

Progetto Regionale PATOS3

Linea di ricerca 3: Source Apportionment Figline

Misure di materiale particolato fine PM_{10} con caratterizzazione chimico-fisica e applicazione della metodologia statistica PMF (Positive Matrix Factorization) per l'identificazione delle principali sorgenti di emissione presso la stazione di rilevamento di qualità dell'aria FI-Figline.

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 Elementi normati

3.4 Individuazione delle sorgenti

3.5 Campioni a risoluzione temporale oraria

APPENDICE

1. PREMESSA

Questo progetto è focalizzato sullo studio della composizione chimica e delle sorgenti del particolato atmosferico (frazione PM₁₀) nell'area di Figline.

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 è basata essenzialmente su tre azioni:

- Raccolta del particolato con diversi tipi di campionatori, in modo da ottenere campioni di PM₁₀ su base giornaliera per un lungo periodo e campioni a elevata risoluzione temporale (oraria).
- Analisi dei campioni raccolti con diverse tecniche chimiche e fisiche in modo da ricostruire la composizione dell'aerosol in modo il più possibile esaustivo, 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.
- Elaborazione di questi dati tramite opportuni metodi di analisi multivariata in modo da identificare le principali sorgenti e di quantificarne il contributo. In particolare, è stato scelto 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).

2. METODOLOGIE DI RACCOLTA E ANALISI DEL PARTICOLATO

2.1 Campionamento

Il particolato è stato raccolto presso il sito di Figline V.no (FI), in prossimità della centralina ARPAT di via Morandi (Figura 2.1). Il campionamento è iniziato il 28/03/2019 ed è terminato il 22/03/2020, permettendo in tal modo di ottenere un intero anno di dati.

Figura 2.1 – Foto del sito di campionamento.

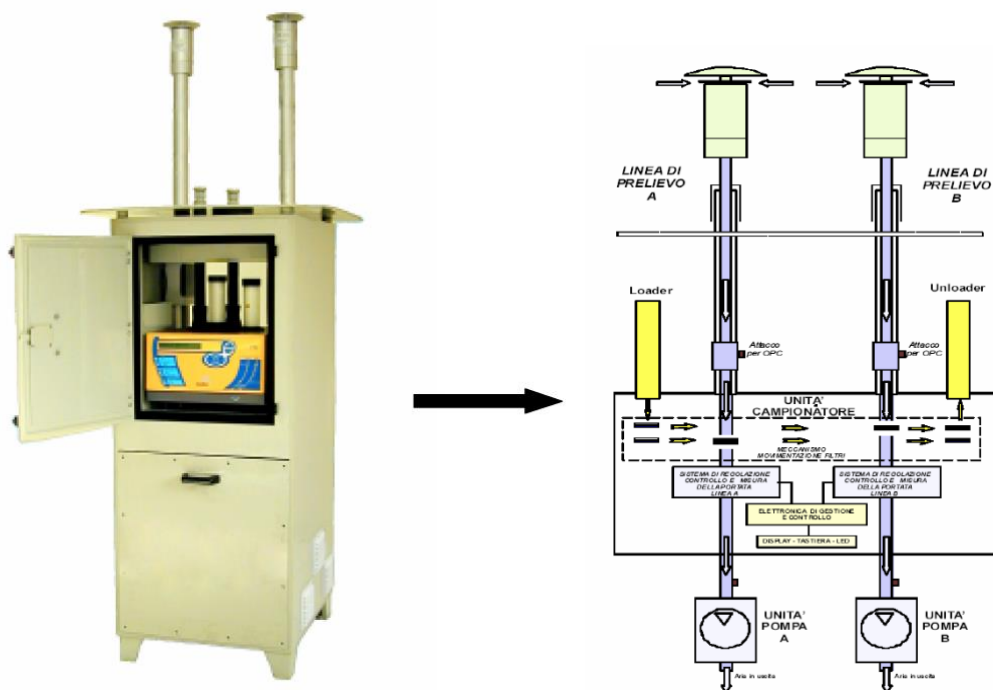


Campionamento su base giornaliera

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 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 m³/h) e funzionano in base al principio dell'impatto inerziale.

I campionamenti sono stati intensificati (tutti i giorni anziché a giorni alterni) nei periodi in cui era previsto l'arrivo di polveri sahariane, identificati grazie alle previsioni modellistiche effettuate da LaMMA. Questo permette uno studio più efficace dell'evoluzione di questi episodi, la cui durata è spesso di pochi giorni.

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



Campionamento ad elevata risoluzione temporale

Nella maggior parte dei casi la composizione del particolato viene studiata su base giornaliera. Tuttavia l’impatto di molte sorgenti di aerosol può variare su una scala temporale di poche ore o anche meno (si pensi a brevi emissioni industriali o ai “picchi” del traffico nelle ore di punta). Di conseguenza, lo studio degli andamenti delle concentrazioni degli elementi/composti con alta risoluzione temporale può essere di grande aiuto nell’identificazione delle sorgenti.

Per questo motivo, sono state effettuate, per periodi più limitati, delle analisi del particolato ad elevata risoluzione temporale, utilizzando un analizzatore termo-ottico “Sunset” ed un particolare campionatore continuo a due stadi del tipo ‘Streaker’ (PIXE International Corporation), entrambi installati sul mezzo mobile Unifi. L’analizzatore permette di ottenere le concentrazioni di carbonio totale (TC), organico (OC) ed elementare (EC) con risoluzione temporale bi-oraria. Il campionatore Streaker raccoglie le frazioni fine (diametro aerodinamico $D_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$) e grossa ($2.5 < D_{ae} < 10 \mu\text{m}$) del particolato, simultaneamente su due supporti, mantenuti in continua rotazione, producendo dei depositi a forma di strisce (streaks) circolari: l’analisi di questi depositi, “punto per punto”, tramite la tecnica PIXE, permette di determinare le concentrazioni di tutti gli elementi con numero atomico $Z > 10$ con risoluzione temporale oraria.

A Figline, il particolato è stato campionato con risoluzione oraria dal 6 al 25 settembre 2019. Purtroppo non è stato possibile posizionare il nostro mezzo mobile (per divieto del Comandante dei Carabinieri): siamo riusciti a posizionare il campionatore streaker sul tetto della stazione Arpat, ma non abbiamo potuto installare l’analizzatore Sunset (che non può lavorare in esterno).

Una seconda campagna intensiva, questa volta condotta sia con Streaker che con Sunset, è stata effettuata dal 16/01/2020 al 29/01/2020.

2.2 Analisi gravimetrica e composizionale dei campioni raccolti

Campioni giornalieri

I filtri in Teflon sono stati pesati con una bilancia analitica (sensibilità pari a ± 0.001 mg), dopo un periodo di condizionamento di 24 ore a temperatura e umidità controllate (temperatura 20 ± 1 °C, umidità relativa $50 \pm 5\%$). Un cannoncino elettronico è stato inoltre utilizzato per eliminare effetti elettrostatici. La concentrazione del PM_{10} , espressa in $\mu g/m^3$, 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 $1/4$ 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 $1/4$ di filtro con $HNO_3 + H_2O_2$ 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.

Campioni a risoluzione temporale oraria

I campioni raccolti con il campionatore Streaker sono stati analizzati con la tecnica PIXE (Figura 2.3) per ottenere le concentrazioni degli elementi a $Z > 10$ con suddivisione in classi dimensionali e con elevata risoluzione temporale (1h). Le concentrazioni di TC, OC ed EC vengono fornite in tempo reale dall'analizzatore termo-ottico Sunset.

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 PM_{10} .

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;
- **Crostale:** 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.

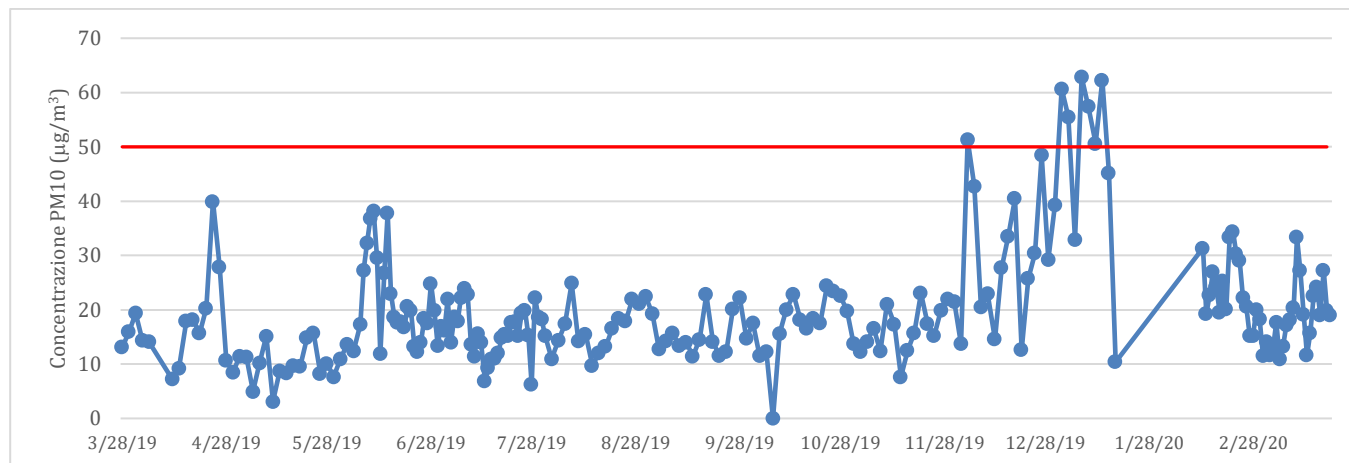
I dati raccolti in questa campagna sono stati analizzati tramite **PMF (Positive Matrix Factorisation)**, il modello attualmente più accreditato ed utilizzato a livello internazionale (ad es. da EPA, l'agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti), seguendo un approccio in linea con quanto 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).

3. RISULTATI

3.1 Concentrazioni in massa del PM₁₀

In Figura 3.1 sono mostrati gli andamenti temporali delle concentrazioni giornaliere del PM₁₀ dal 28/03/2019 al 22/03/2020, per un totale di 212 campioni raccolti e pesati.

Figura 3.1 – Concentrazioni giornaliere di PM₁₀ (µg/m³)



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 (µg/m ³)	Deviazione standard (µg/m ³)
Totale (212 campioni)	19.8	10.3
Inverno (51 campioni)	27.2	14.3
Primavera (49 campioni)	16.9	9.0
Estate (67 campioni)	16.3	4.2
Autunno (45 campioni)	19.7	8.5

Durante questo periodo, il valore medio del PM₁₀ è risultato 19.8 µg/m³, con valori più alti durante la stagione invernale. Come è possibile osservare dal grafico in Fig. 3.1, ci sono stati 7 superamenti della soglia dei 50 µg/m³, tutti nel periodo invernale. Nelle altre stagioni i valori di PM₁₀ si sono mantenuti prevalentemente fra i 10 e i 20 µg/m³. Le concentrazioni più elevate in inverno possono essere dovute all'attivarsi di sorgenti specifiche della stagione fredda, come i riscaldamenti, ma anche alle condizioni meteorologiche di maggiore stabilità atmosferica e ridotta altezza dello strato di mescolamento.

3.2 Composizione chimica del PM₁₀

Vengono di seguito riportati i risultati ottenuti dall'analisi della composizione chimica dei campioni giornalieri raccolti.

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

	Concentrazioni medie (µg/m ³)	Percentuale sulla massa del PM ₁₀ (%)
POM	10.4	52
EC	0.8	4
SECONDARI INORGANICI	3.0	15
CROSTALE	3.0	15
MARINO	0.8	4
ALTRO	2.0	10

Figura 3.2 – Contributi medi assoluti (µg/m³) delle componenti maggioritarie del PM₁₀ nelle diverse stagioni.

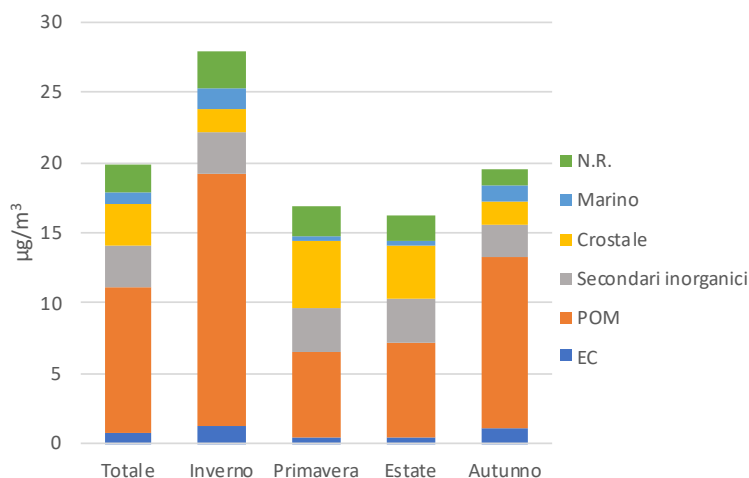
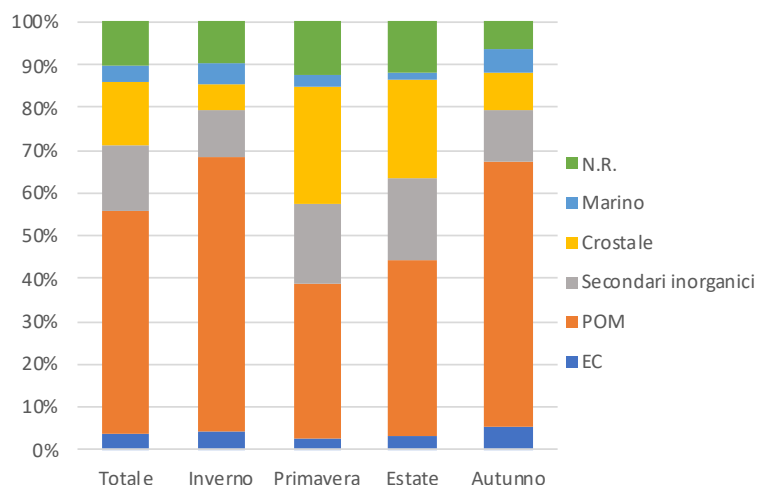


Figura 3.3 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM₁₀ nelle diverse stagioni.



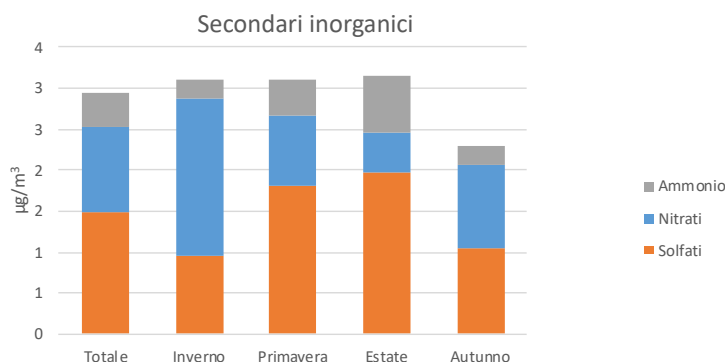
I dati riportati nelle tabelle e nei grafici indicano la componente carboniosa (POM + EC) come quella maggioritaria, seguita dai secondari inorganici e dalla componente crostale. Il contributo marino, invece, risulta decisamente poco rilevante, come atteso.

La percentuale di POM è particolarmente elevata nel periodo freddo (oltre il 70 % in inverno), quando anche i valori di PM₁₀ sono maggiori. Questo comportamento è tipico degli inquinanti prodotti da sorgenti specifiche invernali, come il riscaldamento domestico, ma anche più in generale degli inquinanti prodotti da sorgenti di tipo locale in zone climatiche dove l'inverno è caratterizzato da condizioni di scarsa dispersione, come nel caso dell'entroterra Toscana. 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 8.5), è in effetti sintomatico di un forte contributo di sorgenti non legate al traffico (caratterizzato da rapporti OC/EC prossimi ad 1), ma piuttosto alla combustione di biomasse.

La componente crostale contribuisce circa il 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 3.4 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 spiegata da 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 dalle condizioni meteorologiche (minore dispersione degli inquinanti di tipo locale in inverno e maggiore volatilità dei nitrati in estate). Al contrario, le migliori condizioni di circolazione atmosferica su scala regionale (ad es.: trasporto di SO₂ e solfati da impianti termo-elettrici lontani dalla città verso il sito di campionamento) e la maggiore efficienza di ossidazione fotochimica di SO₂ a solfato, possono spiegare l'aumento dei solfati nel periodo più caldo.

Figura 3.4 – 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 3.3 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 3.3 - Concentrazioni medie e deviazioni standard dei metalli “normati”

	Media (ng/m^3)	Deviazione standard (ng/m^3)	Valori limite(VL)
Pb (ICP)	8.8	18.3	500 ng/mc
Ni (PIXE)	1.1	0.7	20 ng/mc
As (ICP-AES)	0.75	0.48	6 ng/mc
Cd (ICP-AES)	0.50	1.34	5 ng/mc

3.4 Identificazione delle sorgenti

L’applicazione della tecnica di analisi multivariata PMF ha permesso di identificare le principali sorgenti del PM_{10} . 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 PM_{10} . 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”, “crostale”, “risospeso”, “costiero”, “marino invecchiato”, “combustione di biomasse”, “nitrati”, “solfati”, “marino”. Le caratteristiche e il contributo di queste sorgenti sono descritti in dettaglio nel seguito.

I risultati del “source apportionment” sono rappresentati nelle Figure 3.5-3.8 (i relativi valori numerici sono riportati in Appendice nelle Tabelle 4 e 5). In figura 3.5 sono riportati i contributi percentuali delle

sorgenti identificate, mediati su tutto il periodo di campionamento, mentre in Figura 3.6 sono riportati i contributi percentuali delle sorgenti mediati sui giorni in cui c'è stato superamento del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sulla concentrazione del PM_{10} (fra i giorni di campionamento di questa campagna di studio i casi di superamento sono stati 7). Nelle figure 3.7 e 3.8 sono riportati gli andamenti temporali dei contributi delle diverse sorgenti.

Figura 3.5 – Contributi percentuali delle diverse sorgenti al PM_{10} (media su tutto il periodo di campionamento).

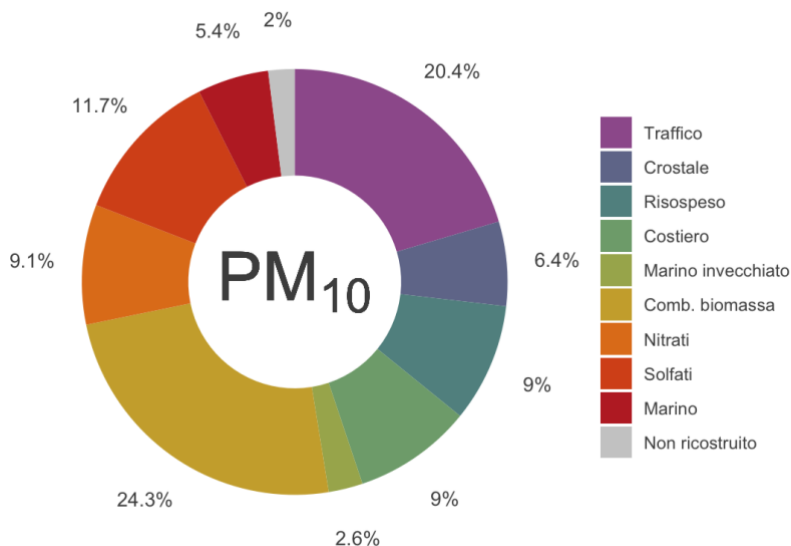


Figura 3.6 – Contributi percentuali delle diverse sorgenti al PM_{10} nei giorni in cui si ha superamento del livello di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$

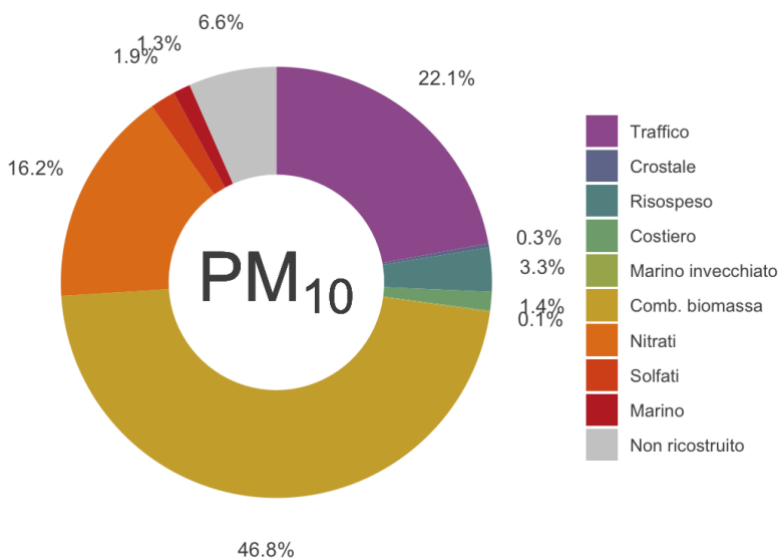


Figura 3.7 – Andamento temporale dei contributi delle diverse sorgenti al PM_{10}

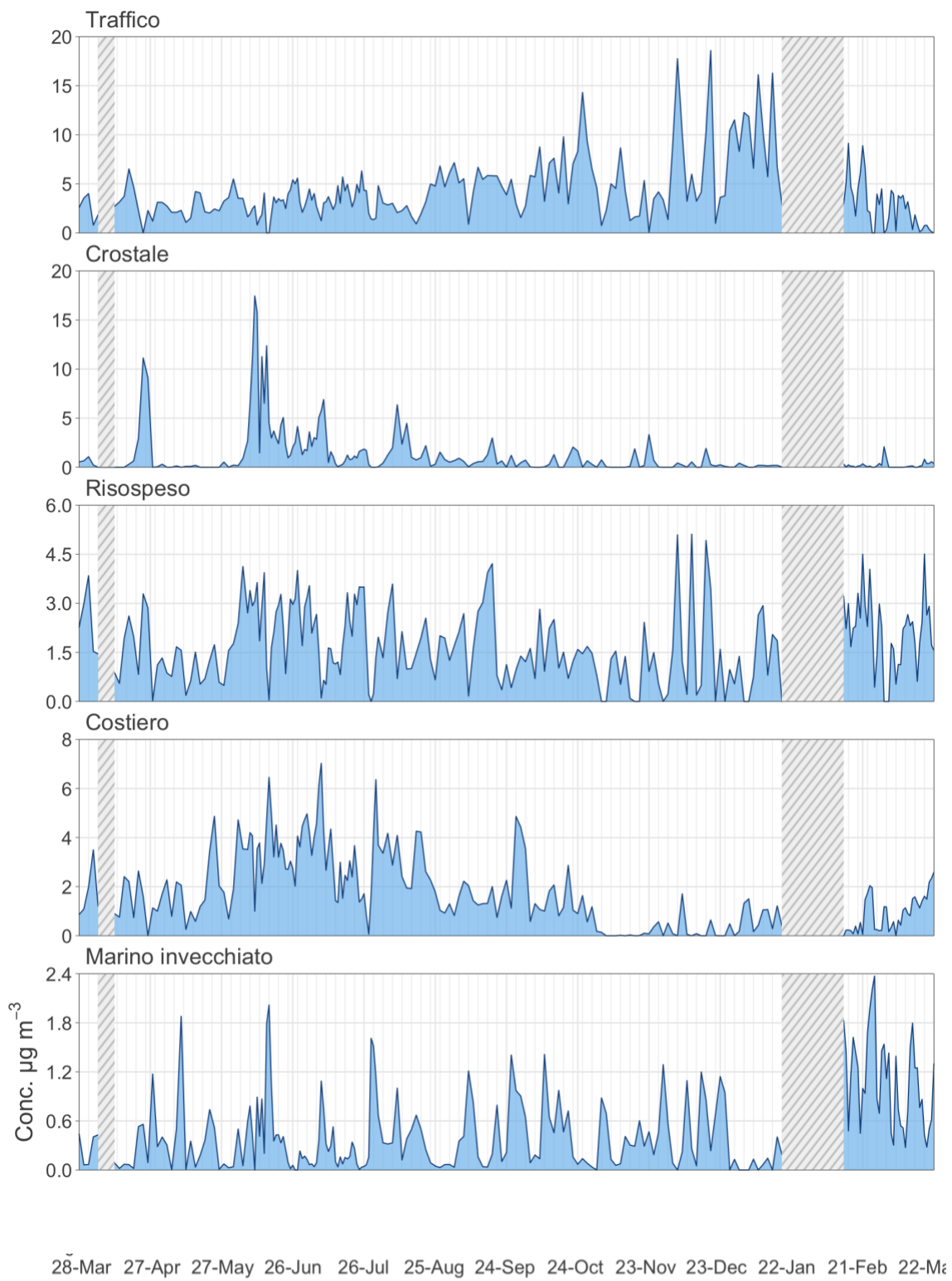
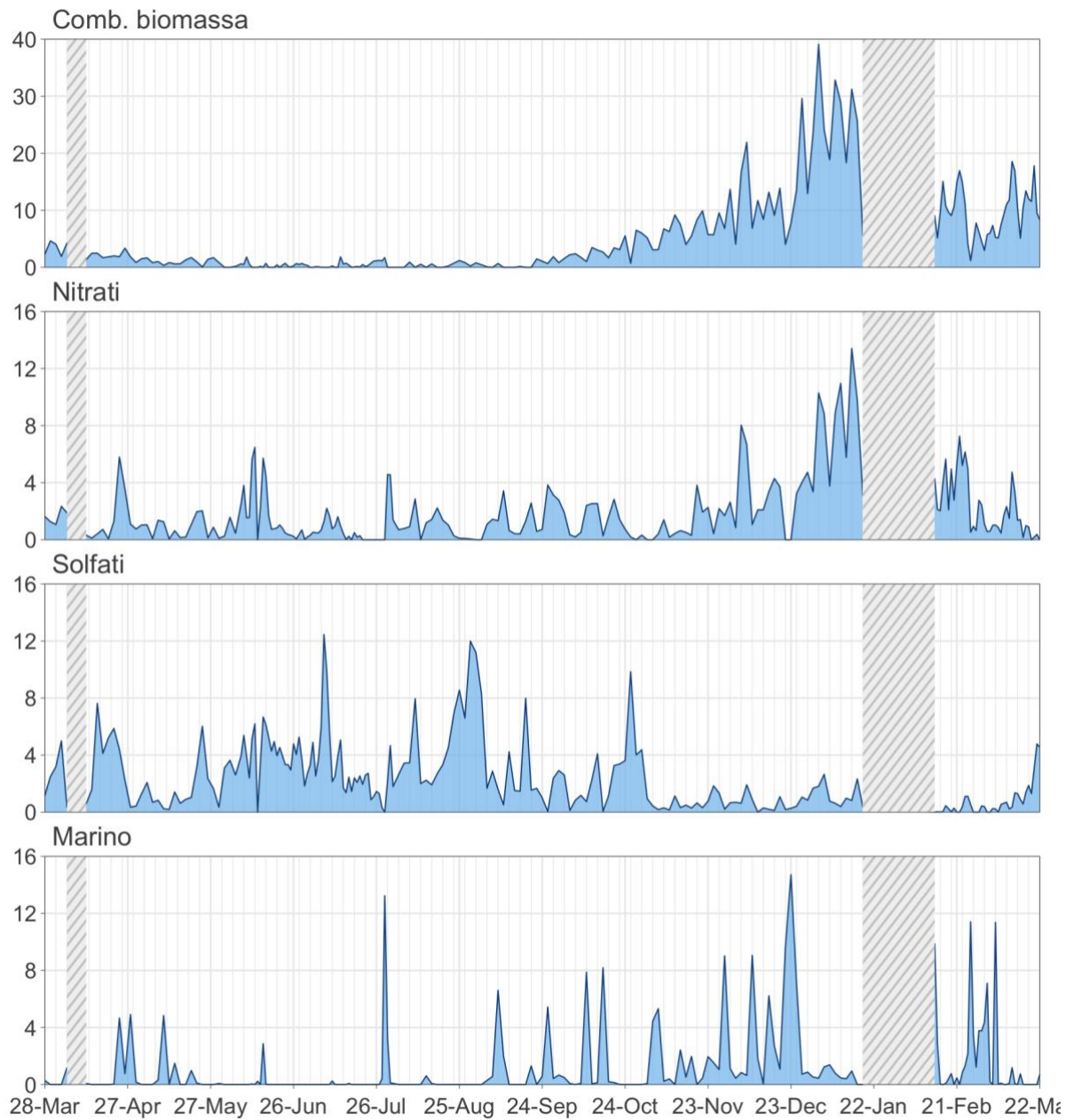


Figura 3.8 – Andamento temporale dei contributi delle diverse sorgenti al PM₁₀



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 $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (corrispondente al 20% del PM_{10}). Il contributo è massimo nel periodo autunno-inverno quando si ha stabilità atmosferica, ma, come atteso, è presente durante l'intera campagna.

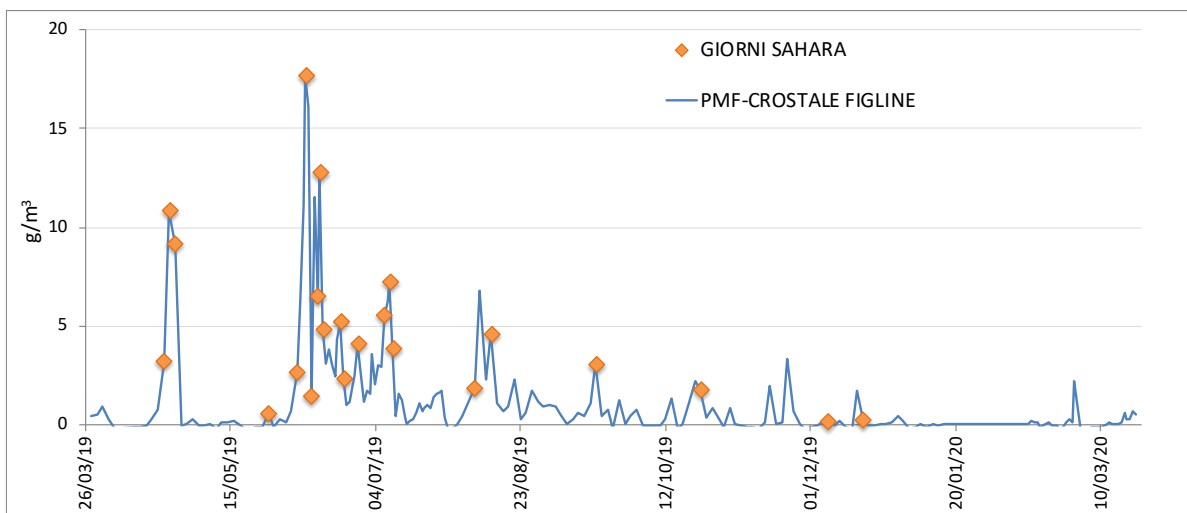
La sorgente “combustione di biomasse”, composta principalmente da OC ed EC (e caratterizzata da traccianti quali levoglucosano, K, e Pb), dà un contributo alla massa del PM_{10} di circa $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in media (24% del PM_{10}), ma questo contributo sale al 47% durante i giorni di superamento (fig. 3.11), con valori di picco che raggiungono i $30\text{-}40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 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”, 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 principalmente il traffico, ma anche il riscaldamento e la combustione di biomasse. L'andamento temporale è caratterizzato da una forte stagionalità, con valori più alti da dicembre a marzo, 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 e maggiore volatilità dei nitrati durante l'estate). E' importante notare il contributo elevato di questa sorgente durante i giorni di superamento del limite sul PM_{10} . Il contributo medio annuale è di $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (9% del PM_{10}) ma sale al 18% durante i giorni di superamento, con valori di picco che raggiungono i $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Poiché non si nota un parallelo aumento del contributo della sorgente traffico, è ragionevole ipotizzare che la crescita della sorgente nitrati nei giorni di superamento sia dovuta ad un incremento dei precursori emessi dagli impianti di riscaldamento (probabilmente soprattutto quelli a biomassa).

Il fattore “solfati”, 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 $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (corrispondente a circa il 12% del PM_{10}); da notare che il contributo percentuale alla massa del PM_{10} si riduce drasticamente nei giorni di maggior inquinamento.

La sorgente denominata “crostale”, composta principalmente dagli elementi tipici della crosta terrestre (silicio, alluminio, calcio, titanio, stronzio), può essere interpretata come una sorgente dovuta al trasporto di particolato minerale di origine naturale. Coerentemente con questa interpretazione, il suo andamento temporale presenta picchi in corrispondenza di condizioni meteorologiche favorevoli al trasporto di polveri dalla zona Sahariana, come si può notare dal grafico riportato in figura 3.9. In questo grafico, oltre alla concentrazione di PM_{10} attribuita alla sorgente crostale, vengono indicati i giorni classificati da LAMMA come sahariani. Questa sorgente contribuisce in media per circa $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (corrispondente al 6 % del PM_{10}). Tale contributo è nettamente superiore nel periodo primaverile-estivo, con picchi superiori ai $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figura 3.9: Concentrazioni in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM_{10} attribuito alla sorgente crostale e giorni sahariani.



Il fattore “risospeso” è anch’esso formato da tipici elementi crostali, ma risulta sensibilmente arricchito in Ca rispetto alla composizione media della crosta terrestre, e “contaminato” con EC, OC e solfati. E’ stato quindi interpretato come un fattore legato alla risospensione di polveri locali, arricchite, rispetto ad un particolato minerale di origine naturale, con componenti dovute all’usura degli edifici, del manto stradale, di freni e pneumatici. Il suo contributo medio è di $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (corrispondente al 9 % del PM_{10}), l’andamento non mostra particolari stagionalità.

Il fattore denominato “costiero”, composto principalmente da OC e solfati, è caratterizzato da traccianti come l’MSA, prodotto secondario dell’attività biogenica marina, il vanadio e il nichel, tipici marker delle combustioni di olii pesanti, inclusi i trasporti navali. L’andamento temporale mostra una forte stagionalità, con valori nettamente più alti in estate. Per questi motivi è stato interpretato come un fattore dovuto al trasporto di particolato atmosferico dalla zona costiera, che include sia una componente marina naturale che una componente antropica legata alle attività navali. Il suo contributo medio è di $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (corrispondente al 9 % del PM_{10}), con valori più alti in primavera-estate (in media circa $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con picchi di $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mentre risulta ridotto a una media di $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in autunno e inverno.

Il fattore “marino” è caratterizzato principalmente da Na, Mg e Cl, con rapporti tipici del sale marino. Si tratta quindi di una componente di origine naturale, trasportata dal mare verso l’interno della regione dal vento. Il contributo medio è di $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (corrispondente al 5 % del PM_{10}). Essendo legato a fenomeni di trasporto che dipendono dalla forza e dalla direzione del vento, tale contributo ha un andamento temporale caratterizzato da valori generalmente bassi su cui si sviluppano occasionali picchi di breve durata, anche superiori ai $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

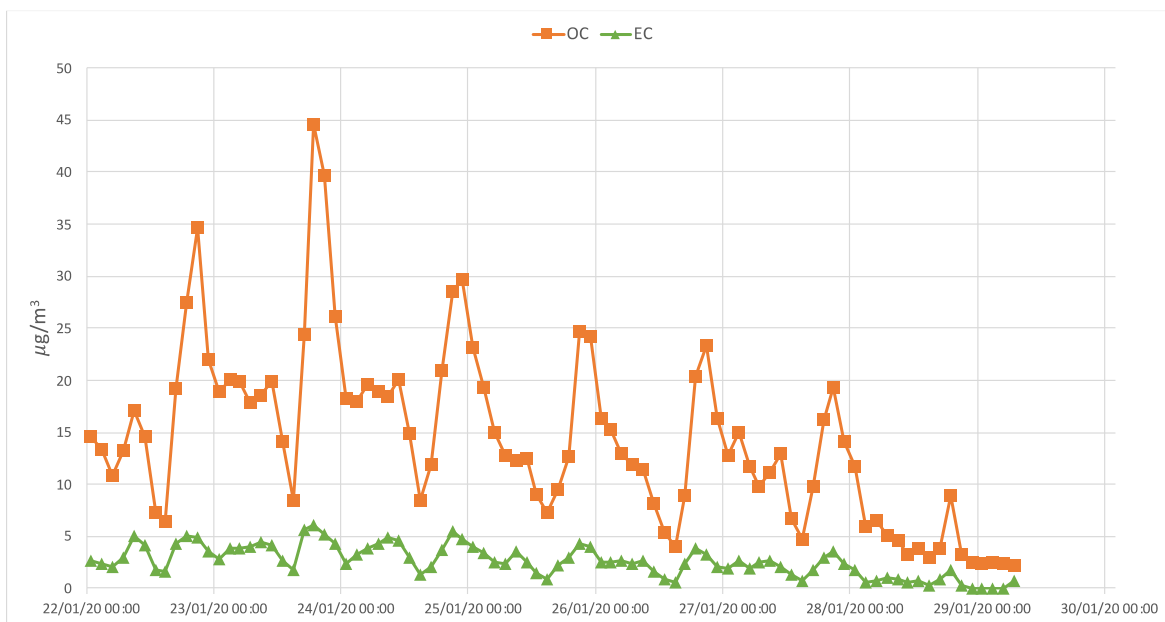
È stata identificata anche una seconda sorgente marina denominata “marino invecchiato”, caratterizzata principalmente da Na e Mg, “contaminata” da OC, nitrati e solfati, ed impoverita completamente del Cl (rispetto alla composizione del sale marino); come noto da letteratura, questo è causato da reazioni eterogenee, che avvengono durante il trasporto, fra il cloruro di sodio presente nello spray marino e gli acidi nitrico e solforico presenti in atmosfera. Il contributo medio è di $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (corrispondente al 2.6% del PM_{10}).

3.5 Dati ad elevata risoluzione temporale

Le due campagne di campionamento ad elevata risoluzione temporale si sono svolte in estate, dal 6 al 25 settembre 2019, ed in inverno, dal 16 al 29 gennaio 2020. Come detto sopra, nella campagna estiva non è stato possibile posizionare il mezzo mobile per il campionamento di EC ed OC tramite lo strumento Sunset. Per tale campagna sono pertanto disponibili i soli dati relative alle misure PIXE dei campioni a risoluzione oraria ottenuti tramite il campionatore Streaker.

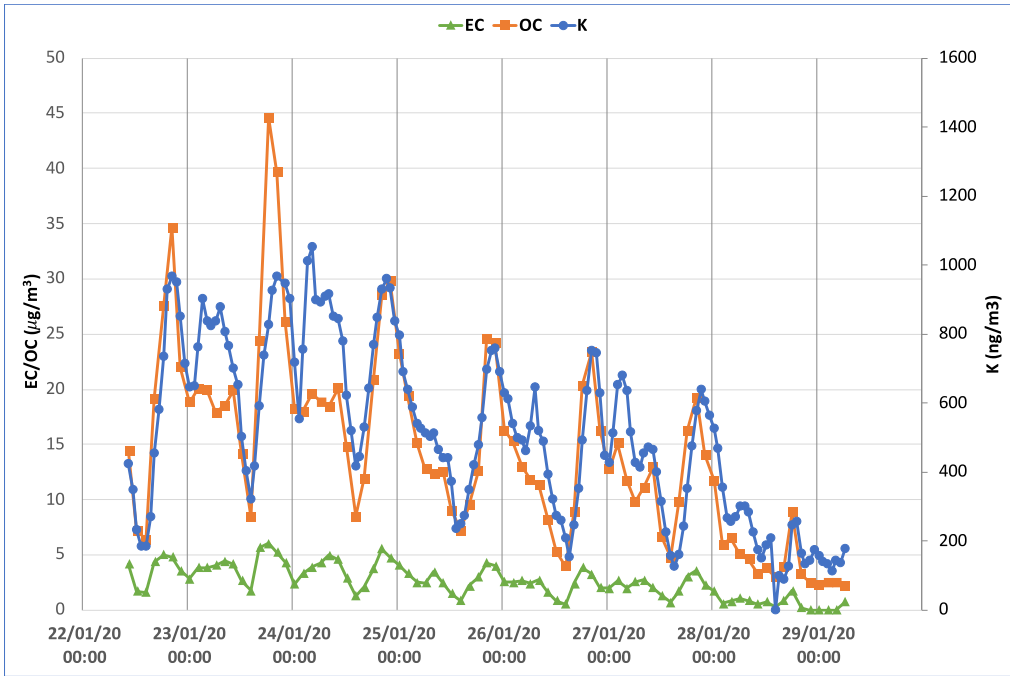
In figura 3.10 vengono riportati gli andamenti di EC ed OC relativi alla seconda settimana della campagna invernale. La principale caratteristica che si osserva è il marcato andamento giornaliero dell'OC, con massimi nelle ore serali-notturne. Questo andamento, tipico delle emissioni prodotte dalla combustione di biomasse per riscaldamento domestico, è coerente con un forte impatto di questa sorgente durante il periodo invernale, è conferma quindi quanto trovato dal dall'analisi delle sorgenti.

Figura 3.10 – Concentrazioni bi-orarie di EC e OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante la campagna intensiva invernale. Le barre verticali corrispondono alle ore 24 di ogni giorno.



Nella Figura 3.11 sono riportate le concentrazioni di K misurate su un campione settimanale Streaker invernale (22-29/01/2020) confrontato con le concentrazioni di EC-OC dello stesso periodo, dove si può notare una correlazione tra l'andamento temporale delle concentrazioni di OC e quelle di K. In particolare, risulta anche per le concentrazioni di potassio un incremento nelle ore serali, ulteriore conferma del contributo dovuto alla combustione di biomassa.

Figura 3.11 – Concentrazioni orarie di K e bi-orarie di EC e OC durante la seconda settimana della campagna intensiva invernale. Le barre verticali corrispondono alla mezzanotte di ciascun giorno. Si notino le differenti scale per EC/OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e K(ng/m^3).



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	17.9	6.1	6.7	12.2
EC	1.2	0.5	0.5	1.0
SECONDARI INORGANICI	3.1	3.1	3.2	2.3
CROSTALE	1.6	4.7	3.7	1.7
MARINO	1.4	0.5	0.3	1.1
NON RICOSTRUITO (NR)	2.7	2.1	1.9	0.2

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

	Contributo percentuale al PM ₁₀ (%)			
	Inverno	Primavera	Estate	Autunno
POM	64%	36%	41%	62%
EC	4%	3%	3%	5%
SECONDARI INORGANICI	11%	18%	19%	12%
CROSTALE	6%	28%	23%	9%
MARINO	5%	3%	2%	5%
NON RICOSTRUITO (NR)	10%	12%	12%	6%

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	1.5	1.0	1.8	2.0	1.0
NITRATI	1.0	1.9	0.8	0.5	1.0
AMMONIO	0.4	0.2	0.4	0.7	0.2

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/m³ sulla concentrazione del PM₁₀.

	Concentrazione media (µg/m ³)					
	Inverno	Primavera	Estate	Autunno	Totale	Sup PM ₁₀
Traffico	4.4	2.5	3.8	5.7	4.1	12.9
Combustione biomasse	12.9	1.5	0.4	5.9	4.9	27.3
Crostale	0.2	2.7	3.3	1.7	0.5	0.2
Nitrati	3.4	1.5	0.8	1.8	1.8	9.5
Costiero	0.7	2.4	2.8	0.9	1.8	0.8
Marino	2.1	0.5	0.4	1.7	1.1	0.7
Risospeso	1.1	1.8	2.0	0.9	1.8	1.9
Solfati	0.7	3.0	3.7	1.5	2.3	1.1
Marino invecchiato	0.9	0.5	0.3	0.5	0.5	0.1
Non ricostruito	0.0	0.1	0.1	0.0	0.2	3.0

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/m³ sulla concentrazione del PM₁₀.

	Contributo percentuale al PM ₁₀ (%)					
	Inverno	Primavera	Estate	Autunno	Totale	Sup PM ₁₀
Traffico	16	15	23	29	20	22
Combustione biomasse	47	9	2	30	24	47
Crostale	1	16	10	2	6	0
Nitrati	13	9	5	9	9	16
Costiero	3	14	17	5	9	1
Marino invecchiato	3	3	2	2	3	0.1
Risospeso	7	11	13	7	9	3
Solfati	2	18	23	7	12	2
Marino	8	3	3	9	5	1
Non ricostruito	0	0	0	0	2	7

16/02/2020	27.00	365.91	78.27	104.28	317.32	10.09	316.86	88.49	646.73	466.97	13.29	0.86	3.01	8.91	419.29	0.84	26.14	22.84	BL	BL	7.65	1.04	1.43	2.96	0.92	9.23	4.43
17/02/2020	24.19	529.34	101.83	118.18	376.54	13.23	451.80	103.70	517.02	674.16	9.70	1.34	4.06	7.67	438.34	1.54	27.28	20.14	0.64	0.83	7.85	2.66	1.80	2.02	0.99	8.18	29.94
18/02/2020	19.35	484.70	79.45	84.85	251.64	10.28	384.99	155.04	381.20	407.96	7.04	1.21	2.11	6.48	229.82	2.14	12.61	27.49	0.47	0.51	9.72	0.76	1.41	2.44	0.64	4.90	3.71
19/02/2020	25.28	457.74	102.56	132.55	432.66	8.19	387.27	268.90	447.02	845.01	15.01	1.14	4.74	9.37	549.76	2.15	27.87	21.97	0.30	0.76	7.95	1.67	1.33	4.42	0.96	8.83	3.86
20/02/2020	20.21	149.12	42.59	129.19	379.55	12.69	280.66	15.81	501.95	583.02	15.72	0.78	3.60	10.02	516.11	1.19	28.20	23.89	0.87	BL	4.66	2.20	1.26	3.66	0.87	7.71	30.70
21/02/2020	31.84	354.58	103.68	196.72	624.57	12.27	360.14	231.90	775.98	1097.17	25.47	0.94	5.78	15.46	857.38	1.34	42.91	33.81	1.21	0.64	5.66	3.14	2.56	3.20	1.45	11.48	4.82
22/02/2020	34.42	284.76	81.64	155.99	484.24	10.65	433.86	71.29	795.90	800.00	15.86	0.85	5.07	13.56	800.00	1.78	33.24	30.82	2.01	0.11	8.40	2.96	1.82	5.26	1.21	10.73	7.04
23/02/2020	30.33	588.80	116.12	119.27	381.06	12.16	508.53	305.57	594.04	642.85	15.56	1.03	2.65	8.13	409.46	1.34	20.34	21.26	0.90	0.55	7.42	2.59	1.92	1.67	0.62	10.14	3.98
24/02/2020	29.10	693.64	145.66	175.07	507.28	18.74	641.42	422.75	920.41	870.12	17.19	1.66	3.04	12.84	544.74	1.78	22.87	31.03	0.88	0.58	7.81	1.16	2.75	1.87	0.77	9.76	5.65
25/02/2020	22.23	801.58	141.73	116.20	327.11	9.76	601.07	612.71	340.34	638.94	12.66	1.47	2.02	7.00	349.47	1.63	14.90	25.82	0.78	0.85	6.82	0.20	2.03	2.32	0.47	6.52	3.41
26/02/2020	20.43	1510.34	248.18	58.12	155.55	9.01	351.97	318.31	237.46	293.68	7.18	0.63	0.97	3.79	152.79	0.64	7.14	8.32	BL	0.22	10.90	0.17	1.91	1.72	0.16	2.16	1.41
27/02/2020	15.25	569.58	94.99	81.11	261.53	4.10	181.99	881.96	241.13	421.60	10.21	0.73	1.14	5.45	260.87	0.76	29.03	30.91	0.51	1.21	4.37	0.89	1.17	BL	0.96	5.09	7.75
28/02/2020	15.22	292.79	77.39	138.25	399.50	9.12	182.25	343.93	376.70	587.63	12.69	0.62	3.06	8.55	358.28	1.81	15.25	22.05	1.08	BL	2.82	1.03	2.17	BL	1.00	5.87	2.58
29/02/2020	20.01	731.87	136.18	122.78	367.62	11.63	206.23	1021.90	401.83	631.27	14.74	0.67	3.53	3.80	436.95	0.91	32.02	17.92	BL	0.37	5.45	1.50	1.83	BL	0.78	6.42	2.67
01/03/2020	18.27	788.21	161.17	284.47	579.74	9.27	306.92	991.99	218.32	254.02	19.82	0.89	0.51	4.15	225.33	0.73	3.22	7.71	1.71	0.46	5.64	1.06	BL	1.01	3.25	2.38	
02/03/2020	11.59	750.43	125.84	138.02	321.28	9.25	234.86	1076.02	142.78	194.39	11.91	0.27	0.46	3.00	152.64	0.43	4.91	5.98	2.00	0.39	4.06	0.38	0.92	1.20	0.46	1.62	0.75
03/03/2020	14.17	1046.00	136.75	137.33	511.33	8.11	179.81	1769.85	234.95	130.29	1.60	0.09	1.22	2.83	159.19	0.55	8.85	5.64	1.16	0.19	5.71	0.36	1.46	2.38	0.64	3.59	1.06
04/03/2020	11.49	153.19	35.93	52.67	183.62	6.55	146.35	86.46	272.46	351.35	6.74	0.11	1.75	5.42	278.61	0.46	18.00	16.92	0.14	0.08	2.17	0.81	0.90	BL	0.71	3.85	1.65
05/03/2020	12.80	95.16	24.49	57.82	189.82	6.68	182.09	31.28	341.11	324.19	4.52	0.12	1.85	5.69	278.37	0.74	17.87	16.28	0.25	6.53	2.17	1.26	0.63	0.91	0.64	4.42	25.72
06/03/2020	17.70	1444.71	186.02	391.88	141.00	7.30	205.23	278.76	221.19	337.06	7.63	0.19	0.84	3.87	178.68	0.22	6.66	8.20	BL	0.09	9.50	BL	2.96	0.35	0.56	3.22	0.55
07/03/2020	10.84	250.45	40.99	47.83	141.90	6.11	216.28	39.05	218.73	239.73	6.07	0.03	2.08	4.65	232.89	0.48	15.66	23.88	1.08	0.69	2.76	BL	0.62	0.52	0.53	4.18	1.85
08/03/2020	13.25	173.69	39.22	45.53	148.68	9.28	265.62	67.69	373.23	235.07	4.58	0.02	1.44	4.15	197.79	0.25	23.85	13.63	BL	0.35	2.95	0.88	0.54	0.86	0.52	3.74	1.84
09/03/2020	17.14	151.93	61.16	84.42	278.50	11.38	312.26	181.80	409.66	476.26	7.88	0.11	2.85	6.36	301.37	1.03	20.48	21.28	BL	1.31	3.49	1.18	1.58	0.89	1.06	6.21	14.94
10/03/2020	18.24	78.42	36.26	88.27	283.91	11.16	316.06	25.49	447.41	492.57	10.59	0.20	1.89	8.01	296.45	0.54	13.87	22.18	BL	0.70	3.21	1.18	1.32	0.39	0.83	7.34	3.59
11/03/2020	20.37	237.40	63.10	107.71	346.87	10.07	292.14	86.18	492.59	542.54	10.94	0.34	2.85	7.90	351.48	0.84	17.19	20.73	BL	0.78	5.84	1.44	1.89	2.12	1.11	6.51	4.52
12/03/2020	31.35	571.29	107.26	120.93	384.28	16.32	461.60	401.44	745.15	831.73	14.12	0.58	3.21	8.88	339.35	1.14	20.61	25.95	0.15	5.31	9.02	2.00	1.90	3.91	6.80	8.19	33.66
13/03/2020	27.25	549.81	107.68	131.72	393.38	15.09	609.11	108.28	666.12	142.06	12.98	0.61	1.85	7.21	342.75	1.75	12.41	27.82	0.02	BL	6.37	0.52	1.33	2.32	0.66	7.58	5.10
14/03/2020	19.22	406.35	69.73	94.77	277.28	10.11	559.81	49.55	454.46	533.67	7.92	0.34	1.57	7.34	270.21	1.17	12.57	20.89	BL	0.25	5.44	1.02	0.97	1.41	0.89	4.52	4.93
15/03/2020	11.66	482.85	78.60	52.64	141.27	8.06	391.21	216.93	228.99	196.74	6.18	0.07	0.41	3.06	117.01	0.27	14.37	10.55	BL	1.55	3.75	0.36	0.70	1.01	0.60	2.25	8.39
16/03/2020	15.78	248.35	53.27	79.75	242.88	9.76	332.04	46.59	419.84	336.61	7.51	0.12	0.55	4.62	168.28	0.34	4.93	12.92	0.73	3.69	3.61	1.92	0.73	0.16	0.39	3.62	20.63
17/03/2020	22.60	270.34	62.86	111.97	332.13	15.12	538.86	32.79	560.55	491.37	11.24	0.18	1.00	6.20	239.06	0.50	7.55	17.69	BL	0.17	5.87	1.78	1.24	2.99	0.51	4.51	4.70
18/03/2020	24.14	141.82	68.60	168.19	168.19	13.48	571.27	27.78	484.38	1114.95	21.65	0.34	1.33	10.52	330.01	0.74	11.71	20.74	BL	0.71	5.13	2.94	1.92	0.89	0.54	5.42	4.51
19/03/2020	18.88	85.99	49.62	125.83	347.07	15.18	497.80	20.82	425.29	462.23	14.60	0.18	1.05	7.49	239.44	0.73	5.99	19.16	1.49	0.57	4.80	1.18	0.93	2.49	0.54	4.76	69.45
20/03/2020	27.29	147.35	60.18	156.59	429.56	16.92	701.10	29.50	694.88	554.58	14.69	0.39	1.22	7.80	242.80	1.29	7.21	21.57	BL	0.96	4.95	2.23	1.53	1.29	0.61	4.62	4.67
21/03/2020	19.95	192.38	59.63	157.78	399.11	11.17	1022.09	22.23	454.32	374.68	12.04	0.60	1.03	5.38	198.72	1.16	4.90	13.24	0.04	0.65	5.29	0.64	0.97	1.08	1.51	3.24	5.08
22/03/2020	19.00	492.89	87.93	141.39	366.11	13.16	1100.74	223.36	371.78	317.72	0.46	0.54	0.54	0.30	0.05	0.17	BL	BL	BL	BL	BL	0.16	0.85	0.01	0.56	2.12	3.89

