

# INQUINANTI IN ATMOSFERA, UNO STUDIO DAY BY DAY

DURANTE LE CAMPAGNE INTENSIVE DEL PROGETTO SUPERSITO È STATO STUDIATO L'ANDAMENTO DEGLI INQUINANTI, UTILE PER CAPIRE L'EFFETTO DEI PROCESSI FOTOCHIMICI, DELLE EMISSIONI E DELLE VARIABILI METEOROLOGICHE. PER INDAGARE SULLE SORGENTI SPECIFICHE DEL PARTICOLATO FINE È STATA UTILIZZATA ANCHE LA TECNICA DI SPETTROSCOPIA H-NMR.

**L**a linea progettuale 7 del progetto Supersito elabora i dati ambientali e meteorologici raccolti dalle linee 1, 2 e 3, con l'obiettivo di individuare le sorgenti primarie e secondarie del particolato e di meglio comprenderne le dinamiche di formazione e trasformazione.

L'andamento giornaliero degli inquinanti per cui è disponibile un'alta risoluzione temporale, durante le campagne intensive, è utile per studiare l'effetto dei processi fotochimici, delle emissioni e delle variabili meteorologiche.

Dalle prime valutazioni eseguite sui dati derivanti dalle prime cinque campagne di misura intensive nel sito di fondo urbano nell'area bolognese (*main site*), sono emerse le seguenti osservazioni:

- le specie chimiche organiche non mostrano un evidente andamento giornaliero durante il periodo estivo, al contrario in inverno sono evidenti picchi nelle ore serali probabilmente attribuibili a emissioni antropiche (traffico e riscaldamento)
- in autunno e in inverno la concentrazione di nitrato raggiunge il massimo nelle ore centrali della giornata, quando la costante termodinamica di formazione del nitrato di ammonio a partire da acido nitrico e ammoniaca diventa sufficientemente bassa da promuoverne la formazione dell'ammonio nitrato in fase particellare. Nelle ore notturne le temperature sono troppo basse per consentire la reazione di formazione. Durante la stagione estiva il nitrato mostra un massimo nelle ore mattutine e un minimo nelle ore centrali della giornata, quando le temperature sono sufficientemente alte per portare alla volatilizzazione dell'ammonio nitrato. Si osserva un aumento nelle ore serali, in corrispondenza della diminuzione di temperatura e dell'aumento della concentrazione di ossidi di azoto in fase gas
- i solfati mostrano sempre un andamento giornaliero poco marcato, a conferma del fatto che probabilmente

costituiscono un inquinante di fondo regionale

- l'ammonio non mostra un andamento giornaliero marcato durante la stagione estiva, mentre durante la stagione invernale presenta valori più bassi nelle ore notturne sino alle 9 del mattino e presenta un altro lieve calo verso le 13 e 14.

La stazione ubicata presso il monte Cimone, sito idoneo per lo studio delle dinamiche dello strato limite planetario e al trasporto delle masse d'aria a mesoscala, ha registrato misure che, durante la campagna estiva, hanno evidenziato come l'evoluzione dello strato

di rimescolamento atmosferico influenzi chiaramente l'andamento giornaliero dei componenti principali dell'aerosol atmosferico, con una relazione inversa a quella che si osserva abitualmente nelle stazioni di monitoraggio site in pianura. Concentrazioni più elevate nelle ore pomeridiane indicano infatti come, durante le ore di maggior irraggiamento, lo strato limite di rimescolamento raggiunga e superi la quota del sito di misura (2165 m), mettendo lo stesso in collegamento con le sorgenti principali di inquinamento presenti in pianura. Valori minimi notturni sono invece coerenti con il fatto che, durante la notte, il sito sia

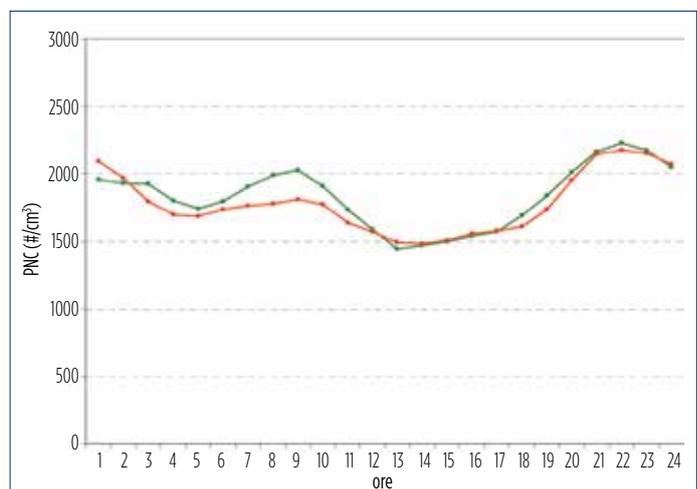
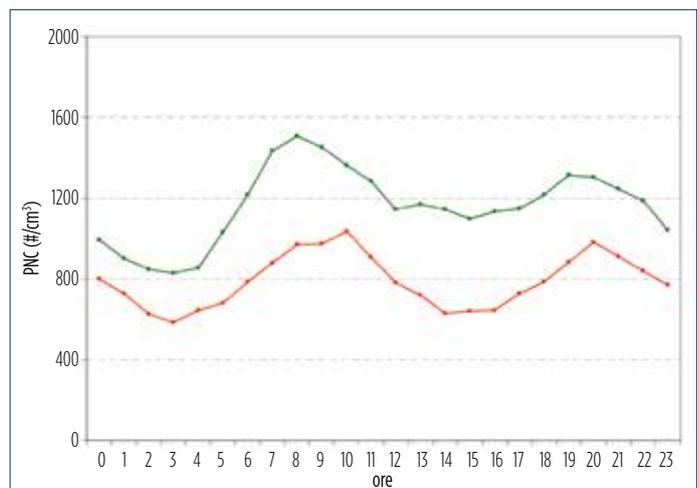


FIG. 1  
ANDAMENTO DELLE  
CONCENTRAZIONI

Andamento tipo del numero di particelle nel periodo 1 gennaio-16 ottobre 2013, per  $ufp < 100\text{nm}$  (sopra) e  $ufp \geq 100\text{nm}$  (sotto). Confronto dei giorni feriali rispetto a sabati e domeniche.

— Giorni feriali  
— Sabati e domeniche

disaccoppiato dalla pianura sottostante e caratterizzato dalla presenza di aerosol residuo a concentrazioni minori.

Sui primi dati di ioni, metalli e carbonio raccolti dalla linea progettuale 1 sul  $PM_{2.5}$  sono state effettuate due analisi con modelli al recettore (*Positive Matrix Factorization*, Epa PMF3.0). I dati considerati vanno da luglio 2012 a marzo 2013.

I risultati dei due modelli concordano sostanzialmente nell'identificare 6-7 sorgenti principali responsabili della massa di  $PM_{2.5}$  campionata al *main site*. Il *traffico veicolare* risulta una fonte emissiva sia per la combustione di carburante, sia per l'abrasione di componenti meccaniche (pneumatici, frizione, freni) e superficie stradale. Questo fattore risulta complessivamente responsabile del 15% circa della massa di  $PM_{2.5}$ , con un impatto simile nei diversi mesi e lievemente inferiore nei giorni della fine settimana.

Il *fattore crostale* risulta caratterizzato soprattutto da calcio, silicio, alluminio, ferro, magnesio, titanio e manganese. Sebbene di origine naturale, questo fattore risulta correlato al traffico veicolare, che ne provoca il risollevarlo. Il contributo di questo fattore sulla massa del  $PM_{2.5}$  è di qualche unità percentuale.

Il *riscaldamento domestico* risente soprattutto della combustione di legna e in misura molto minore (almeno in termini di massa di  $PM_{2.5}$ ) della combustione di gasolio, che ancora è in uso soprattutto nel centro storico di Bologna. Questo fattore varia da un minimo di un 15% a più del 25% durante la stagione fredda (dal 1 novembre al 31 marzo).

Il *fattore di probabile origine industriale* (mix di fonti antropogeniche), risulta abbastanza differente nelle due analisi. Il contributo del carbonio elementare indica probabilmente l'effetto della combustione.

Il *fattore solfato secondario* risulta distribuito uniformemente su tutto l'anno, con un'importanza percentuale, sul totale del  $PM_{2.5}$ , che diventa rilevante nella stagione calda (superiore al 30%) e supera di poco il 10% nei mesi invernali.

Il *fattore nitrato secondario e organici*, caratterizzato da una grande variabilità stagionale. Nella stagione fredda tale fattore è responsabile fino al 40% della massa totale di  $PM_{2.5}$ , mentre durante i mesi estivi il suo contributo è trascurabile.

Un ultimo fattore, caratterizzato da *componenti cristallini e vanadio*, risulta solo da una delle due analisi al recettore e deve ancora essere indagato per capirne la provenienza.

Le principali differenze tra i risultati forniti dai due modelli riguardano il contributo di ogni fonte sulla massa del  $PM_{2.5}$ . Questo dato è quello affetto da maggiore incertezza sia rispetto al profilo chimico che caratterizza le diverse fonti, sia rispetto all'andamento giornaliero dei contributi delle fonti.

Per indagare meglio sulle sorgenti specifiche della frazione organica del particolato fine si sono applicati modelli a recettore anche a dati di spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al protone (H-NMR) su campioni di aerosol atmosferico raccolti durante tutte le campagne intensive del progetto Supersito. La spettroscopia H-Nmr è una tecnica di analisi chimica che permette l'identificazione

delle strutture molecolari di composti organici puri e/o presenti in una miscela (come nei campioni ambientali).

L'analisi multivariata degli spettri NMR ha portato all'identificazione e quantificazione di varie sorgenti di particolato organico fine, fra le quali di particolare rilevanza appaiono essere la combustione di legna legata al riscaldamento domestico (che dall'autunno alla primavera rappresenta il 30-40% della massa totale di composti organici idrosolubili) e la formazione di aerosol organico secondario molto probabilmente influenzato da attività antropiche.

Un altro aspetto molto importante ai fini dello studio del particolato atmosferico riguarda, oltre alla concentrazione in massa, il numero di particelle. Particelle molto piccole (diametro <100nm) hanno una ridotta importanza in termini di massa, ma viceversa sono presenti in numerosità estremamente elevata. La strumentazione necessaria per misurare i dati in concentrazione numerica di particelle nella frazione 3nm-10µm è presente nei siti di fondo rurale (San Pietro Capofiume) e di fondo urbano (*main site*, Bologna). I dati sono stati principalmente analizzati differenziando le particelle in ultrafini (diametro <100nm) e non (diametro >100nm). Nel complesso per l'anno 2013, nel *main site* le particelle ultrafini mostrano un andamento giornaliero tendenzialmente simile durante i giorni feriali, con picchi mattutini e serali corrispondenti alle ore di punta del traffico. Durante i giorni festivi e prefestivi i picchi si abbassano e, pur mantenendo un andamento tipico,



FOTO: LORENZICCI - FLICKR - CC

mostrano uno sfasamento temporale. Nei mesi caldi la sorgente traffico sembra essere meno evidente e nei periodi più freddi dell'anno si notano concentrazioni nettamente più elevate, soprattutto per le particelle più piccole (<30nm). Le particelle grossolane presentano invece una concentrazione in numero molto ridotta e, dalle analisi svolte finora, mostrano comportamenti simili nell'arco di tutta la settimana.

In *figura 1* si riporta un andamento tipo dell'anno 2013 (i dati sono ancora preliminari e le elaborazioni risultanti potrebbero subire alcune variazioni).

Le analisi preliminari sui possibili eventi di nucleazione (si definisce con questo termine la generazione di particelle solide direttamente dalla fase gas/vapore) mostrano una maggiore frequenza nel semestre caldo, coerentemente con

quanto riportato in letteratura, e spesso con contemporaneità nei due siti.

**Fabiana Scotto, Giovanni Bonafè, Stefania Gilardoni, Marco Paglione, Matteo Rinaldi, Arianna Trentini**

Arpa Emilia-Romagna

Hanno collaborato: Dimitri Bacco, Giulia Bertacci, Silvia Ferrari, Claudio Maccone, Vanes Poluzzi, Isabella Ricciarelli, Pamela Ugolini.

## L' EPISODIO DI INQUINAMENTO DEL FEBBRAIO 2012

### ANALISI DI UN EVENTO DI INQUINAMENTO ACUTO DA PM IN PIANURA PADANA

Un eccezionale episodio di inquinamento ha interessato la pianura Padana tra il 15 e il 19 febbraio 2012, producendo concentrazioni notevolmente elevate di PM, soprattutto nella zona meridionale e occidentale. A Parma e a Milano, in particolare, sono state registrate concentrazioni di  $PM_{10}$  attorno ai  $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Dal punto di vista meteorologico, l'area meridionale della pianura Padana è stata interessata da forti nevicate tra il 1 e il 12 febbraio 2012. Alle precipitazioni nevose è seguito un periodo di maggiore stabilità, proseguito fino al 19, interrotto solo tra il 15 e il 16 da un vento caldo e secco proveniente da Nord (probabilmente Föhn).

Le concentrazioni di PM hanno iniziato a crescere dal giorno 15, raggiungendo il massimo domenica 19. Dal 20 febbraio sono iniziate precipitazioni piovose che hanno favorito la rapida diminuzione delle concentrazioni di aerosol.

Analisi chimiche per la determinazione delle principali componenti ioniche (ammonio, nitrato, solfato, sodio, potassio, calcio, magnesio, bromuro e cloruro), di metalli (alluminio, ferro, zinco, nichel, manganese, arsenico e cromo) e del carbonio totale sono state eseguite su campioni di  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$  raccolti in un sito di fondo urbano (Bologna) e in uno di fondo rurale (San Pietro Capofiume, Bo).

L'osservazione dei fattori meteorologici e dei dati di composizione chimica indica come si sia verificato un graduale processo di accumulo fino al giorno 19 febbraio, in conseguenza all'abbassamento dell'altezza dello strato di rimescolamento dell'atmosfera. Risulta più complessa l'interpretazione dei fenomeni che hanno cooperato per generare il massimo relativo di giovedì 16: la composizione chimica del particolato suggerisce che processi chimici si siano aggiunti ai fattori meteorologici. Giovedì 16 si è verificato infatti un notevole incremento nelle concentrazioni di nitrato e ammonio che sono arrivati a comporre il 66% della massa del  $PM_{2.5}$  raccolto nel sito di Bologna. È possibile avanzare diverse ipotesi per spiegare questo evento.

In primo luogo, un contributo dovuto a un trasporto transfrontaliero di masse d'aria già ricche di queste specie o di loro precursori non può essere escluso a priori in quanto, come detto, si sono effettivamente registrati venti caldi provenienti dal Nord Europa, ma non sono note le concentrazioni delle specie ioniche o gassose interessate, come ad es. nitrato, ammonio o ossidi di azoto, in queste masse d'aria.

Possano, però, essere considerati anche meccanismi interni alla pianura Padana. Secondo l'*Inventario regionale delle emissioni in atmosfera* la fonte principale di ammoniaca, che è il precursore dell'ammonio trovato in quantità rilevanti nel particolato, è l'attività agricola.

Gli spandimenti di liquami zootecnici e la conseguente liberazione in atmosfera di notevoli quantità di ammoniaca potrebbero essere avvenuti - anche rispetto le richieste normative - nella parte Nord della Pianura Padana, libera da neve al suolo. È da escludere, invece, una ripresa delle attività agricole in Emilia-Romagna, coperta di neve (*figura 1*).

Ammettendo dunque per ipotesi che si siano svolte tali attività, l'atmosfera

avrebbe potuto arricchirsi di ammoniaca.

Nel contempo, nelle città dell'Emilia-Romagna risultavano elevati (come spesso accade nel periodo invernale) i valori degli ossidi di azoto, a loro volta precursori dello ione nitrato.

Un incremento così repentino come quello osservato - sia di ione nitrato che di ione ammonio - spinge però a ipotizzare che altri fattori siano intervenuti durante l'evento.

Lo scioglimento della neve al suolo e il relativo aumento dell'umidità possono aver favorito gli aspetti legati ai meccanismi di trasformazione degli ossidi di azoto in ione nitrato.

Infine, non è possibile escludere che quantità rilevanti di tali specie siano state intrappolate nella neve stessa e rilasciate al momento del suo scioglimento.

A oggi non è possibile quindi dire quale tra queste sia l'ipotesi più probabile o se altre dovranno essere prese in considerazione.

Ulteriori dati derivanti dal progetto Supersito potranno portare a una maggiore consapevolezza delle sorgenti o dei processi responsabili di tali eventi.

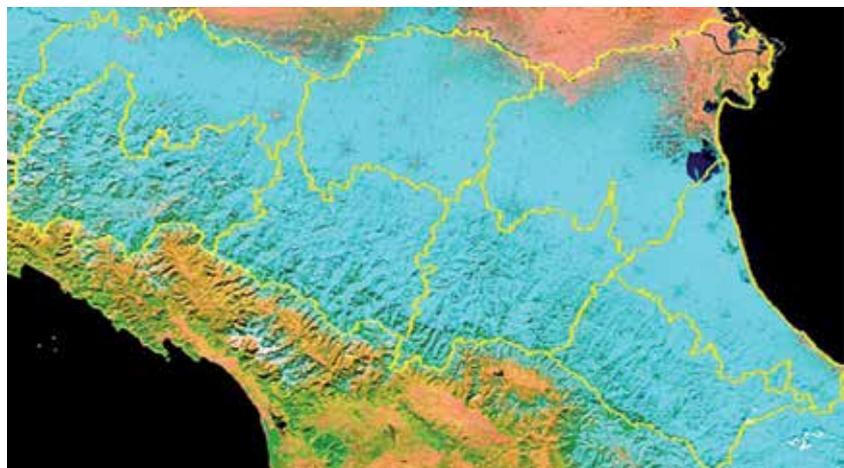


FIG. 1 - Neve al suolo il 16/2/2013, osservazioni da satellite. La neve a livello del suolo appare in azzurro. Immagine dal satellite TERRA/MODIS - RGB: 721 - [R(2.1); G(0.85); B(0.64)] (Nasa).