano - Pascal.

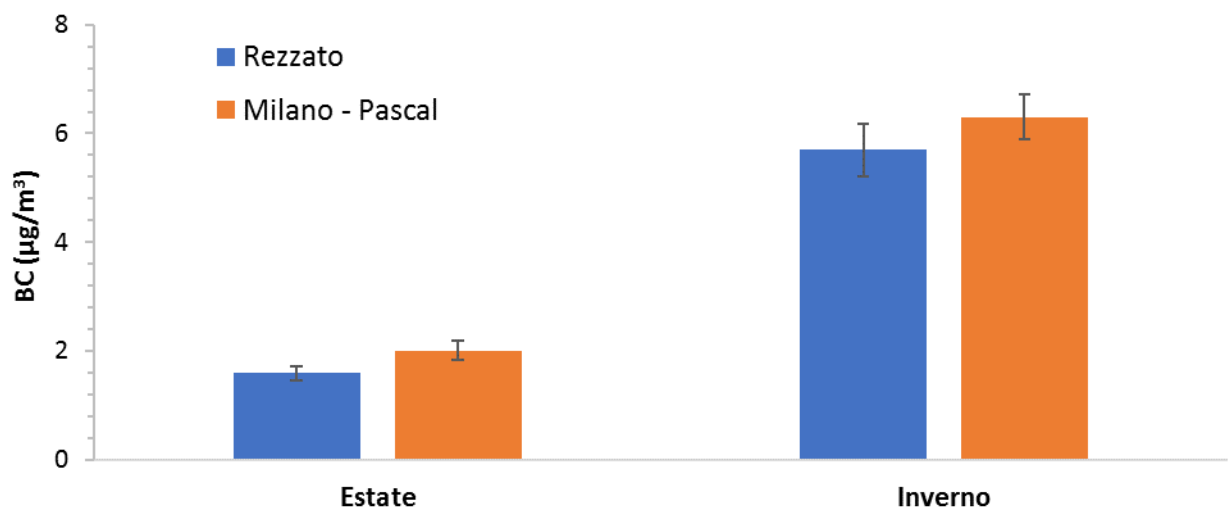
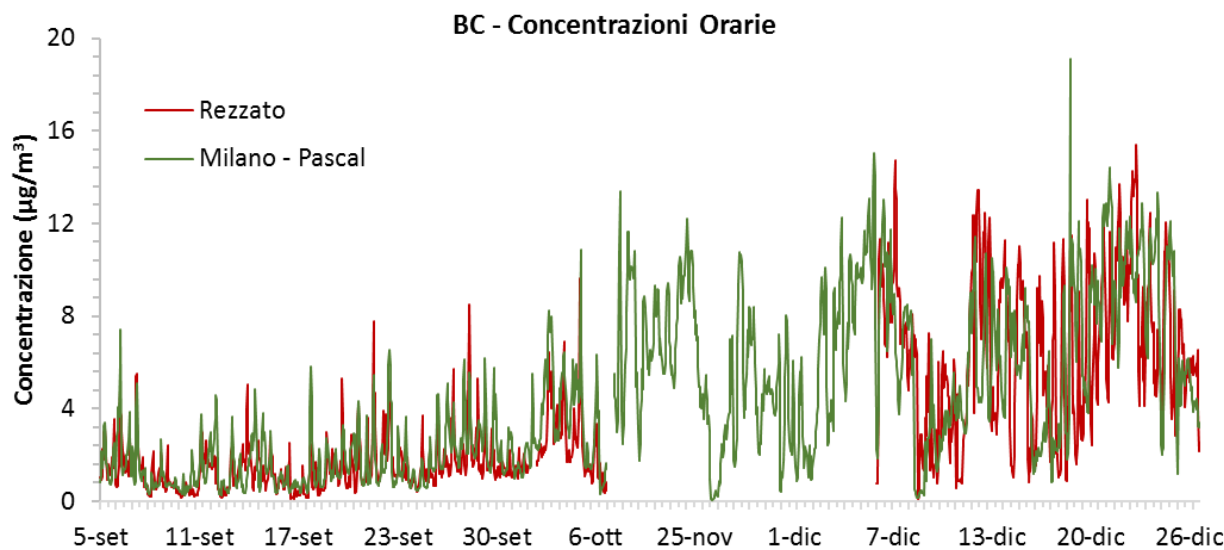


Figura 18b: Confronto tra le concentrazioni medie di BC misurate a Rezzato e a Milano - Pascal.



Con l'insieme delle specie determinate analiticamente è stato possibile effettuare la chiusura di massa del PM10, cioè la ricostruzione della composizione chimica del particolato atmosferico. Con la chiusura di massa è anche possibile ottenere le prime indicazioni sulle sorgenti che concorrono alla formazione del PM10.

Sebbene la composizione chimica sia molto eterogenea, è tuttavia possibile individuare delle classi principali:

- Frazione minerale (cioè ossidi minerali tipici della crosta terrestre)
- Gli ossidi di origine prevalentemente antropica (ossidi tipici delle attività umane)
- La frazione carboniosa (composti a base di carbonio)
- Gli ioni inorganici (solfati, nitrati, ammonio, etc.)
- Il carbonato di calcio

La frazione minerale è costituita dagli elementi di origine naturale tipici della crosta terrestre. Questi sono presenti nel suolo e in atmosfera come ossidi, dunque alla massa degli elementi determinati con tecnica XRF va aggiunto il contributo degli atomi di ossigeno a essi legati secondo rapporti stechiometrici. La quantità totale è stata stimata sommando le concentrazioni medie (stagionali o giornaliere) dei singoli elementi, moltiplicate per un coefficiente di conversione negli ossidi preferenziali, secondo la formula:

$$\begin{aligned} \text{Frazione minerale} = & 1.15 \cdot (1.890 \cdot \text{Al} + 2.139 \cdot \text{Si} + 1.399 \cdot \text{Ca} + 1.668 \cdot \text{Ti} + 2.497 \cdot \text{S}^* + 2.580 \cdot \text{Cl}^* + 1.205 \cdot \text{K}^* + \\ & 1.923 \cdot \text{Cr}^* + 2.019 \cdot \text{Mn}^* + 1.358 \cdot \text{Fe}^* + 1.341 \cdot \text{Ni}^* + 1.252 \cdot \text{Cu}^* + 1.245 \cdot \text{Zn}^* + 1.701 \cdot \text{Br}^* + \\ & 1.094 \cdot \text{Rb}^* + 1.011 \cdot \text{Pb}^*) \end{aligned} \quad (1)$$

Il fattore 1.15 tiene conto del contributo degli ossidi di Na e Mg, non misurati. Oltre alla frazione minerale è stato stimato l'apporto degli elementi più prettamente legati alle attività antropiche:

$$\begin{aligned} \text{Ossidi antropogenici} = & 2.580 \cdot (\text{Cl-Cl}^*) + 1.205 \cdot (\text{K-K}^*) + 1.923 \cdot (\text{Cr-Cr}^*) + 2.019 \cdot (\text{Mn-Mn}^*) + 1.358 \cdot (\text{Fe-Fe}^*) + \\ & 1.341 \cdot (\text{Ni-Ni}^*) + 1.252 \cdot (\text{Cu-Cu}^*) + 1.245 \cdot (\text{Zn-Zn}^*) + 1.701 \cdot (\text{Br-Br}^*) + 1.094 \cdot (\text{Rb-Rb}^*) + \\ & 1.011 \cdot (\text{Pb-Pb}^*) \end{aligned} \quad (2)$$

Nelle precedenti formule, indicata con  $C_x$  la concentrazione di un generico elemento X, allora:

$$C_x^* = C_x / FA_x$$

dove  $FA_x$  è il *fattore di arricchimento* dell'elemento X.

I fattori di arricchimento (FA) sono indicatori importanti per valutare l'origine, antropica o naturale, degli elementi presenti nel particolato atmosferico. Essi sono stati ottenuti come quoziente tra i rapporti della concentrazione in aria e nel suolo di ciascun elemento e di un elemento di riferimento, nel nostro caso il silicio, considerato di sola origine naturale, secondo la formula:

$$FA_x = (C_x/C_{Si})^{\text{aria}} / (C_x/C_{Si})^{\text{suolo}} \quad (3)$$



Essendo il silicio nel PM10 prevalentemente di origine crostale, i fattori di arricchimento danno un'indicazione di quanto le proporzioni tra i diversi elementi si avvicinino ai rapporti medi nella crosta terrestre: quanto più il fattore di arricchimento di un determinato elemento è prossimo a 1, tanto più si può ritenere l'elemento legato al fenomeno della risospensione, poiché il rapporto tra la sua concentrazione e quella del Si è simile a quello riscontrato nella crosta terrestre. Viceversa, quanto più è alto questo rapporto, tanto maggiore sarà il contributo di origine antropica all'elemento considerato.

Per il calcolo della frazione minerale precedente si è tenuto conto della componente terrigena degli elementi, indicata con il simbolo \* nelle formule (1) e (2).

In Tabella 6 sono riportati i fattori di arricchimento, calcolati utilizzando al numeratore della formula (3) le concentrazioni medie determinate in aria e al denominatore le concentrazioni determinate nel suolo dell'area di Milano, non avendo a disposizione misure locali. Le concentrazioni in aria dei vari elementi sono state calcolate mediando i valori giornalieri.

In Figura 19 sono riportati, in grafico, i fattori di arricchimento confrontati con il valore di riferimento per la suddivisione tra elementi di origine tipicamente crostale ed elementi antropogenici. Partendo dalle conoscenze acquisite sul territorio in esame, sulla tipologia di sorgenti e basandosi su lavori precedentemente fatti, si è stabilito ragionevole un valore di riferimento pari a 4.

I valori dei fattori di arricchimento del periodo invernale sono generalmente maggiori di quelli del periodo estivo, a indicare nei mesi freddi un contributo maggiore delle sorgenti antropiche rispetto alle naturali.

Dalla Tabella 6 è possibile evidenziare FA elevati per S, Cl, Cu, Zn e Br, sintomo di una predominante origine antropica per i composti contenenti tali elementi: lo zolfo prende parte nella formazione di particolato secondario inorganico, in particolare di solfato d'ammonio; il cloro ha varie origini sia naturali che antropiche legate ad attività industriali; Il bromo è indicatore di emissioni da traffico, derivando dalle parti meccaniche del motore; Rame e Zinco sono in prevalenza di origine industriale, ma anche le emissioni da traffico possono essere significative.

Gli elementi come Al, Si, e Ti presentano FA prossimi all'unità confermando quindi una chiara origine naturale (o perlomeno crostale), mentre i fattori di arricchimento di K, Mn, Fe e Pb suggeriscono la presenza di sorgenti di natura mista, sia antropica che naturale. Il Ca ha tipicamente fattori di arricchimento prossimi all'unità come Al, Si e Ti, mentre a Rezzato il Ca presenta fattore di arricchimento elevato, suggerendo la presenza di una sorgente di Ca ulteriore rispetto a quella crostale.

In particolare, elementi che presentano FA "invernali" maggiori o minori di quelli "estivi" evidenziano variazioni sulle relative tipologie di sorgenti emissive nell'arco dell'anno. Il K, ad esempio, durante la stagione estiva presenta un contributo principalmente di origine crostale, mentre durante la stagione invernale presenta anche un contributo legato alla combustione della biomassa (Figura 20).

Tabella 6: Fattori di arricchimento estivi e invernali.

| Periodo | Al  | Si  | S     | Cl     | K    | Ca   | Ti  | Cr   | Mn   | Fe  | Ni   | Cu    | Zn    | Br     | Rb   | Pb   |
|---------|-----|-----|-------|--------|------|------|-----|------|------|-----|------|-------|-------|--------|------|------|
| estate  | 0.9 | 1.0 | 287.5 | 580.2  | 5.4  | 17.0 | 1.9 | n.d. | 5.4  | 4.9 | n.d. | 61.9  | 76.7  | n.d.   | n.d. | 8.5  |
| inverno | 0.9 | 1.0 | 326.3 | 1190.4 | 24.8 | 27.8 | 2.4 | 22.6 | 11.1 | 8.3 | 12.6 | 132.3 | 144.3 | 1347.8 | 6.4  | 21.7 |

Figura 19: Fattori di arricchimento. Il Si, per convenzione, è pari a 1.

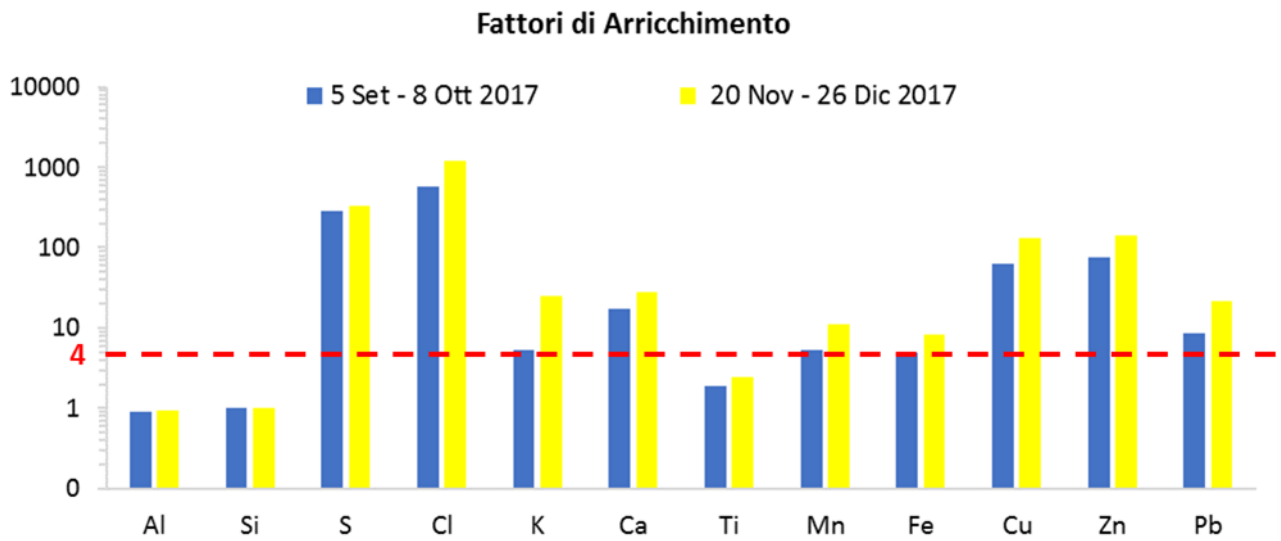
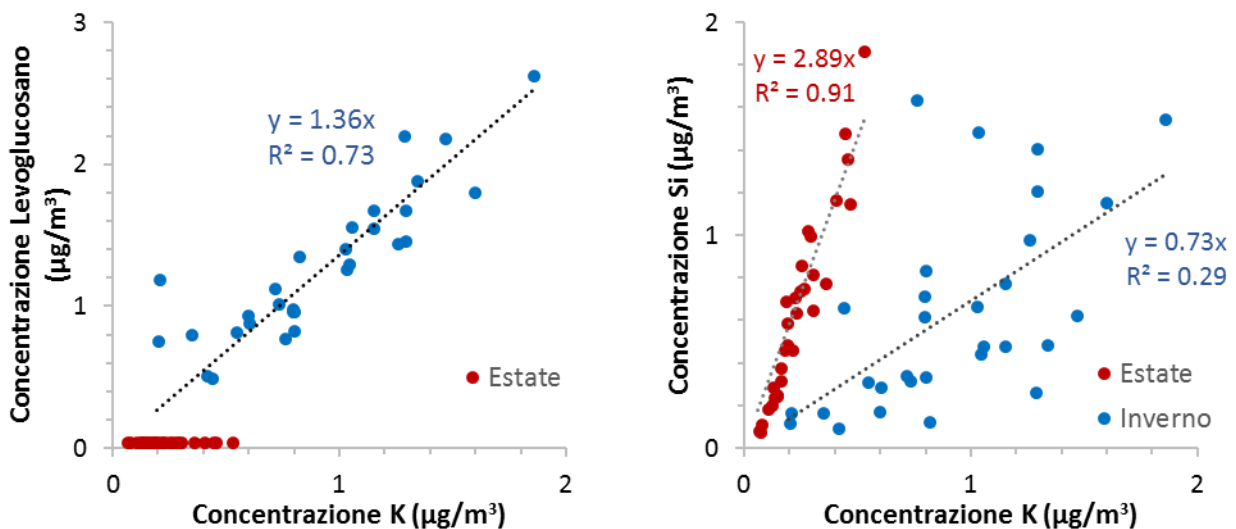


Figura 20: Correlazione tra il K e rispettivamente il Si ed il Levoglucosano.



Infine, per completare la caratterizzazione chimica del PM<sub>10</sub> sono stati valutati i contributi medi della componente carboniosa, degli ioni inorganici e del carbonato di calcio alla massa del particolato atmosferico. La frazione carboniosa è rappresentata dalle concentrazioni medie di carbonio organico (a meno di quello associato al carbonato di calcio) ed elementare mentre per quanto riguarda gli ioni inorganici sono riportate le concentrazioni medie delle due specie maggioritarie, solfato e nitrato d'ammonio. Il carbonato di calcio è stato calcolato, come esposto precedentemente, come somma del carbonio carbonatico e del calcio carbonatico.

Nella Tabella 7 sono riportate le concentrazioni medie, in valori assoluti ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), delle principali componenti del PM<sub>10</sub>, determinate per l'intero periodo e per le due stagioni separatamente. In Figura 21 è riportata la caratterizzazione chimica del PM<sub>10</sub>, espressa come percentuale delle diverse componenti rispetto al PM<sub>10</sub>, nell'intero periodo. In Figura 22 è invece mostrata la caratterizzazione chimica della sola frazione determinata del PM<sub>10</sub>, espressa come percentuale delle diverse componenti, nelle due stagioni estiva e invernale.

Tabella7: Concentrazioni medie, in valore assoluto, delle principali componenti del PM10 rispettivamente nell'intero periodo di misura e nei due periodi estivo ed invernale.

|                      | 05.09.17 al 08.10.17<br>20.11.17 al 26.12.2017 | 05.09.17 al<br>08.10.17  | 20.11.17 al<br>26.12.2017 |
|----------------------|------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
|                      | $\mu\text{g}/\text{m}^3$                       | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $\mu\text{g}/\text{m}^3$  |
| <b>PM10</b>          | <b>46.2</b>                                    | <b>29.3</b>              | <b>63.8</b>               |
| Frazione minerale    | 3.0                                            | 2.8                      | 3.2                       |
| Ossidi antropogenici | 2.8                                            | 1.6                      | 4.0                       |
| CaCO <sub>3</sub>    | 10.6                                           | 7.7                      | 13.3                      |
| Materia Organica     | 13.6                                           | 6.1                      | 21.1                      |
| Carbonio Elementare  | 2.2                                            | 1.0                      | 3.3                       |
| Solfato d'ammonio    | 2.4                                            | 2.8                      | 2.0                       |
| Nitrato d'ammonio    | 7.2                                            | 4.9                      | 9.4                       |
| Non determinato      | 4.5                                            | 2.4                      | 7.4                       |

Tra il periodo estivo e quello invernale si notano diverse differenze:

- Il PM10 presenta valori invernali superiori a quelli estivi sia a causa delle particolari condizioni meteorologiche sia a causa della presenza di sorgenti aggiuntive.
- La frazione minerale rimane più o meno costante in valore assoluto, pur guadagnando il 4% sulla massa totale del PM10 nel periodo estivo.
- Gli ossidi di prevalente origine antropogenica presentano, in valore assoluto, un aumento importante nel passaggio dal periodo estivo a quello invernale.
- Il solfato d'ammonio guadagna il 7% sulla massa totale del PM10 nel periodo estivo.
- Il nitrato d'ammonio presenta un aumento in termini assoluti nel passaggio dal periodo estivo a quello invernale.
- Il carbonio elementare, pur variando di poco in percentuale, aumenta di circa 3 volte la propria concentrazione passando dall'estate all'inverno.
- La materia organica aumenta di circa 3 volte la propria concentrazione passando dall'estate all'inverno.
- Il carbonato di calcio, pur diminuendo in percentuale, aumenta di quasi 2 volte la propria concentrazione passando dall'estate all'inverno.
- La parte di massa non determinata, che varia tra l'8 e il 12% a seconda della stagione, potrebbe essere attribuita in parte ad altri atomi quali, ad esempio, idrogeno e ossigeno e in parte alla presenza di acqua o altri composti inorganici minoritari.

In Figura 23 sono riportati gli andamenti giornalieri delle principali componenti chimiche del PM10, costruite a partire dai valori giornalieri delle diverse specie determinate analiticamente.

Figura 21: Caratterizzazione chimica media del PM10, nell'intero periodo.

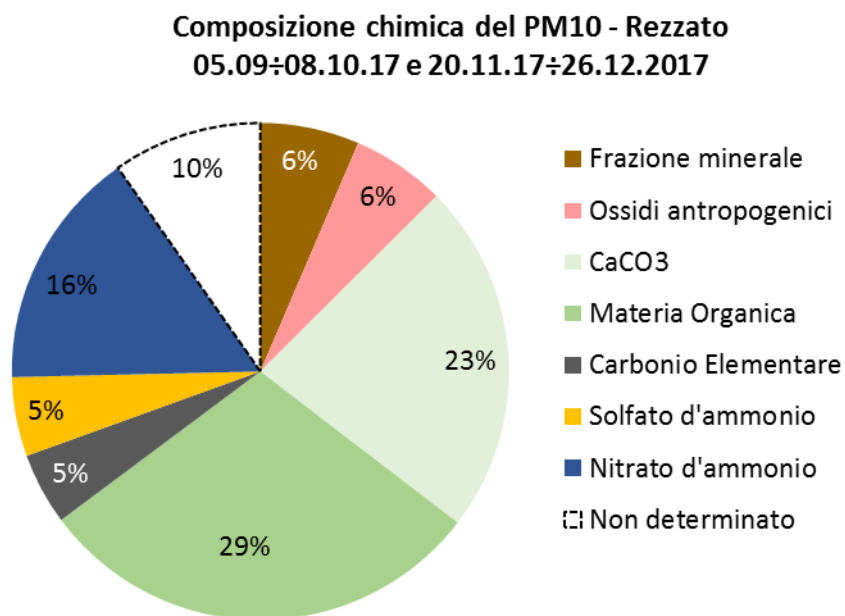


Figura 22: Caratterizzazione chimica media della frazione di PM10 determinata, nei due periodi invernale ed estivo.

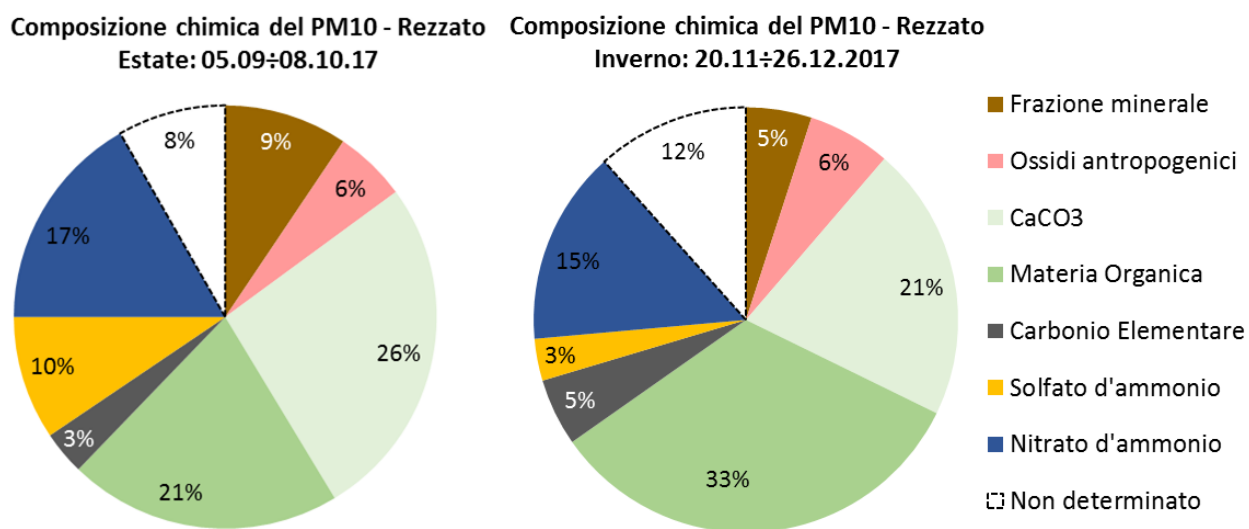
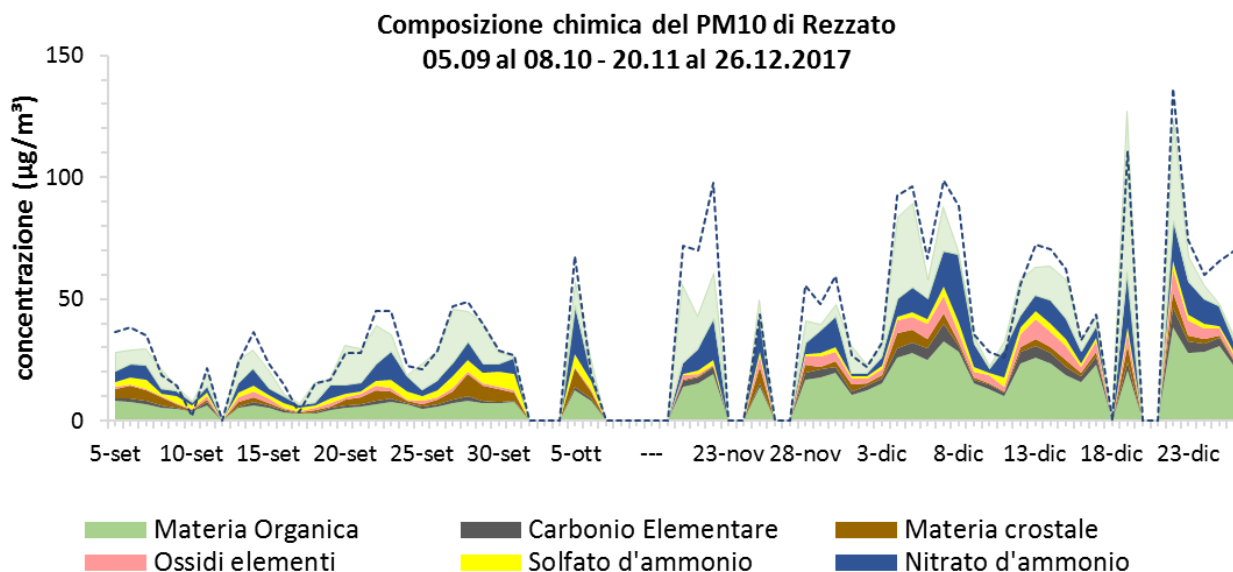


Figura 23: Caratterizzazione chimica giornaliera del PM10.



Durante il periodo estivo i costituenti principali del PM10 risultano essere le componenti secondarie (30% di cui 19% di nitrato d'ammonio e 4% di solfato d'ammonio). Durante l'inverno i costituenti principali del PM10 risultano essere la componente organica (29%), legata in questa stagione soprattutto al traffico veicolare ed alla combustione della legna per il riscaldamento domestico, e il nitrato d'ammonio (19%), favorito dalle particolari condizioni atmosferiche, come genericamente si riscontra in tutto il territorio lombardo.

A Rezzato, alle sorgenti tipiche, si aggiunge, in entrambe le stagioni, il contributo del carbonato di calcio (30% durante la campagna invernale e 27% durante la campagna estiva).

Il contributo del carbonato di calcio, presenta una netta diminuzione delle concentrazioni nel weekend, quando si hanno meno attività legate alla movimentazione ed al trasporto dei materiali nella cava e nel vicino cementificio (Figura 24 e Figura 25).

Figura 24: Concentrazioni medie, in valore assoluto, delle principali componenti del PM10 nei giorni lavorativi e nel weekend, rispettivamente nel periodo estivo ed invernale.

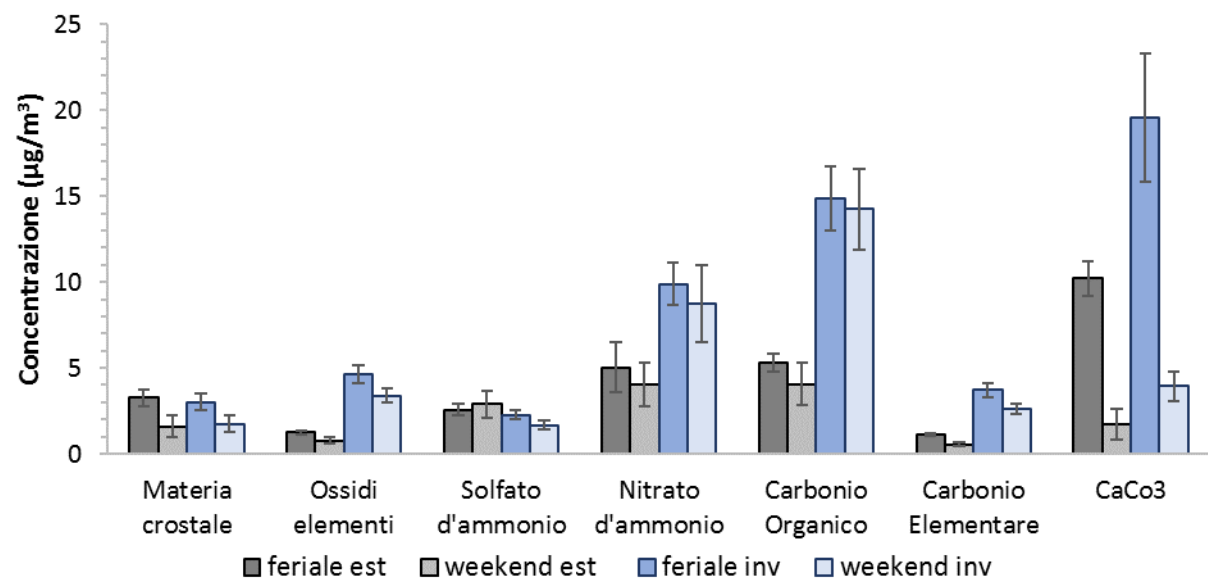
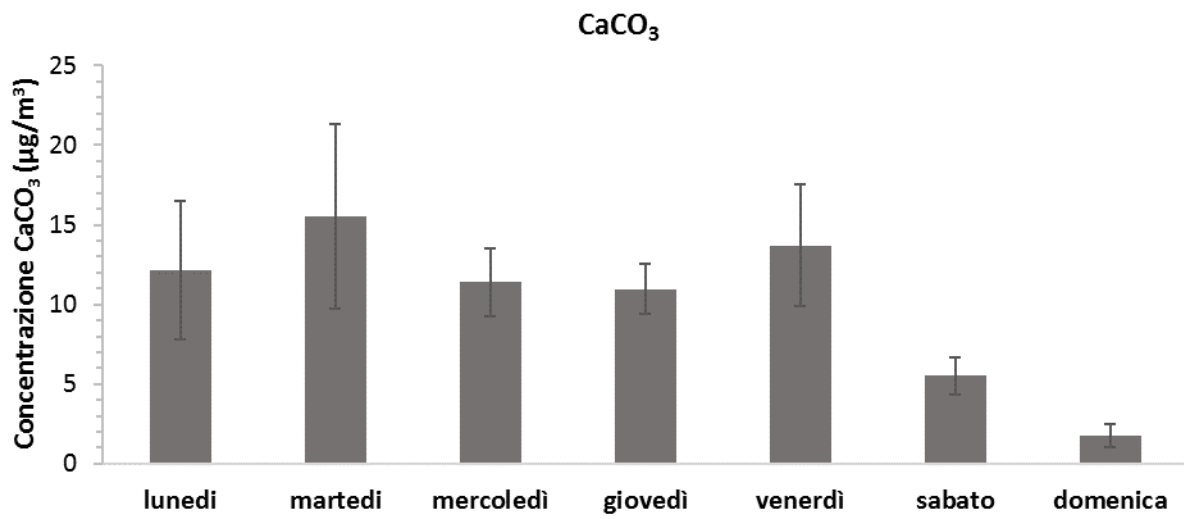


Figura 25: Concentrazioni, in valore assoluto, del carbonato di calcio nei diversi giorni della settimana, espresse come media dell'intero periodo di misura.



## Analisi di Source Apportionment del PM10

Il dataset di speciazione chimica è stato ulteriormente elaborato attraverso l'applicazione di tecniche di source apportionment. Queste tecniche permettono una valutazione anche quantitativa del contributo delle sorgenti, primarie e secondarie, alle concentrazioni di PM rilevate.

L'analisi si basa su dati ambientali (concentrazione delle diverse specie nel PM) misurati nel punto recettore per risalire, sotto la basilare ipotesi di conservazione della massa, al numero, alla tipologia ed al contributo delle diverse sorgenti di emissione che determinano la situazione ambientale osservata. I modelli al recettore sono di tipo diagnostico, cioè stimano l'impatto delle varie sorgenti emissive in un sito, sulla base delle misure raccolte e si suddividono in due categorie principali: i modelli di bilancio chimico di massa e i modelli multivariati.

I modelli a recettore permettono l'identificazione delle sorgenti di particolato atmosferico e la quantificazione dei loro contributi emissivi nel punto di misura (recettore), nell'ipotesi tipica di conservazione della massa lungo la direttrice sorgente recettore, espressa matematicamente dall'equazione di bilancio di massa.

Avendo a disposizione un dataset di speciazione chimica del PM è possibile applicare un'equazione di bilancio di massa, considerando tutte le  $m$  specie chimiche negli  $n$  campioni ambientali di PM come contributo di  $k$  sorgenti indipendenti (Hopke, 2003):

$$C_{ij} = \sum a_{ik} S_{kj} N_k = 1$$

Dove  $C_{ij}$  è la concentrazione della  $i$ -esima specie nel  $j$ -esimo campione,  $a_{ik}$  è la frazione di massa della specie  $i$ -esima emessa dalla  $k$ -esima sorgente e  $S_{kj}$  è il contributo della  $k$ -esima sorgente al  $j$ -esimo campione.

Sul dataset in studio si è applicato il modello a recettore multivariato PMF, nella sua ultima released (versione PMF5), sviluppato dall'agenzia ambientale americana (U.S. Environmental Protection Agency). Il modello è accessibile liberamente dal sito internet dell'EPA, <http://www.epa.gov/ttn/scram/receptorindex.htm>.

L'applicazione di PMF al database mostra sostanzialmente l'identificazione di sette fattori, che sono stati riconosciuti come le seguenti sorgenti: Traffico, Solfato Secondario Organico (SSO), Cloruri (sale), Combustione di Biomassa, Suolo (ovvero la componente naturale della risospensione di polvere dal suolo), Nitrato Secondario ed una sorgente denominata  $\text{CaCO}_3$  che tiene conto del carbonato di calcio presente nella zona (sia erosione diretta del materiale della cava, sia movimentazione e trasporto del materiale nella cava e nel vicino cementificio e risollevarimento da parte dei mezzi che lo trasportano).

Nei grafici delle Figure 26 e 27 sono rappresentati i fingerprint, ovvero le "impronte", di ciascun fattore. Ogni grafico rappresenta quindi la composizione di ciascun fattore in termini di concentrazione assoluta (istogrammi blu) di ciascuna specie e di varianza della specie (indicatore rosso) spiegata dal fattore stesso.

Il fattore attribuito al traffico stradale è identificato essenzialmente dai suoi marker, in particolare gli elementi legati all'usura dei freni, degli pneumatici e delle parti meccaniche (Zn, Pb, Cr, Mn) dei mezzi stradali, con una variabilità spiegata che va dal 40 al 60% per questi elementi. Il fattore SSO è composto essenzialmente dal solfato di ammonio (59% del totale misurato), che porta con sé alcuni elementi prodotti nell'emissione dei mezzi pesanti ed in particolare il Ni di cui spiega il 16% circa della massa misurata; la parte

organica del carbonio è qui rappresentata con una variabilità intorno al 17%. Il Cloruro è composto essenzialmente dal cloro (56%) e rappresenta meno dell'1% sul totale del PM10 misurato nella stagione fredda.

La combustione di biomassa è identificata dai suoi marker principali, ovvero Levoglucosano (86% di variabilità spiegata), potassio (51% di variabilità spiegata), componente carboniosa (circa il 43% di variabilità spiegata). Il fattore Suolo è rappresentato sostanzialmente dagli elementi terrigeni ed in particolare Al (82% di variabilità spiegata), Si (68% di variabilità spiegata) e Ti (53% di variabilità spiegata). Il Nitrato Secondario è legato principalmente agli ioni nitrato e ammonio (69% di variabilità spiegata per entrambi), con una parte organica legata all'OC (8% di variabilità spiegata). Il fattore  $\text{CaCO}_3$  è caratterizzato dal Ca (63% di variabilità spiegata) e dal OC4 (53% di variabilità spiegata).



Figura 26: Fingerprint dei fattori Nitrato Secondario, Suolo, Cloruri (Sale) e Combustione di Biomassa.

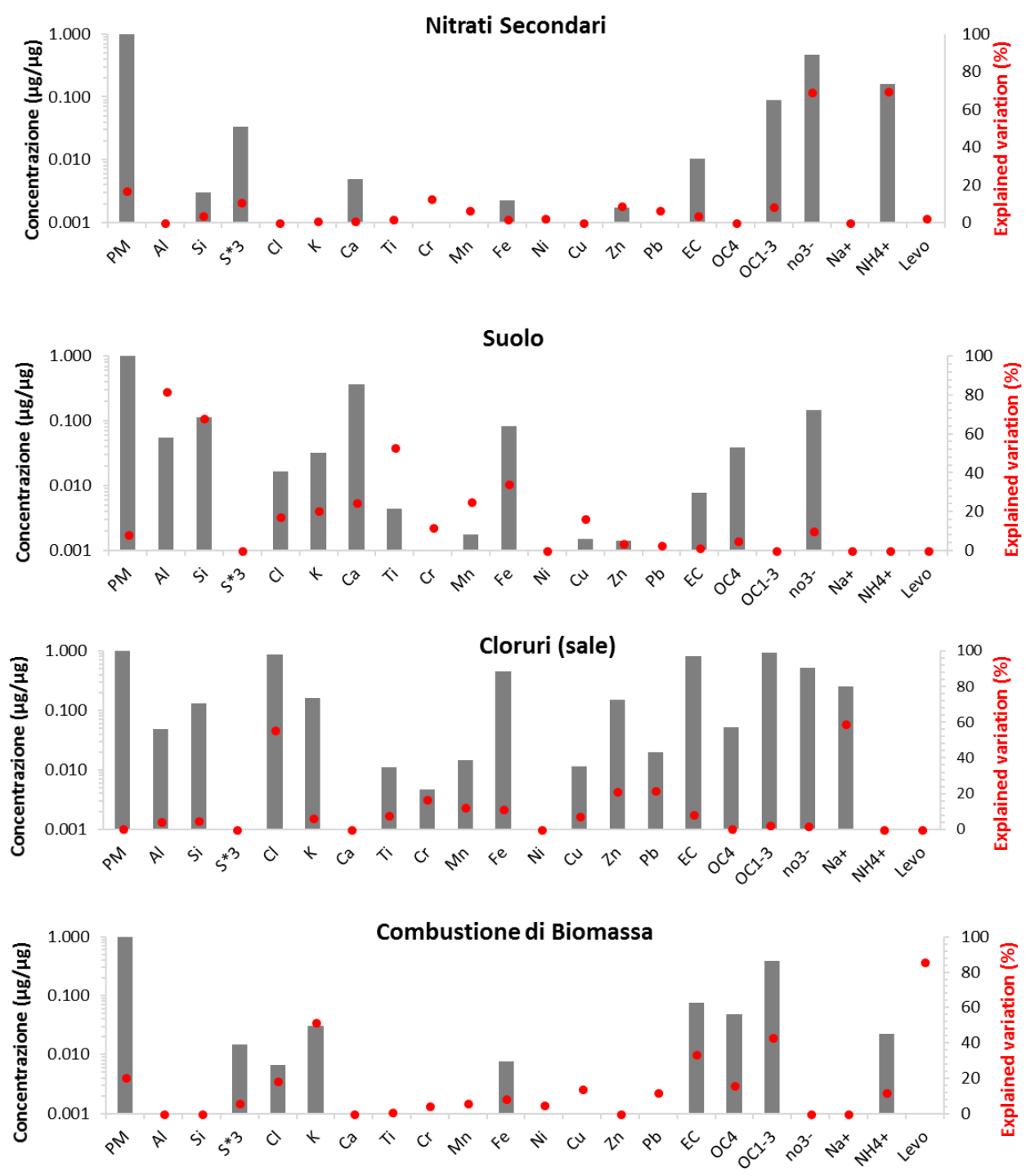
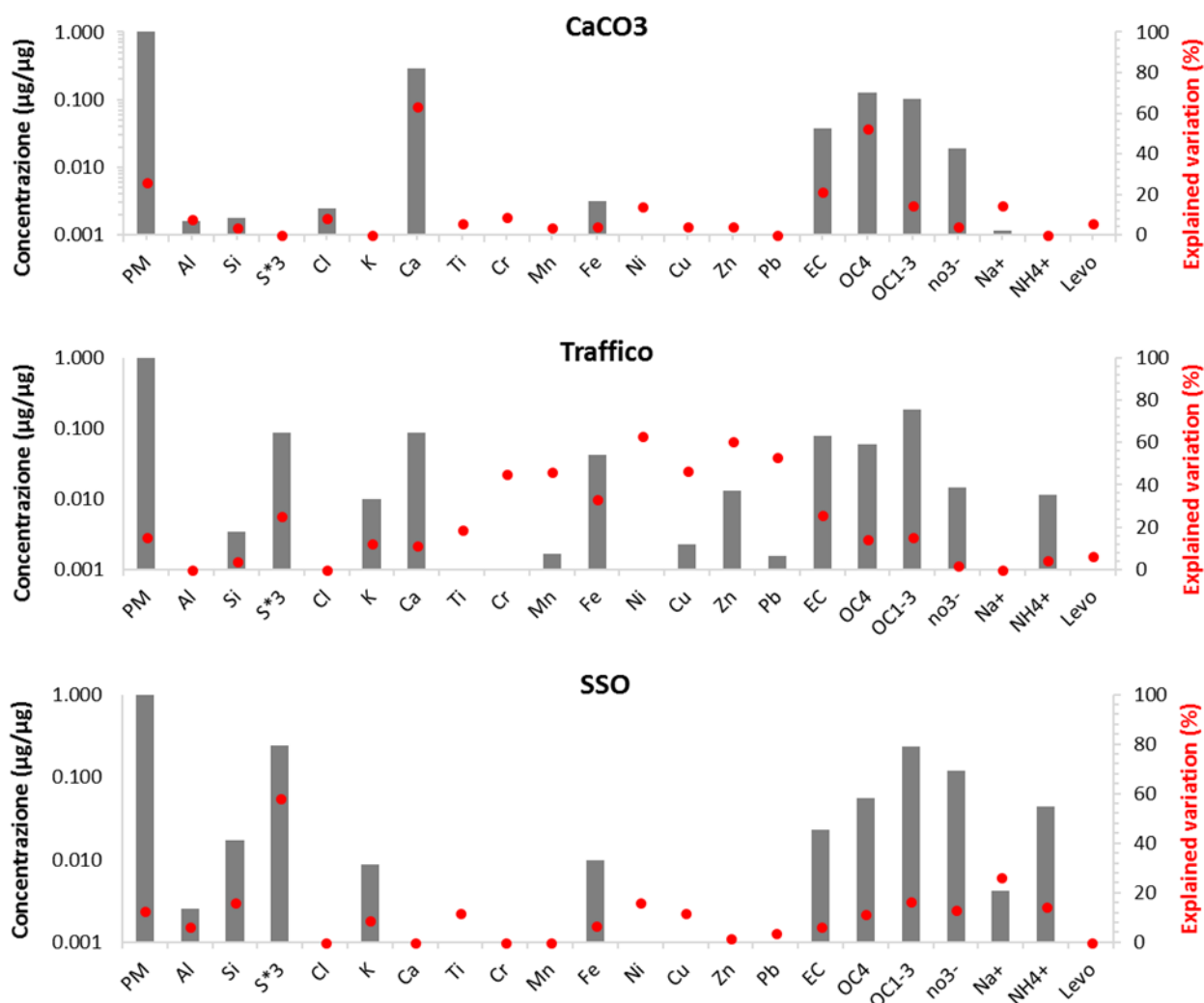


Figura 27: Fingerprint dei fattori carbonato di Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), Traffico e Solfato Secondario Organico (SSO).



In Figura 28 è mostrato il contributo dei diversi fattori alla massa del PM10 nei due periodi considerati. Durante il periodo estivo il 15% della massa del PM10 è attribuita al traffico ( $4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), il 45% al secondario (28% e  $8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  SSO, 17% e  $5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nitrato secondario), il 27% alla  $\text{CaCO}_3$  ( $8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), il 13% al risollevarimento di polvere dal suolo ( $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e meno dell'1% ai cloruri ( $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Durante il periodo invernale il 16% della massa del PM10 è attribuita al traffico ( $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), il 24% al secondario (7% e  $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  SSO, 17% e  $11.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nitrato secondario), il 25% alla  $\text{CaCO}_3$  ( $16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), il 7% al risollevarimento di polvere dal suolo ( $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e meno dell'1% ai cloruri ( $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Durante la stagione invernale, a dar conto della massa del PM10, si aggiunge anche la combustione di biomassa, che ne spiega il 28% ( $18.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Figura 28: Contributi delle diverse sorgenti alla massa del PM10, rispettivamente per il periodo estivo ed invernale.

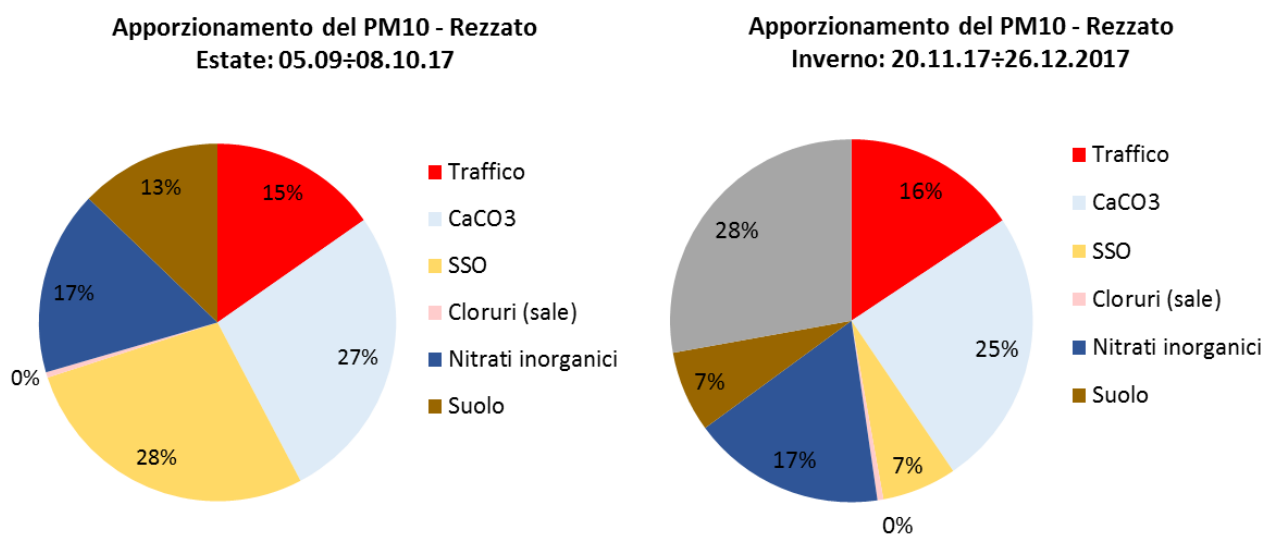
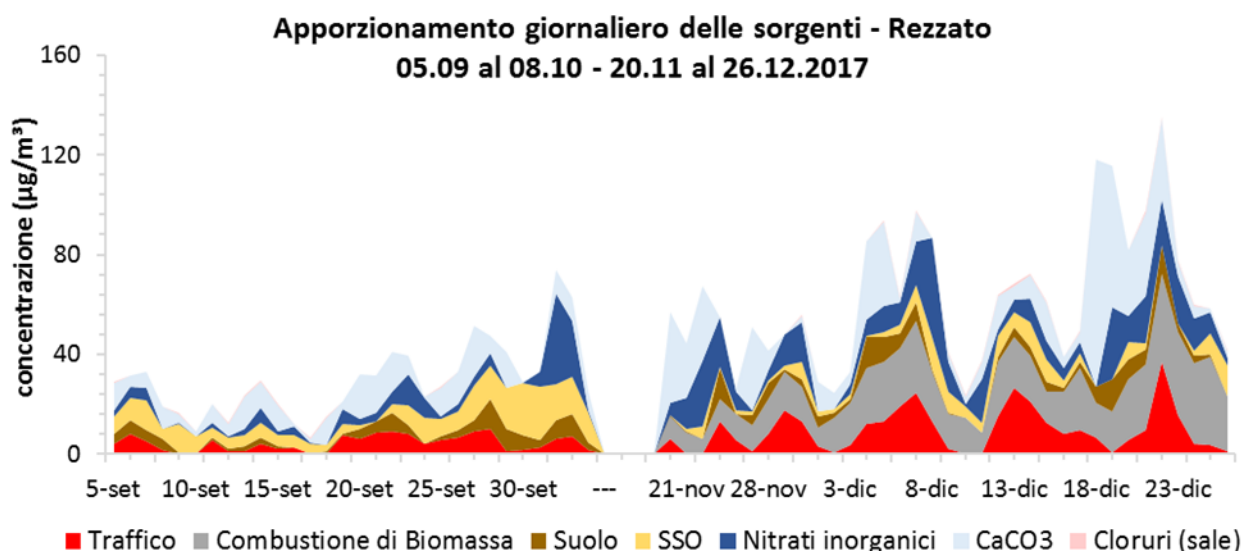


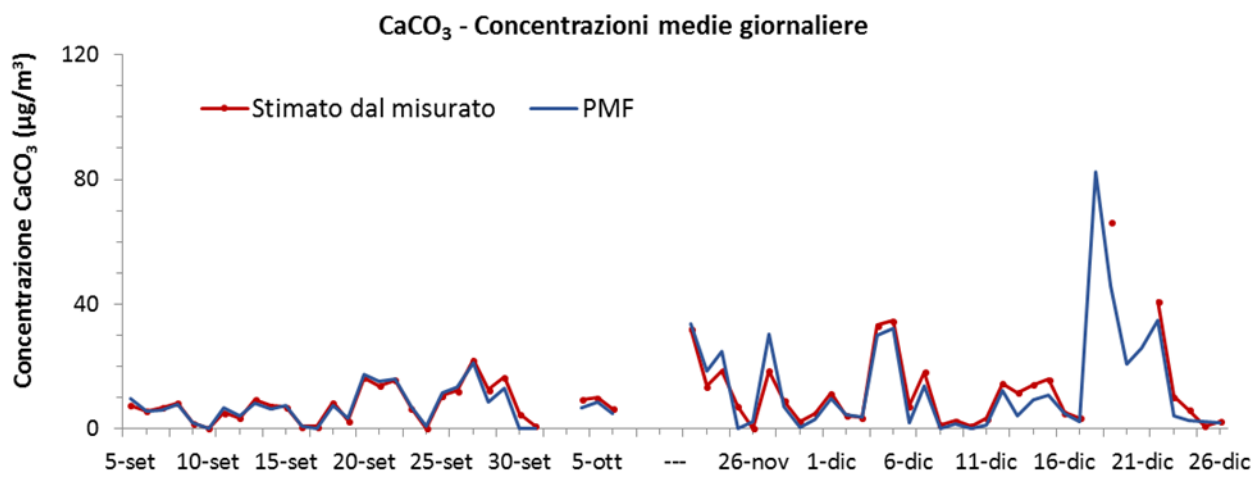
Figura 29: Andamento giornaliero dei contributi delle diverse sorgenti alla massa del PM10.



La PMF permette di risolvere l'andamento giornaliero della concentrazione di CaCO<sub>3</sub> nei due periodi (Figura 29). Questo andamento è stato confrontato con l'andamento del CaCO<sub>3</sub> ricavato a partire dalle concentrazioni di Ca e OC<sub>4</sub> misurate. I due andamenti trovati sono compatibili (Figura 30).

La PMF permette di risolvere l'andamento giornaliero della concentrazione di CaCO<sub>3</sub> nei due periodi (Figura 29). Questo andamento è stato confrontato con l'andamento del CaCO<sub>3</sub> ricavato a partire dalle concentrazioni di Ca e OC<sub>4</sub> misurate. I due andamenti trovati confermano la coerenza dei due approcci utilizzati (Figura 30) e, in particolare, confermano la validità del calcolo precedentemente effettuato per la determinazione dell'OC<sub>4</sub> non carbonatico (Figura 13).

Figura 30: Andamento giornaliero delle concentrazioni di  $\text{CaCO}_3$  ricostruito dalla PMF e ricavato dalle misure analitiche.



## Conclusioni

A livello regionale i valori di concentrazione media giornaliera di PM10 misurati nella cabina di Rezzato risultano tra i maggiori delle stazioni della RRQA. Nel 2013 è stata effettuata una campagna con mezzo mobile in centro a Rezzato (via Brescia) che ha dimostrato che le concentrazioni rilevate sono rappresentative quantomeno dell'abitato del comune.

Lo studio della composizione chimica del PM10 (30 analiti), effettuato in questo approfondimento, 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 23% 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 una correlazione con le emissioni a camino del cementificio o di altri impianti industriali. Questo è confermato anche dalla misura del Black Carbon che a Rezzato presenta valori confrontabili con quanto riscontrato nella città di Milano.

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. L'andamento giornaliero della concentrazione di  $\text{CaCO}_3$  nei due periodi risolto dalla PMF è stato confrontato con l'andamento del  $\text{CaCO}_3$  ricavato a partire dalle concentrazioni di Ca e OC4 misurate. La compatibilità dei due andamenti conferma la coerenza dei due approcci utilizzati.

Non sono emerse altre particolari criticità rispetto a quanto generalmente si trova in altri centri urbani di paragonabile entità.