



giornate di studio e aggiornamento interagenziale

“CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO E DELLE SORGENTI”

Firenze, 9-10 maggio 2018

BOOK OF ABSTRACTS

A seguito delle *Giornate di studio e aggiornamento interagenziale* dedicate alla *Caratterizzazione chimica del particolato atmosferico e delle sorgenti*, organizzate a Firenze nel maggio 2018 da ARPAT e ARPAFVG con il patrocinio di AssoARPA, poiché da molti dei presenti sono emerse la soddisfazione per l'occasione di incontro e condivisione di esperienze, ma anche l'importanza di coinvolgere sul tema sempre più Agenzie e relativi tecnici, è sorta spontanea la necessità di riunire in un *book of abstracts* i riassunti dei contributi portati dai relatori delle diverse Agenzie ed Università italiane che hanno partecipato all'evento.

Questo perché sul tema della caratterizzazione chimica del particolato atmosferico e del *source apportionment* è particolarmente importante un confronto tra il personale delle Agenzie attivo in questo campo, al fine di condividere approcci, metodologie e risultati, visti l'ampio spettro di possibilità tecniche, l'elevato grado di libertà offerto dalla materia e il conseguente sviluppo, da parte dei singoli tecnici e delle singole Agenzie, di un'ampia e produttiva creatività sia professionale che organizzativa in seno alle diverse ARPA/APPA.

Confidiamo che questo libro degli *abstract*, oltre a restare come semplice testimonianza delle *Giornate* di Firenze, possa da una parte fungere da catalizzatore e stimolo per ulteriori edizioni che coinvolgano anche altre Agenzie, e dall'altra possa fungere da piccolo "catalogo" dello stato dell'arte in materia, per informare i potenziali fruitori del tipo di risultati forniti da queste tecniche (ovvero i tecnici, i dirigenti e le Agenzie che non hanno potuto presenziare a questa edizione) e della loro "spendibilità" ai fini dell'oggettivazione dello stato dell'ambiente e della sua *governance*.

Auspichiamo che questa iniziativa possa quindi valorizzare ulteriormente il significato di queste *Giornate* e amplificarne le potenziali ricadute.

Bianca Patrizia Andreini (ARPAT)
Andrea Mistaro (ARPA FVG)

INDICE

prima sessione:

METODOLOGIE DI ANALISI DEI DATI ED ESEMPI APPLICATIVI

Relatore (Affiliazione) Titolo	Pag.
C. Colombi (ARPA Lombardia) La caratterizzazione chimica del PM in ARPA Lombardia: esperienze di <i>Chemical Mass Balance</i>	11
A. Mistaro (ARPA FVG) L'analisi multivariata nella caratterizzazione chimica del PM. Risultati e casi studio in Friuli Venezia Giulia	12
S. Nava (INFN) Identificazione delle sorgenti del particolato tramite modelli a recettore <i>Positive Matrix Factorization (PMF)</i>	13
F. Lucarelli (UNIFI) Il contributo delle diverse sorgenti di emissione: Risultati degli studi scientifici (progetti AIRUSE e PATOS)	14
F. Scotto (ARPAE EMR) Composizione chimica, <i>source apportionment</i> e distribuzione dimensionale dell'aerosol atmosferico in Emilia Romagna	15
P. Lazzeri (ARPA Trento) <i>Positive Matrix Factorization</i> per lo studio delle sorgenti di particolato atmosferico in siti urbani e industriali in provincia di Trento	16

seconda sessione:

ALTRI CASI STUDIO

N. Trobiani (ARPA Marche) Valutazione degli IPA in atmosfera attraverso lo studio e l'analisi su recettori biologici e particolato atmosferico	19
M. Bellini – A. Mistaro (ARPA FVG) Rielaborazione dati di PM,IPA e BTEX da deposimetri e campionatori passivi presso uno stabilimento siderurgico: gradienti, rapporti binari e altri strumenti diagnostici	20

terza sessione:

CONTRIBUTO DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA

C. Colombi (ARPA Lombardia) Contributo della Combustione di Biomassa: esperienze di ARPA Lombardia	23
A. Tolloi (ARPA FVG) Prime misure di levoglucosano in ARPA FVG	24
A. Morabito (ARPA Puglia) L'esperienza di Arpa Puglia nella valutazione del contributo della biomassa	25
C. Collaveri (ARPA Toscana) Caratterizzazione dimensionale particolato in un'area interessata da combustione di biomasse	26

quarta sessione:

TECNICHE E STRUMENTAZIONI DI INDAGINE ATIPICHE

A. Genga (UNI Salento) Source apportionment di PM campionato in prossimità di una acciaieria tramite SEM-EDX	29
L. Liguori (ARPA FVG) Uso del SEM-EDX per la caratterizzazione del PM	30
G. Formenton (ARPA Veneto) L'analisi termo-ottica del particolato atmosferico per la determinazione dell'EC/OC: problematiche	31
C. Colombi (ARPA Lombardia) L'analisi termo-ottica del particolato atmosferico per la determinazione dell'OC/EC: un'applicazione particolare ai problemi di cava	32
M. Stefanelli (ARPA Toscana) Metodi "smart" per la determinazione del PM	33

prima sessione

**METODOLOGIE DI ANALISI DEI DATI
ED ESEMPI APPLICATIVI**

**La caratterizzazione chimica del PM in ARPA Lombardia:
esperienze di *Chemical Mass Balance***

(Colombi C.)

(ARPA Lombardia - UO Centro Regionale per il Monitoraggio
della Qualità dell'Aria (CRMQA) - Progetti Speciali)

C.COLOMBI@arpalombardia.it

Cristina Colombi (ARPA Lombardia), fisico. Ha conseguito la laurea presso l'Università degli Studi di Milano, dove ha lavorato come ricercatrice in fisica nucleare nell'ambito della ricerca di cure alternative per i tumori. Dal 2004 lavora per ARPA Lombardia al monitoraggio e al controllo della qualità dell'aria con particolare attenzione alle misure di inquinamento atmosferico e alla modellistica atmosferica. Nel 2008 è stata uno dei co-fondatori di IAS (Società Italiana Studi Aerosol) e sta partecipando a diversi gruppi di lavoro, dopo aver coordinato per 4 anni "PMx e qualità dell'aria".

La conoscenza delle diverse sorgenti di emissione di particolato atmosferico (PM) e del loro contributo ai livelli di PM nell'aria ambiente costituisce un elemento fondamentale per la pianificazione delle azioni volte al controllo ed al miglioramento della qualità dell'aria. La valutazione quantitativa del contributo delle sorgenti, primarie e secondarie, alle concentrazioni di PM rilevate con i campionamenti dell'aria è l'oggetto dell'analisi comunemente definita *source apportionment*. Questo tipo di analisi può essere condotta con approcci di diverso tipo ma sostanzialmente appartenenti a due distinte categorie: l'approccio orientato alla fonte e l'approccio orientato al recettore. In particolare, tra i modelli al recettore si possono distinguere i modelli *single sample* e i modelli multivariati. Questi ultimi si propongono di individuare sia il numero di sorgenti, con i relativi profili di composizione del particolato emesso, sia i loro contributi sulla base dell'intero insieme di campioni di PM disponibili. I modelli a singolo campione, invece, richiedono in ingresso, oltre alla concentrazione ed alla composizione chimica del particolato, anche i dati relativi ai profili di emissione delle sorgenti conosciute ed eseguono l'analisi procedendo alla quantificazione del contributo delle sorgenti distintamente per ciascun singolo campione di PM.

Il presente lavoro si pone l'obiettivo di illustrare il modello a recettore a bilancio di massa CMB8.2 (U.S. E.P.A., 2004a. EPA-CMB8.2 Users Manual. EPA-452/R-04-011, Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, www.epa.gov/scram001).

Durante la presentazione sono stati illustrati anche alcuni esempi applicativi.

L'analisi multivariata nella caratterizzazione chimica del PM

(Mistaro A.)

Risultati e casi studio in Friuli Venezia Giulia

(Mistaro A., Felluga A, Moimas F.)

(ARPA Friuli Venezia Giulia - SOS Laboratorio Acque Marino-Costiere e Qualità dell'Aria – Trieste)

(ARPA FVG - Direzione Tecnico Scientifica; ARPA FVG - SOS Qualità dell'aria)

andrea.mistaro@arpa.fvg.it

Andrea Mistaro (ARPA Friuli Venezia Giulia), chimico. Si è occupato di gascromatografia applicata all'ecologia (2000-04) e, una volta in ARPA FVG, di analisi di acque (2005-11), tornando successivamente alla cromatografia. Nell'ultimo decennio ha approfondito l'analisi multivariata (Scuole di chemiometria c/o Università di Genova e di Roma), affiancando all'attività di laboratorio quella di rielaborazione e interpretazione dati. E' direttore di coro e divulgatore di Storia della Musica.

Sono state illustrate le premesse teoriche dell'analisi multivariata, con particolare riguardo ai metodi "proiettivi" (come l'Analisi delle Componenti Principali, PCA) e alle tecniche di classificazione.

Sono stati quindi illustrati i risultati ottenuti caratterizzando il PM10 del FVG per il triennio 2014-16 con queste ed altre tecniche di *Exploratory Data Analysis* (uni-, bi- e multivariate) utili alla caratterizzazione chimica del PM, come i rapporti diagnostici tra metalli e tra congeneri IPA e i relativi *time-* e *cross-plots*. Nonostante il *dataset* sia costituito da analiti (11 elementi e 16 congeneri IPA) che non sono *marker* specifici di alcuna sorgente, la numerosità campionaria ($n > 6500$) e le tecniche di *data analysis* impiegate permettono di identificare i *pattern* tipici delle principali sorgenti inquinanti sia di tipo urbano (traffico, riscaldamento domestico) che industriale (una cokeria e due fonderie dal diverso processo produttivo). Noti questi *pattern*, è stato quindi possibile valutare la natura prevalentemente urbana o industriale di alcune stazioni di campionamento "questionabili". La successiva applicazione (in collaborazione con l'Università La Sapienza di Roma) di tecniche di classificazione (SIMCA) ha permesso di quantificare, in queste stazioni, la percentuale di campionamenti compatibili o meno con il *pattern* urbano o con quelli relativi alle vicine sorgenti industriali.

I *tools* utilizzati permettono di estrarre dal *dataset* e visualizzare in maniera semplice (= facilmente comunicabile ai *policy makers*) l'informazione in essi latente, a fronte di una relativa facilità d'uso degli strumenti statistici, della semplicità delle informazioni in ingresso e della conseguente economia analitica in laboratorio (= nessuna linea analitica aggiuntiva rispetto a quelle necessarie per gli analiti cogenti).

Identificazione delle sorgenti del particolato tramite modelli a recettore

Positive Matrix Factorization (PMF)

(Nava S.)

(Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN), Firenze)

nava@fi.infn.it

Silvia Nava (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare), fisica. Ricercatrice dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN). Lavora presso il laboratorio LABEC di Firenze nel campo dello sviluppo ed applicazione di tecniche di analisi con fasci di ioni accelerati (*Ion Beam Analysis*), in particolare per lo studio della composizione del particolato atmosferico. Ha partecipato a numerose campagne di studio del particolato sia in Italia che all'estero ed è esperta di analisi multivariata e modelli a recettore per l'identificazione delle sorgenti.

I modelli a recettore permettono di identificare le sorgenti del particolato e di quantificare il loro contributo a partire dall'analisi delle concentrazioni misurate nel luogo di campionamento. Sono generalmente modelli multivariati che permettono di risolvere il problema fattoriale $X=FG+E$, con X matrice delle concentrazioni misurate nei diversi campioni, F e G matrici dei profili e dei contributi delle sorgenti, E matrice dei residui.

Nella PMF il problema fattoriale è risolto con una procedura di minimi quadrati pesati, imponendo il vincolo di non negatività di F e G (ed eventuali altri vincoli sulla base di conoscenze pregresse). L'inserimento di ogni dato con la sua incertezza permette di sfruttare al meglio l'informazione contenuta nel *data-set*, mentre l'utilizzo di concentrazioni non standardizzate e il vincolo di non negatività permettono di ottenere un apportionamento in massa diretto.

La qualità dei dati di input è fondamentale: il campionamento deve garantire la rappresentatività spaziale e temporale, il numero dei campioni deve essere sufficiente e la speciazione chimica adeguata; i dati devono essere validati e le incertezze ben valutate. Poiché questi modelli prevedono un certo grado di arbitrarietà (numero di fattori, ambiguità rotazionale) è fondamentale che l'operatore sia preparato e che i risultati vengano sempre valutati criticamente (<https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/referencereports/european-guide-air-pollution-source-apportionment-receptor-models>).

**Il contributo delle diverse sorgenti di emissione:
risultati degli studi scientifici (progetti AIRUSE e PATOS)**

(Lucarelli F.)

(Dipartimento di Fisica e Astronomia, Università di Firenze e Istituto Nazionale di Fisica Nucleare)
lucarelli@fi.infn.it

Franco Lucarelli (Università di Firenze). Professore associato presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia di UNIFI. È stato fra i promotori dello sviluppo del laboratorio dell'acceleratore di Firenze come centro internazionale per le analisi con fasci di ioni nei settori dei Beni Culturali e dell'ambiente; in quest'ultimo campo è il responsabile delle attività che vi si svolgono. Il complesso di queste attività ha portato alla pubblicazione di oltre 190 lavori su riviste internazionali.

L'applicazione di modelli a recettore quali la *Positive Matrix Factorization* (PMF) permette un'ottima identificazione delle sorgenti del particolato atmosferico quando si abbiano a disposizione lunghe serie temporali (almeno 100 campioni) di campioni di aerosol atmosferico caratterizzati completamente da un punto di vista chimico-fisico. È necessario un attento *screening* dei dati (riguardante le concentrazioni, gli errori, i minimi limiti di rivelabilità, il controllo della chiusura di massa etc.) prima di applicare il modello e una altrettanto attenta analisi critica dei risultati ottenuti utilizzando tutti gli strumenti che la versione on line dell'EPA mette a disposizione.

Vengono presentati come esempi i vari progetti PATOS (Particolato Atmosferico in TOScana) finanziati dalla Regione Toscana e il progetto Europeo Life+ AIRUSE. I risultati più interessanti hanno riguardato l'importanza della sorgente di combustione di biomasse (soprattutto nei periodi più inquinati) e, per quel che riguarda il traffico, la crescente importanza relativa delle emissioni *non-exhaust* rispetto alle emissioni *exhaust* nel PM10.

Composizione chimica, *source apportionment* e distribuzione dimensionale dell'aerosol atmosferico in Emilia Romagna

(Scotto F., Trentini A., Bacco D.)

(ARPA Emilia Romagna)

fscotto@arpae.it

Fabiana Scotto (ARMA Emilia Romagna), statistico. Al suo ingresso in ARPAE (2001) fino al 2007 si è occupata di epidemiologia ambientale; dal 2007 si occupa di qualità dell'aria e specialmente di particolato atmosferico. Utilizza modelli a recettore per il *source apportionment* e analisi statistica multivariata.

Le tecniche di *source apportionment* costituiscono uno strumento utile e sempre più diffuso per indagare quali siano le principali sorgenti che impattano sulla qualità dell'aria e sul particolato atmosferico.

Nell'esperienza di Arpae ER, l'utilizzo della *Positive Matrix Factorization* sul PM_{2.5} ha permesso in particolare di:

- individuare le principali fonti di inquinamento che impattano sui siti studiati;
- valutarne l'importanza in termini di massa e di profilo chimico (evidenziando, ad es., una notevole omogeneità nei siti analizzati);
- conoscerne l'andamento temporale, il che ha permesso di indagare situazioni particolari come eventi di picco, specifiche condizioni meteo, trasporti di *Saharan dust*, giorni in cui una particolare sorgente impatta in maniera eccezionale (come la biomassa nel giorno della festa di San Giuseppe a Rimini, lo spargimento di liquami azotati in agricoltura, ecc...);
- valutare l'impatto delle sorgenti locali in funzione della distanza (ad es. traffico o industrie nei siti urbani o rurali) e delle sorgenti a lungo raggio non di competenza della regione (come il traffico navale o gli eventi di trasporto sahariano);
- valutare il contributo delle sorgenti naturali (come la frazione crostale, il sale marino, ecc...) e del rapporto primario/secondario.

***Positive Matrix Factorization* per lo studio delle sorgenti di particolato atmosferico
in siti urbani e industriali in provincia di Trento**

(Lazzeri P.)

(APPA Trento - settore Laboratorio)

paolo.lazzeri@provincia.tn.it

Paolo Lazzeri (APPA Trento), D.U. in Fisica, precedentemente ricercatore in scienza dei materiali, entra in APPA Trento nel 2008 per occuparsi di speciazione del particolato atmosferico e di metodi di analisi multivariata per lo studio delle fonti di inquinamento in Trentino. Attualmente segue l'implementazione di metriche specifiche per la valutazione dell'impatto del *biomass burning* sulla qualità dell'aria e di analisi di distribuzione dimensionale del particolato. È autore/coautore di circa 50 articoli pubblicati su riviste scientifiche internazionali.

Per pianificare interventi mirati di risanamento della qualità dell'aria è utile partire dallo studio sperimentale delle sorgenti di particolato atmosferico e dalla quantificazione del loro contributo nei diversi periodi dell'anno. A tali informazioni si perviene utilizzando modelli a recettore, come ad esempio *Positive Matrix Factorization* (PMF), per l'analisi di *dataset* di speciazione chimica del particolato.

APPA Trento ha impiegato PMF per la caratterizzazione di alcuni siti rappresentativi dell'ambito provinciale, con particolare riferimento alle aree urbane e le valli periferiche, ma anche per la valutazione dell'impatto associato alla presenza di insediamenti industriali sul territorio. Allo stato, la determinazione di circa 60 analiti consente di descrivere l'apporto di 9 sorgenti di particolato: polveri cristalli, POA biogenico, aerosol di origine marina (naturali), nitrato e solfato di ammonio (secondario), traffico, spargimento sale antighiaccio/risollevamento, combustioni industriali remote e combustione di biomassa (antropogeniche). L'impiego di PMF ha permesso di isolare emissioni riconducibili ad attività industriali locali (acciaieria di seconda fusione, zincheria), consentendo di evidenziare correlazioni non particolarmente evidenti fra determinati traccianti e di quantificarne l'impatto, con riferimento alla qualità dell'aria nelle aree urbanizzate circostanti.

seconda sessione

ALTRI CASI STUDIO

Valutazione degli IPA in atmosfera attraverso lo studio e l'analisi su recettori biologici e particolato atmosferico

(ARPA Marche - Dipartimento Provinciale di Ascoli Piceno)

nadia.trobiani@ambiente.marche.it; annamaria.falgiani@ambiente.marche.it

Nadia Trobiani (ARPA Marche), biologa. Si è occupata di analisi chimico-cliniche, presso un laboratorio privato, in qualità di Responsabile. In ARPA Marche dal 2001, si è occupata di analisi chimiche presso il Servizio Aria e successivamente presso il Servizio Rifiuti-Suolo. Attualmente è Responsabile del Centro di Valenza Regionale di Aerobiologia e Referente della Rete Nazionale PoLLnet.

Annamaria Falgiani (ARPA Marche), chimico. In ARPA Marche dal 2010, inquadrata fin da subito nel servizio Aria del Dipartimento Provinciale di Ascoli e successivamente nel Servizio Regionale Inquinamento Atmosferico dove svolge attività di campionamento alle emissioni industriali e analisi chimiche relative alla matrice Aria (emissioni ed immissioni), addetta alle valutazioni tecnico ambientali relative alle emissioni in atmosfera, nonché alle ispezioni sul territorio.

Lo studio illustra i risultati di circa 30 anni di monitoraggio sistematico sul particolato atmosferico, in cui sono stati valutati gli andamenti degli IPA di origine industriale derivanti da uno stabilimento ubicato nell'agglomerato urbano, con particolare attenzione al benzo(a)pirene (B(a)P), in relazione anche agli interventi realizzati per ridurre le emissioni.

Le differenze tra la composizione percentuale della miscela di IPA di origine industriale e quella veicolare consentono di valutare l'influenza delle sorgenti inquinanti.

La ricerca degli IPA estesa a diversi recettori biologici ha evidenziato in alcuni il fenomeno dell'accumulo. In particolare, nelle olive il meccanismo di trasferimento degli inquinanti favorisce l'accumulo dei componenti maggiormente idrosolubili; negli aghi di pino il fenomeno è indifferenziato per tutti gli IPA ed esiste una correlazione significativa tra concentrazione media in atmosfera e corrispondente accumulo che li rende ottimi indicatori di inquinamento da IPA. Una delle possibili applicazioni è l'utilizzo dei risultati pratici ottenuti sul campo come verifica dei dati previsionali per modelli matematici a più ampio raggio.

Rielaborazione dati di PM, IPA e BTEX da deposimetri e campionatori passivi presso uno stabilimento siderurgico: gradienti, rapporti binari e altri strumenti diagnostici

(Bellini M., Mistaro A., Mucci G., Liguori L., Celic L., Guidarelli M.)

(ARPA Friuli Venezia Giulia – SOS Qualità dell’Aria, SOS Laboratorio AMCQA - Trieste)

marco.bellini@arpa.fvg.it; andrea.mistaro@arpa.fvg.it

Marco Bellini (ARPA Friuli Venezia Giulia), chimico. Dopo un periodo di R&S nell’industria della cosmesi, approda in ARPA FVG nel 2003 dove si dedica alla gestione della Rete di Rilevamento della Qualità dell’Aria, prima nella Sede di Udine e poi in quella di Trieste, dove ha collaborato anche ad attività autorizzative e laboratoristiche. E’ membro del Laboratorio Metrologico Regionale dedicato all’inquinamento atmosferico e Tesoriere dell’Ordine dei Chimici di Trieste.

Andrea Mistaro (ARPA Friuli Venezia Giulia), chimico. Si è occupato di gascromatografia applicata all’enologia (2000-04) e, una volta in ARPA FVG, di analisi di acque (2005-11), tornando successivamente alla cromatografia. Nell’ultimo decennio ha approfondito l’analisi multivariata (Scuole di chemiometria c/o Università di Genova e di Roma), affiancando all’attività di laboratorio quella di rielaborazione e interpretazione dati. E’ direttore di coro e divulgatore di Storia della Musica.

L’analisi dei dati prodotti da una dozzina di deposimetri e di Radielli® negli anni 2011-16 presso lo stabilimento siderurgico di Servola (Trieste) dimostra che i flussi di massa di polvere e del B(a)P in ricaduta, nonché i gradienti spaziali dei BTEX aerodispersi, possono essere agevolmente rendicontati non solo attraverso l’approccio meccanicistico tipico della modellistica ambientale, ma anche attraverso semplici funzioni che ne interpolano i valori nello spazio:

- ricalcolando la posizione di ogni deposimetro in termini di distanza *dal confine* dell’impianto emerge che il flusso di ricaduta di PM al suolo segue un andamento nettamente esponenziale decrescente all’aumentare della distanza e senza alcuna componente angolare. Superata una certa distanza dal confine, si perde la correlazione flusso/distanza, evidenza dell’inizio di un “fondo”.
- ricalcolando la posizione di ogni campionario in termini di distanza *dalla cokeria* emerge che sia il flusso di ricaduta al suolo del B(a)P che le concentrazioni ambientali del benzene seguono, nonostante il diverso stato fisico dei due composti, lo stesso andamento esponenziale decrescente con la distanza privo di componente angolare.
- anche nel caso del rapporto toluene/benzene (efficace *marker* per discriminare le emissioni industriali da quelle di traffico), si registra lo stesso andamento esponenziale, stavolta crescente all’aumentare della distanza *dalla cokeria*.

Queste evidenze sperimentali pongono alcune questioni di carattere teorico: come è possibile che sistemi dinamici così complessi generino soluzioni tanto semplici quanto soddisfacenti quando i tempi di osservazione sono sufficientemente lunghi? Perché tanta stabilità, nel tempo e nello spazio, nonostante il numero virtualmente infinito di gradi di libertà del sistema in esame? Tali domande lasciano intravedere un secondo tipo di approccio al problema della oggettivazione dello stato dell’ambiente: è possibile usare i paradigmi della meccanica statistica anche in campo ambientale? Al decadimento esponenziale può essere data una valenza probabilistica (la probabilità che una certa massa di PM possa cadere in quel preciso m^2): tale probabilità può emergere dall’apparato teorico tipico della meccanica statistica e non solo dalle osservazioni sperimentali?

terza sessione

CONTRIBUTO DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA

**Contributo della Combustione di Biomassa:
esperienze di ARPA Lombardia**

(Colombi C.)

(ARPA Lombardia - UO Centro Regionale per il Monitoraggio
della Qualità dell'Aria (CRMQA) - Progetti Speciali)

C.COLOMBI@arpalombardia.it

Cristina Colombi (ARPA Lombardia), fisico. Ha conseguito la laurea presso l'Università degli Studi di Milano, dove ha lavorato come ricercatrice in fisica nucleare nell'ambito della ricerca di cure alternative per i tumori. Dal 2004 lavora per ARPA Lombardia al monitoraggio e al controllo della qualità dell'aria con particolare attenzione alle misure di inquinamento atmosferico e alla modellistica atmosferica. Nel 2008 è stata uno dei co-fondatori di IAS (Società Italiana Studi Aerosol) e sta partecipando a diversi gruppi di lavoro, dopo aver coordinato per 4 anni "PMx e qualità dell'aria".

E' ormai noto che le principali fonti di PM10 primario sono le combustioni, dalle industrie fino al traffico e al riscaldamento domestico. In Lombardia la metà delle emissioni di PM10 è riconducibile alle combustioni di biomassa. Nonostante la percezione comune delle persone, la combustione di biomassa nei piccoli elettrodomestici ha un impatto importante sulla qualità dell'aria. L'utilizzo della biomassa nel riscaldamento residenziale è aumentato negli ultimi anni, a causa del prezzo più basso di questo combustibile rispetto a quello degli altri e alle politiche a favore delle fonti rinnovabili. L'analisi e lo studio dei *marker* di tale sorgente è determinante nel suo riconoscimento e quantificazione.

Le informazioni sui *marker* possono essere utilizzate per elaborare informazioni circa l'impatto della combustione di biomassa senza necessariamente applicare algoritmi di *source apportionment* quando, ad esempio, occorre mettere a punto una risposta in tempi brevi, oppure quando non si ha a disposizione un *dataset* idoneo a tali elaborazioni. Infatti, sfruttando l'univocità del levoglucosano quale *marker* della combustione di biomassa, è possibile applicare un algoritmo per la separazione del K⁺, del B(a)P, dell'EC e dell'OC nelle loro componenti, la prima legata alla combustione di biomassa la seconda ad altro, attraverso il metodo della regressione lineare.

Il lavoro illustra diversi esempi di approcci utilizzati in ARPA Lombardia per la discriminazione della combustione di biomassa, passando anche dall'utilizzo delle concentrazioni di diossine in aria.

Prime misure di levoglucosano in ARPA FVG

(Tolloi A., Mistaro A., Cirillo R.)

(ARPA Friuli Venezia Giulia - SOS Qualità dell'Aria; SOC Laboratorio)

arianna.tolloi@arpa.fvg.it

Arianna Tolloi (ARPA Friuli Venezia Giulia), chimico. Nel 2016 ha conseguito il dottorato di ricerca in biologia ambientale su "emissioni e assorbimento di composti organici in matrici ambientali", inerente alla caratterizzazione di chemicals aerodispersi, individuazione delle fonti ed evoluzione in atmosfera. In ARPA FVG si occupa della gestione della Rete di Rilevamento della Qualità dell'Aria.

Sono stati analizzati il levoglucosano (LGC) ed altri zuccheri ed anidro-zuccheri (con la tecnica IC-PAD) nonché la componente ionica di alcuni campioni estivi ed invernali di PM₁₀ prelevati in un'area del FVG, il pordenonese, spesso soggetta ad alte concentrazioni di polveri, al fine di individuarne le possibili fonti. È risultato che, nel periodo invernale, il PM₁₀ conteneva concentrazioni elevate di LGC (in media il 2% in massa), tipicamente emesso dagli impianti di riscaldamento domestico a combustione di biomasse a seguito della pirolisi della cellulosa.

La correlazione fra LGC, benzo(a)pirene e benzene è risultata molto elevata nei dati invernali, suggerendo che anche questi inquinanti normati, nella stagione fredda, derivino in modo non trascurabile o addirittura prevalente dalla suddetta fonte; i rapporti diagnostici tra gli IPA confermano, per questa classe di inquinanti, la prevalente origine da *biomass burning*. Anche la massa di particolato PM₁₀ appare abbastanza ben correlata con i *marker* della combustione di biomasse (LGC, K⁺) ma le correlazioni migliori per il PM₁₀ (anche nel periodo estivo) si hanno piuttosto con gli ioni inorganici secondari ammonio e nitrato che, insieme, possono costituire anche un terzo della massa del PM₁₀ e quindi spiegare l'aumento del PM nei giorni in cui le concentrazioni di LGC risultano minori.

Anche i profili temporali dei parametri monitorati indicano una non perfetta sovrapposizione tra l'andamento del LGC e quello del PM₁₀, sottolineando l'importanza, oltre che delle fonti primarie, dei processi di formazione secondaria. Infine, l'uso di tecniche di analisi multivariata (PCA) permette di evidenziare, per ciascun gruppo di campioni, le fonti prevalenti (crostale, *biomass burning* o PM secondario) e di ricostruire la sequenza temporale dei processi di formazione del PM primario e secondario.

L'esperienza di Arpa Puglia nella valutazione del contributo della biomassa

(Morabito A., Giua R., Nocioni A.)
(ARPA Puglia – Centro Regionale Aria)
a.morabito@arpa.puglia.it; r.giua@arpa.puglia.it

Angela Morabito (ARPA Puglia), fisico. Ha conseguito il titolo di dottore di ricerca in Geofisica per l'Ambiente ed il Territorio. Attualmente ricopre il ruolo di Posizione Organizzativa della Struttura Emissioni del CRA (Centro Regionale Aria) di ARPA Puglia ed è referente dell'Ufficio di Modellistica del CRA.

Roberto Giua (ARPA Puglia), chimico. Direttore del centro regionale Aria di ARPA Puglia, precedentemente responsabile della UO di Igiene Industriale della ASL di Taranto. Ha effettuato e coordinato il monitoraggio dell'amianto in ambito navale, industriale e nel sito Fibronit di Bari, degli IPA e delle diossine in ambito siderurgico. E' responsabile della rete regionale di monitoraggio della qualità dell'aria, della modellistica e dell'inventario regionale pugliese. Ha due figli, e la moglie è l'attuale responsabile del Dipartimento provinciale ARPA di Taranto.

La necessità di valutare il contributo delle emissioni prodotte dalla combustione residenziale della legna sullo stato della qualità dell'aria è emersa in Puglia già nel corso del 2005, allorché l'avvio del monitoraggio del PM10 in provincia di Brindisi ha evidenziato la presenza di una criticità presso la centralina di monitoraggio "Don Minzoni", sita a Torchiarolo. Nel corso degli anni, vista altresì la ridotta distanza dalla centrale termoelettrica di ENEL di Brindisi, sono state predisposte da parte di Arpa Puglia monitoraggi e studi specifici, che hanno identificato le emissioni degli impianti di riscaldamento residenziale a legna, di tipo tradizionale (caminetti aperti), quale principale causa del fenomeno di inquinamento a Torchiarolo. Arpa Puglia ha inoltre condotto tramite l'ausilio dei modelli di dispersione valutazioni utili a identificare la presenza a livello regionale di analoghe situazioni di criticità. I risultati attualmente disponibili mostrano la presenza di una criticità d'area in diversi comuni del territorio brindisino, leccese e tarantino, legata sempre alle emissioni da combustioni di biomasse.

**Caratterizzazione dimensionale particolato
in un'area interessata da combustione di biomasse**

(Collaveri C., Andreini B.P., Cecconi T., Dalle Mura D., Fruzzetti R., Stefanelli M.)
(ARPAT, Settore Centro Regionale Tutela Qualità dell'aria, Livorno)
c.collaveri@arpat.toscana.it

Chiara Collaveri (ARPA Toscana), chimico. In ARPAT dal 2001 a contratto, si è inizialmente occupata di controlli alle emissioni in atmosfera e del CTN-ACE (centro tematico nazionale aria clima emissioni) per le attività riguardanti gli inventari delle emissioni. Dalla sua assunzione nel 2007 si occupa di qualità dell'aria ambiente, in particolare della gestione dei dati della rete regionale e delle attività di supporto alla Regione Toscana in materia di qualità dell'aria.

Sono presentati i dati rilevati con contatore ottico OPC raccolti nel comune di Porcari, un sito fortemente interessato dalla combustione di biomasse, nell'ambito di una campagna per la caratterizzazione di PM₁₀, ossidi di azoto e principali parametri meteo svolta tra il 01/12/16 e il 31/12/17. L'andamento temporale dei conteggi nella classe 0,3 µm è stato ricostruito utilizzando una funzione che tiene conto di più componenti. La buona concordanza tra il modello adottato e l'andamento effettivo spiega lo sviluppo temporale osservato attraverso la presenza di una linea di base, che descrive un fenomeno di accumulo nel tempo, e di una componente di ciclicità giornaliera che è ben riproducibile e ben rappresentata dal giorno tipo, opportunamente pesato per il valore medio giornaliero. L'accumulo è rimosso al verificarsi di condizioni meteorologiche favorevoli quali vento (>1,5 m/s) o pioggia persistente. Studiando le correlazioni tra gli andamenti delle diverse frazioni granulometriche si deduce che queste componenti attribuite alla classe 0,3 µm sono presenti in maniera riconoscibile anche nelle altre frazioni fino a 0,65 µm. Complessivamente è risultato che la combustione da biomassa ha in quest'area un contributo molto ben riconoscibile e riproducibile nell'andamento giornaliero dei conteggi delle frazioni più fini.

quarta sessione

TECNICHE E STRUMENTAZIONI DI INDAGINE ATIPICHE

**Source apportionment di PM campionato in prossimità di una acciaieria
tramite SEM-EDX**

(Genga A.)

(DiSTeBA - Università del Salento – Lecce)

alessandra.genga@unisalento.it

Alessandra Genga (Università del Salento), docente di chimica dell'ambiente e dei beni culturali presso l'Università del Salento. Si occupa dello studio del particolato atmosferico ed in particolar modo della caratterizzazione chimica e morfo-chimica del PM al fine di investigarne la formazione, il trasporto e la reattività, con tecniche cromatografiche, spettroscopiche e di microscopia elettronica. Al fine di studiare le origini del PM utilizza modelli a recettore per il *source apportionment* e analisi statistica multivariata. E' autore di numerosi lavori pubblicati su riviste internazionali e responsabile scientifico di diversi progetti europei e nazionali.

In questo lavoro viene presentato il *source apportionment* del particolato atmosferico campionato in un sito vicino ad una acciaieria. Sono state caratterizzate morfologicamente e chimicamente un totale di 8000 particelle che compongono il PM tramite un microscopio a scansione dotato di EDS. In relazione alla loro morfologia e composizione sono stati individuati i seguenti gruppi di particelle: alluminosilicati, silicati, sale marino, solfato di calcio, particelle ricche in Fe (*iron oxides* e *iron mixtures*), particelle metalliche, particelle ricche in Ca, carbonati-silicati, particelle secondarie, silicati-solfati, fluoruri, *soot*, particelle biologiche e particelle carboniose. Gli alluminosilicati, le particelle ricche in Fe e quelle carboniose presentano sia morfologia irregolare che sferica, questa ultima derivata da processi ad alta temperatura.

In funzione della composizione chimica e della morfologia i diversi gruppi di particelle sono assegnate a differenti sorgenti emmissive. Sono state individuate le seguenti sorgenti: *soil, industry, secondary, soot, carbonates, calcium sulfates, sea salt*.

Uso del SEM-EDX per la caratterizzazione del PM

(Liguori L.)

(ARPA Friuli Venezia Giulia – IPAS Supporto Analitico Amianto)

laura.liguori@arpa.fvg.it

Laura Liguori (ARPA Friuli Venezia Giulia), già fisico, attualmente è laureanda in ingegneria clinica. Esperto del risparmio energetico e tecnico competente in acustica, dopo diversi anni di supplenza (con abilitazione all'insegnamento), e dopo un'esperienza nel privato come progettista di antenne, approda in ARPA FVG nel 2002, dove fino al 2013 si occupa di campi elettromagnetici per poi passare *fulltime* alla microscopia elettronica a scansione (analisi amianto, caratterizzazioni chimico- fisiche di particolato/materiali vari). Ha un diploma di conservatorio in teoria e solfeggio.

E' stata presentata un'applicazione della microscopia elettronica a scansione nello studio delle ricadute a terra nell'abitato di Servola (TS) di PTS a seguito di un evento "severo" noto come "spolveramenti" della Ferriera di Trieste.

L'unione delle informazioni morfologiche e della composizione chimica degli elementi ottenibile tramite la microanalisi, insieme a tecniche statistiche multivariate (nel caso specifico, Analisi delle Componenti Principali, PCA; *Clustering* Gerarchico, HCA), applicate ai dati analitici grazie all'uso del linguaggio di programmazione freeware R, consente di avere molte informazioni sulla natura delle polveri e quindi indirizzare verso una maggiore comprensione del fenomeno, nell'ottica di un embrionale *source apportionment*.

L'analisi termo-ottica del particolato atmosferico per la determinazione dell'EC/OC: problematiche

(Formenton G., Rovea M.)
(ARPA Veneto - U.O. Aria D.R.L.)
gformenton@arpa.veneto.it

Gianni Formenton (ARPA Veneto), chimico, responsabile dell'Unità Operativa Aria del Dipartimento Laboratori di ARPA Veneto; da 20 anni si dedica all'analisi della matrice aria, qualità ed emissioni. Ha collaborato con l'Università di Padova e di Venezia su specifici progetti di caratterizzazione del particolato atmosferico. E' referente REACH per ARPAV all'interno del Gruppo tecnico coordinamento laboratori. Segue per il Ministero dell'Ambiente le analisi delle Reti Speciali Nazionali per la misura della qualità dell'aria.

I composti contenenti carbonio sono una importante frazione del particolato atmosferico. La comunità scientifica ritiene che la frazione carboniosa abbia una funzione molto importante sia come forzante nei cambiamenti climatici, sia nella formazione del particolato atmosferico nella troposfera. La componente carboniosa è convenzionalmente differenziata in carbonio elementare (EC), che risulta essere la parte maggiormente refrattaria a trattamenti termici ad alta temperatura, e la componente organica (OC). La direttiva europea sulla qualità dell'aria indica di analizzare queste componenti soprattutto nel PM2.5 e in particolare nei siti rurali, per una verifica delle sorgenti del particolato.

Per l'analisi si utilizza strumentazione termo-ottica, tuttavia i protocolli analitici possono essere differenti: metodo NIOSH 5040 e NIOSH Quartz, Improve, EUSAAR 2. Questi metodi si differenziano soprattutto per la temperatura massima raggiunta nella I fase, quando si analizza il carbonio organico. Con DM 5 maggio 2015 si era indicato come metodo per la misura dell'EC/OC il metodo NIOSH, con il recepimento della direttiva UE 2015/1480, si è invece indicato come metodo privilegiato l'EUSAAR 2. Le risposte dei due metodi, pur confrontabili per il carbonio totale, differiscono per la speciazione del carbonio, l'EUSAAR2 dà una stima più elevata della componente elementare. Per qualsiasi elaborazione e confronto dei dati è necessario indicare sempre il protocollo usato, risulta inoltre ancora aperta una valutazione sull'influenza della tipologia del campione stesso sull'esito analitico.

**L'analisi termo-ottica del particolato atmosferico per la determinazione dell'OC/EC:
un'applicazione particolare ai problemi di cava**

(Colombi C., Cuccia E.)
(ARPA Lombardia - UO Centro Regionale per il Monitoraggio
della Qualità dell'Aria (CRMQA) - Progetti Speciali)

C.COLOMBI@arpalombardia.it

Cristina Colombi (ARPA Lombardia), fisico. Ha conseguito la laurea presso l'Università degli Studi di Milano, dove ha lavorato come ricercatrice in fisica nucleare nell'ambito della ricerca di cure alternative per i tumori. Dal 2004 lavora per ARPA Lombardia al monitoraggio e al controllo della qualità dell'aria con particolare attenzione alle misure di inquinamento atmosferico e alla modellistica atmosferica. Nel 2008 è stata uno dei co-fondatori di IAS (Società Italiana Studi Aerosol) e sta partecipando a diversi gruppi di lavoro, dopo aver coordinato per 4 anni "PMx e qualità dell'aria".

Le analisi della componente carboniosa sono effettuate in ARPA Lombardia dal CRMQA mediante la tecnica *Thermal Optical Transmittance and Reflectance* (TOT/TOR), a partire dal 2012, per un totale di più di 10.000 analisi. Sono stati effettuati diversi approfondimenti per la scelta del protocollo analitico e alcune campagne di *intercomparison*.

In questo lavoro si espongono i risultati e le elaborazioni effettuate nella campagna di monitoraggio effettuata nel comune di Rezzato, dove sono presenti una cava e diverse attività industriali legate alla lavorazione del marmo. La campagna di approfondimento ha visto lo studio della composizione chimica del PM10 (componente carboniosa con la tecnica TOR/TOT, componente elementale $Z > 11$ con la tecnica ED-XRF e componente ionica con la cromatografia ionica). Particolare attenzione è stata posta alla concentrazione di carbonato di calcio, che è stata calcolata misurando il Ca con la tecnica ED-XRF ed il carbonio presente sotto forma di carbonato con la tecnica TOR/TOT, effettuando la separazione del carbonato di calcio da quella frazione di OC che evolve nel medesimo *range* di temperatura.

Il *dataset* di speciazione chimica è stato elaborato attraverso l'applicazione di PMF5 dell'US-EPA e l'andamento giornaliero della concentrazione di CaCO_3 risolto dalla PMF è stato confrontato con l'andamento del CaCO_3 ricavato dalle misure. I due andamenti presentano un ottimo accordo. Questo da una parte dà solidità alla separazione del CC dall'OC4 effettuata con la procedura precedentemente descritta, e quindi alla determinazione del CaCO_3 a partire dalle misure, e dall'altro sottolinea le capacità diagnostiche della tecnica PMF.

Metodi “smart” per la determinazione del PM

(Stefanelli M., Cecconi T., Andreini B. P.)

(ARPA Toscana – Settore Centro Regionale Tutela Qualità dell’Aria)

m.stefanelli@arpato.toscana.it; bp.andreini@arpato.toscana.it

Marco Stefanelli (ARPA Toscana), impiegato in ARPAT nel Centro Regionale di Tutela della Qualità dell’Aria. Nel corso dell’attività ventennale nella gestione delle reti di monitoraggio ha maturato esperienze nella gestione dei dati sulla qualità dell’aria realizzando software ed utility per ottimizzare la gestione dei sistemi ed agevolare l’elaborazione ed il trasferimento delle informazioni dalla validazione dei dati fino alla pubblicazione su Internet.

L’utilizzo di sensori *low cost* per il monitoraggio della qualità dell’aria si è sviluppato moltissimo negli ultimi anni e anche per le agenzie ambientali si pone la necessità di acquisire informazioni su questa tipologia di strumentazione per un confronto adeguato con gli utilizzatori.

La Commissione europea sta ponendo molta attenzione a questa tipologia di sensori e sebbene il JRC sia critico sui nuovi sensori *low cost* vi è una apertura in prospettiva, e sarà predisposto un protocollo di valutazione.

In attesa della definizione di questo protocollo varie postazioni della rete di monitoraggio della qualità dell’aria ARPAT ospitano sensori *low cost* del CNR. Un primo approccio alla valutazione si basa sul monitoraggio in parallelo tra stazione *low cost*, contatore ottico di particelle e analizzatore di PM10 e PM2.5 e/o campionatore di PM10 certificati. E’ stato presentato un confronto tra misure effettuate con sensori *low cost* con le serie di dati rilevati da analizzatori di PM10 e P 2,5 presso una stazione suburbana di fondo nel periodo 18 Gennaio - 01 Maggio.

La stazione *low cost* oltre ai sensori per PM10 e PM2.5 è completa anche di sensori per O₃, SO₂, COV, NO₂, temp, RH. I sensori sono stati tarati dal CNR, che applica una funzione correttiva ai dati grezzi. Dall’analisi dei grafici di confronto del PM10-PM2.5 su base giornaliera ed in base anche al confronto con l’ OPC emergono le seguenti considerazioni:

- Le prestazioni del sensore PM10/PM2.5 e dell’OPC presentano buone correlazioni con il metodo ufficiale;
- Risultano prestazioni molto buone per il sensore sul taglio PM2.5;
- La presenza di sensori meteo può essere utile per valutare risposte anomale;
- E’ necessario proseguire le osservazioni per almeno un anno solare per confermare gli andamenti;

Sono in corso approfondimenti anche sui sensori per il monitoraggio di inquinanti gassosi.