

# **Progetto Regionale PATOS-3**

**Linea di ricerca 2: Source Apportionment**

**Osmannoro**

*Utilizzo della metodologia statistica PMF (Positive Matrix Factorization) per l'identificazione delle principali sorgenti di emissione sulla campagna di misura sul sito Osmannoro effettuata dal Dip. Chimica dell'Università di Firenze.*

## **Indice**

### **1. PREMESSA**

### **2. METODOLOGIE DI RACCOLTA E ANALISI DEL PARTICOLATO**

#### **2.1 Campionamento**

#### **2.2 Analisi gravimetrica e composizionale dei campioni raccolti**

#### **2.3 Elaborazione dei dati**

### **3. RISULTATI**

#### **3.1 Concentrazioni in massa del PM10**

#### **3.2 Composizione chimica del PM10**

#### **3.3 Identificazione delle sorgenti**

## 1. PREMESSA

Questo progetto si è focalizzato sullo studio della composizione e delle sorgenti del particolato atmosferico (frazione PM10) nell'area della Piana Fiorentina, in località Osmannoro (Comune di Sesto Fiorentino).

Le informazioni sulle sorgenti sono fondamentali per elaborare corrette ed efficaci strategie di abbattimento dell'inquinamento tramite azioni sulle emissioni non naturali di maggiore importanza per i quantitativi e/o per la pericolosità degli inquinanti emessi.

Nel dettaglio, la metodologia scientifica adottata si è basata essenzialmente su tre azioni:

- Il particolato è stato raccolto su base giornaliera per un periodo rappresentativo delle diverse condizioni stagionali (circa 10 mesi), simultaneamente su membrane in teflon ed in quarzo, in modo da poter poi applicare diverse tecniche di analisi.
- L'analisi dei campioni raccolti con diverse tecniche chimiche e fisiche ha permesso di ricostruire la composizione dell'aerosol in tutti i giorni di campionamento, determinando la concentrazione di oltre 70 specie elementali/chimiche, fra cui quelle di inquinanti maggiormente dannosi per la salute e quelle di importanti traccianti delle diverse sorgenti del particolato.
- L'elaborazione di questi dati tramite opportuni metodi di analisi multivariata ha infine permesso di identificare le principali sorgenti e di quantificarne il contributo. Per ottenere questo risultato è stato utilizzato il modello a recettore Positive Matrix Factorization (PMF), seguendo un approccio in linea con quanto riportato nel rapporto tecnico "European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models", recentemente pubblicato dal Joint Research Center ([http://sourceapportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU\\_guide\\_on\\_SA.pdf](http://sourceapportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU_guide_on_SA.pdf)).

## 2. METODOLOGIE DI RACCOLTA E ANALISI DEL PARTICOLATO

### 2.1 Campionamento

Il particolato è stato raccolto nell'area della Piana Fiorentina in prossimità dell'edificio ex-Longinotti, in località Osmannoro, nel Comune di Sesto Fiorentino (Figura 2.1).

**Figura 2.1 – Posizione del sito di campionamento e foto della centralina.**



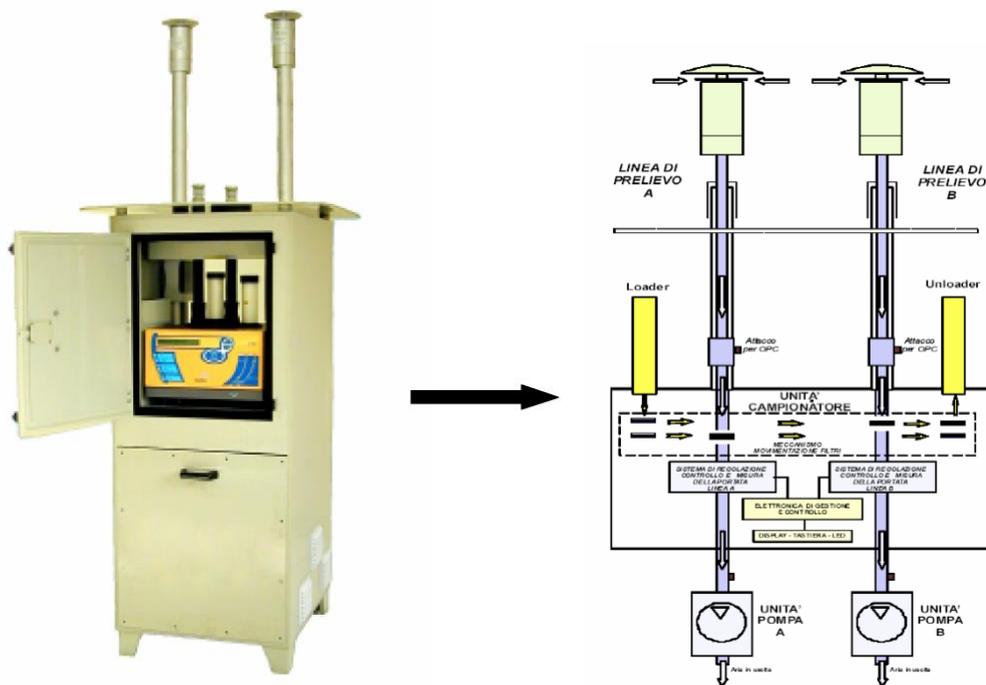
Il sito di campionamento è stato opportunamente scelto per occupare una posizione strategica, tale da non essere influenzato direttamente dai contributi emissivi di una singola sorgente. Nella zona, infatti, sono presenti insediamenti industriali, centri commerciali, strade ad alta densità di traffico, quali la strada provinciale Lucchese e i raccordi autostradali A1 e A11, l'aeroporto di Firenze-Peretola e la discarica di rifiuti di Case Passerini. La stazione di campionamento è stata collocata al centro di un ampio appezzamento di terreno relativamente equidistante dalle varie sorgenti emissive antropiche (piccole e medie industrie, traffico veicolare, attività agricole, traffico aeroportuale, discarica Case Passerini) ed esposto alle deposizioni di particolato di origine naturale.

Secondo il D.Lgs. 155/2010, la stazione di misura potrebbe essere classificata come “urbana – periferica” sulla base della sua ubicazione: zona largamente edificata, insediamento di edifici separati alternati ad aree non urbanizzate (laghi di piccole dimensioni, boschi, terreni agricoli). In relazione alle fonti di emissioni dominanti, invece, il sito potrebbe essere classificato come “stazione di fondo”: stazioni che rilevano livelli di inquinamento riferibili al contributo integrato di tutte le sorgenti presenti nell'area (in particolare quelle sopravvento).

La campagna di campionamento è iniziata il 2/09/2016 ed è terminata l'8/06/2017.

Il PM10 è stata raccolto, su base giornaliera, a giorni alterni, simultaneamente su filtri in Fibra di Quarzo e su membrane in Teflon (diametro 47 mm), utilizzando il campionatore a basso volume (2.3 m<sup>3</sup>/h) FAI Instruments Mod. Hydra Dual Sampler (Figura 2.2), avente un sistema automatico e sequenziale di campionamento che opera contemporaneamente su due linee di prelievo. Le teste di prelievo impiegate sono a norma EN12341 (portata 2,3 m<sup>3</sup>/h) e funzionano in base al principio dell'impatto inerziale.

**Figura 2.2 – Il campionatore FAI-Hydra (foto e rappresentazione schematica)**



## 2.2 Analisi gravimetrica e composizionale dei campioni raccolti

I filtri in Teflon sono stati pesati con una bilancia analitica (sensibilità pari a  $\pm 0.001$  mg), dopo un periodo di condizionamento di 24 ore a temperatura e umidità controllate (temperatura  $20 \pm 1$  °C, umidità relativa  $50 \pm 5\%$ ). Un cannoncino elettronico è stato inoltre utilizzato per eliminare effetti elettrostatici. La concentrazione del PM10, espressa in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , è stata calcolata dividendo la massa del particolato raccolto per il volume di aria campionata nelle 24 ore.

Dopo la pesata, i filtri in Teflon sono stati tagliati in tre parti (Figura 2.3).

Su una metà del filtro è stata condotta l'analisi elementale con la tecnica PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) per la determinazione di tutti gli elementi a numero atomico  $Z > 10$ . Dato che questa tecnica non è distruttiva, la parte dei filtri analizzata con tale metodologia è stata conservata per possibili ulteriori indagini.

Sui due rimanenti quarti di ogni filtro sono state effettuate analisi del contenuto ionico solubile mediante cromatografia ionica e del contenuto di selezionati metalli con spettrofotometria di emissione atomica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES). Le analisi di cromatografia ionica, condotte su estratto acquoso di  $\frac{1}{4}$  di ogni filtro di Teflon, hanno permesso la determinazione di anioni inorganici, cationi inorganici e selezionati anioni organici. Le analisi dei metalli sono state realizzate secondo le procedure previste dalla vigente normativa UNI EN-14902 (ICP-AES - attacco di  $\frac{1}{4}$  di filtro con  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  in forno a micro-onde).

Una piccola porzione del filtro in Quarzo è stata analizzata per la determinazione della concentrazione del carbonio totale (TC, Total Carbon), elementale (EC, Elemental Carbon) e organico (OC, Organic Carbon) con analizzatore termo-ottico Sunset. La rimanente parte di filtro è stata utilizzata per la misura del Levoglucosano, importante marker della combustione di biomasse.

## 2.3 Elaborazione dei dati

L'analisi di tutti i campioni con diverse tecniche chimiche e fisiche ha permesso di ottenere una caratterizzazione dettagliata della composizione del PM10.

In particolare, è stato possibile ottenere una chiusura della massa di particolato, ovvero ricostruire una frazione di massa prossima all'unità (rispetto alla massa totale determinata per via gravimetrica) dalla somma dei contributi in peso delle specie chimiche misurate e delle principali componenti maggioritarie che compongono il particolato atmosferico:

- **POM** (Particulate Organic Matter): composti organici del carbonio;
- **EC** (carbonio elementare): carbonio in forma grafitica;
- **Secondari inorganici**: somma di Solfati, Nitrati e Ammonio;
- **Crostante**: componente minerale prodotta dall'erosione della crosta terrestre;
- **Marino**: aerosol prodotto dallo spray marino e trasportato a lunga distanza.

Il POM è stato calcolato a partire dalla concentrazione misurata del carbonio organico (OC), tramite l'applicazione di fattori moltiplicativi che permettono di tenere conto degli altri elementi leggeri (H, O e N) presenti nel particolato organico, secondo quanto riportato in letteratura per le diverse tipologie di sito. La componente crostale è stata ottenuta come somma delle concentrazioni degli elementi tipici della crosta terrestre considerati come ossidi (T.A. Cahill, Aerosol Collection and Compositional Analysis for Improve, NPS Annual Report 1995).

Notiamo che, mentre le componenti EC, Crostale e Marino sono esclusivamente di origine primaria (vengono cioè prodotte direttamente in forma particellare), il POM può essere sia primario che secondario.

### ***Identificazione delle sorgenti tramite utilizzo di modelli a recettore***

Poiché le particelle di aerosol mantengono, entro certi limiti, la composizione chimica caratteristica della sorgente che le ha prodotte, la rivelazione degli elementi e dei composti che costituiscono il particolato, realizzata su lunghe serie temporali, permette di ottenere importanti informazioni sulle sorgenti sia naturali che antropiche.

Per ottenere questi risultati, i dati ricavati dal campionamento e dall'analisi chimico-fisica di numerosi campioni di PM (raccolti in siti rappresentativi e su lunghi intervalli temporali) devono essere elaborati tramite opportune tecniche di analisi multivariata, dette "modelli a recettore".

Mentre i modelli "orientati alla sorgente" calcolano le concentrazioni degli inquinanti in atmosfera a partire dalla meteorologia e dai dati noti sulle emissioni, i modelli "orientati al recettore" determinano il contributo delle sorgenti a partire dalle concentrazioni realmente misurate nel sito di campionamento (detto appunto sito "recettore"). La composizione del particolato campionato è considerata come una combinazione delle composizioni del particolato emesso dalle diverse sorgenti, con pesi che cambiano da campione a campione, per tener conto del diverso impatto che le sorgenti possono avere nel tempo. In altri termini, le concentrazioni misurate dei diversi elementi/composti sono interpretate come somma di diversi "fattori", i cui "pesi/contributi" variano da campione a campione, mentre il loro "profilo chimico" viene mantenuto costante. Le informazioni note sulle sorgenti possono essere in alcuni casi inserite nel modello (per esempio è possibile mettere dei vincoli sul profilo chimico dei fattori) insieme ai dati misurati di composizione del PM. Il modello fornisce in uscita i profili ed i pesi dei diversi fattori: i primi consentono di interpretare i fattori in termini di reali sorgenti presenti sul territorio, i secondi permettono di determinarne l'impatto.

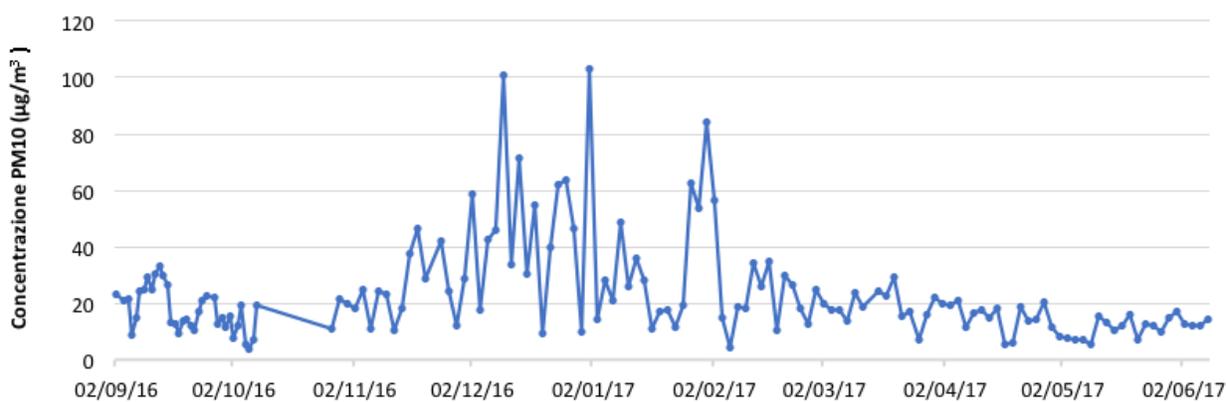
I dati raccolti in questa campagna sono stati analizzati tramite **PMF (Positive Matrix Factorisation)**, il modello attualmente più accreditato ed utilizzato a livello internazionale (ad es. da EPA, l'agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti), seguendo un approccio in linea con quanto riportato nel rapporto tecnico "European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models", recentemente pubblicato dal Joint Research Center ([http://sourceapportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU\\_guide\\_on\\_SA.pdf](http://sourceapportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU_guide_on_SA.pdf)).

### 3. RISULTATI

#### 3.1 Concentrazioni in massa del PM10

In Figura 3.1 sono mostrati gli andamenti temporali delle concentrazioni giornaliere del PM10 dal 2/09/2016 all'8/06/2017, per un totale di 146 campioni raccolti.

**Figura 3.1 – Concentrazioni giornaliere di PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**



In tabella 3.1 sono riportate la concentrazione media e la deviazione standard del PM10, relative allo stesso periodo di campionamento di cui sopra, e nelle diverse stagioni.

**Tabella 3.1 – Media e deviazione standard della concentrazione del PM10**

	Concentrazione media ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Deviazione standard ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
<b>Totale (146 campioni)</b>	<b>22.8</b>	<b>17.0</b>
Inverno (44 campioni)	30.0	20.7
Primavera (40 campioni)	13.4	4.6
Estate (19 campioni)	20.4	7.7
Autunno (43 campioni)	25.3	19.1

Come è possibile osservare dal grafico in Fig. 3.1, i valori più elevati di PM10 si riscontrano nel periodo autunno-inverno, da novembre a febbraio, con picchi fino a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e 11 superamenti della soglia dei  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Nel periodo primavera-estate, invece, i valori di PM10 si mantengono prevalentemente fra i 10 e i  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Nel periodo freddo, un ruolo fondamentale per l'accumulo di inquinanti lo giocano le condizioni meteorologiche di maggiore stabilità atmosferica, tipiche dell'inverno, con ridotta altezza dello strato di rimescolamento e scarsa dispersione degli inquinanti stessi.

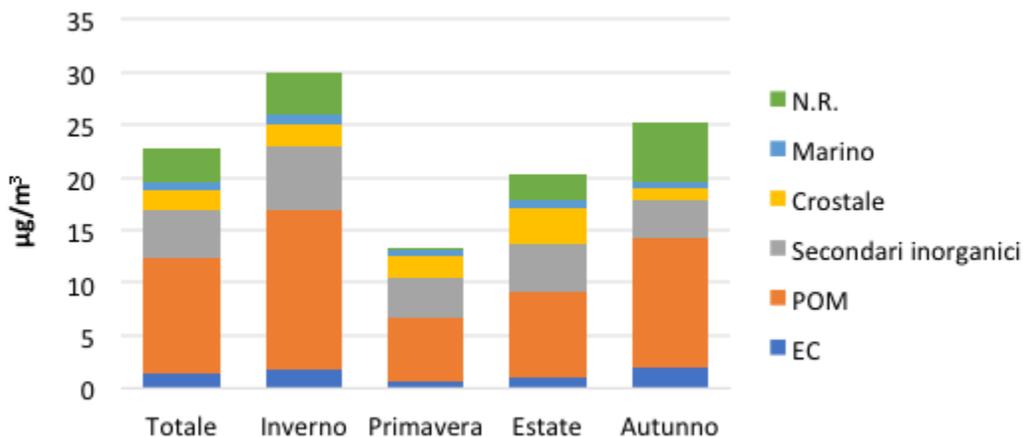
### 3.2 Composizione chimica del PM10

In tabella 3.2 sono riportate le concentrazioni medie delle componenti maggioritarie presenti nel PM10 (particolato organico, carbonio elementale, secondari inorganici, crostale e marino) ed i loro contributi percentuali alla concentrazione del PM10. Nelle Figure 3.2-3.3 sono riportate le medie dei contributi assoluti e percentuali delle componenti maggioritarie nelle quattro stagioni (i relativi dati numerici sono riportati in Appendice nelle Tabelle 1 e 2).

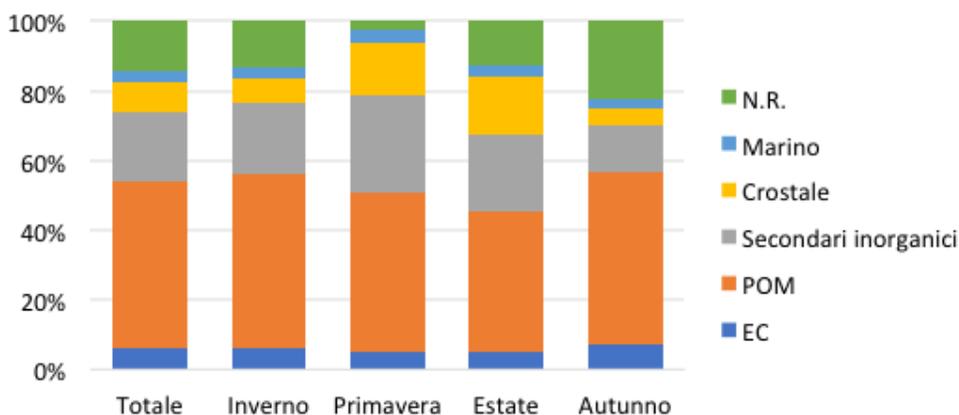
**Tabella 3.2 – Concentrazioni medie e contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nel sito di Montale**

	Concentrazioni medie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Percentuale sulla massa del PM10 (%)
POM	10.9	48
EC	1.4	6.2
SECONDARI INORGANICI	4.5	20
CROSTALE	2.0	8.6
MARINO	0.7	3.0
ALTRO	3.3	15

**Figura 3.2 – Contributi medi assoluti ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) delle componenti maggioritarie del PM10 nelle diverse stagioni.**



**Figura 3.3 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nelle diverse stagioni.**



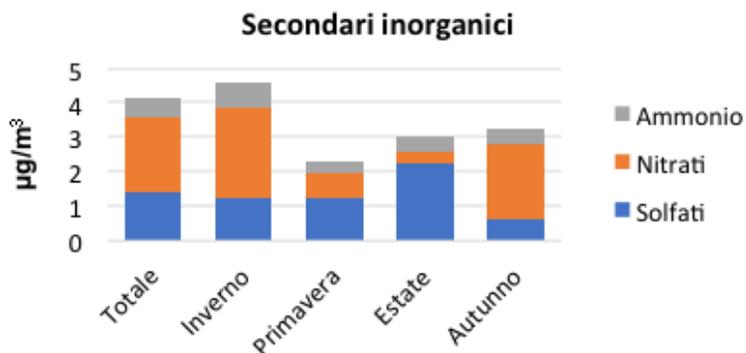
I dati riportati nelle tabelle e nei grafici indicano la componente carboniosa (POM + EC) come quella maggioritaria, seguita dai secondari inorganici e dalla componente crostale. Il contributo marino, invece, risulta decisamente poco rilevante, come atteso.

Come già accennato, la percentuale di POM è particolarmente elevata nel periodo freddo, quando anche i valori di PM10 sono maggiori. Questo può essere dovuto sia ad un aumento delle emissioni (impianti di riscaldamento) che all'instaurarsi di condizioni meteorologiche favorevoli all'accumulo del particolato, come accennato sopra (diminuzione dell'altezza dello strato di rimescolamento). Sia le concentrazioni di POM che il loro contributo percentuale diminuiscono nella stagione calda, quando invece aumentano la componente crostale ed i secondari inorganici. L'alto valore del rapporto OC/EC (in media circa 8), è sintomatico di un forte contributo di sorgenti non legate al traffico quali sorgenti di combustioni come la combustione di biomasse.

La componente crostale contribuisce più del doppio in primavera-estate rispetto all'autunno-inverno. Calcolata a partire dalle concentrazioni degli elementi caratteristici del suolo, questa componente rappresenta sia la polvere crostale di origine locale che quella derivante da un trasporto a lungo raggio da regioni desertiche, quali il Sahara.

Per quanto riguarda i secondari inorganici, è interessante osservare le variazioni stagionali dei singoli costituenti. Per questo, in Figura 3.7 sono riportate le concentrazioni di solfati, nitrati e ammonio, mediate nelle diverse stagioni e per l'intero periodo di campionamento (i relativi valori numerici sono riportati in Appendice in Tabella 3). Come appare evidente, i nitrati mostrano valori più elevati in inverno, mentre spostandosi verso le stagioni più calde sono i solfati ad assumere le concentrazioni più alte. La stagionalità dei nitrati può essere dovuta a un aumento delle emissioni dei relativi precursori gassosi in inverno (per la presenza del riscaldamento domestico o per un aumento del traffico veicolare) ma anche alle condizioni meteorologiche (minore dispersione degli inquinanti di tipo locale in inverno e maggiore volatilità in estate). Al contrario, le migliori condizioni di circolazione atmosferica su scala regionale (ad es.: trasporto di SO<sub>2</sub> e solfati da impianti termo-elettrici lontani dalla città verso il sito di campionamento) e la maggiore efficienza di ossidazione fotochimica di SO<sub>2</sub> a solfato, possono spiegare l'aumento dei solfati nel periodo più caldo.

**Figura 3.7 – Concentrazioni medie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dei costituenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati) nelle diverse stagioni e in tutto il periodo di campionamento.**



### 3.3 Elementi normati

In tabella 3.4 sono riportati i valori medi dei metalli “normati” Pb, As, Cd e Ni, a confronto con i valori limite di legge (normativa UNI EN 14902 del 2005). Come si può notare, i livelli misurati risultano ampiamente al di sotto ai valori limite.

**Tabella 3.4 - Concentrazioni medie e deviazioni standard dei metalli “normati”**

	Media ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Deviazione standard	Valori limite(VL)
<b>Pb (PIXE)</b>	5.0	6.3	
<b>Ni (PIXE)</b>	1.1	0.7	20 ng/mc
<b>As (ICP-AES)</b>	0.60	0.51	6 ng/mc
<b>Cd (ICP-AES)</b>	0.16	0.19	5 ng/mc

### 3.4 Identificazione delle sorgenti

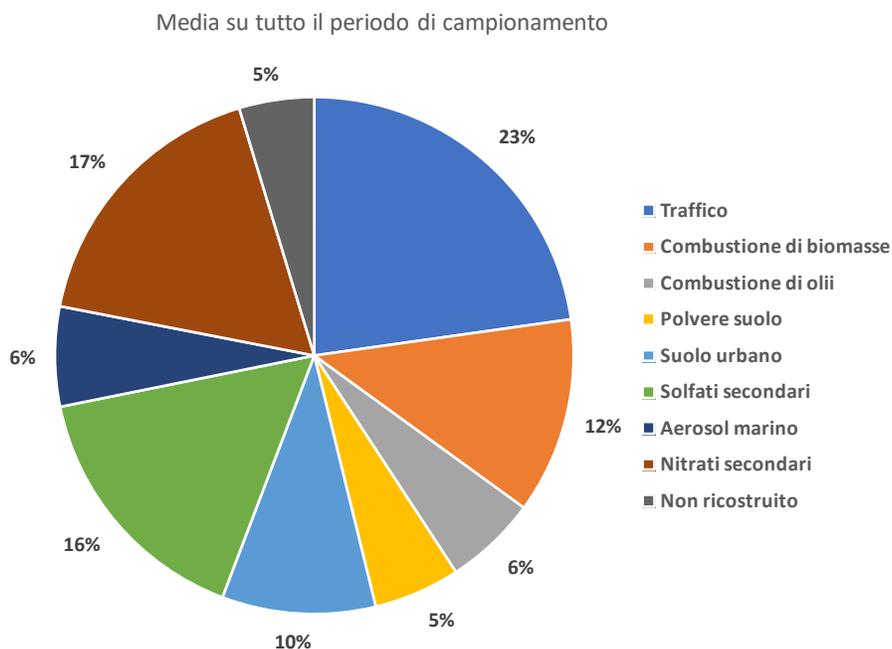
L'applicazione della tecnica di analisi multivariata PMF ha permesso di identificare le principali sorgenti del PM10. Questi risultati sono stati ottenuti utilizzando il codice EPA PMF5.0. I dati in ingresso sono stati trattati secondo la procedura descritta in Polissar et al. (Journal of Geophysical Research 1998); le uscite del programma sono state analizzate al variare del numero dei fattori. La matrice dei profili e quella dei contributi sono state normalizzate utilizzando le concentrazioni in massa del PM10. I fattori sono stati quindi interpretati in termini di categorie di sorgenti sulla base degli elementi traccianti e dei profili.

Sono state identificate le seguenti sorgenti: “traffico”, “combustione di biomasse”, “solfati secondari”, “nitrati secondari”, “polvere naturale”, “polvere locale”, “aerosol marino”, “combustione di olii pesanti”. Le caratteristiche e il contributo di queste sorgenti sono descritti in dettaglio nel seguito.

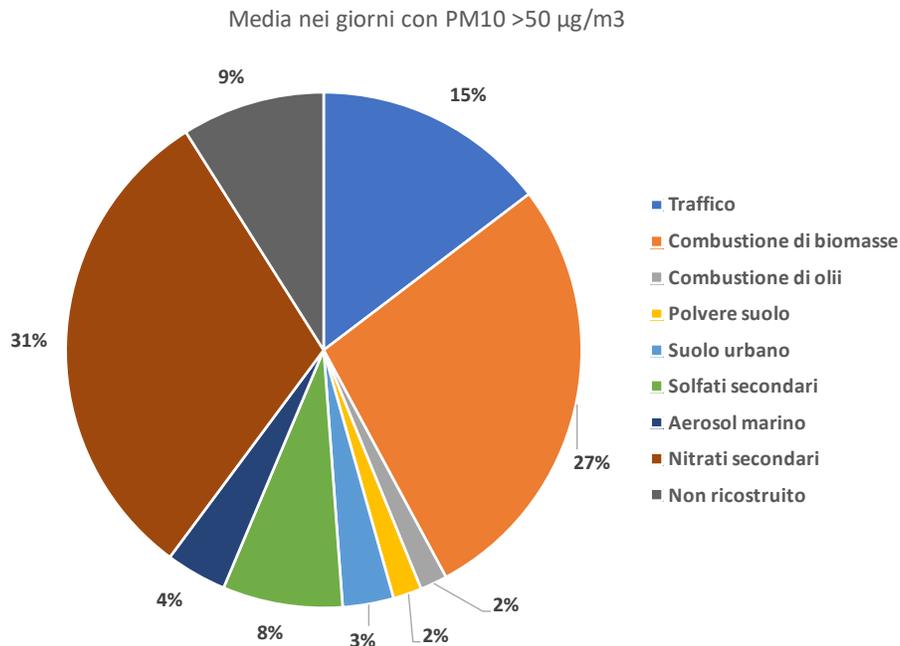
I risultati del “source apportionment” sono rappresentati nelle Figure 3.10-3.13 (i relativi valori numerici sono riportati in Appendice nelle Tabelle 4 e 5). In figura 3.10 sono riportati i contributi percentuali delle sorgenti identificate, mediati su tutto il periodo di campionamento. Fra i giorni di campionamento di questa campagna di studio (ricordiamo che il campionamento è stato a giorni alterni) i casi di superamento sono stati 11: in Figura 3.11 sono riportati i contributi percentuali delle sorgenti identificate mediate sui giorni in cui c’è stato superamento del limite di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sulla concentrazione del PM10. Nelle figure 3.12 e 3.13 sono riportati gli andamenti temporale dei contributi delle diverse sorgenti.

La sorgente legata al traffico veicolare, composta prevalentemente da OC ed EC (e caratterizzata da specifici elementi traccianti, quali Fe, Cu, Zn, Ba e Mo), dà un contributo medio di circa  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (corrispondente al 23% del PM10) con un valore massimo di circa  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Il contributo é massimo nel periodo autunno-inverno quando si ha stabilità atmosferica, ma, come atteso, é presente durante l'intera campagna.

**Figura 3.10 – Contributi percentuali delle diverse sorgenti al PM10 (media su tutto il periodo di campionamento).**



**Figura 3.11 – Contributi percentuali delle diverse sorgenti al PM10 nei giorni in cui si ha superamento del livello di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per il PM10**



La sorgente “combustione di biomasse”, composta principalmente da OC ed EC (e caratterizzata da traccianti quali levoglucosano, K, e Pb), dà un contributo alla massa del PM10 di circa 2.8 µg/m<sup>3</sup> in media (12% del PM10), ma questo contributo sale al 27% durante i giorni di superamento (fig. 3.11), con valori di picco che raggiungono i 29 µg/m<sup>3</sup>. L’andamento temporale è caratterizzato da una forte stagionalità, con valori molto elevati durante la stagione fredda e che tendono a zero durante l'estate.

Il fattore “Nitrati Secondari”, composto principalmente da nitrati, ammonio e da composti organici (POM secondario), è da associarsi ad una componente secondaria di origine prevalentemente locale. I nitrati sono infatti principalmente prodotti dall’ossidazione in atmosfera degli ossidi di azoto, a loro volta prodotti prevalentemente da processi di combustione locali, fra cui il riscaldamento, la combustione di biomasse e il traffico.

L’andamento temporale è comunque caratterizzato da una forte stagionalità, con valori più alti fino a marzo (fino a un massimo di circa 35 µg/m<sup>3</sup>), e molto bassi verso l’estate. Come già osservato nel paragrafo 3.2 a proposito dei composti secondari, questa stagionalità può essere spiegata sia dalla presenza del riscaldamento durante i mesi più freddi sia dalle condizioni meteorologiche (maggiore dispersione degli inquinanti locali e maggiore volatilità dei nitrati durante l’estate). È importante notare il contributo elevato di questa sorgente durante i giorni di superamento del limite sul PM10. Il contributo medio è di 3.9 µg/m<sup>3</sup> (17% del PM10) ma sale al 31% durante i giorni di superamento, con valori di picco che raggiungono i 46 µg/m<sup>3</sup>. Poiché non si nota un aumento del contributo percentuale della sorgente legata alle emissioni primarie da traffico, è ragionevole ipotizzare che tale aumento sia dovuto all’incremento nell’emissione dei precursori primari dagli impianti di riscaldamento (probabilmente principalmente quelli a biomassa).

Il fattore “solfati secondari”, composto principalmente da solfato e ammonio, ma, in minor misura, anche da composti organici (POM secondario), è da associarsi alla componente secondaria

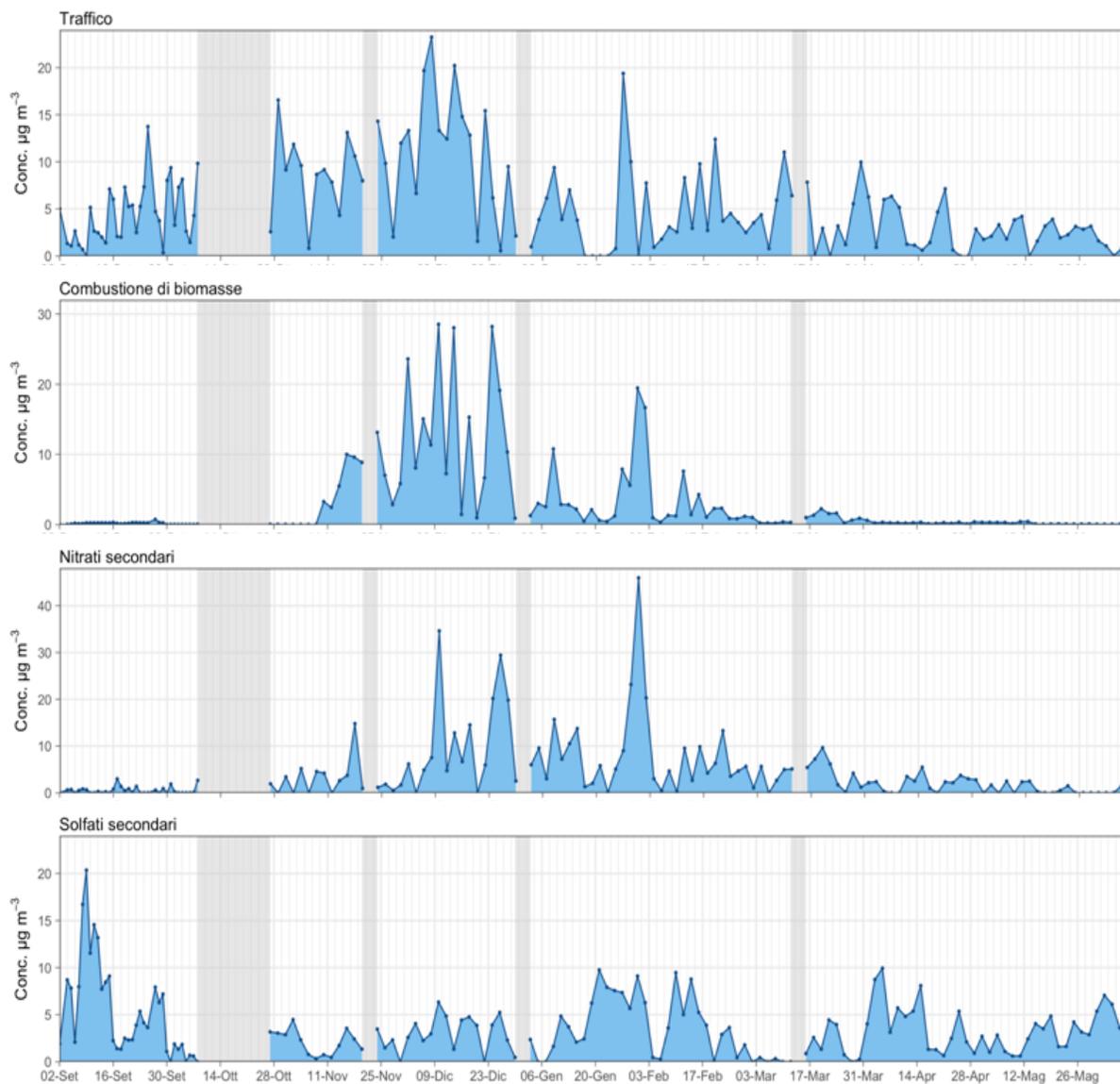
regionale del particolato, principalmente legata ai solfati. Questi ultimi sono infatti dei composti secondari che si formano in atmosfera a partire dal biossido di zolfo (a sua volta prevalentemente emesso da impianti termo-elettrici per la produzione di energia) e subiscono una veloce distribuzione sul territorio regionale. L'andamento stagionale di questa sorgente è caratterizzato da valori più alti verso l'estate (per i motivi spiegati nel paragrafo precedente). Il contributo medio è di  $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (corrispondente al 16 % del PM10) e un valore massimo di circa  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Da notare che il contributo percentuale alla massa del PM10 si dimezza nei giorni di maggior inquinamento

La sorgente "combustione di olii", composta prevalentemente da OC e solfati, e caratterizzata dalla presenza di traccianti specifici della combustione di olii pesanti quali il V e Ni, è probabilmente legata alle emissioni da combustioni di olii pesanti in impianti industriali non necessariamente locali. Il contributo medio è di  $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (corrispondente al 6% del PM10), con un valore massimo di circa  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

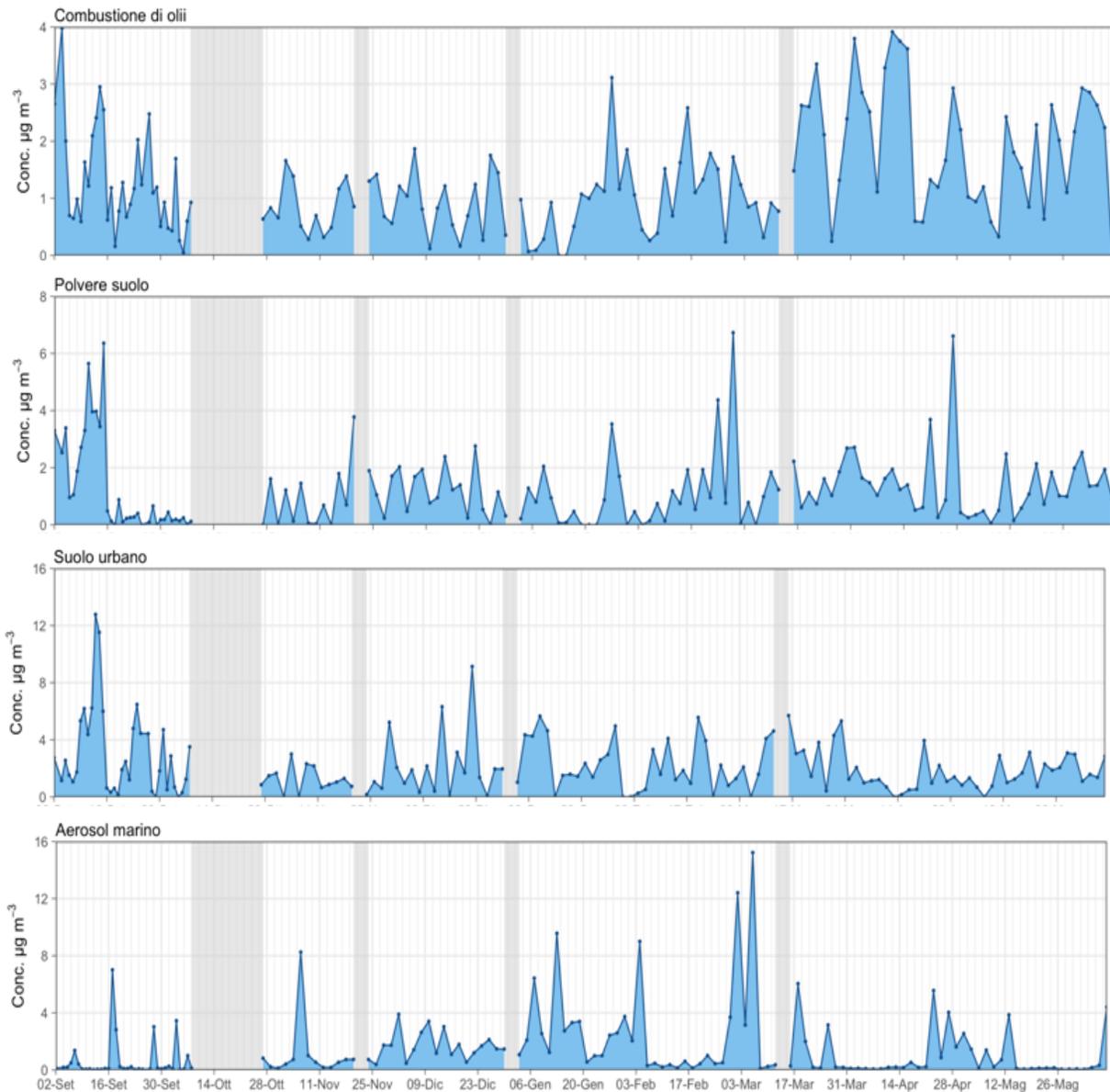
Venendo alle sorgenti di tipo prevalentemente naturale, è stata identificata una sorgente connessa a episodi di trasporto (aerosol dal Sahara) e/o risollevarimento di polvere naturale. Questa sorgente è caratterizzata prevalentemente da elementi di origine crostale (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe). I rapporti fra questi elementi sono molto simili a quelli tipici della crosta terrestre. L'andamento della sorgente è irregolare, con valori massimi dell'ordine di  $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La sorgente "Suolo urbano" è ancora caratterizzata prevalentemente da elementi di origine crostale (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe) ma con un notevole arricchimento di Ca e Fe, oltre ad una maggiore contaminazione di OC, solfati e nitrati. La sorgente è associata ad una polvere di tipo "urbano", legata anche al risollevarimento locale da traffico, contaminato con EC, OC e Fe, altri elementi che possono derivare dall'usura di freni, pneumatici e asfalto, e a lavori di tipo edilizio (che produce l'arricchimento in Ca). L'andamento di questa seconda sorgente crostale è più omogeneamente distribuito durante il periodo di campionamento. Il contributo medio è di  $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (corrispondente a circa il 10 % del PM10).

**Figura 3.13 – Andamento temporale dei contributi delle diverse sorgenti al PM10**



**Figura 3.14 – Andamento temporale dei contributi delle diverse sorgenti al PM10**



La sorgente “aerosol marino” é caratterizzata principalmente da Na, Mg e Cl, elementi tipici del sale marino. Si tratta di particolato trasportato dal mare verso l’interno della regione dal vento, con un contributo massimo di  $15 \mu\text{g/m}^3$ . Le retrotraiettorie delle masse d’aria, calcolate con il programma Hysplit, confermano l’ipotesi. Il contributo medio é di  $1.4 \mu\text{g/m}^3$  (corrispondente al 6% del PM10).

## APPENDICE

**Tabella 1 – Concentrazioni medie delle componenti maggioritarie del PM10 nelle diverse stagioni**

	Concentrazione media ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
	Inverno	Primavera	Estate	Autunno
POM	15.1	6.0	8.2	12.5
EC	1.8	0.7	1.1	1.9
SECONDARI INORGANICI	6.2	3.7	4.6	3.4
CROSTALE	2.0	2.0	3.4	1.2
MARINO	0.9	0.5	0.6	0.6
NON RICOSTRUITO (NR)	4.0	0.3	2.6	5.7

**Tabella 2 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nelle diverse stagioni.**

	Contributo percentuale al PM10 (%)			
	Inverno	Primavera	Estate	Autunno
POM	50%	45%	40%	49%
EC	6%	5%	5%	7%
SECONDARI INORGANICI	21%	28%	22%	14%
CROSTALE	7%	15%	17%	5%
MARINO	3%	4%	3%	2%
NON RICOSTRUITO (NR)	13%	3%	13%	23%

**Tabella 3 – Concentrazioni medie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati) nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento.**

	Concentrazione media ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Totale	Inverno	Primavera	Estate	Autunno
SOLFATI	1.4	1.3	1.2	2.2	0.6
NITRATI	2.2	2.6	0.7	0.3	2.2
AMMONIO	0.5	0.7	0.3	0.5	0.4

**Tabella 4 – Contributi assoluti delle sorgenti identificate al PM10, mediati su tutto il periodo, nelle diverse stagioni e durante i giorni di superamento del limite di 50 µg/m<sup>3</sup> sulla concentrazione del PM10.**

	Concentrazione media (µg/m <sup>3</sup> )					
	Inverno	Primavera	Estate	Autunno	Totale	Sup PM10
Traffico	4.8	2.7	3.1	8.8	5.2	10.3
Combustione biomasse	4.1	0.3	0.2	4.8	2.8	19.2
Solfati secondari	3.2	3.4	7.8	2.7	3.7	5.3
Nitrati secondari	8.5	1.3	0.5	3.2	4.0	21.6
Comb. olii	1.1	1.9	1.6	0.9	1.3	1.2
Polvere suolo	1.1	1.4	2.4	0.7	1.2	1.3
Polvere urbana	2.4	1.7	3.7	1.8	2.2	2.2
Spray marino	2.6	0.9	0.7	1.1	1.4	2.7
Non ricostruito	2.3	0	0.8	1.0	1.1	6.3

**Tabella 5 – Contributi percentuali delle sorgenti identificate al PM10, mediati su tutto il periodo, nelle diverse stagioni e durante i giorni di superamento del limite di 50 µg/m<sup>3</sup> sulla concentrazione del PM10.**

	Contributo percentuale al PM10 (%)					
	Inverno	Primavera	Estate	Autunno	Totale	Sup PM10
Traffico	16	20	15	35	23	15
Combustione biomasse	14	2	1	19	12	27
Solfati secondari	11	25	37	11	16	8
Nitrati secondari	28	10	2	13	17	31
Comb. olii	4	14	8	4	6	2
Polvere suolo	4	11	12	3	5	2
Polvere urbana	8	12	18	7	10	3
Spray marino	9	6	4	4	6	4
Non ricostruito	8	0	4	4	5	9