Valutazione del contributo delle emissioni del sito industriale Acciai Speciali Terni sulla frazione PM<sub>10</sub>

# Indice

1. PREMESSA	3
	_
2. METODOLOGIE DI RACCOLTA E ANALISI DEL PARTICOLATO	4
2.1 Campionamento	4
2.2 Analisi gravimetrica e composizionale dei campioni raccolti	7
2.3 Elaborazione dei dati	8
3. RISULTATI	10
3.1 Concentrazioni in massa del PM <sub>10</sub>	10
3.2 Elementi normati	11
3.3 Identificazione delle sorgenti	12
3.4 Contributo delle sorgenti identificate alla massa del PM <sub>10</sub> e degli elementi	36
APPENDICE	40

#### 1. PREMESSA

Questo progetto è focalizzato sullo studio della composizione chimica e delle sorgenti del particolato atmosferico (frazione PM<sub>10</sub>) nell'area di Terni, ed in particolare sullo studio dei contributi dovuti alle attività dell'acciaieria.

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

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

- Raccolta del particolato in due siti collocati in direzione diametralmente opposta rispetto all'acciaieria (uno all'interno del tessuto urbano di Terni, a sud-ovest dell'acciaieria, l'altro a nord-est), con diversi tipi di campionatori, in modo da ottenere campioni di PM<sub>10</sub> su base giornaliera per un lungo periodo (1 anno) e campioni a elevata risoluzione temporale (oraria) per periodi più brevi, che includono anche periodi di chiusura e parziale riduzione delle attività dell'acciaieria.
- 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 50 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 (<a href="http://sourceapportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU guide on SA.pdf">http://sourceapportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU guide on SA.pdf</a>). Da notare che il metodo è stato approvato ufficialmente dalla Comunità Europea come metodo di riferimento per l'identificazione delle sorgenti del particolato (Technical Specification CEN/TS 17458:2020 "Ambient air Methodology to assess the performance of receptor oriented source apportionment modelling applications for particulate matter").

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

## 2.1 Campionamento

Il particolato è stato raccolto presso le centraline ARPA dei siti di Carrara (42.560793 N, 12.650846 E) e Prisciano (42.572317 N, 12.678932 E) dell'area di Terni, (Figura 2.1). La campagna di campionamento è iniziata il 25/11/2021 ed è terminata il 25/11/2022, permettendo di avere così un'intera annualità di dati.

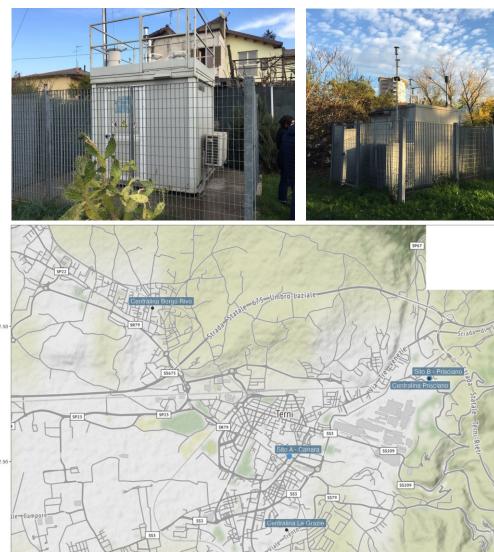


Figura 2.1 – Foto dei due siti di campionamento e mappa della loro posizione.

### Campionamento su base giornaliera

Il  $PM_{10}$  è stato raccolto su base giornaliera a giorni alterni. Il campionamento è avvenuto simultaneamente su filtri in fibra di Quarzo e su membrane in PTFE (Teflon), entrambi di 47 mm di diametro, 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  $m^3/h$ ) e funzionano in base al principio dell'impatto inerziale.

I campionamenti sono stati intensificati (tutti i giorni anziché a giorni alterni) durante il periodo di campionamento ad alta risoluzione. In totale sono stati raccolti 228 campioni su PTFE e 209 su quarzo nel sito di Carrara e 221 su PTFE e 211 su quarzo a Prisciano.

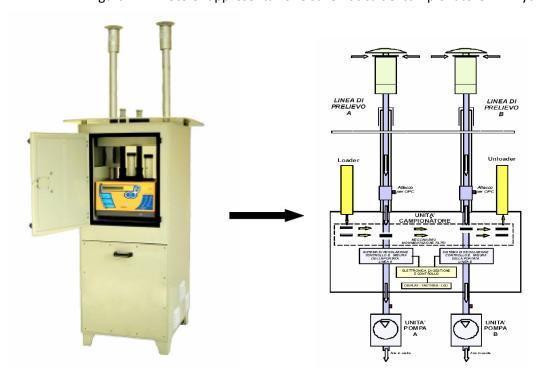


Figura 2.2 – Foto e rappresentazione schematica del campionatore FAI-Hydra

### 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 per ogni sito un campionatore a due stadi che permette di concentrare le polveri raccolte su piccole superfici, rendendo possibile un

campionamento su base oraria (Figura 2.3). Il campionatore raccoglie le frazioni fine (diametro aerodinamico  $D_{ae} < 2.5 \ \mu m$ ) e grossa (2.5 <  $D_{ae} < 10 \mu m$ ) del particolato, simultaneamente su due supporti, ruotati automaticamente ogni ora, producendo dei depositi a forma di strisce: 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.

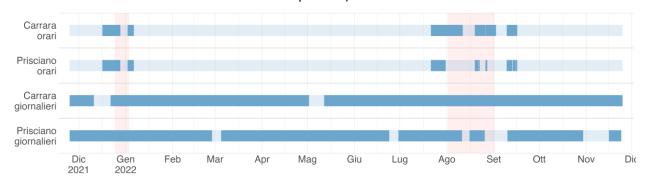
In entrambi i siti il particolato è stato analizzato con alta risoluzione temporale sia durante l'inverno (dal 12 dicembre 2021 al 6 gennaio 2022) che durante l'estate (dal 21 luglio al 16 settembre 2022), in modo da evidenziare eventuali diversità dovute a cambiamenti nelle emissioni e/o alla meteorologia. Inoltre, i giorni dei due periodi sono stati scelti appositamente in prossimità dei periodi di interruzione parziale o totale dell'attività produttiva dell'acciaieria. La distribuzione temporale dei campionamenti sia orari che giornalieri è mostrata nella Figura 2.4. In totale sono stati raccolti 1391 campioni orari a Carrara e 876 a Prisciano.

Figura 2.3 – Foto del campionatore orario a due stadi e di due tipici filtri dove sono state raccolte la frazione fine del particolato con risoluzione oraria. Ogni striscia corrisponde al deposito raccolto in un'ora





Figura 2.4 – Distribuzione temporale dei campioni nell'arco della campagna annuale. Tratto in blu: periodi in cui sono stati raccolti campioni; sfondo rosso: periodi di inattività dell'acciaieria (totale o parziale)



### 2.2 Analisi gravimetrica e composizionale dei campioni raccolti

### Analisi dei campioni giornalieri

I filtri in Teflon sono stati pesati con una bilancia analitica (sensibilità pari a  $\pm 0.001$  mg), dopo un periodo di condizionamento di 24 ore a temperatura e umidità controllate seguendo la procedura standard europea EN 12341 (temperatura  $\pm 20\pm1$  C, umidità relativa  $\pm 50\pm5$ C). Un cannoncino elettronico è stato inoltre utilizzato per eliminare effetti elettrostatici. La concentrazione del PM<sub>10</sub>, espressa in  $\mu$ g/m³, 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. 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 ¼ 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 ¼ di filtro con HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in forno a micro-onde). La possibilità di ottenere la concentrazione di alcuni elementi/composti con tecniche diverse ha permesso di ottenere un controllo di qualità dei dati con ottimi risultati.

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. Un'altra piccola porzione

del filtro è stata utilizzata per la misura con cromatografia ionica del Levoglucosano, importante marker della combustione di biomasse.

### Analisi dei campioni a risoluzione temporale oraria

I campioni raccolti con il campionatore ad alta risoluzione temporale sono stati analizzati con la tecnica PIXE per ottenere le concentrazioni degli elementi a Z > 10 con suddivisione in classi dimensionali e con elevata risoluzione temporale (1h).

#### 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<sub>10</sub>. 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. Sono state determinate le concentrazioni degli elementi normati e, soprattutto, è stato possibile identificare le principali sorgenti del PM e quantificarne il contributo, come spigato nel seguito.

### 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. Il metodo è stato approvato ufficialmente dalla Comunità Europea come metodo di riferimento per l'identificazione delle sorgenti del particolato (Technical Specification CEN/TS 17458:2020 Ambient air - Methodology to assess the performance of receptor oriented source apportionment modelling applications for particulate matter). È stato seguito un approccio in linea con quanto riportato nel rapporto tecnico European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models, pubblicato dal Joint Research Center (http://sourceapportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU guide on SA.pdf). Maggiori dettagli sul modello a recettore PMF sono riportati in appendice.

#### 3. RISULTATI

### 3.1 Concentrazioni in massa del PM<sub>10</sub>

In Figura 3.1 sono mostrati gli andamenti temporali delle concentrazioni giornaliere del  $PM_{10}$  dal 25/11/2021 al 25/11/2022.

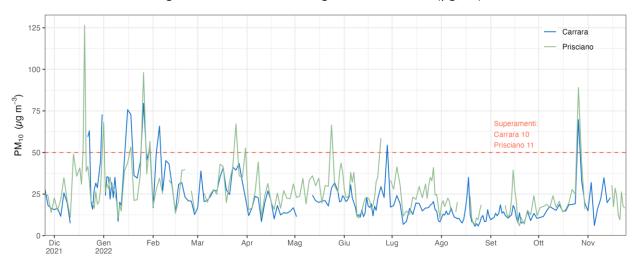


Figura 3.1 – Concentrazioni giornaliere di PM<sub>10</sub> (μg/m<sup>3</sup>)

In Tabella 3.1 sono riportate la concentrazione media e la deviazione standard del PM<sub>10</sub>, relative allo stesso periodo di campionamento di cui sopra, e nelle diverse stagioni.

Tabella 3.1 – Media e deviazione standard della concentrazione del PM<sub>10</sub> per l'insieme dei campioni raccolti

	Concentrazione media ( <b>µ</b> g/m³)	Deviazione standard ( <b>µ</b> g/m³)
Totale	24.0	14.4
Inverno	32.8	16.2
Primavera	24.3	10.6
Estate	17.3	9.4
Autunno	22.9	17.0

Durante questo periodo, la concentrazione media del PM $_{10}$  è risultata 24.0 µg/m $^3$ , con valori più alti durante il periodo freddo. A Carrara la media è stata di 21.5 µg/m $^3$ , a Prisciano di 26.7 µg/m $^3$ . Durante tutta la campagna si sono verificati 17 giorni di superamento del valore limite di 50

 $μg/m^3$  per almeno uno dei due siti. I superamenti avvengono quasi sempre in contemporanea nei due siti ma a volte in uno dei due non era attivo il campionatore. Come è possibile osservare dal grafico in Fig. 3.1, nella stagione invernale ci sono un totale di ben 11 giorni di superamento, con un valore massimo di 126.5  $μg/m^3$  a Prisciano. Nel resto dell'anno i valori di  $PM_{10}$  si mantengono prevalentemente fra i 10 e i 35  $μg/m^3$  e il valore limite viene superato 6 volte, per 4 delle quali il motivo può essere imputato all'arrivo di polveri sahariane (come descritto in seguito). Nel periodo freddo, un ruolo fondamentale per l'accumulo di inquinanti lo giocano le condizioni meteorologiche di maggiore stabilità atmosferica, tipiche dell'inverno, con ridotta altezza dello strato di rimescolamento e scarsa dispersione degli inquinanti stessi. Unitamente a ciò può contribuire ad un aumento delle concetrazioni di  $PM_{10}$  la presenza di sorgenti attive solamente durante la stagione fredda, come ad esempio le emissioni dovute ai riscaldamenti domestici (in particolare quelli alimentati a biomassa).

#### 3.2 Elementi normati

In Tabella 3.2 sono riportati i valori medi dei metalli normati Pb, As, Cd e Ni, a confronto con i valori obiettivo (per As, Cd e Ni) e limite (per il Pb) secondo la normativa UNI EN 14902 del 2005. Come si può notare, per piombo arsenico e cadmio i livelli misurati risultano ampiamente al di sotto dei valori soglia. Il nichel invece supera di 2 ng/m³ il valore obiettivo ma calcolando la media per ognuno dei due siti troviamo che a Carrara risultano 16.3 ng/m³ mentre è Prisciano che supera il valore obiettivo con 28.3 ng/m³ con picchi fino a quasi 300 ng/m³ come mostrato in Figura 3.2. Va ricordato che queste medie sono state ottenute da misure effettuate su campioni raccolti a giorni alterni; la media del nichel che supera il valore obiettivo ha quindi soltanto un valore indicativo ma, proprio a causa di questo risultato, è tale da necessitare di essere sottoposto a un controllo più approfondito.

Tabella 3.2 - Concentrazioni medie, deviazioni standard e valori limite o obiettivo dei metalli normati (analisi effettuate tramite ICP-AES)

Elemento	Media (ng/m³)	Dev. standard (ng/m³)	Valori soglia (ng/m³)
Pb	9.4	20.5	500 (limite)
Ni	22.0	28.5	20 (obiettivo)
As	0.81	0.80	6 (obiettivo)
Cd	0.15	0.12	5 (obiettivo)

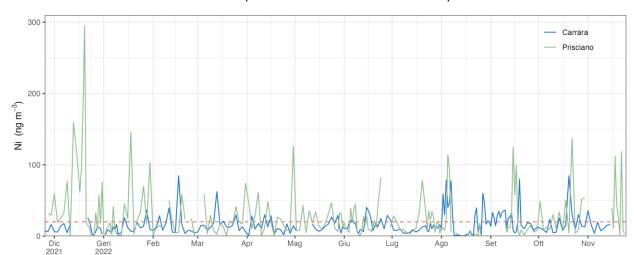


Figura 3.2 - Andamento delle concentrazioni giornaliere del Nichel nei due siti. Linea tratteggiata: valore obiettivo (analisi effettuate tramite ICP-AES)

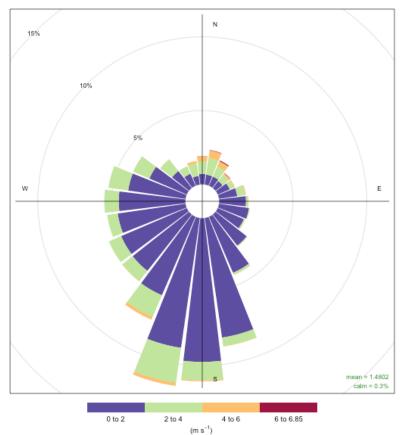
### 3.3 Identificazione delle sorgenti

L'applicazione della tecnica di analisi multivariata PMF ha permesso di identificare le principali sorgenti del PM<sub>10</sub>. Questi risultati sono stati ottenuti utilizzato il codice EPA PMF 5.0. 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<sub>10</sub>. 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", "Suolo", "Solfati", "Combustione", "Nitrati", "Marino", "Industria", "Acciaieria - Ciclo produttivo" e "Acciaieria - Lavorazione scorie". Per i profili chimici che hanno permesso l'associazione dei fattori del modello a delle sorgenti reali si rimanda alla Figure A1 in appendice.

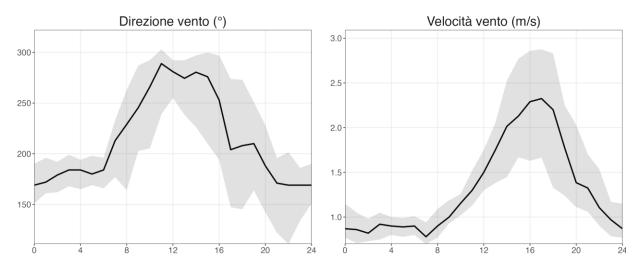
Le caratteristiche e il contributo di queste sorgenti sono descritti in dettaglio nei prossimi paragrafi. A fianco dei risultati ottenuti dai campioni giornalieri vengono presentati anche i risultati più significativi dei dati ad alta risoluzione temporale, risultati molto utili per rinforzare l'identificazione delle sorgenti più rapidamente variabili, ed in particolare per le emissioni legate alle attività dell'acciaieria. Ai campioni ad alta risoluzione sono stati inoltre associati i dati meteo relativi alla direzione e alla velocità del vento che hanno permesso di individuare le principali direzioni di provenienza del particolato associato alle varie sorgenti. I dati di vento sono riassunti per direzione, intensità e frequenza nella Figura 3.3 mentre in Figura 3.4 sono riportati gli andamenti giornalieri medi della direzione e della velocità del vento a Terni.

Figura 3.3 – Rosa dei venti dei dati meteo utilizzati in correlazione ai dati ad alta risoluzione temporale. La distanza dal centro indica la frequenza dei venti provenienti da una certa direzione mentre il colore indica l'intensità



Frequency of counts by wind direction (%)

Figura 3.4 – Andamento giornaliero medio di direzione e velocità del vento. Barra grigia rappresenta i valori tra il 25° e 75° percentile



#### 3.3.1 Traffico

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  $2.9 \, \mu g/m^3$  (corrispondente al 13% del  $PM_{10}$ ). La sorgente comprende sia un contributo di emissione diretta dal tubo di scappamento (principalmente OC e EC), che una legata al risollevamento della polvere stradale e all'usura delle parti meccaniche (freni, gomme, frizione). Il rapporto OC/EC rientra nei valori attesi per le emissioni da traffico (3.98). Il contributo è massimo nel periodo autunno-inverno quando si ha stabilità atmosferica, ma, come atteso, è presente durante l'intera campagna (Figura 3.5). Questa sorgente è in media più alta nel sito urbano di Carrara la cui centralina è più esposta a questo tipo di emissioni.

La Figura 3.6(a) mostra il contributo della sorgente con risoluzione oraria nei due siti di campionamento con i colori di sfondo che evidenziano i giorni di attività dell'acciaieria, i giorni in cui è attiva solo la parte a freddo e giorni di totale inattività. Da questa prima figura sono stati ottenuti i grafici riportati nella Figura 3.6(b) che riportano i valori medi della sorgente nell'arco delle 24 ore calcolati nei giorni di campionamento ad alta risoluzione temporale. Dal momento che per i campionamenti con risoluzione oraria non è disponibile la massa delle due frazioni, i valori sono riportati in unità arbitrarie (u.a.). In ogni singolo grafico il valore riportato è effettivamente proporzionale all'intensità della sorgente, ma non è possibile ottenere la costante di proporzionalità. Non sono quindi confrontabili i valori assoluti delle due frazioni del particolato. Si nota come nel sito di Carrara questa sorgente presenta l'andamento tipico dei siti urbani con due picchi nell'arco della giornata media: il primo intorno alle 8.00 e il secondo intorno alle 20.00. Il sito di Prisciano presenta invece un aumento dei valori che inizia verso le 8.00 e si mantiene costante fino alle 20.00, coprendo tutta la durata di una giornata lavorativa. Infine, i grafici della Figura 3.6(c), chiamati polarplot, rappresentano la media delle concentrazioni della sorgente (colore) in funzione della direzione e della velocità del vento (rappresentate rispettivamente dall'angolo e dalla distanza dal centro di ogni grafico) e permettono di trovare la direzione di provenienza delle concentrazioni più alte. Questo modello ha validità su scala locale-regionale e il suo utilizzo è particolarmente indicato per dati ad alta risoluzione temporale. Nel caso della sorgente Traffico si vede che nel sito di Carrara le emissioni più rilevanti sono essenzialmente locali, in prossimità del sito (alti valori in corrispondenza di bassi regimi di vento) mentre Prisciano è influenzato dalle emissioni provenienti da sud-ovest dove è situato l'ingresso dell'acciaieria.

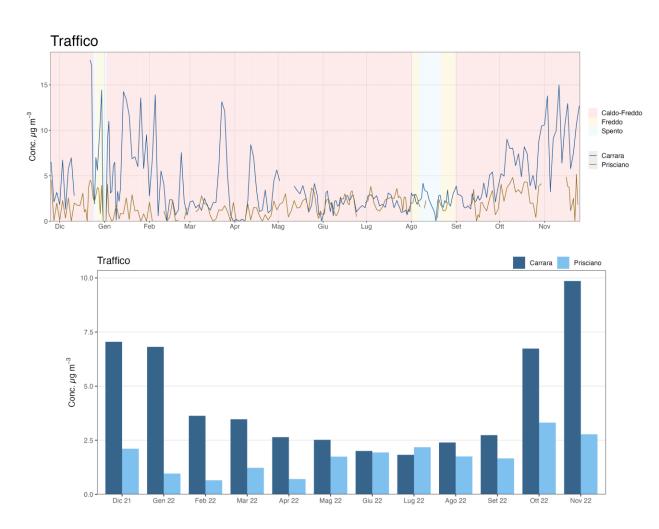


Figura 3.5 – Dati giornalieri relativi alla sorgente Traffico suddivisi per sito: (a) andamento temporale, (b) medie mensili. Colori di sfondo della figura (a) rappresentano (anche nelle figure successive) le fasi di attività dell'acciaieria: rosso l'attività a pieno regime, giallo solo parte a freddo, celeste chiusura dell'impianto

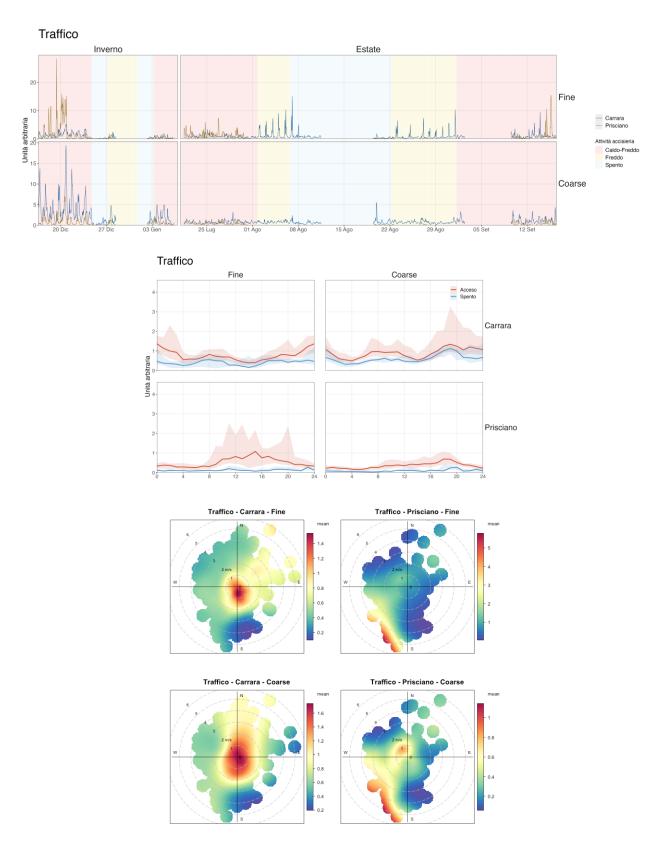


Figura 3.6 – Dati orari relativi alla sorgente Traffico suddivisi nelle due frazioni e nei due siti: (a) andamento temporale, (b) andamento medio giornaliero, (c) polarplot

#### 3.3.2 **Suolo**

La sorgente denominata "Suolo", 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. I rapporti fra gli elementi caratterizzanti la sorgente sono quelli caratteristici dell'aerosol naturale. Coerentemente con questa interpretazione, il suo andamento temporale (Figura 3.7(a) e (b)) presenta picchi in corrispondenza di condizioni meteorologiche favorevoli al trasporto di polveri dalla zona Sahariana e questo avviene nei giorni di superamento del limite di 50 µg/m³ del 24 maggio, 24-28 giugno, 17-18 agosto e 26-28 ottobre 2022 durante i quali si registrano i tre picchi di concentrazione più alti di questa sorgente. A titolo d'esempio, la Figura 3.7(c) mostra una serie di retro-traiettorie delle masse d'aria (una ogni 6 ore, calcolate usando il modello HYSPLIT del NOAA) che raggiungono Terni nei tre giorni di ottobre in cui si registrano le concentrazioni più alte di questa sorgente e che mostrano una chiara provenienza dal Nord Africa. Questa sorgente contribuisce in media per circa 2.9 µg/m<sup>3</sup> (corrispondente al 13% del PM<sub>10</sub>) e non mostra significative differenze di influenza sui due siti che mostrano sempre andamenti molto correlati tra loro sia nei campioni giornalieri (Figura 3.7) che in quelli orari (Figura 3.8), come atteso da un tale tipo di sorgente.

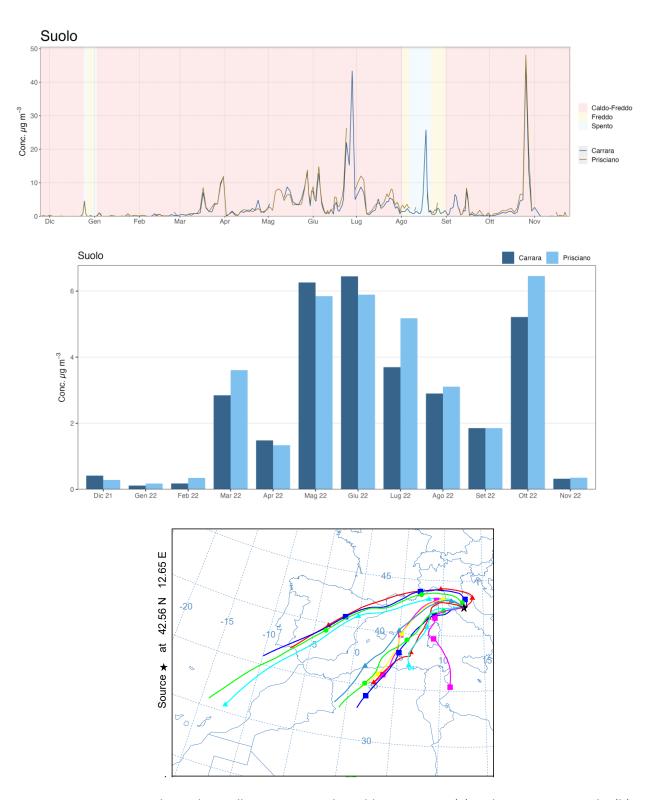


Figura 3.7 – Dati giornalieri relativi alla sorgente Suolo suddivisi per sito: (a) andamento temporale, (b) medie mensili, (c) retro-traiettorie delle masse d'aria che raggiungono Terni nei giorni dal 24 al 28 ottobre 2022

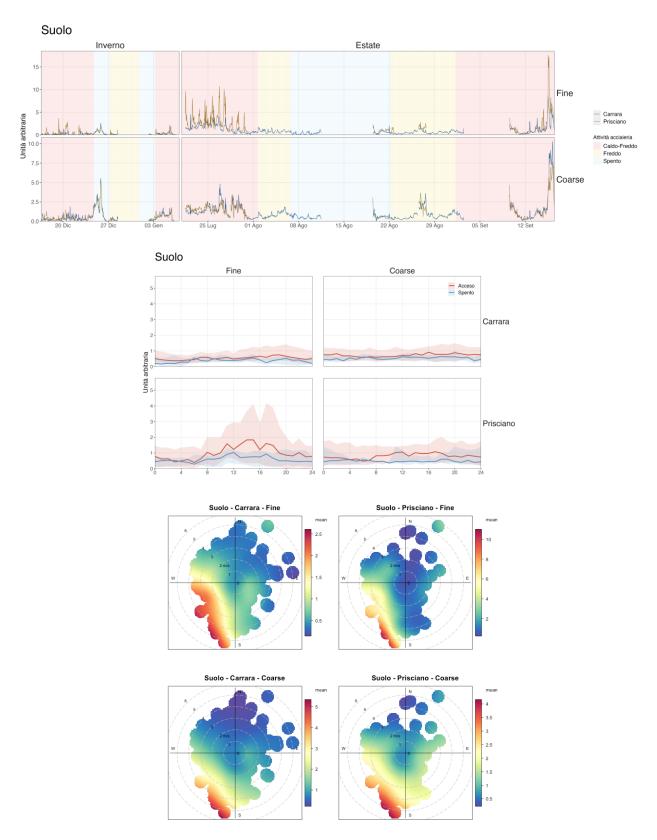


Figura 3.8 – Dati orari relativi alla sorgente Suolo suddivisi nelle due frazioni e nei due siti: (a) andamento temporale, (b) andamento medio giornaliero, (c) polarplot

### 3.3.3 Solfati

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. Come è noto dalla letteratura, i solfati 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 che subiscono una veloce distribuzione sul territorio regionale. L'andamento stagionale di questa sorgente è caratterizzato da valori più alti in estate. Le migliori condizioni di circolazione atmosferica su scala regionale e la maggiore efficienza di ossidazione fotochimica di  $SO_2$  a solfato, possono quindi spiegare l'aumento dei solfati nel periodo più caldo. Il contributo medio è di  $3.2 \, \mu \text{g/m}^3$  (corrispondente al 14% del PM<sub>10</sub>); notiamo che il contributo percentuale di questa sorgente scende intorno al 3% nei giorni di superamento del limite del PM<sub>10</sub>. Considerando i dati con risoluzione oraria, come atteso dai dati in letteratura, la sorgente è presente solo nella frazione fine e si nota una perfetta sovrapposizione tra gli andamenti dei due siti (Figure 3.9 e 3.10), tipico di una sorgente di tipo regionale.

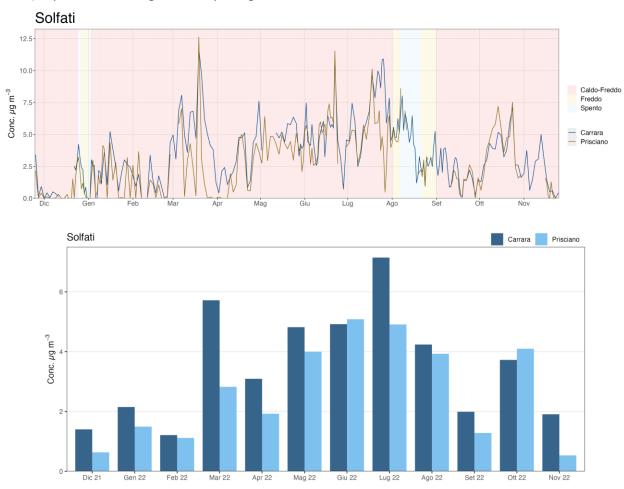


Figura 3.9 – Dati giornalieri relativi alla sorgente Solfati suddivisi per sito: (a) andamento temporale, (b) medie mensili

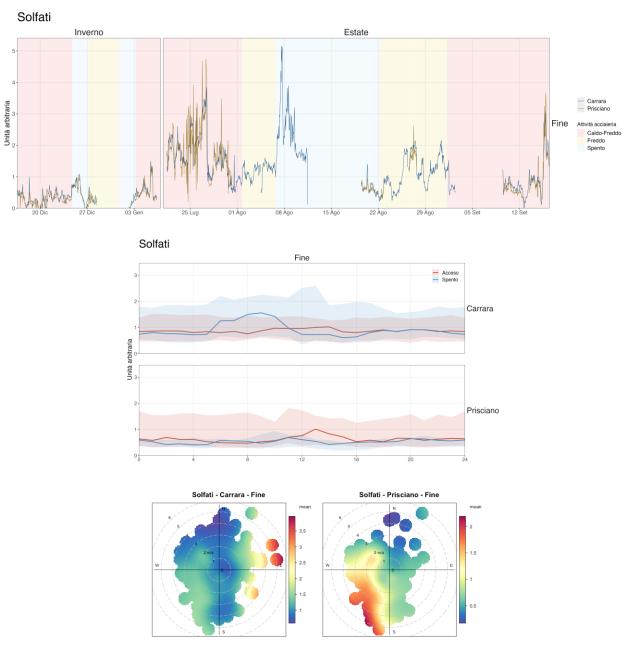


Figura 3.10 – Dati orari relativi alla sorgente Solfati per la frazione fine nei due siti: (a) andamento temporale, (b) andamento medio giornaliero, (c) polarplot

#### 3.3.4 Combustione

La sorgente "Combustione" è composta principalmente da OC ed EC ed è caratterizzata da traccianti quali levoglucosano e potassio, tipici della combustione di biomassa. Il rapporto OC/EC (> 10) rientra nei valori attesi per una sorgente legata alla combustione di biomassa, molto più alti di quelli attesi per le emissioni da traffico. Tale sorgente dà un contributo medio alla massa del PM $_{10}$  di circa 3.4  $\mu g/m^3$  (15% del PM $_{10}$ ), ma questo contributo sale al 27% durante i giorni di superamento, con valori di picco che raggiungono i 53  $\mu g/m^3$ . L'andamento temporale è caratterizzato da una fortissima stagionalità, con valori molto elevati durante la stagione fredda e che tendono a zero durante l'estate. I dati orari mostrano che nel periodo invernale l'andamento è caratterizzato da un marcato andamento giornaliero con massimi ricorrenti nelle ore serali-notturne tipico della combustione di biomassa per uso domestico. La sorgente è di origine essenzialmente locale e tende ad accumularsi in condizioni di calma atmosferica in entrambi i siti (Figura 3.12(c)).

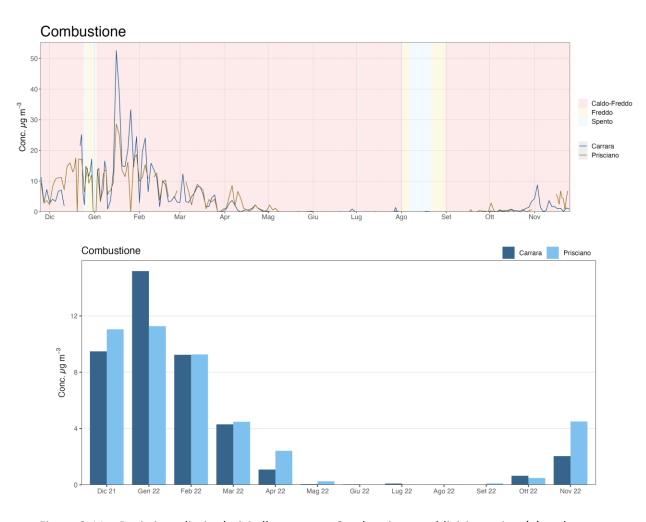


Figura 3.11 – Dati giornalieri relativi alla sorgente Combustione suddivisi per sito: (a) andamento temporale, (b) medie mensili

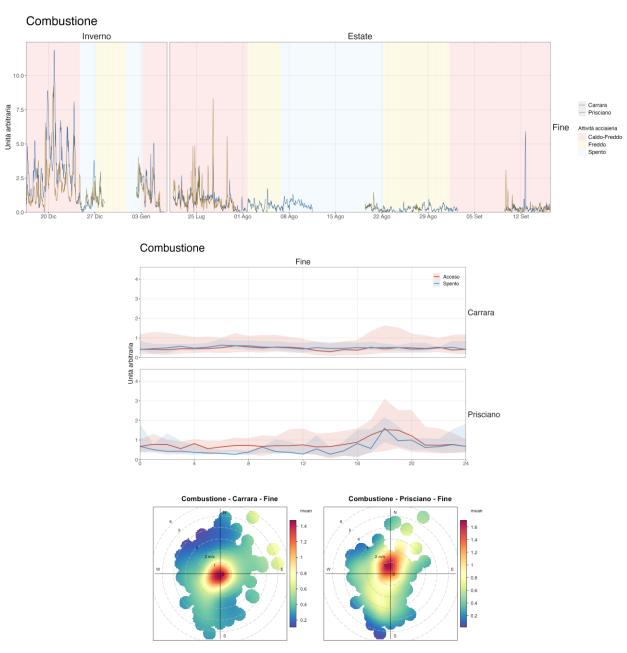


Figura 3.12 – Dati orari relativi alla sorgente Combustione suddivisi per la frazione fine nei due siti: (a) andamento temporale, (b) andamento medio giornaliero, (c) polarplot

### 3.3.5 Marino

Il fattore "Marino" (Figura 3.13) è caratterizzato principalmente da sodio, magnesio e cloro, con i rapporti tipici del sale marino. Si tratta quindi di una componente di origine naturale e non locale, trasportata dal mare verso l'interno della regione dal vento. Il contributo medio è di 1.0  $\mu g/m^3$  (corrispondente al 4.4% del PM<sub>10</sub>). 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, specialmente d'estate, su cui si sviluppano occasionali picchi di breve durata, che ritroviamo in entrambi i siti e che arrivano fino a 15  $\mu g/m^3$ . I dati di Figura 3.14(a) confermano quanto detto; come atteso non si nota alcun specifico pattern temporale giornaliero, mentre i dati di Figura 3.14(c) confermano l'arrivo dal mare di tale componente dell'aerosol.

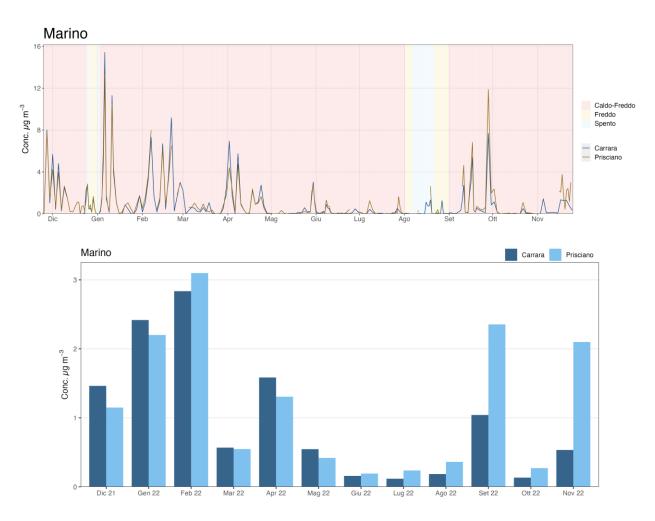


Figura 3.13 – Dati giornalieri relativi alla sorgente Marino suddivisi per sito: (a) andamento temporale, (b) medie mensili

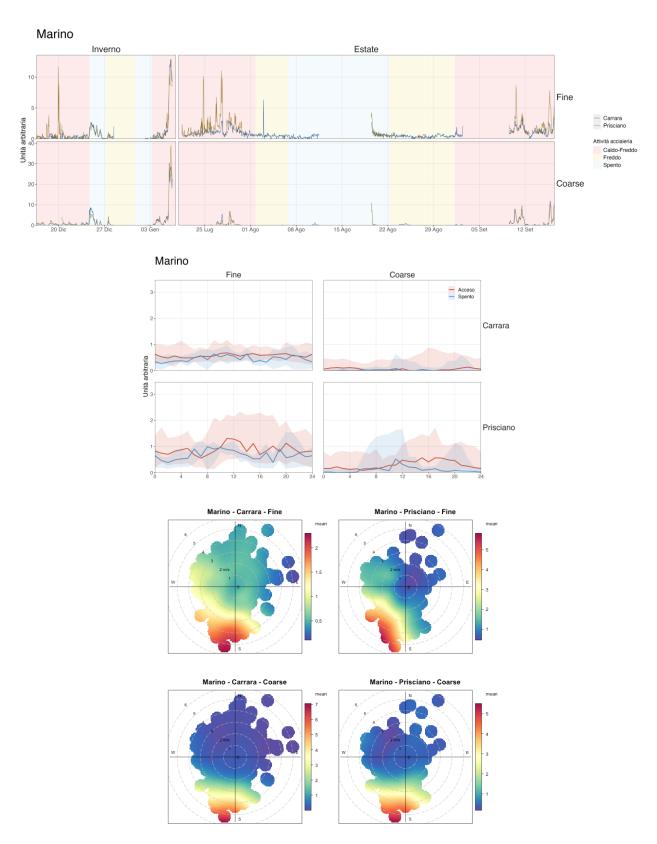


Figura 3.14 – Dati orari relativi alla sorgente Marino suddivisi nelle due frazioni e nei due siti: (a) andamento temporale, (b) andamento medio giornaliero, (c) polarplot

### 3.3.6 Acciaieria - Ciclo produttivo

Sono state identificate due sorgenti attribuite all'attività dell'acciaieria e riconducibili a due diverse attività dell'impianto che emettono particolato in atmosfera: il ciclo produttivo e la lavorazione delle scorie. L'abbondanza di cromo, nichel, ferro e molibdeno in uno dei fattori trovati ha permesso di identificare la prima sorgente, denominata "Acciaieria - Ciclo produttivo", legata al processo di produzione dell'acciaio inox. Questa sorgente incide in media per il 4.3% del PM<sub>10</sub> con concentrazioni che da una media di 0.98 μg/m<sup>3</sup> arrivano a un massimo di 9.9 μg/m<sup>3</sup> a Prisciano. Le medie mensili in Figura 3.15(b) mostrano un livello di concentrazione variabile in entrambi i siti, con i valori più alti a Prisciano nei mesi invernali. In generale, l'impatto a Prisciano è maggiore rispetto a quello a Carrara. Dall'andamento temporale dei campioni giornalieri (Figura 3.15(a)) si notano inoltre due importanti comportamenti di questa sorgente: il primo è l'evidente crollo verso valori tendenti a zero delle concentrazioni nei giorni di chiusura delle attività dell'acciaieria (con sfondo azzurro nel grafico), cosa che non avviene nei giorni di chiusura della sola parte a caldo; il secondo riguarda il confronto tra i due siti che presentano un andamento sempre in opposizione. Infatti i giorni in cui a Prisciano sono presenti picchi di concentrazione nel sito di Carrara ci sono invece basse concentrazioni e viceversa. Questi comportamenti sono confermati dai dati orari nei quali rivediamo gli stessi andamenti per entrambe le frazioni, fine e grossa (Figura 3.16(a)). I picchi in anticorrelazione sono dovuti al vento che, cambiando direzione di provenienza, trasporta le emissioni ogni volta verso un solo sito dei due presi in considerazione, che sono posizionati in direzioni opposte rispetto alla zona dell'acciaieria. I polarplot in Figura 3.16(c) mostrano infatti che le direzioni di provenienza del vento quando si hanno concentrazioni più alte sono diverse per i due siti (per entrambe le frazioni dimensionali) e sono compatibili con la posizione relativa dell'acciaieria. Infine gli andamenti medi giornalieri confermano la presenza di questa sorgente nei soli giorni di attività dell'acciaieria (giorni differenziati dai colori delle linee) e che i due siti sono influenzati da questa sorgente in momenti diversi della giornata: mentre a Prisciano le concentrazioni sono più alte durante il giorno (tra le 8.00 e le 20.00), per Carrara gli stessi valori vengono raggiunti la notte, dovuto al fatto che i venti hanno un andamento che varia nel ciclo giorno-notte (vedi Figura 3.4).

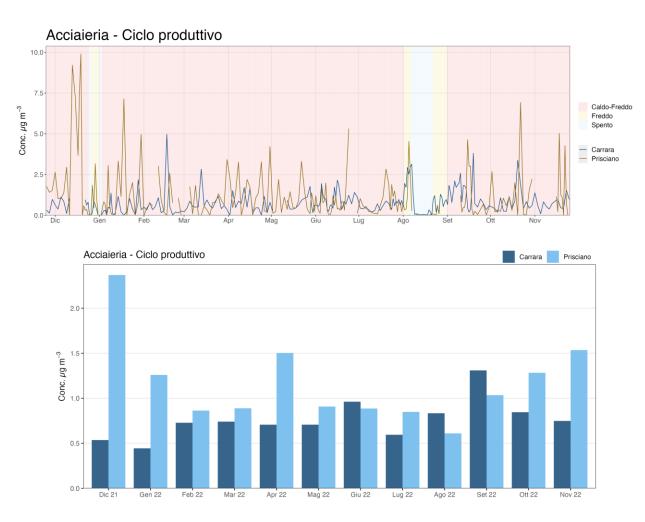


Figura 3.15 – Dati giornalieri relativi alla sorgente Acciaieria - Ciclo produttivo suddivisi per sito: (a) andamento temporale, (b) medie mensili

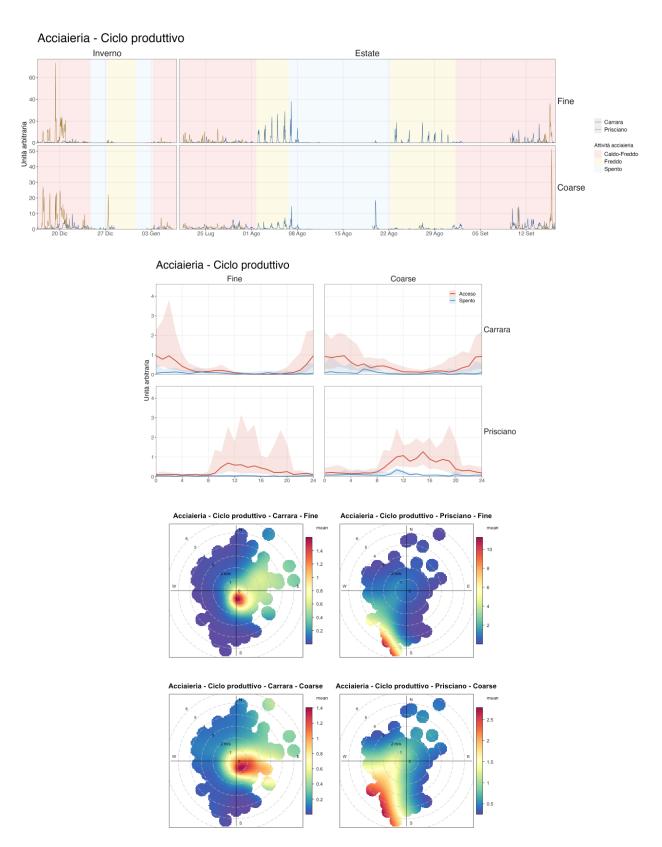


Figura 3.16 – Dati orari relativi alla sorgente Acciaieria - Ciclo produttivo suddivisi nelle due frazioni e nei due siti: (a) andamento temporale, (b) andamento medio giornaliero, (c) polarplot

### 3.3.7 Acciaieria - Lavorazione scorie

L'altra sorgente di particolato associata all'attività dell'acciaieria è caratterizzata quasi esclusivamente dal calcio, un elemento contenuto nella calce usata per la formazione delle scorie: per questo è stata denominata "Acciaieria - Lavorazione scorie". È la sorgente che dà il contributo maggiore alla massa totale del PM<sub>10</sub>, pari a circa il 18.3% con una concentrazione media di 4.2 μg/m<sup>3</sup> e un massimo di 42 μg/m<sup>3</sup> a Prisciano. Dai due grafici in Figura 3.17 si nota subito che il contributo di questa sorgente è molto più alto nel sito di Prisciano: le medie mensili di questo sito infatti sono sempre almeno il doppio di quelle di Carrara. Come per la sorgente relativa al ciclo produttivo vista nel paragrafo precedente, anche in questo caso si osserva che le concentrazioni subiscono un crollo nei giorni di chiusura degli impianti dell'acciaieria. Anche in questo caso è presente l'anticorrelazione tra i picchi nei due siti, visibile molto meglio nel grafico riguardante l'andamento delle due frazioni nei campioni con risoluzione oraria (Figura 3.18(a)). La Figura 3.18(b) evidenzia come questa sorgente influisca quasi esclusivamente sul sito di Prisciano, posizionato in prossimità della zona predisposta alla lavorazione delle scorie e che questo avviene nelle ore diurne (tra le 8.00 e le 20.00) come visto per le emissioni del ciclo produttivo. Anche i polarplot della Figura 3.18(c) confermano che questa sorgente è posizionata tra ovest e sud-ovest rispetto al sito di Prisciano (i polarplot trovati per Carrara sono scarsamente significativi viste le concentrazioni di questa sorgente particolarmente basse). Da notare infine che dopo la chiusura estiva è stato modificato il processo di trattamento delle scorie e nei campioni giornalieri (Figura 3.17(a)) si osserva una riduzione sia per quanto riguarda la frequenza con la quale si verificano picchi di concentrazione di questa sorgente, sia per i valori assoluti delle concentrazioni stesse, che passano da una media di 4.6 μg/m<sup>3</sup> a 2.5 μg/m<sup>3</sup>, dando un'indicazione, seppur parziale, di un effetto positivo di questo intervento. Che non sia un effetto dovuto alla meteorologia è confermato dal confronto di quanto accade con le medie mensili delle altre sorgenti "antropiche" non secondarie o stagionali, come la sorgente più avanti identificata col nome "Industria", il traffico e l'altra sorgente legata al ciclo produttivo dell'acciaieria. Confrontando i valori medi del periodo maggio-luglio con quelli di settembre-novembre, per la sorgente legata alla lavorazione delle scorie si nota una netta diminuzione, per le altre tre sorgenti si verifica una leggera diminuzione per la prima e un aumento per le altre due.

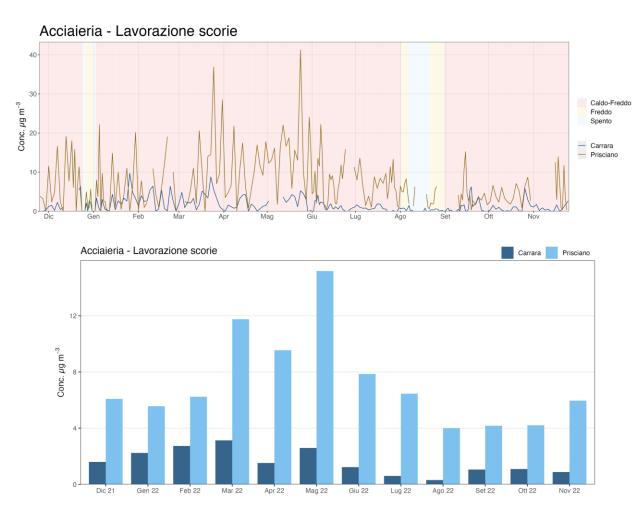


Figura 3.17 – Dati giornalieri relativi alla sorgente Acciaieria - Lavorazione scorie suddivisi per sito: (a) andamento temporale, (b) medie mensili

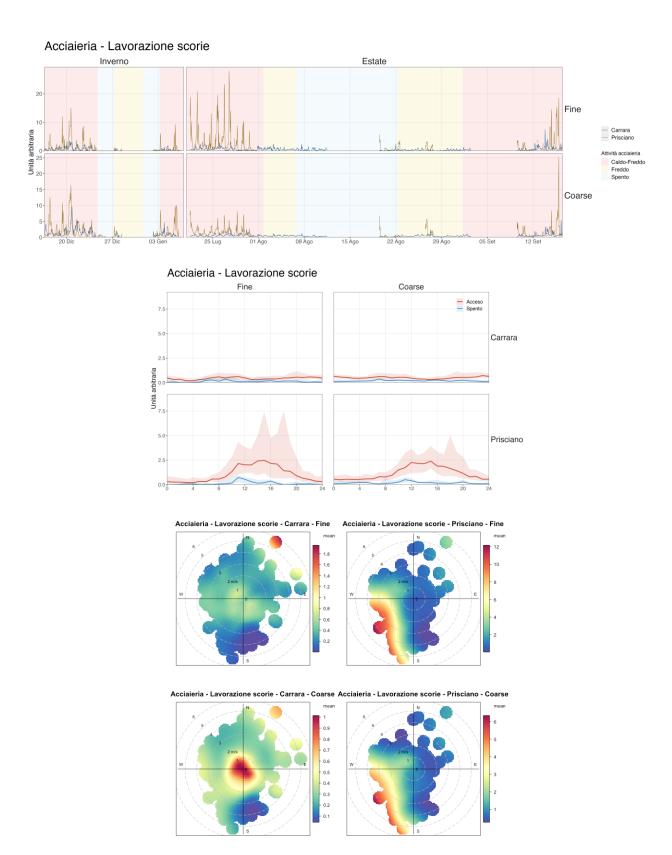


Figura 3.18 – Dati orari relativi alla sorgente Acciaieria - Lavorazione scorie suddivisi nelle due frazioni e nei due siti: (a) andamento temporale, (b) andamento medio giornaliero, (c) polarplot

#### 3.3.8 Industria

Tra i fattori ottenuti è presente poi una sorgente che è stata chiamata "Industria" poiché caratterizzata da zinco, piombo e in maniera minore da manganese, che sono metalli non legati all'attività di produzione degli acciai inossidabili. In media costituisce il 2% del PM<sub>10</sub> con 0.5 µg/m<sup>3</sup>. Il suo comportamento è analogo a quello osservato per le due sorgenti collegate all'acciaieria. Gli andamenti temporali delle figure 3.19(a) e 3.20(a) mostrano che le emissioni sono presenti tutto l'anno ad eccezione dei giorni tradizionalmente dedicati alla pausa natalizia e a quella estiva (agosto). Queste emissioni non sono caratterizzate da una stagionalità ma hanno in media una concentrazione alta più del doppio nel sito di Prisciano rispetto a quello di Carrara (Figura 3.19(b)) dove si nota anche un andamento regolare durante le 24 ore (Figura 3.20(b)) con concentrazioni più alte soltanto nelle ore centrali della giornata (dalle 9.00 alle 21.00), sempre a causa della direzione dei venti prevalenti. Infine dai polarplot (Figura 3.20(c)) è evidente come questa sorgente provenga da sud-ovest di Prisciano mentre nel sito di Carrara dove le concentrazioni sono minori (notare i valori raggiunti dalle scale colore) si osserva principalmente in condizioni di calma di vento e, in misura minore, in presenza di venti da nord-ovest. Nonostante queste caratteristiche in comune con i due tipi di emissioni provenienti dalle attività dell'acciaieria, i metalli che caratterizzano questa sorgente e l'assenza di correlazione dei picchi di concentrazione con quelli dell'acciaieria fanno presumibilmente escludere che si tratti di un'emissione legata a quest'ultima. Inoltre, osservando in dettaglio il crollo nel contributo di questa sorgente legato presumibilmente ai periodi di ferie, si nota come non coincida esattamente con i periodi di chiusura dell'acciaieria; in particolare, in estate comprende più giorni. È probabile quindi che tali emissioni siano dovute a un altro tipo di attività industriale le cui emissioni, come indicato dai polarplot, avvengono nelle vicinanze dell'impianto dell'acciaieria.

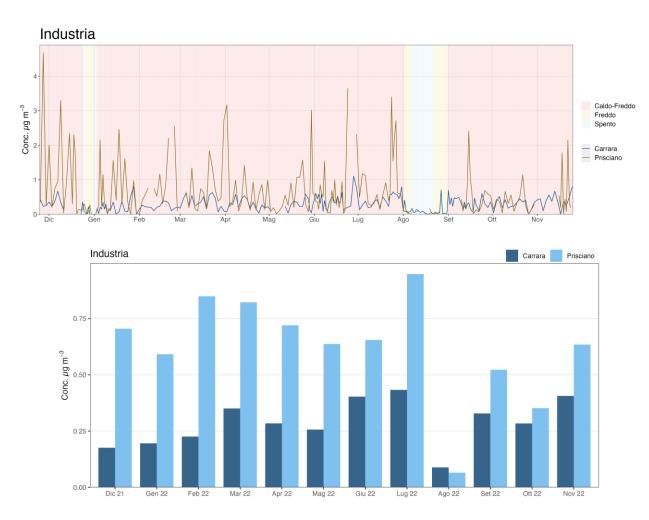


Figura 3.19 – Dati giornalieri relativi alla sorgente Industria suddivisi per sito: (a) andamento temporale, (b) medie mensili

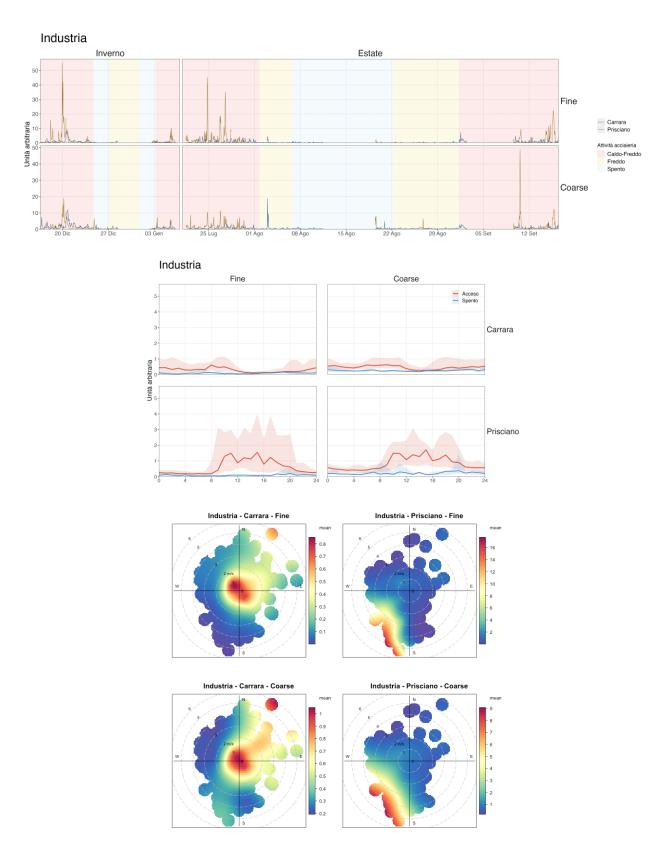


Figura 3.20 – Dati orari relativi alla sorgente Industria suddivisi nelle due frazioni e nei due siti: (a) andamento temporale, (b) andamento medio giornaliero, (c) polarplot

### 3.3.9 Nitrati

Il fattore "Nitrati", composto principalmente da nitrati, ammonio e composti organici (POM secondario), è da associarsi ad una componente secondaria di origine prevalentemente locale. I nitrati sono infatti principalmente prodotti dall'ossidazione in atmosfera degli ossidi di azoto, a loro volta prodotti prevalentemente da processi di combustione locali, fra cui il riscaldamento, la combustione di biomasse, i forni di riscaldo e trattamento alimentati a metano e principalmente il traffico. L'andamento temporale è caratterizzato da una forte stagionalità, con valori più alti da dicembre a marzo (fino ad un massimo di circa 21  $\mu$ g/m³), e molto bassi in estate. Questa stagionalità 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 soprattutto dalle condizioni metereologiche (minore dispersione degli inquinanti di tipo locale in inverno e maggiore volatilità di questi composti in estate).

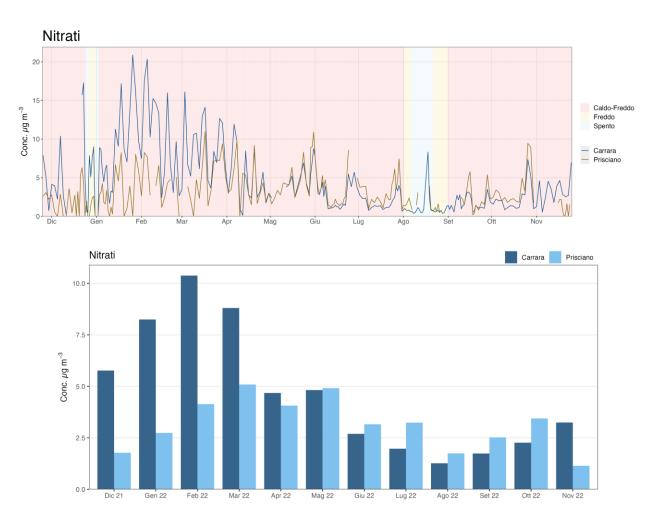


Figura 3.21 – Dati giornalieri relativi alla sorgente Nitrati suddivisi per sito: (a) andamento temporale, (b) medie mensili

### 3.4 Contributo delle sorgenti identificate alla massa del PM<sub>10</sub> e degli elementi

In Figura 3.22 sono riportati i contributi percentuali delle sorgenti identificate alla massa totale del PM<sub>10</sub>, mediati per entrambi i siti e su tutto il periodo di campionamento. Diverse sono le sorgenti con un contributo significativo, in particolare la combustione di biomassa, la lavorazione scorie, i nitrati e solfati secondari, il traffico, la polvere naturale, senza che alcuna dia un contributo dominante. Più interessante è vedere il contributo nei due diversi siti Figure 3.23 dove si notano alcune significative differenze. A Carrara è più importante il contributo del traffico e dei nitrati secondari (anche essi in gran parte dovuti al traffico), mentre è basso il contributo della lavorazione scorie. A Prisciano la lavorazione scorie provoca quasi il 30% del PM<sub>10</sub>, mentre è basso il contributo del traffico.

È molto importante valutare il contributo delle sorgenti nei giorni in cui si ha il superamento del valore limite del  $PM_{10}$  di  $50~\mu g/m^3$ . Fra i giorni di campionamento di questa campagna di studio i casi in cui si è verificato un superamento in almeno uno dei due siti sono stati 17: in Figura 3.24 sono riportati i contributi percentuali delle sorgenti identificate mediate sui soli giorni in cui la massa del  $PM_{10}$  ha superato il limite di  $50~\mu g/m^3$  nei due siti. In entrambi i siti l'aumento del contributo della sorgente suolo è dovuto alla presenza di giorni in cui il superamento del valore limite è dovuto all'arrivo di aerosol di origine Sahariana. A Carrara il tratto significativo è che il contributo dominante (oltre il 30%) viene dal traffico (sia come emissioni dirette che come produzione di secondari che portano alla formazione di nitrati), in linea con quanto visto nell'arco dell'anno, ma sale notevolmente il contributo dovuto e alla combustione di biomassa (36%). A Prisciano sale il contributo delle attività legate all'acciaieria (lavorazione scorie 38%, ciclo produttivo 7%).

La Figura 3.25 mostra il contributo percentuale delle 9 sorgenti alle concentrazioni di ogni specie chimica. In particolare in figura 3.26 è riportato il contributo delle diverse sorgenti alle concentrazioni di Cr, Ni. Come si vede entrambi gli elementi sono prodotti sostanzialmente dall'acciaieria: il Ni dal processo produttivo, il Cr sia dal processo produttivo che dalla lavorazione scorie.

Figura 3.22 – Contributi percentuali delle diverse sorgenti al  $PM_{10}$  (media su tutto il periodo di campionamento e sui due siti).

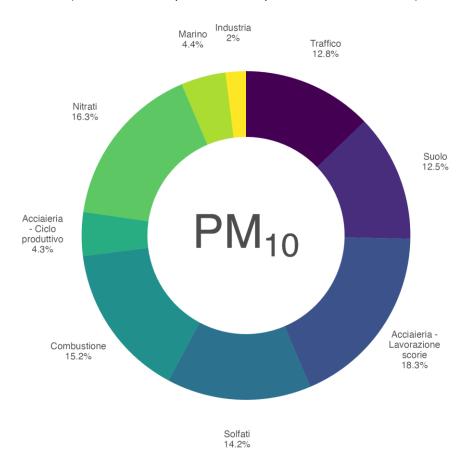


Figura 3.23 – Contributi percentuali delle diverse sorgenti al PM<sub>10</sub> per ogni sito di campionamento (media su tutto il periodo di campionamento).

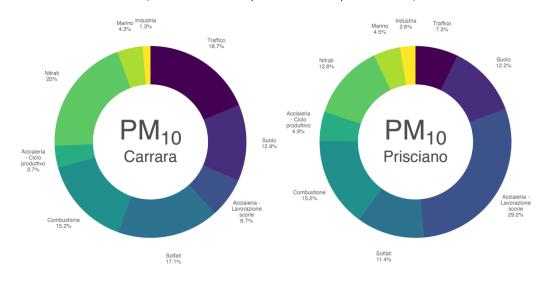


Figura 3.24 – Contributi percentuali delle diverse sorgenti al  $PM_{10}$  nei due siti di campionamento nei giorni in cui si ha superamento del livello di 50  $\mu g/m^3$ 

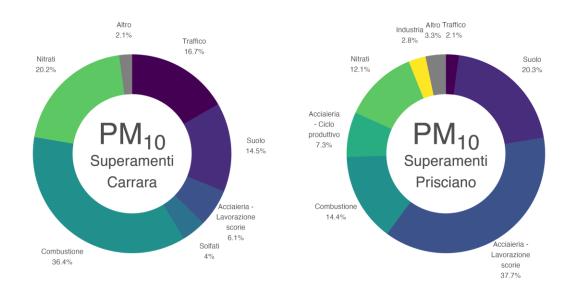


Figura 3.25 – Contributi percentuali delle diverse specie chimiche alle sorgenti identificate

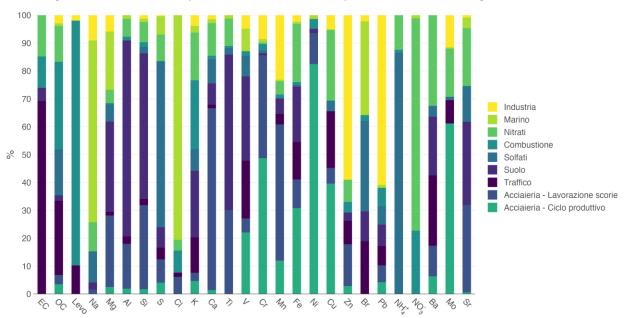
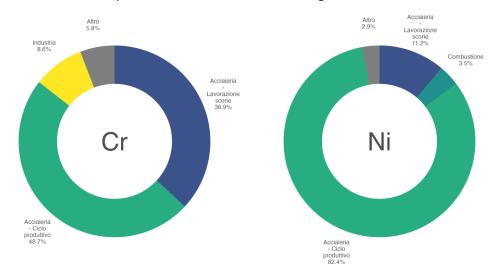


Figura 3.26 – Contributi percentuali medi delle diverse sorgenti alla massa di Cromo e Nichel



#### **APPENDICE**

### **Analisi PMF**

L'analisi statistica multivariate PMF (Positive Matrix Factorisation) è stata applicata ai diversi set di dati di composizione chimica, sia orari che giornalieri, per i due siti di campionamento e per le diverse stagioni. E' stato utilizzato il programma EPA PMF 5.0 (https://www.epa.gov/airresearch/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses), raccomandazioni riportate nella European Guide on Air Pollution Source apportionment with Receptor models (JRC reference reports, 2014), testo di riferimento della Comunità Europea per lo studio delle sorgenti dell'inquinamento. I dati di input sono stati trattati seguendo il metodo di Polissar (Polissar et al., JGR, 1998). La concentrazione in massa del PM è stata usata come total variable per la normalizzazione dei risultati. Il modello è stato provato per diverso numero di sorgenti (da 6 a 12), e per diverse rotazioni (utilizzando il parametro FPEAK); ciascun run è stato ripetuto con 20 diverse inizializzazioni random per escludere la convergenza su eventuali minimi locali. Le soluzioni ottenute sono state vagliate in base al Q valore, alle distribuzioni dei residui delle diverse specie chimiche, ai vincoli fisici sulle chiusure di massa, alla ragionevolezza dei profili e dei contributi delle sorgenti. Per valutare la robustezza delle soluzioni e dare una stima delle incertezze dei risultati sono stati utilizzati i metodi di Bootstrapping (BS), per valutare la sensibilità rispetto a variazioni nei dati di input, e Dispacement (DIS), per valutare il livello di ambiguità rotazionale, e una combinazione dei due (BS-DISP). Nel caso dei campioni giornalieri (2 siti, totale di 434 campioni), sono state selezionate 27 specie chimiche. La soluzione migliore, sulla base dei criteri sopra descritti, è risultata quella a 9 fattori (non ruotata). Il modello ha ricostruito il 98% della massa misurata del  $PM_{10}$ , con correlazione 0.95 fra misurato e ricostruito. I residui di tutte le specie sono risultati distribuiti entro 3 sigma in più del 90% dei casi. In Figura A1 sono riportati i profili delle 9 sorgenti. Il BS è stato effettuato con 100 run, con soglia di correlazione 0.6; il mapping è risultato > 90%, indicando che la soluzione trovata è molto stabile; i valori associati alla soluzione di base, ovvero alla soluzione finale selezionata, sono risultati all'interno degli interquartili (Figura A2), indicando che piccole variazioni nei dati di ingresso non avrebbero portato a risultati significativamente diversi da quelli ottenuti. Per quanto riguarda il DIS, il calo in Q è risultato minore dell'1% e non si sono osservati swaps (con dQmax = 4), indicando che la soluzione non è affetta da problemi di ambiguità rotazionale. In Tabella A1 è riportata una stima delle incertezze sui contributi percentuali delle sorgenti al PM<sub>10</sub>, e gli intervalli interquartili ottenuti dal BS.

Figura A1 - (Pagina successiva) Profili delle sorgenti: le barre celesti indicano la frazione (ng/ng) di ogni specie chimica nelle diverse sorgenti, le losanghe rosse indicano la percentuale della massa di ciascuna specie chimica dovuta alle diverse sorgenti.

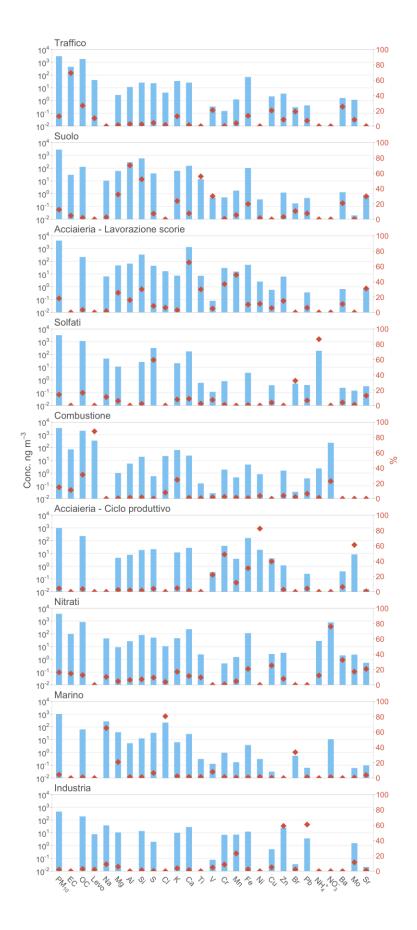


Figura A2 - Risultati del BS (statistica sui 100 run): i box arancioni indicano gli intervalli interquartili, le croci rosse sono i valori che cadono al di fuori di questi intervalli, mentre i punti blu rappresentano la soluzione di base.

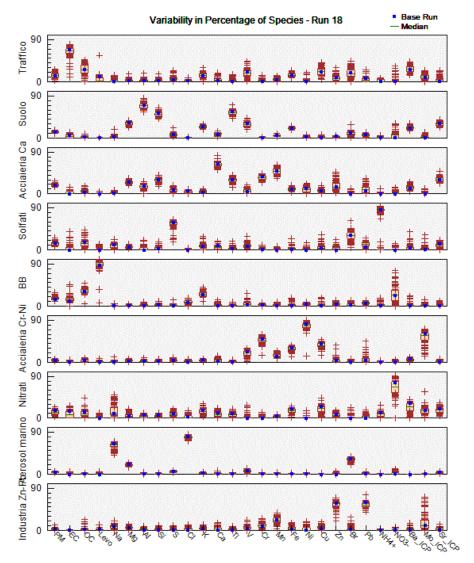


Tabella A1 - Contributi percentuali delle diverse sorgenti al  $PM_{10}$ : soluzione base con stima delle incertezze e intervallo interquartile ottenuto dal BS.

	Soluzione base	BS range interquartile
Traffico	12.6 ± 6.5	10.4 – 17.0
Suolo	12.3 ± 1.6	11.4 – 13.0
Acciaieria - Trattamento scorie	17.9 ± 2.5	17.0 – 19.5
Solfati	13.9 ± 3.2	11.4 – 14.6
Combustione	14.7 ± 3.4	14.3 – 17.7
Acciaieria - Ciclo produttivo	4.2 ± 1.7	3.3 – 4.9
Nitrati	16.1 ± 5.5	10.1 – 15.6
Marino	4.4 ± 0.8	4.2 - 4.9
Industria	2.0 ± 1.7	2.1 – 3.8
Non ricostruito	1.9	