



DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI TORINO
Struttura semplice "Attività di Produzione"

**Progetto di studio delle sorgenti di inquinamento
atmosferico nel territorio circostante la centrale
termoelettrica di IRIDE "Torino Nord "**

**Analisi comparata della composizione del PM_{2.5} nei periodi
precedente e successivo all'entrata in esercizio dell'impianto**

Redazione	Funzione: Collaboratore Tecnico Professionale	Data: 30/5/13	Firma: 
	Nome: Fabio Pittarello		
Redazione	Funzione: Collaboratore Tecnico Professionale	Data: 30/05/13	Firma: 
	Nome: Annalisa Bruno		
Redazione verifica e approvazione	Funzione: Dirigente con incarico professionale presso la S.S. di Produzione	Data: 31/05/13	Firma: 
	Nome: Francesco Lollobrigida		

Premessa.....	3
Modalità di scelta dei campioni di PM2.5 da sottoporre a analisi.....	5
Validazione.....	5
Percentili	6
Precipitazioni.....	7
Inversione termica.....	8
Giorni della settimana	9
Valori complessivi	10
Speciazione del PM2.5 e metodologie analitiche utilizzate.....	12
Modalità di elaborazione dei dati per la stima delle componenti primaria e secondaria del PM2.5.....	14
Natura chimica delle componenti primaria e secondaria del particolato in aria ambiente.....	14
Stima delle componenti primaria e secondaria del particolato PM2.5.....	15
Risultati relativi alla composizione del PM2.5 prima dell'entrata in esercizio dell'impianto	17
Risultati relativi alla composizione del PM2.5 dopo l'entrata in esercizio dell'impianto	23
Conclusioni	29
Bibliografia	30

Premessa

La presente relazione costituisce, unitamente all'analisi modellistica dei contributi relativi delle principali sorgenti presenti nell'area alle concentrazioni in aria ambiente di particolato e ossidi di azoto, il documento conclusivo del progetto di studio delle sorgenti di inquinamento atmosferico nel territorio circostante la centrale termoelettrica di IRIDE "Torino Nord".

Il progetto si proponeva due obiettivi generali:

- 1) determinare le quantità relative delle componenti primaria e secondaria del particolato aerodisperso rilevato nell'area circostante la Centrale Termoelettrica Torino Nord prima e dopo la sua entrata in funzione. La distinzione tra particolato primario e secondario, oltre ad avere una fondamentale rilevanza teorica nella comprensione dei fenomeni di inquinamento atmosferico, comporta importanti conseguenze concrete sotto il profilo delle azioni di risanamento della qualità dell'aria;
- 2) valutare, in relazione all'immissione in aria ambiente di particolato atmosferico primario e di ossidi di azoto, il contributo percentuale delle più significative sorgenti emissive presenti nella medesima area (traffico, riscaldamento ed emissioni puntuali), compresa la citata centrale termoelettrica.

Il presente documento è relativo al primo dei due obiettivi, mentre al secondo obiettivo fa riferimento l'attività di modellistica numerica effettuata dalla SC "Sistemi Previsionali" di Arpa Piemonte, i cui risultati sono riportati in una relazione tecnica specifica.

Per il conseguimento dell'obiettivo 1 è stata effettuata la speciazione del particolato PM_{2.5} – vale a dire la determinazione analitica dei suoi principali costituenti - nel sito di monitoraggio (Centro Civico "Margherita Bonavero" di Via Boves nel comune di Collegno¹) in cui sono state effettuate le otto campagne di misura previste dal progetto.

Le campagne di monitoraggio hanno evidenziato, com'è tipico nell'intera area urbana torinese, una elevata criticità del particolato in termini di superamento dei valori limite previsti dalla normativa, confermando la necessità di mettere in atto ai livelli istituzionali competenti adeguate politiche di risanamento. Sotto questo profilo la speciazione del particolato atmosferico riveste una particolare importanza per evidenziare in che misura possono risultare efficaci azioni di risanamento messe in atto a livello locale. Questo inquinante è infatti costituito da una miscela molto complessa di sostanze, classificabili in due tipologie di componenti distinte in funzione della loro origine:

- componente primaria, emessa direttamente come tale dalle fonti inquinanti;
- componente secondaria, originata da complessi fenomeni chimico-fisici che avvengono in atmosfera e comportano la trasformazione in particolato di sostanze che originariamente erano state emesse in forma gassosa (i cosiddetti "precursori").

È fondamentale distinguere le due componenti al fine di pianificare correttamente le azioni di risanamento. La componente primaria, infatti, è quella su cui si può esercitare più efficacemente l'azione di risanamento a livello locale, mentre la riduzione di quella secondaria può essere affrontata solo con provvedimenti a scala spaziale molto più ampia, per due ragioni fondamentali:

- i fenomeni di formazione secondaria di particolato avvengono con tempi relativamente lunghi, come descritto nel successivo capitolo "Modalità di elaborazione dei dati per la stima delle componenti primaria e secondaria del PM_{2.5}". Di conseguenza in ragione dei fenomeni di trasporto in atmosfera dei precursori, la formazione secondaria del particolato interessa per sua natura aree territoriali di grandi dimensioni;

¹ Come descritto nelle precedenti relazioni di progetto, il sito è stato individuato in accordo con l'Amministrazione Comunale nell'area a carattere residenziale di potenziale massima ricaduta della centrale Torino Nord. Tale area, che è la più adatta a evidenziare eventuali variazioni della qualità dell'aria conseguenti alle emissioni dell'impianto stesso, è stata individuata sulla base dell'analisi modellistica di dispersione delle emissioni dell'impianto che è stata svolta all'interno dello Studio di Impatto Ambientale.

- a parità di sito la percentuale di particolato secondario aumenta al diminuire della granulometria in accordo con il dato di letteratura secondo cui i componenti della frazione inorganica del particolato secondario (ammonio, nitrato e solfato) sono presenti prevalentemente nelle frazioni più fini²; questo dato è stato recentemente confermato anche sul territorio della Provincia di Torino³. Anche questo fenomeno fa sì che il particolato secondario sia distribuito con un elevato grado di omogeneità su un'ampia scala spaziale, in quanto le frazioni granulometriche più fini in cui esso è contenuto hanno tempi di permanenza in atmosfera dell'ordine dei giorni o addirittura delle settimane.

La percentuale di particolato secondario sul totale è di norma rilevante; la Tabella 1 riporta le stime elaborate in una serie di studi effettuati sul Nord Italia.

Riferimento	Metodologia utilizzata	Contesto territoriale	% PM10 secondario sul totale	% PM2,5 secondario sul totale
Giuliano-Lonati - 2005	analisi della composizione	area urbana milanese	-	60-70%
Arpa Lombardia- Fondazione Lombardia per l'ambiente- 2003	analisi della composizione	area urbana milanese	68% (*)	82%(*)
De Lauretis-Liburdi - 2004	stima da inventario nazionale delle emissioni	grandi aree urbane italiane	> 80%	-
Pertot et al. 2005	stima da applicazione di modellistica di qualità dell'aria	Lombardia	50% in area urbana 75-80% in area rurale	-
Romanelli et al 2007	analisi della composizione	Toscana	30-50%	-

Tabella 1: Stime della percentuale della componente secondaria del particolato in aria ambiente

(*)stima basata sulla composizione media nell'ipotesi che OC secondario costituisca l'85% di OC totale

In definitiva l'obiettivo delle attività descritte nei capitoli seguenti è stato di stimare le percentuali di componente primaria e secondaria nel particolato PM2.5 prelevato nel sito di monitoraggio di Via Boves prima e dopo l'entrata in esercizio della centrale termoelettrica "Torino Nord".

La speciazione è stata effettuata sul PM2.5 sia per coerenza con il dettato normativo⁴ sia per ragioni tecniche espresse in dettaglio nel successivo capitolo "Modalità di elaborazione dei dati per la stima delle componenti primaria e secondaria del PM2.5".

Va comunque considerato che i risultati ottenuti sono in gran parte estendibili anche al PM10, in quanto quest'ultimo nel sito di Via Boves è costituito in media per il 70-80% da PM2.5, come documentato dalle relazioni relative alle singole campagne effettuate con la stazione mobile.

La speciazione è stata effettuata su 80 campioni giornalieri di PM2.5, equamente suddivisi tra i periodi precedente e successivo all'entrata in funzione della centrale termoelettrica "Torino Nord" e scelti in modo da risultare rappresentativi dei due periodi di monitoraggio ante e post operam. Le modalità di selezione dei campioni che sono stati sottoposti a speciazione sono descritte nel capitolo seguente.

² Arpa EMR-Università degli Studi di Bologna – 2005

³ Arpa Friuli Venezia Giulia, Arpa Valle d'Aosta, Arpa Piemonte, Cantone Ticino -2012

⁴ Anche la recente normativa di recepimento delle Direttive Europee in tema di qualità dell'aria (Allegato IV del D.Lgs. 155/2010 e s.m.i.) prevede esplicitamente che, in un certo numero di stazioni fisse sul territorio nazionale, venga effettuata di routine la speciazione sul PM2.5 di una serie di sostanze che permettono la valutazione del peso relativo delle componenti primaria e secondaria

Modalità di scelta dei campioni di PM_{2.5} da sottoporre a analisi

In fase di progettazione dello studio è stato deciso di non svolgere le analisi chimiche della componente carboniosa su tutti i filtri PM_{2.5} campionati, bensì su di un numero sufficientemente rappresentativo di essi. Si è stabilito in definitiva di utilizzare per l'analisi 40 filtri all'anno suddivisi più o meno equamente nelle 4 campagne di misura annuali (80 filtri in tutto tra ante e post operam).

La scelta dei filtri da analizzare è stata tuttavia piuttosto impegnativa, doveva essere accurata e garantire la migliore rappresentatività possibile del campione alla fine selezionato. Per giungere alla scelta definitiva sono quindi stati considerati diversi criteri combinati tra loro, esposti brevemente di seguito.

Validazione

Innanzitutto si è stabilito che il valore di concentrazione di PM_{2.5} giornaliero non dovesse essere stato invalidato o modificato in fase di validazione. Questo è stato il primo criterio al quale in seguito non abbiamo mai derogato, cioè campioni esclusi per questo criterio non sono più stati ripescati come è potuto succedere per i criteri successivi.

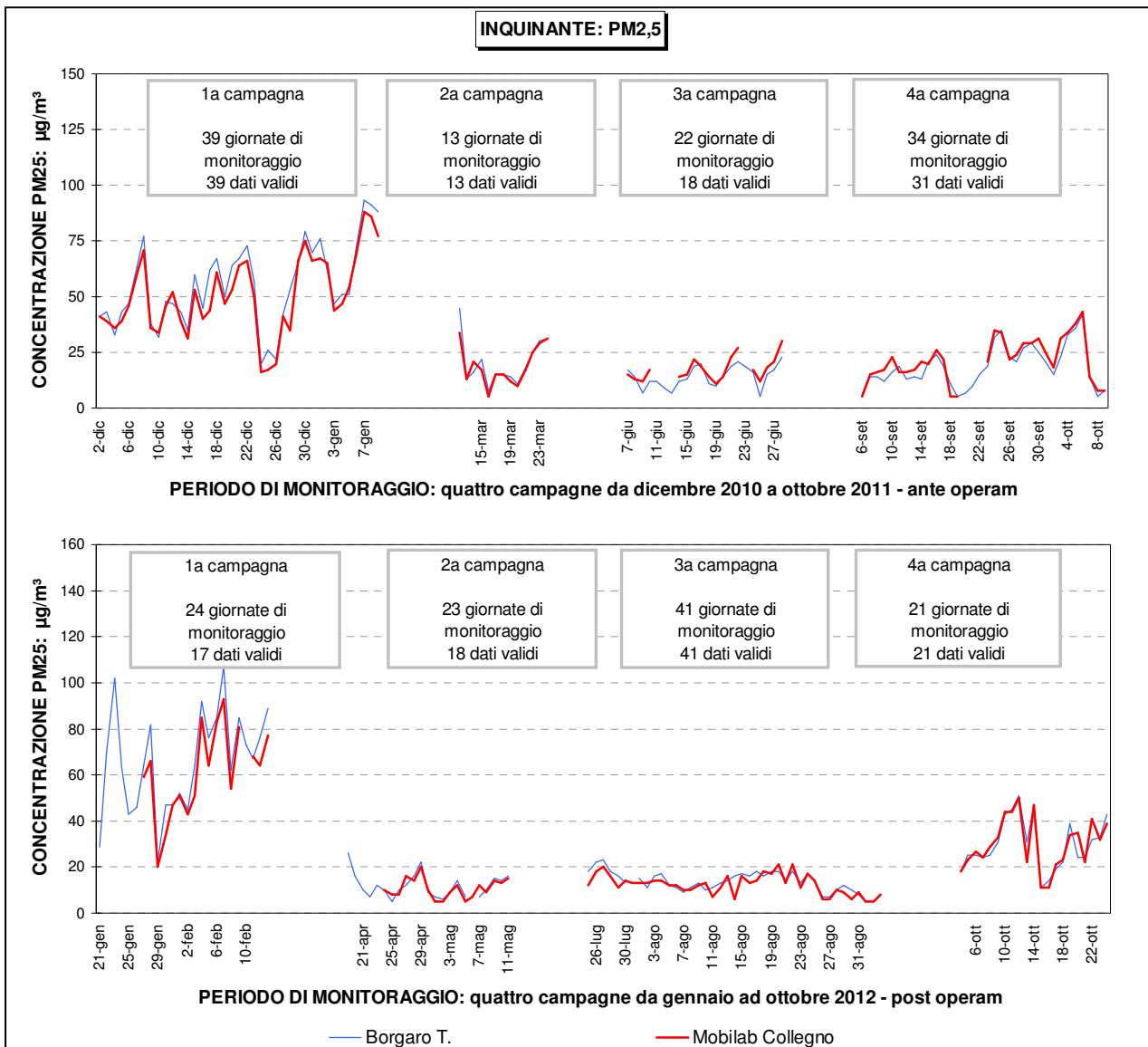


Figura 1: Selezione dei campioni da analizzare – criterio validazione dei dati.

Percentili

Si è cercato di avere una rappresentazione omogenea dei percentili per tutte le campagne considerate, in modo da evitare di scegliere prevalentemente filtri ad alta o bassa concentrazione di PM_{2,5}. Questo criterio è stato tuttavia combinato con quelli successivamente esposti ed è capitato che filtri inizialmente scartati perché ridondanti come percentili siano tornati nella rosa dei prescelti perché riferiti a giornate di misura selezionate per altri criteri. I pallini gialli dei grafici di Figura 2 rappresentano i campioni scelti nelle campagne ante e post operam.

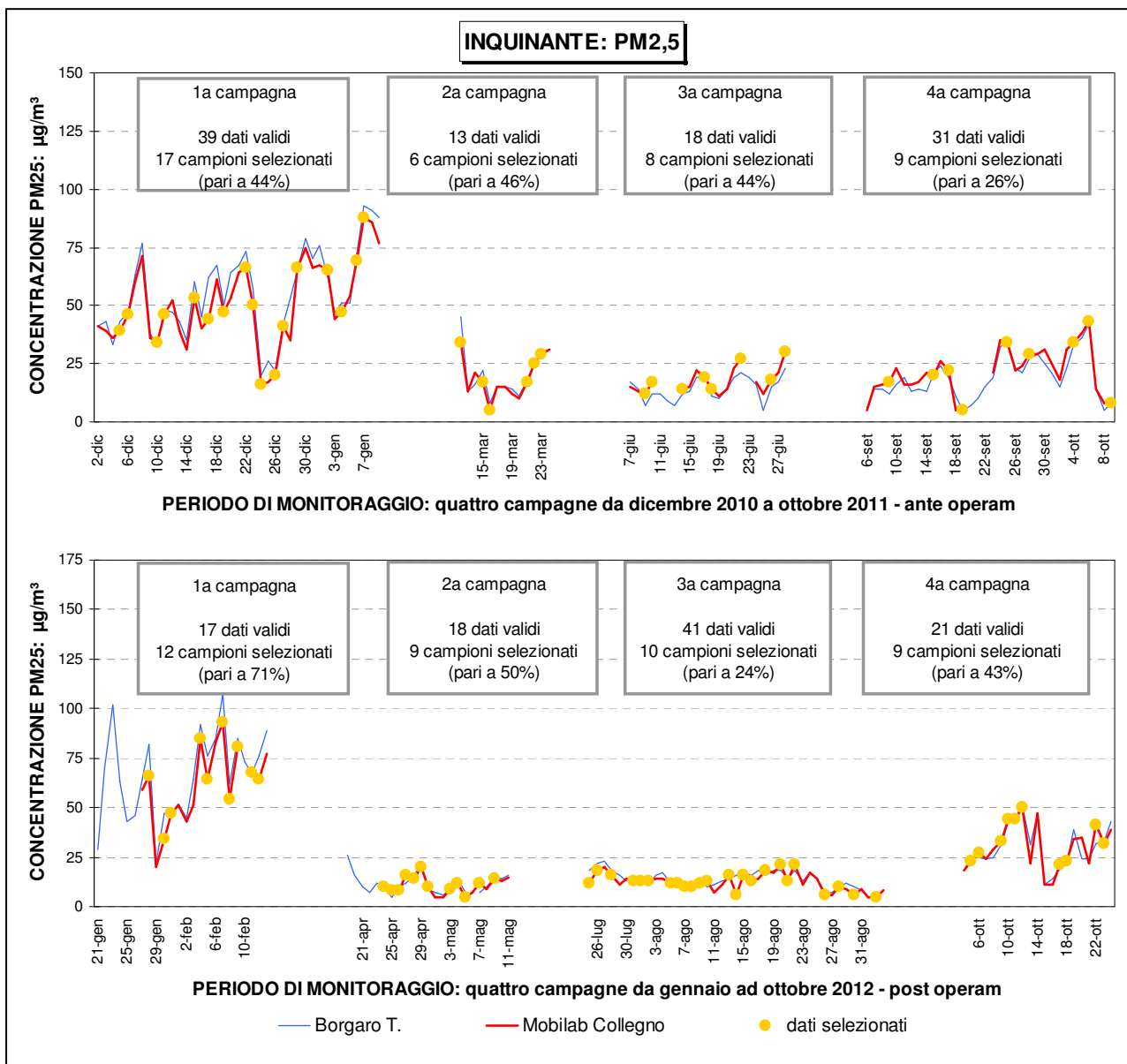


Figura 2: Selezione dei campioni da analizzare – criterio rappresentatività dei percentili.

Precipitazioni

Nel set di campioni scelti anche le giornate di pioggia o neve dovevano essere adeguatamente rappresentate. In genere si è cercato di non escludere dalla rosa dei filtri prescelti quelli che avevano campionato nelle giornate di maggiori precipitazioni, statisticamente meno frequenti, ma che potevano costituire un dato analitico interessante. In definitiva per ogni campagna di misura svolta una percentuale variabile dal 15 al 50% dei filtri selezionati, aveva campionato in una giornata di pioggia o neve.

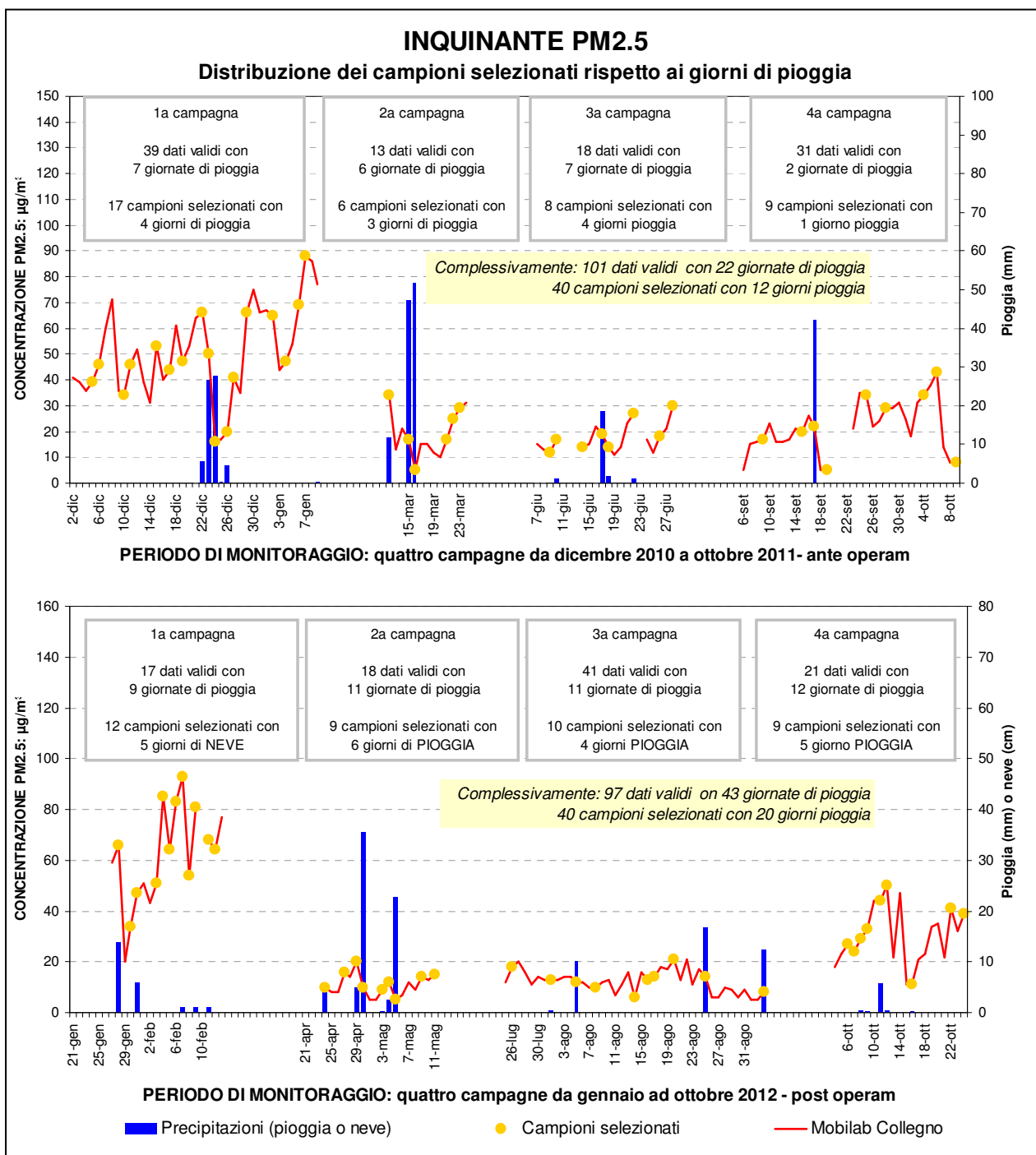


Figura 3: Selezione dei campioni da analizzare – Criterio meteorologico: giorni di pioggia.

Inversione termica

La presenza o meno di inversione termica al suolo o in quota è un altro fattore meteorologico che influenza notevolmente la concentrazione di inquinanti nell'aria. Maggiore è la stabilità atmosferica maggiori sono le probabilità di instaurarsi di fenomeni di inversione termica che portano alla mancata diffusione degli inquinanti verso l'alto ed al loro accumulo negli strati più bassi dell'atmosfera. La selezione dei filtri da analizzare in laboratorio, ha quindi tenuto conto della rappresentazione omogenea di giornate con forte, media o nulla inversione termica.

In giallo i campioni scelti, in giallo e blu i filtri che hanno campionato nelle giornate di inversione termica.

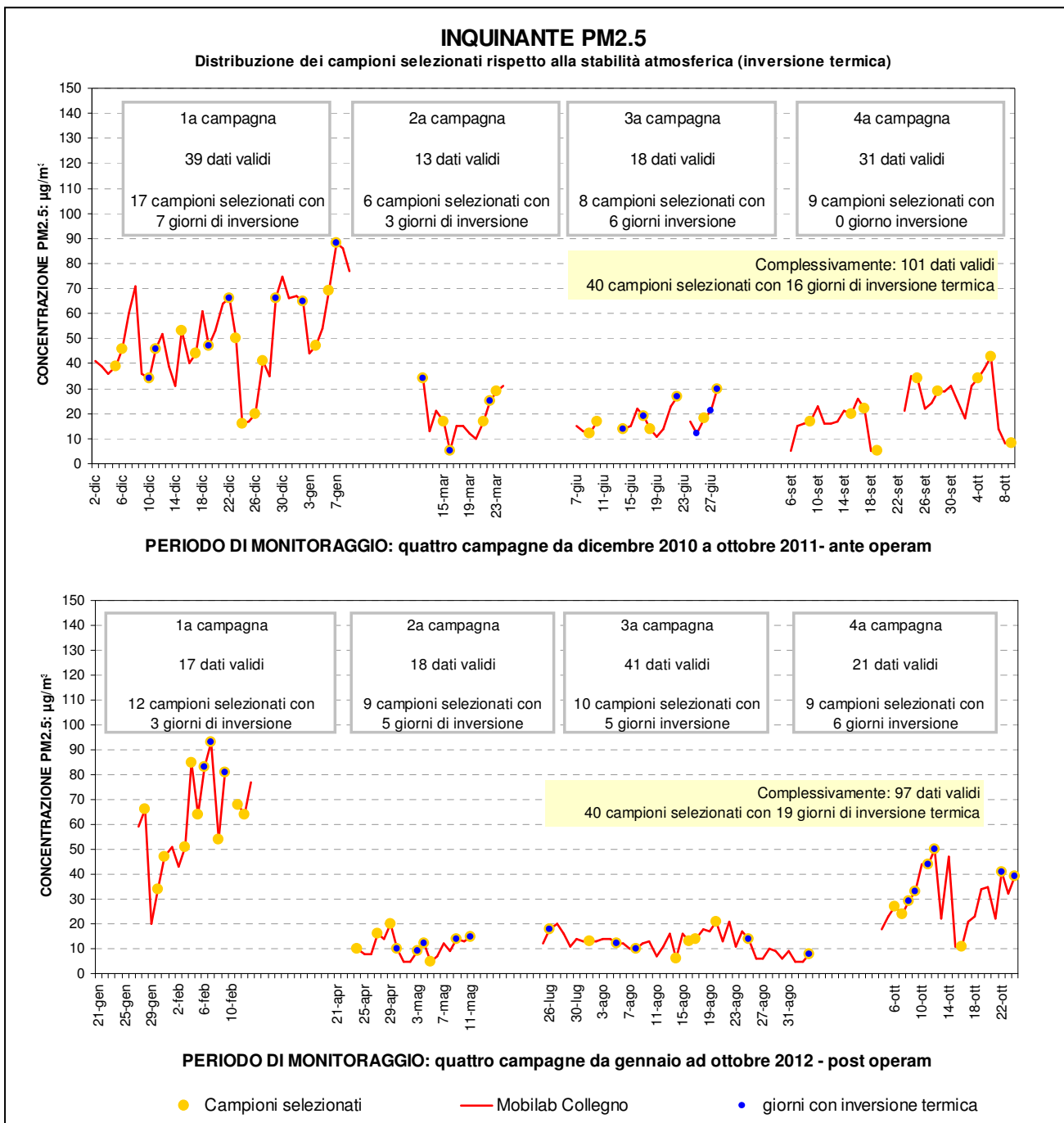


Figura 4: Selezione dei campioni da analizzare – Criterio meteorologico: inversione termica.

Giorni della settimana

La rappresentatività dei giorni della settimana è stato l'ultimo criterio che è stato applicato alla scelta degli 80 filtri complessivi. Si voleva che tutti i giorni, nelle varie campagne, venissero più o meno egualmente rappresentati, in particolare i due macrogruppi dei giorni lavorativi e dei giorni prefestivi/festivi. Questo criterio è stato tuttavia il più mobile, avendo voluto dare precedenza ai criteri precedentemente elencati, ritenuti più importanti. È quindi capitato che per qualche campagna di monitoraggio, in particolare quelle più corte, uno o più giorni della settimana non siano stati rappresentati nel set finale di filtri scelti per l'analisi.

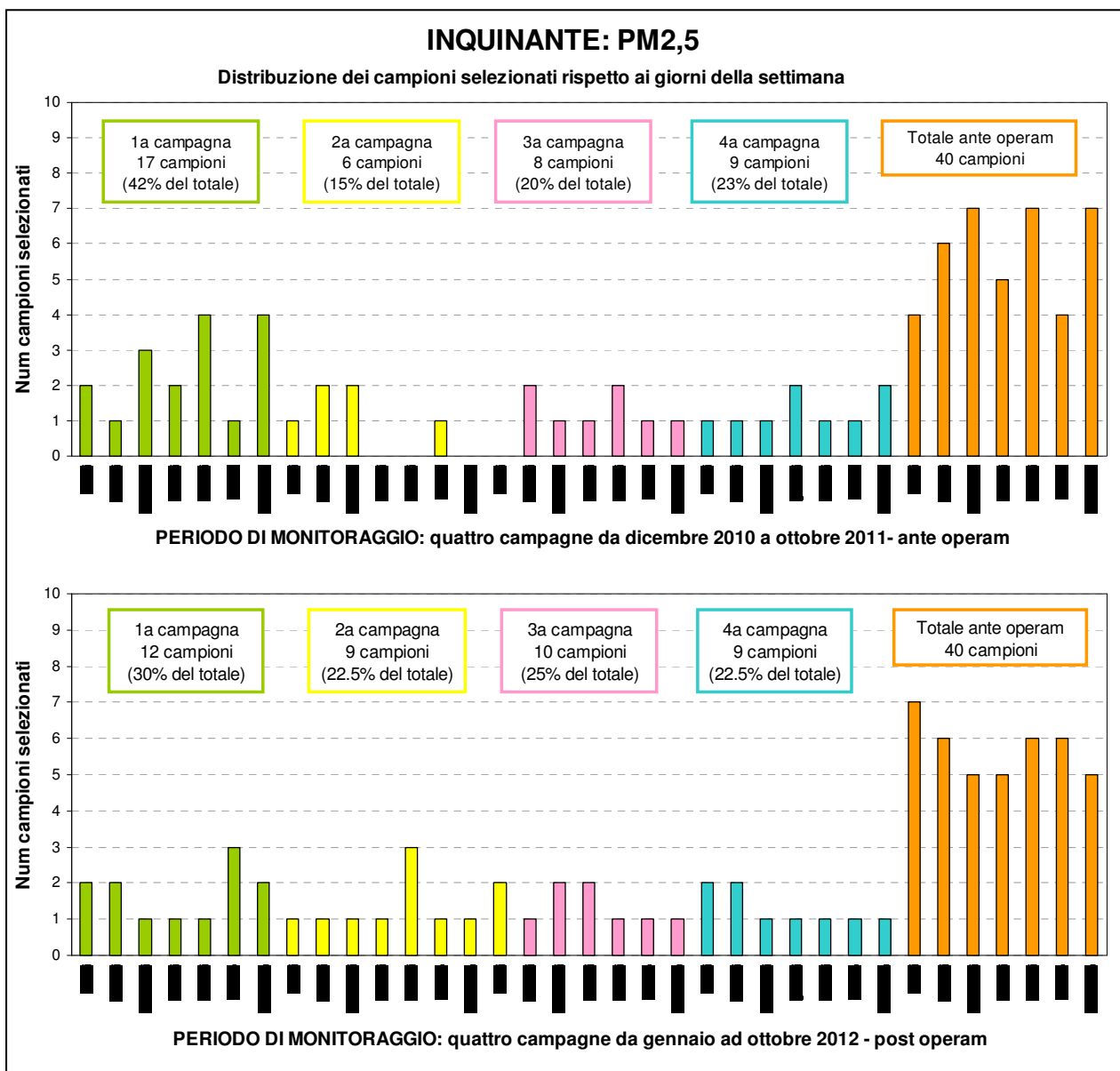


Figura 5: Selezione dei campioni da analizzare – criterio rappresentatività dei giorni della settimana.

Valori complessivi

L'ultima coppia di grafici infine mostra la distribuzione complessiva delle concentrazioni di Pm2.5 dei campioni selezionati. Dai grafici di Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. - che mostrano in ascissa tutti i filtri campionati ordinati per concentrazione crescente - si può evidenziare che i filtri scelti per l'analisi sono uniformemente distribuiti sia nel monitoraggio ante operam sia in quello post operam.

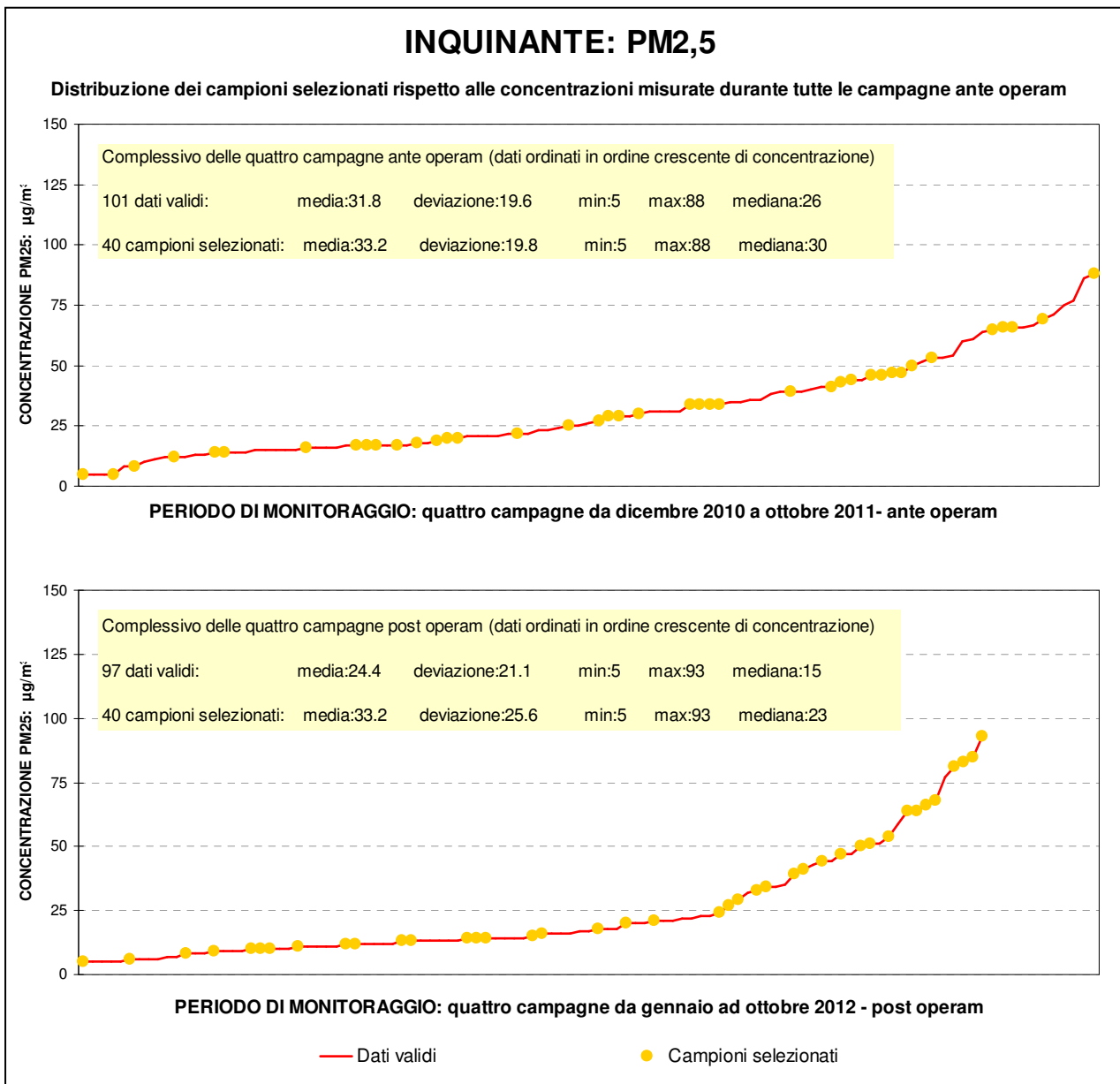


Figura 6: Selezione dei campioni da analizzare – distribuzione dei campioni scelti in base alla concentrazione.

Nella Tabella 2 sono stati riportati i giorni e le concentrazioni dei filtri selezionati per l'analisi.

Non è un caso che i filtri delle due campagne invernali (ante e post operam) siano ampiamente rappresentati nel set di campioni scelti. La stagione fredda è infatti il periodo più critico per la maggior parte degli inquinanti atmosferici, polveri sottili comprese, quindi in caso di "ballottaggio" fra più filtri per entrare nel set finale dei campioni selezionati per il laboratorio si è data precedenza, valutati tutti gli altri criteri precedentemente descritti, ai filtri delle campagne invernali.

2011							
I campagna (02/12/10 – 09/01/11)		II campagna (12/03/11 – 24/03/11)		III campagna (07/06/11 – 28/06/11)		IV campagna (06/09/11 – 09/10/11)	
data	PM2,5 Collegno (µg/m3)	data	PM2,5 Collegno (µg/m3)	data	PM2,5 Collegno (µg/m3)	data	PM2,5 Collegno (µg/m3)
05/12/2010	39	12/03/2011	34	09/06/2011	12	09/09/2011	17
06/12/2010	46	15/03/2011	17	10/06/2011	17	15/09/2011	20
10/12/2010	34	16/03/2011	5	14/06/2011	14	17/09/2011	22
11/12/2010	46	21/03/2011	17	17/06/2011	19	19/09/2011	5
15/12/2010	53	22/03/2011	25	18/06/2011	14	25/09/2011	34
17/12/2010	44			22/06/2011	27	28/09/2011	29
19/12/2010	47			26/06/2011	18	04/10/2011	34
22/12/2010	66			28/06/2011	30	06/10/2011	43
23/12/2010	50					09/10/2011	8
24/12/2010	16						
26/12/2010	20						
27/12/2010	41						
29/12/2010	66						
02/01/2011	65						
04/01/2011	47						
06/01/2011	69						
2012							
I campagna (26/01/12 – 13/02/12)		II campagna (24/04/12 – 11/05/12)		III campagna (25/07/12 – 03/09/12)		IV campagna (04/10/12 – 24/10/12)	
data	PM2,5 Collegno (µg/m3)	data	PM2,5 Collegno (µg/m3)	data	PM2,5 Collegno (µg/m3)	data	PM2,5 Collegno (µg/m3)
28/01/2012	66	24/04/2012	10	26/07/2012	18	06/10/2012	27
30/01/2012	34	27/04/2012	16	01/08/2012	13	07/10/2012	24
31/01/2012	47	29/04/2012	20	05/08/2012	12	08/10/2012	29
03/02/2012	51	30/04/2012	10	08/08/2012	10	09/10/2012	33
04/02/2012	85	03/05/2012	9	14/08/2012	6	11/10/2012	44
05/02/2012	64	04/05/2012	12	16/08/2012	13	12/10/2012	50
06/02/2012	83	05/05/2012	5	17/08/2012	14	16/10/2012	11
07/02/2012	93	09/05/2012	14	20/08/2012	21	22/10/2012	41
08/02/2012	54	11/05/2012	15	25/08/2012	14	24/10/2012	39
09/02/2012	81			03/09/2012	8		
11/02/2012	68						

Tabella 2: Elenco completo dei campioni selezionati per l'analisi chimica sui filtri PM2.5 – ante e post operam

Speciazione del PM2.5 e metodologie analitiche utilizzate

Sul particolato PM2.5 sono state effettuate le seguenti determinazioni :

- anioni : nitrato, solfato, cloruro
- cationi : ammonio, calcio, magnesio, sodio e potassio
- carbonio organico (OC)
- carbonio elementare (EC)

Come dettagliato nel capitolo seguente ammonio, nitrato e solfato sono i componenti secondari inorganici del particolato, mentre calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e carbonio elementare (EC) sono tipici costituenti di origine primaria. Il carbonio organico (OC) – vale a dire il carbonio presente nel particolato all'interno di composti organici di varia natura - può essere sia di origine primaria che secondaria; nel capitolo seguente è descritta la metodologia che è stata utilizzata per stimare il contributo relativo delle frazioni primaria e secondaria di OC .

Per quanto riguarda le attività di laboratorio, la determinazione analitica di anioni e cationi è stata effettuata dalla Struttura Semplice “Laboratorio” del Dipartimento Arpa di Torino. Il metodo adottato (metodo interno U.RP.M861) prevede l'estrazione degli analiti dai filtri in fibra di quarzo utilizzati per la raccolta del PM2.5 e la successiva determinazione quantitativa con tecniche di cromatografia ionica.

In particolare, la procedura analitica per la misura di anioni e cationi si basa sui seguenti passaggi.

- estrazione del filtro campionato o parte di esso (sub-filtro) con 10 mL di acqua deionizzata e trattamento ad ultrasuoni per un tempo di 30' ;
- determinazione degli anioni presenti nell'estratto acquoso mediante cromatografia ionica; per la determinazione si utilizza il metodo APAT CNR IRSA 4020 manuale 29/2003 “Determinazione degli anioni in matrice acquosa mediante cromatografia ionica”.
- determinazione dei cationi presenti nell'estratto acquoso mediante cromatografia ionica; per la determinazione si utilizza il metodo APAT CNR IRSA 3030 manuale 29/2003 “Determinazione di cationi (sodio, ammonio, potassio, magnesio, calcio) in matrice acquosa mediante cromatografia ionica”.

La determinazione analitica di OC e EC è stata effettuata dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Milano, per il tramite del Consorzio Milano Ricerche. Il metodo adottato è di tipo termo-ottico⁵ e prevede due fasi distinte :

- riscaldamento sino a 870 °C in atmosfera di elio di una porzione del filtro (delle dimensioni di 1,5 cm²) su cui è stato campionato il particolato. I vapori carboniosi prodotti vengono ossidati cataliticamente a biossido di carbonio, che viene successivamente ridotto a metano per permettere il dosaggio del carbonio mediante rivelatore a ionizzazione di fiamma.
- leggero raffreddamento e nuovo riscaldamento del campione a temperatura superiore ai 600 °C, questa volta in atmosfera di elio/ossigeno; il carbonio viene determinato con le stesse modalità della fase precedente .

Nel corso di tutta l'analisi il campione è costantemente monitorato mediante una radiazione laser di cui viene misurata la trasmittanza, la quale di norma decresce durante la prima fase (a causa della formazione di carbonio pirolitico che assorbe la radiazione laser), mentre nella seconda fase si registra un incremento del segnale. Quando nella seconda fase il valore della trasmittanza eguaglia quello che era stato misurato all'inizio della prima, si considera raggiunto il cosiddetto split-point: il carbonio misurato dopo questo momento viene considerato EC, mentre quello misurato nella prima fase e nella seconda sino allo split- point è considerato OC.

⁵ Birch, M.E., Carry, R.A.,-1996; Piazzalunga et al 2011 e 2013

In altre parole la separazione di EC e OC avviene in base al diverso comportamento termico delle due frazioni. Con questa tecnica viene definito EC la frazione carboniosa che evolve a temperatura superiore ai 600 °C in atmosfera ossidante dopo che il campione è stato riscaldato in atmosfera inerte fino a 870 °C. La lettura dell'assorbimento di una radiazione laser da parte del campione durante tutta l'analisi permette di correggere l'eventuale formazione di carbonio pirolitico che può avere luogo durante la fase in atmosfera inerte .

Modalità di elaborazione dei dati per la stima delle componenti primaria e secondaria del PM2.5

Natura chimica delle componenti primaria e secondaria del particolato in aria ambiente

Dal punto di vista della composizione chimica, sia la componente primaria sia quella secondaria del particolato sono costituite da una frazione organica e da una frazione inorganica. La Tabella 3 descrive sinteticamente i principali costituenti del particolato atmosferico in aree, come la pianura padana, che non sono interessate dalla presenza di aerosol marino e in cui quindi la presenza di cloruri e di solfati di origine marina può essere considerata trascurabile.

PM primario	organico	EC (carbonio elementare), OC (carbonio organico) emesso come tale (ad es. IPA > 4 anelli)
	inorganico	metalli alcalino terrosi, metalli tossici, elementi cristalli
PM secondario	organico	OC (carbonio organico) originato da processi di nucleazione, adsorbimento e trasformazione chimica
	inorganico	nitrato d'ammonio, solfato d'ammonio

Tabella 3 Costituenti del particolato primario e secondario in area urbana

Come si vede la componente secondaria inorganica è univocamente definibile in termini di analisi chimica, in quanto è costituita essenzialmente da nitrato di ammonio (NH_4NO_3) e solfato di ammonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), che si originano a partire da ammoniaca e, rispettivamente, acido nitrico e acido solforico, a loro volta formati a partire da biossido di azoto e biossido di zolfo.⁶

Nello schema che segue vengono riportate a titolo di esempio le principali reazioni che portano alla formazione del nitrato di ammonio durante le ore di irraggiamento solare:

- (1) $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ ($\lambda < 320 \text{ nm}$)⁷
- (2) $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$
- (3) $\text{NO}_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{HNO}_3$
- (4) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_3 (\text{l}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$

La terza reazione è di particolare importanza: da un lato costituisce il meccanismo predominante di rimozione degli ossidi di azoto dall'atmosfera nelle ore diurne, dall'altro favorisce la formazione di particolato secondario inorganico attraverso l'ultima reazione. Sotto questo profilo il tempo di vita del biossido di azoto è in media dell'ordine di un giorno, ma può scendere a circa 2 ore in occasione degli episodi di inquinamento fotochimico, durante i quali si è in presenza di concentrazioni più elevate del radicale OH. L'azione della luce solare risulta quindi un fattore fondamentale nella formazione di particolato secondario inorganico.

Il biossido di zolfo contribuisce alla produzione del particolato secondario non solo a seguito della formazione di solfato (con un meccanismo analogo a quello del nitrato) ma anche in conseguenza

⁶ I nitrati possono trovarsi sotto forma di nitrato di sodio (NaNO_3), originato dalla reazione tra cloruro di sodio e acido nitrico in fase vapore e presente principalmente nelle frazioni di granulometria maggiore. In aree urbane non costiere la presenza di cloruro di sodio in aria ambiente è limitata in quanto legata alla salatura delle strade nei mesi invernali, per cui la forma predominante in cui si ritrovano i nitrati nel particolato è quella di nitrato di ammonio

⁷ La reazione avviene a seguito dell'irraggiamento della molecola di ozono con radiazione nel vicino UV e porta alla formazione di atomi di ossigeno elettronicamente eccitati, indicati con $\text{O}(^1\text{D})$

del fatto che l'acido solforico, originato dalla sua ossidazione, è stato individuato come la sostanza atmosferica più importante nel favorire i processi di nucleazione che coinvolgono gli inquinanti organici⁸.

La componente secondaria di tipo organico, infatti, ha origine sia da reazioni chimiche vere e proprie a carico dei composti organici primari (un esempio tipico è la formazione di nitro-IPA a partire dagli IPA), sia da processi che comportano la trasformazione di composti organici volatili primari in particolato (detti appunto di "nucleazione") e/o di condensazione e adsorbimento di composti organici semivolatili su particelle esistenti.

In termini generali va sottolineato che la fotoossidazione dei composti organici volatili in atmosfera durante le ore diurne, quando avviene senza frammentazione della molecola, produce sostanze con un più spiccato carattere polare e quindi con volatilità minore del composto di partenza. Da un punto di vista generale, quindi, l'azione della luce solare costituisce un fattore favorevole alla formazione di particolato secondario anche nel caso dei composti organici; inoltre tale formazione diventa via via più probabile all'aumentare delle dimensioni della molecola organica originaria (è il caso dei cicloalcani dei composti aromatici e dei terpeni)⁹.

Il rapporto tra carbonio organico (OC) e carbonio elementare (EC) viene usualmente utilizzato per stimare la percentuale di particolato organico secondario, in quanto il carbonio elementare è di origine primaria mentre quello organico ha di norma prevalente natura secondaria, in conseguenza dei processi di nucleazione, condensazione e adsorbimento sopradescritti¹⁰. In base a un'ampia letteratura scientifica valori del rapporto OC/EC maggiori di 2-3, comuni in area urbana sono indicatori di formazione di particolato organico secondario¹¹.

Stima delle componenti primaria e secondaria del particolato PM2.5

In base a quanto esposto al paragrafo precedente, la stima delle due componenti del particolato PM2.5 richiede il calcolo delle frazioni di OC che derivano, rispettivamente, dal particolato organico secondario (SOA, Secondary Organic Aerosol) e dal particolato organico primario (POA primary organic aerosol).

Come descritto nel paragrafo precedente, infatti, la frazione secondaria inorganica è univocamente identificabile a livello di analisi di laboratorio nella somma delle concentrazioni delle specie che la compongono (nitrati, solfati e ammonio). La rimanente frazione inorganica - che comprende tra le altre specie EC, calcio, magnesio, sodio, potassio e cloruri - è di natura primaria.

Un metodo di stima di SOA e POA ampiamente utilizzato nella letteratura scientifica è il cosiddetto "EC-tracer method"¹², riassumibile nelle seguenti formule:

Equazione 1

$$POA = \alpha \times (OC_{\text{primario}}) = \alpha \times (EC \times (OC/EC)_{\text{primario}})$$

Equazione 2

$$SOA = \alpha \times (OC_{\text{totale su PM2.5}} - POA)$$

⁸ Jenkin, Clemitshaw-2000

⁹ Jenkin, Clemitshaw-2000

¹⁰ Cattani e Viviano- 2006

¹¹ Vecchi et al - 2004 ; Salma et al.- 2004; Turpin et al .-1991

¹² Salma et al.- 2004; Lonati et al.- 2007

dove α è il fattore medio di conversione da OC a composti organici, legato al fatto che le molecole dei composti organici presenti nel particolato contengono altri elementi oltre al carbonio. Questo fattore in area urbana è dell'ordine di 1.4-1.6¹³

Il metodo è valido se sono rispettati due presupposti fondamentali¹⁴ :

- OC primario e EC primario hanno la stessa sorgente, per cui esiste un rapporto $(OC/EC)_{\text{primario}}$ tipico per l'aerosol primario;
- EC è di origine primaria.

Questi requisiti sono di norma soddisfatti nel PM2.5, mentre nella frazione "coarse" del particolato aerodisperso (quella con granulometria maggiore di 2.5 μm) l'OC primario può essere in parte prodotto da fonti diverse da quelle di EC (in particolare emissioni biogeniche di pollini, spore e altri residui vegetali e emissioni antropogeniche "non-exhaust" legate a residui di pneumatici, freni ecc.).

Per questa ragione le determinazioni analitiche previste dal progetto sono state effettuate sul PM2.5, come d'altra parte indicato dalla normativa vigente per la speciazione del particolato (si veda questo proposito quanto riportato in nota nella premessa) .

Risulta evidente dalla *Equazione 1* e dalla *Equazione 2* che il calcolo di SOA e POA è possibile se si conosce il valore del rapporto $(OC/EC)_{\text{primario}}$. Questo rapporto può essere stimato sostanzialmente in due modi¹⁵ :

a. si ipotizza che i valori misurati più bassi di OC/EC rappresentino aerosol unicamente primario. Il rapporto OC/EC minimo calcolato diagrammando OC vs EC viene assunto nella formula del POA come una stima di $(OC/EC)_{\text{primario}}$. Occorre in generale verificare che il rapporto sia simile nella stagione calda e in quella fredda¹⁶ ;

b. si effettua una media dei rapporti OC/EC escludendo i giorni in cui la formazione di SOA può essere considerata trascurabile in base a dati di contorno (concentrazioni di altri inquinanti che sono indicatori di attività fotochimica, meteorologia ecc.)¹⁷ .

E' importante considerare che in condizioni come quelle della pianura padana il secondo approccio può portare a valori di OC/EC molto elevati e del tutto irrealistici. Infatti nei mesi invernali, in cui la formazione di SOA per attività fotochimica è minore, un significativo incremento del rapporto OC/EC può avvenire ugualmente a causa delle basse temperature (e ai conseguenti processi di condensazione di sostanze organiche sul particolato) e/o all'accumulo, in relazione a condizioni perduranti di stabilità atmosferica, di prodotti di ossidazione di composti organici emessi nei giorni precedenti alla misura.¹⁸

Per questa ragione nel presente documento per il calcolo di $(OC/EC)_{\text{primario}}$ è stato utilizzato il primo approccio, descritto in dettaglio nel capitolo seguente. A scopo di confronto è stato inoltre utilizzato anche un valore di $(OC/EC)_{\text{primario}}$ misurato sul particolato raccolto in un tunnel stradale nella città di Milano¹⁹, che può essere considerato un limite inferiore del rapporto $(OC/EC)_{\text{primario}}$ in area urbana.

¹³ Vecchi et al.-2004;Salma et al. - 2004 ; Lonati et al.- 2007; Piazzalunga et al. 2010

¹⁴ Salma et al.- 2004; Lonati et al.- 2007; Castro et al. 1999

¹⁵ Salma et al.- 2004

¹⁶ Castro et al. 1999,

¹⁷ Salma et al.- 2004

¹⁸ Lonati et al.- 2007

¹⁹ Lonati et al.- 2007

Risultati relativi alla composizione del PM_{2.5} prima dell'entrata in esercizio dell'impianto

Lo studio dettagliato delle componenti che costituiscono il particolato fine PM_{2.5} è stato condotto su 40 campioni scelti tra il totale dei campioni effettuati nella campagna ante operam (da dicembre 2010 ad ottobre 2011) secondo i criteri indicati nei paragrafi precedenti. Un primo esame di valutazione della significatività dei campioni scelti consiste nell'effettuare il bilancio della massa totale depositata sul filtro, ovvero verificare che la somma in peso di tutte le singoli componenti determinate analiticamente sia inferiore o al più uguale al peso di particolato raccolto durante la fase di campionamento; infatti va osservato che la determinazione del PM per via gravimetrica risente di un'incertezza tutt'altro che trascurabile e pertanto può accadere che la somma delle masse dei singoli composti, determinati analiticamente, superi la quantità di particolato raccolto in fase di campionamento. Risulta che tre campioni non soddisfano tale requisito sfiorando quindi la massa raccolta durante le campagne (nel dettaglio i tre campioni si riferiscono ai filtri dei giorni 24 dicembre 2010, 15 e 16 marzo 2011). Per quanto concerne il filtro del 19 settembre, sebbene per quest'ultimo sia verificato il bilancio di massa, lo scarto risulta molto piccolo e la ripartizione delle varie frazioni appare non coerente con quella degli altri campioni. Tutti i suddetti filtri sono stati scartati dalle successive valutazioni, pertanto il numero di campioni validi scende a 36.

La definizione del coefficiente $(OC/EC)_{\text{primario}}$ necessario per il calcolo della frazione organica primaria e secondaria è stato effettuato mediante l'approccio proposto da Castro (come specificato nel paragrafo precedente): i valori di OC totale ed EC determinati analiticamente vengono diagrammati e successivamente viene tracciata la retta passante per lo zero di minor pendenza in modo che quest'ultima risulti tangente al rapporto OC/EC più basso tra quelli diagrammati. Nel caso dei dati di monitoraggio ante operam si osserva che il rapporto minimo (pendenza della retta) risulta pari a 1,8 come mostrato in Figura 7. Tale valore si conferma in entrambe le stagioni calda e fredda, infatti la retta si adagia lungo due punti corrispondenti alle due stagioni, pertanto il valore 1,8 può rappresentare realisticamente il rapporto tra le due frazioni OC ed EC nel sito monitorato.

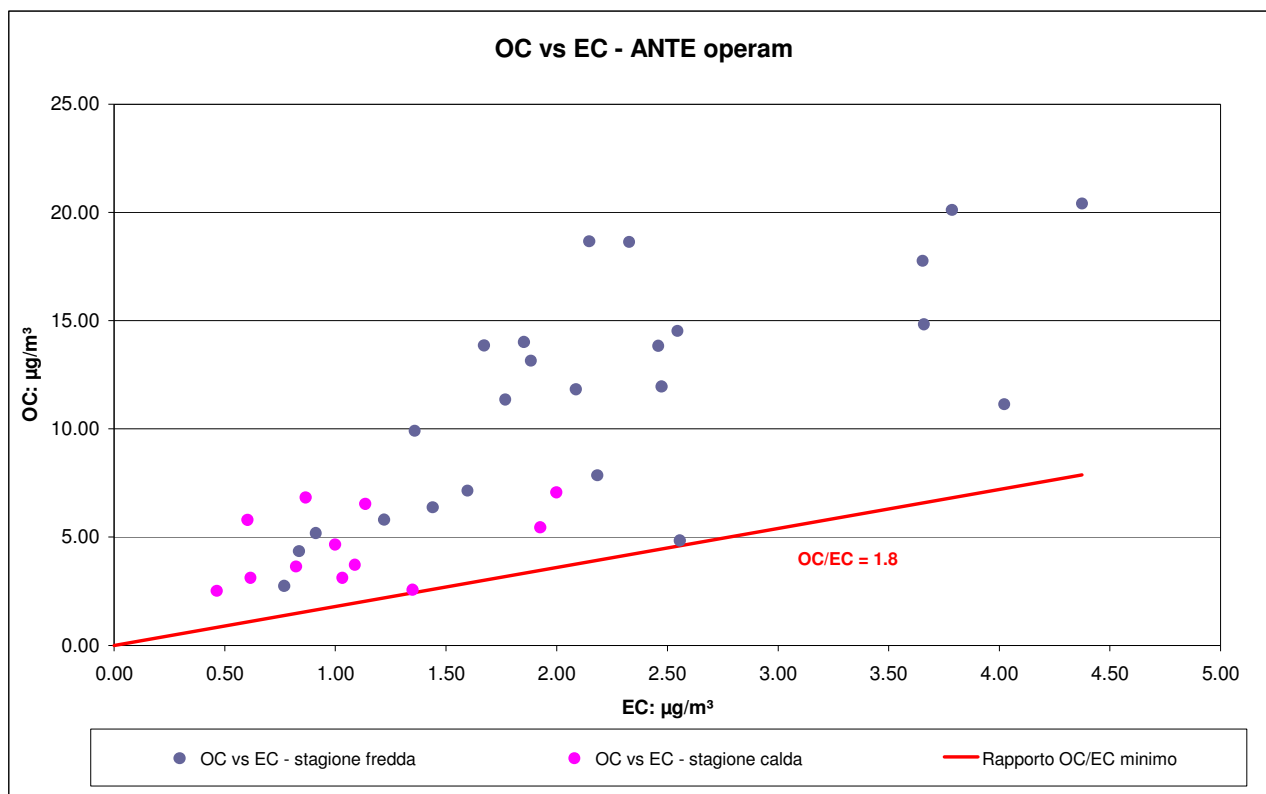


Figura 7: confronto EC – OC ante operam , e definizione del coefficiente $(OC/EC)_{\text{primario}}$

Di seguito si riportano i grafici della composizione media e della composizione giornaliera del particolato PM_{2,5} relativi ai 36 campioni validi ante operam (Figura 8 e Figura 9). Le concentrazioni degli ioni e del carbonio elementare EC sono state determinate analiticamente, mentre i valori di carbonio organico primario e secondario derivano da elaborazioni di risultati analitici secondo la procedura descritta nel paragrafo precedente con un coefficiente per il calcolo della frazione organica primaria (OC/EC)_{primario} pari a 1,8 come sopra riportato, ed fattore medio di conversione da OC a composti organici α pari a 1,4.

Nella tabella seguente si riportano le concentrazioni di PM_{2.5} prima dell'entrata in esercizio dell'impianto:

ANNO 2011	Concentrazione media di PM _{2.5} riferita alle campagne di misura ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentrazione media riferita ai 36 campioni selezionati ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Complessivo	32	36
Stagione calda	18	21
Stagione fredda	38	43

La componente primaria carboniosa, costituita da carbonio elementare (EC) e aerosol organico di origine primaria (POA), costituisce in media il 18% del particolato PM_{2,5}, e tale proporzione resta invariata in entrambe le stagioni (calda e fredda). La componente organica secondaria (SOA) rappresenta il 24% del particolato, e si notano differenti valori stagionali, con il valore più elevato nella stagione fredda probabilmente a seguito di fenomeni di condensazione di sostanze semivolatili sul particolato (Figura 8).

Uno studio recente condotto dal Politecnico di Milano riporta come coefficiente (OC/EC)_{primario} un valore pari a 0,67, calcolato utilizzando campioni di particolato raccolto all'interno di una galleria stradale dove si suppone che la frazione carboniosa sia sostanzialmente legata alle emissioni da traffico e quindi di natura primaria²⁰. Utilizzando questo coefficiente nella determinazione delle componenti carboniose si ottiene una riduzione della percentuale delle sostanze organiche primarie da 13% a 5% (come valore medio su tutta la campagna ante operam) ed ovviamente un aumento della frazione organica secondaria da 24% a 32%.

Questa configurazione rappresenta una ipotesi estrema in quanto il coefficiente 0,67 si riferisce a condizioni particolari non confrontabili con il sito di Collegno – Savonera: tuttavia fornisce una indicazione sul valore minimo di carbonio organico che ci può aspettare nel sito monitorato.

In sintesi i valori di carbonio primario, costituito dalla somma di EC e POA, costituiscono una frazione del particolato PM_{2,5} compresa tra il 10% ed il 18%.

I componenti ionici più rilevanti sono nitrati, solfati e ammonio; complessivamente costituiscono in media il 30% del PM_{2,5} e tale percentuale resta sostanzialmente invariata nelle due stagioni calda e fredda. Anche l'ammonio rimane invariato con una percentuale pari a circa il 7%. Ciò che differenzia le due stagioni sono le proporzioni tra i solfati ed i nitrati: nella stagione fredda prevalgono i nitrati (con una percentuale pari a 18% che supera di tre volte il valore dei solfati), viceversa nella stagione calda le due concentrazioni tendono ad avvicinarsi

Tale situazione è stata riscontrata anche in altri studi condotti nella provincia di Torino dove i nitrati potevano raggiungere percentuali fino a 6 volte quelle dei solfati; inoltre i tre ioni (nitrati, solfati e ammonio) si trovavano in maggiore percentuale nella frazione inferiore agli 0.95 μm ²¹ essendo prodotti in atmosfera a partire da precursori gassosi quali NH₃, NO_x ed SO₂ come sinteticamente descritto nel seguito .

²⁰ Lonati et al. - 2007

²¹ Arpa Friuli Venezia Giulia, Arpa Valle d'Aosta, Arpa Piemonte, Cantone Ticino -2012

Ammonio: La sorgente principale è l'ammoniaca derivante dall' agricoltura e dalle attività in particolare dall'allevamento zootecnico e dallo spargimento di concimi animali e fertilizzanti azotati.

Nitrati: sono presenti tipicamente come

- nitrato di ammonio (NH_4NO_3) risultante dalla neutralizzazione dell' HNO_3 in fase vapore da parte di NH_3
- nitrato di sodio NaNO_3 , originato dalla reazione tra NaCl e HNO_3 in fase vapore ²²

Il nitrato d'ammonio, che è il componente prevalente, è un composto semivolatile, per cui in condizioni di bassa temperatura (inverno) è favorita la condensazione di nitrato d'ammonio nella fase particolata ²³. Nei mesi freddi aumenta inoltre l'emissione di ossidi di azoto a causa dell'accensione degli impianti di riscaldamento e sono meno intensi i processi di fotolisi di HNO_3 ²⁴. In generale viene confermato il dato per cui il Nord Italia è uno dei territori europei che presenta una maggiore concentrazione di nitrati nel particolato durante i mesi freddi ²⁵.

Solfati: Come i nitrati si concentrano nelle frazioni più fini ($< 1.5 \mu\text{m}$), essendo componenti secondari del particolato originati dall'ossidazione dell' SO_2 . A differenza dei nitrati la presenza risulta percentualmente minore nella stagione fredda rispetto a quella calda, in quanto nei mesi estivi l'ossidazione di SO_2 a solfato è favorita ²⁶; il dato conferma quanto riportato in letteratura ²⁷ per altre zone del Nord Italia.

Con altri cationi si intende la somma di sodio, potassio, magnesio e calcio, per i quali non si evidenziano differenze significative in termini percentuali tra la stagione fredda e quella calda. Il calcio e magnesio (legati principalmente alla erosione e risospensione dei suoli) presentano i valori più alti in estate, mentre il sodio e il potassio aumentano nella stagione invernale (il primo è presumibilmente legato all'utilizzo del cloruro di sodio per lo sbrinamento delle strade, mentre il secondo proviene in parte dalla combustione della legna).

All'interno della categoria "altro" vengono ricompresi tutte quelle sostanze non determinate direttamente e calcolate come differenza tra il valore misurato di $\text{PM}_{2.5}$ e la somma delle componenti determinate analiticamente. Rientrano in questa voce tra l'altro i metalli non riportati sopra e in larga parte i composti a base di silicio (silicati). In generale questa frazione è costituita da particolato di origine primaria.

²² Colbeck

²³ Perrone et al. - 2010

²⁴ Regione Toscana- Progetto Regionale PATOS

²⁵ Perrone et al - 2012

²⁶ Perrone et al, 2010

²⁷ Perrone et al – 2010; Perrone et al – 2012; Arpa Emilia Romagna Progetto PolveRe 2a fase - 2005

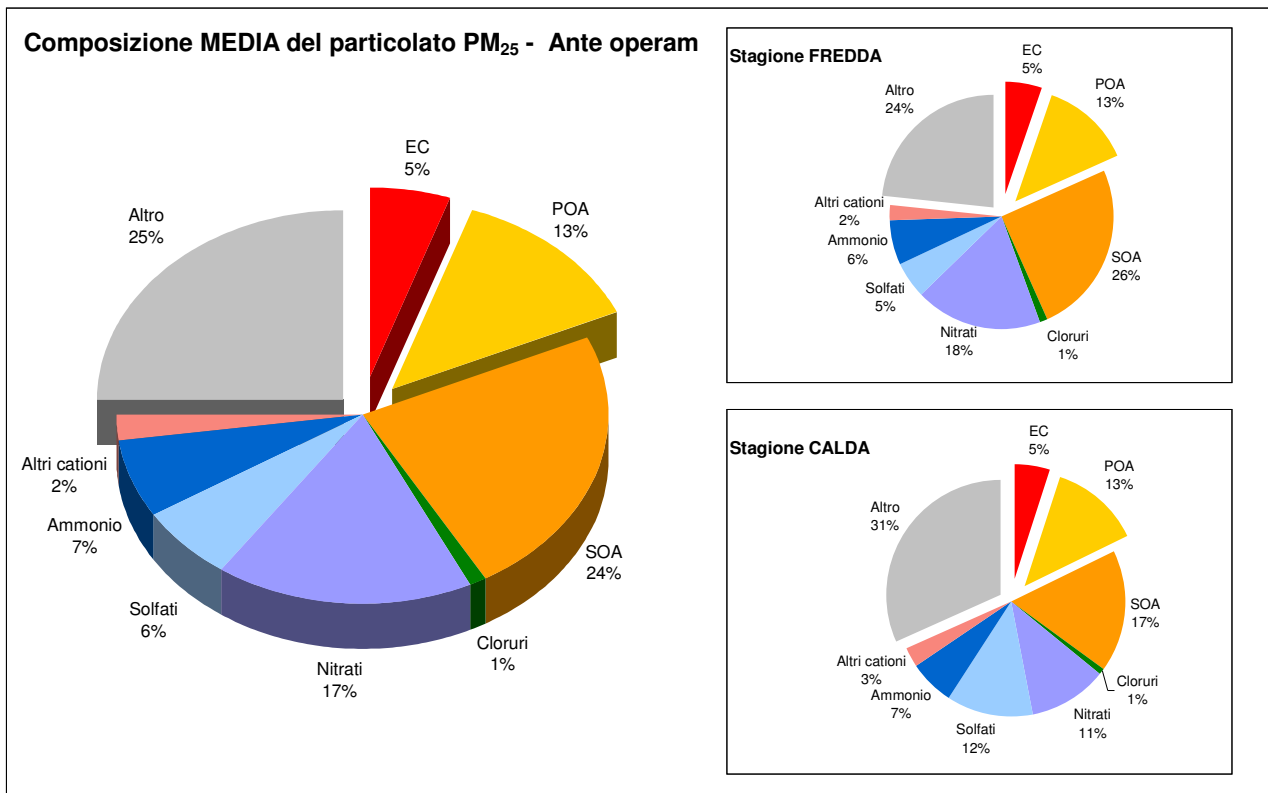


Figura 8 : composizione media del PM_{2,5} – ante operam

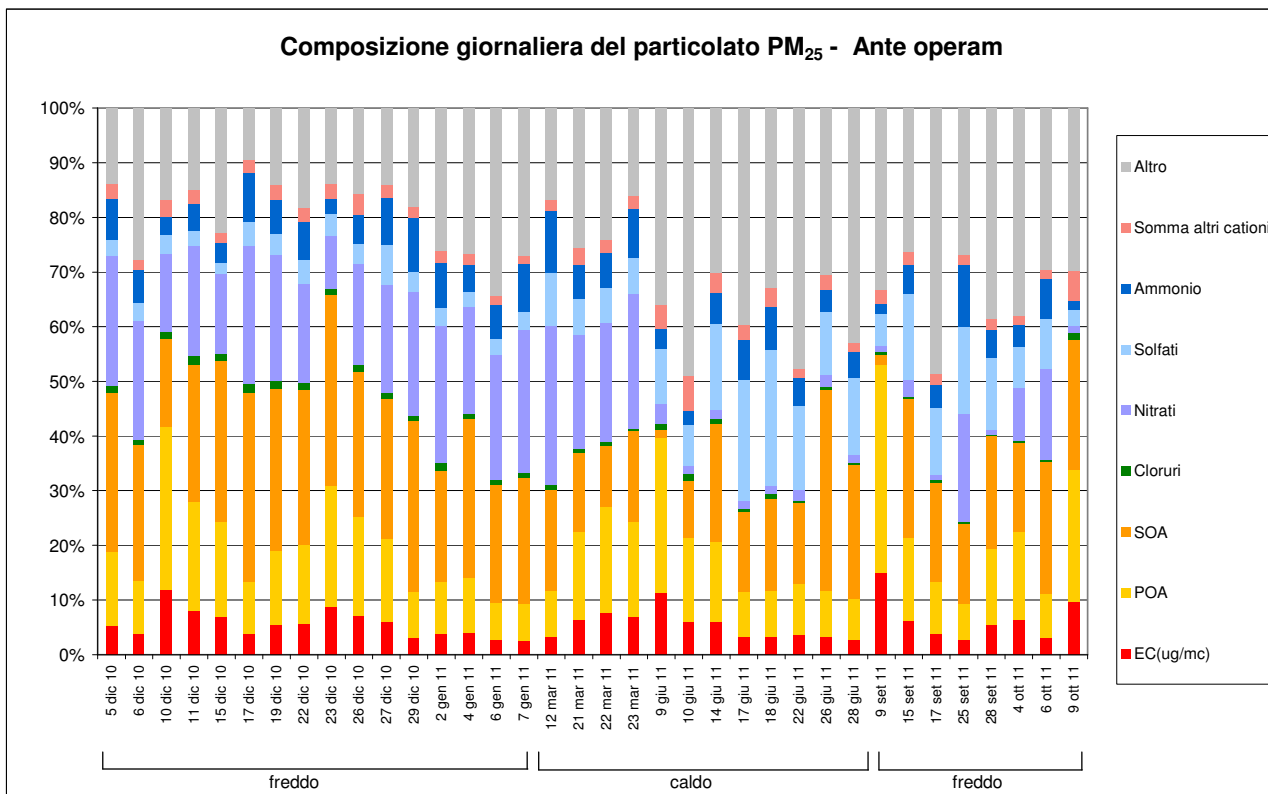


Figura 9 : composizione giornaliera del PM_{2,5} – ante operam

Nei grafici che seguono (Figura 10, Figura 11, Figura 12) viene riportata la composizione media del particolato, calcolata analizzando tre diverse condizioni ambientali nella fase che precede l'avvio della centrale: in base alla presenza o assenza di precipitazioni, in base alla stabilità o instabilità atmosferica (legata al grado di inversione termica al suolo), ed infine in base al giorno della settimana. Ciò che appare immediatamente evidente è la costanza della somma di carbonio elementare e POA (inquinanti primari) che si attesta in tutte le condizioni a valori compresi tra il 17 ed il 19%, che sono peraltro gli stessi valori riscontrati nelle due condizioni di stagione calda e stagione fredda. Per la frazione denominata "altro" si osservano alcune differenze tra vari confronti, con valori medi compresi tra il 22 ed il 27%, ma va sottolineato che tale voce non viene misurata direttamente e deriva dalla differenza tra il particolato raccolto e le masse dei singoli inquinanti pertanto il dato porta con sé le incertezze di misura degli altri parametri. L'unico parametro che mostra una sensibile variazione, nella comparazione tra le varie situazioni, è rappresentato dal nitrato, mentre i solfati mostrano una variazione apprezzabile solo nel confronto legato alle precipitazioni. In particolare nel confronto tra "tempo asciutto" e "tempo con precipitazioni" si osserva una riduzione dei nitrati di sei punti percentuali.

Le tre condizioni analizzate confermano l'azione della meteorologia nella riduzione dell'inquinamento: la concentrazione media del PM_{2,5} risulta infatti più elevata nel tempo asciutto rispetto a quando sono presenti precipitazioni e nelle condizioni di stabilità rispetto a quelle di instabilità; interessante risulta l'analisi rispetto al giorno della settimana nella quale la differenza di concentrazione tra giorno lavorativo (lun-ven) e il fine settimana è di soli 5 µg/m³. Tutti questi confronti vanno comunque trattati con l'opportuna cautela dal momento che il numero di dati disponibili per il calcolo delle medie può risultare in alcuni casi non sufficientemente ampio e quindi non completamente rappresentativo da un punto di vista statistico (ad esempio per la voce "Sabato e domenica" sono disponibili solo 11 dati).

In definitiva con i dati a disposizione si osserva come la meteorologia gioca un ruolo fondamentale nella definizione dei livelli complessivi di concentrazione delle polveri PM_{2,5} (si passa dai 43 µg/m³ in inverno ai 21 µg/m³ in estate), mentre la composizione media del particolato varia in modo meno marcato soprattutto per quanto riguarda gli inquinanti di natura primaria (in particolare per EC e POA).

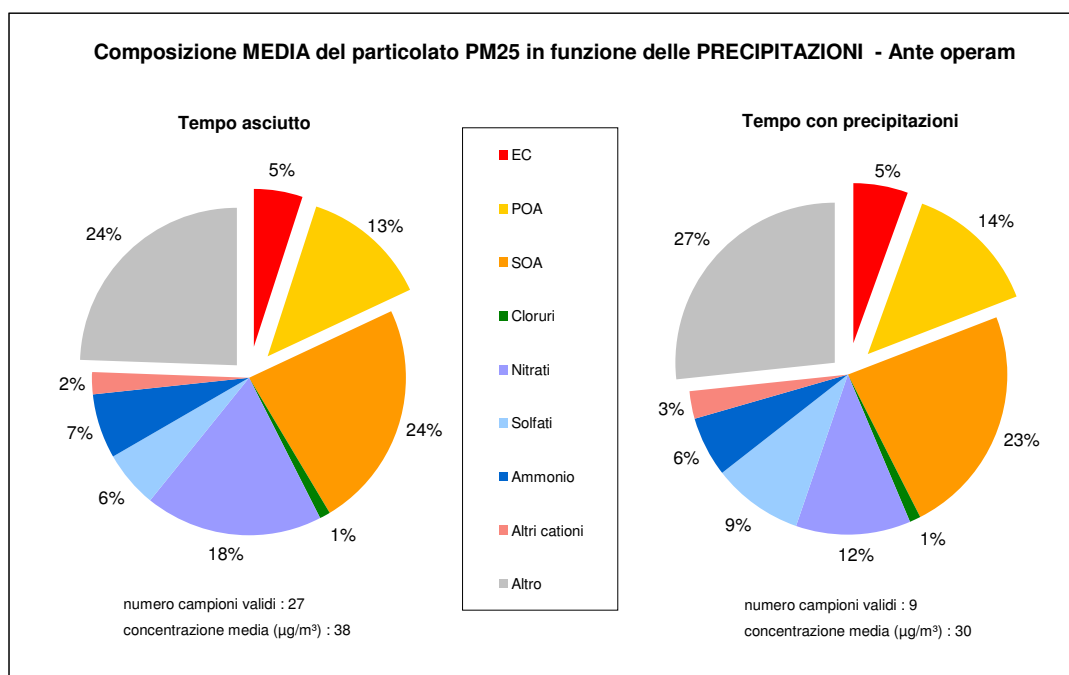


Figura 10: composizione media del PM_{2,5} in funzione della piovosità – ante operam

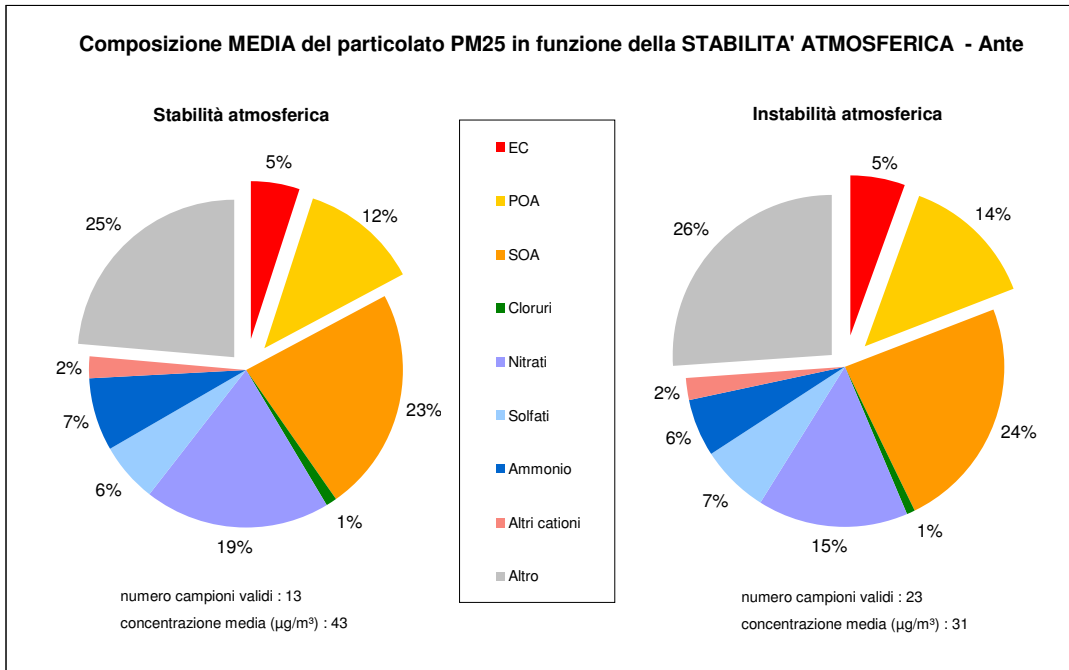


Figura 11 : composizione media del PM2,5 in funzione della stabilità atmosferica – ante operam

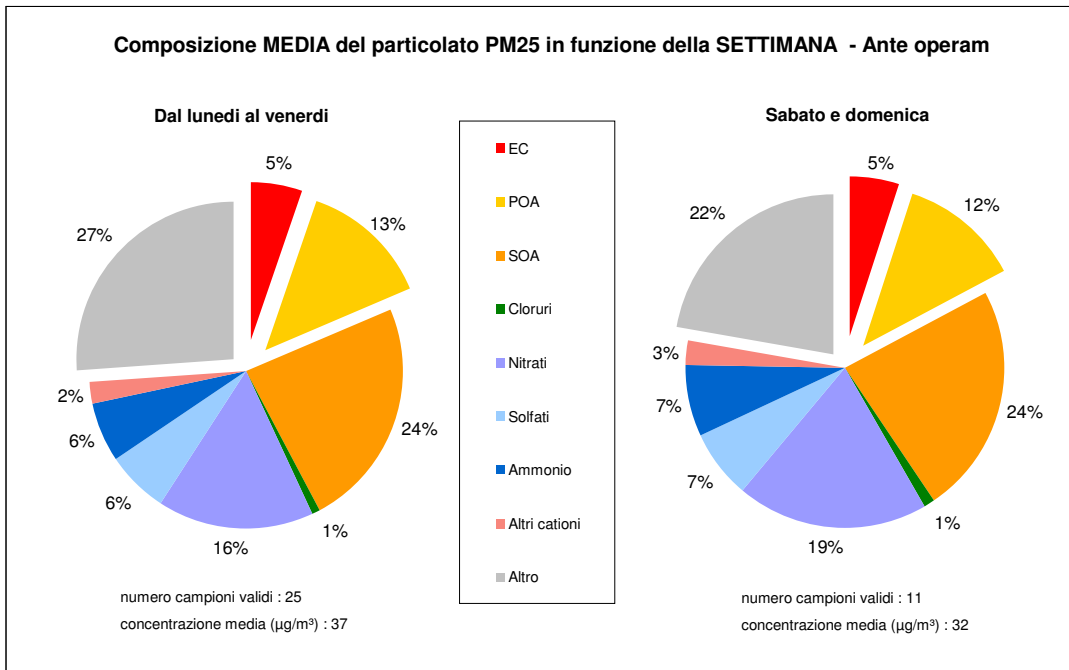


Figura 12: composizione media del PM2,5 in funzione dei giorni della settimana – ante operam

Risultati relativi alla composizione del PM2.5 dopo l'entrata in esercizio dell'impianto

Analogamente a quanto visto per l'ante operam, anche per i campioni post operam è stata eseguita la verifica del bilancio di massa sui 40 campioni selezionati e di questi ultimi ne sono stati esclusi 3 (05 maggio, 14 agosto, 16 ottobre).

La concentrazione media di PM2,5 di tutto il periodo è pari a 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; nelle singole stagioni, calda e fredda, si sono rilevati rispettivamente 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (vedere tabella seguente).

ANNO 2012	Concentrazione media di PM2.5 riferita alle campagne di misura ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentrazione media riferita ai 37 campioni selezionati ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Complessivo	25	35
Stagione calda	12	13
Stagione fredda	44	54

Rispetto alla campagna ante operam si evidenzia che in questo caso, sebbene il valore medio di particolato calcolato con dati validi selezionati sia confrontabile nelle due campagne (36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vs 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), le concentrazioni a livello stagionale risultano sensibilmente differenti: nella campagna del 2012 lo scarto tra la media invernale e quella estiva è più ampio rispetto al 2011 e, in particolar modo, la media invernale 2012 risulta decisamente più elevata. Lo scarto risulta più contenuto invece se si osservano le medie calcolate utilizzando tutti i dati delle campagne post operam.

In effetti il 2012 è stato un anno maggiormente critico sotto il profilo ambientale soprattutto per quanto riguarda i primi mesi dell'anno, con condizioni meteorologiche che hanno favorito la formazione e l'accumulo degli inquinanti; si rammenta l'episodio meteorologico di febbraio 2012 (già analizzato in modo approfondito nella relazione tecnica di progetto "Analisi comparata dei dati di PM10, PM2.5 e biossido di azoto nei periodi precedente e successivo all'entrata in esercizio dell'impianto") durante il quale la zona di Savonera è stata interessata da elevate concentrazioni di particolato.

Analogamente a quanto effettuato per i dati ante operam, anche in questo caso deve essere calcolato il coefficiente $(OC/EC)_{\text{primario}}$ per poter distinguere le varie componenti carboniose. Nel caso dei dati di monitoraggio post operam si osserva che il rapporto minimo (pendenza della retta) risulta pari a 1,8 come nell'ante operam (Figura 13).

In questa seconda situazione però il valore non viene confermato in entrambe le stagioni calda e fredda; in effetti la retta si adagia lungo un solo punto corrispondente alla stagione calda, con un rapporto OC/EC pari a 1,8, mentre nel caso della stagione fredda si osserva che il rapporto minimo risulta superiore a 3, valore quest'ultimo troppo elevato e non realistico. Tale situazione è riconducibile alle condizioni meteorologiche particolari che hanno caratterizzato il 2012, con un inverno particolarmente freddo e umido che ha favorito la condensazione del particolato secondario alterando di conseguenza i rapporti tra carbonio organico totale e carbonio elementare.

Uno studio condotto dall'Università di Milano, nel quale sono stati analizzati numerosi campioni di PM10, raccolti tra il 2005 ed il 2007, riporta un coefficiente $(OC/EC)_{\text{primario}}$ pari a 1,6 calcolato con i soli dati invernali, ovvero nel periodo dell'anno nel quale il coefficiente presenta mediamente i valori più elevati rispetto a quello estivo (anche a seguito del contributo legato alla combustione della legna). Inoltre sempre all'interno dello stesso studio si è osservato che il rapporto $(OC/EC)_{\text{primario}}$ è risultato essere più elevato nel PM10 rispetto al PM2,5 in entrambe le stagioni ²⁸.

²⁸ Piazzalunga et al - VeneziaPM2010

In sintesi il valore 1,6 applicato ai dati di PM_{2,5} può essere considerato come un estremo superiore dei possibili valori attribuibili al rapporto OC/EC. Nel presente lavoro si è deciso di adottare il valore di coefficiente pari a 1,8 per l'analisi dei dati sia ante che post operam, intendendo questo valore come stima cautelativa del massimo contributo della frazione primaria nel particolato PM_{2,5}.

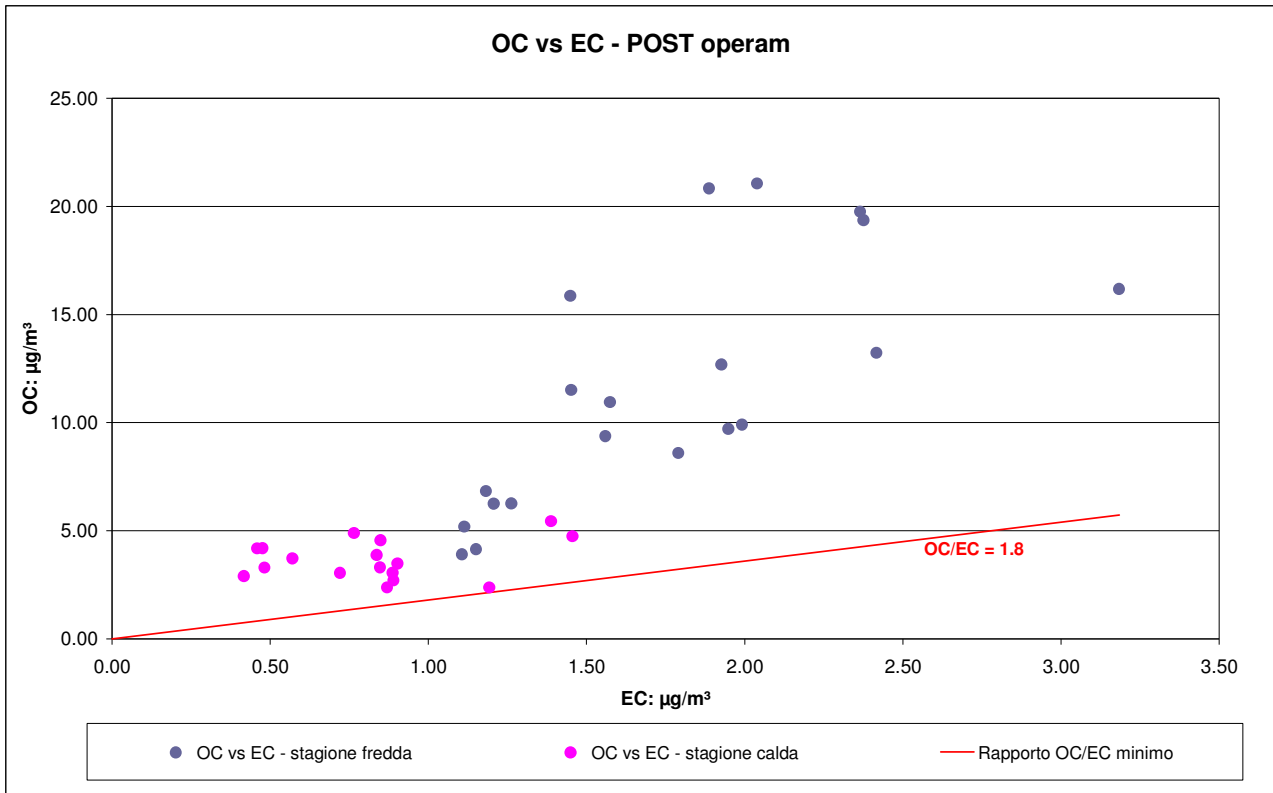


Figura 13: confronto EC – OC post operam , e definizione del coefficiente (OC/EC)primario

La componente primaria carboniosa (EC + POA) costituisce in media il 13% del particolato PM_{2,5} con una sensibile differenza tra il periodo freddo e quello caldo (rispettivamente 11% e 21%); viceversa la componente organica secondaria (SOA) rappresenta il 22% del particolato e rimane invariata nelle due stagioni (Figura 14 e Figura 15).

La situazione appare quindi invertita rispetto a quanto accade nella fase ante operam e una delle spiegazioni di tale fenomeno può ricercarsi nella differenza tra le due stagioni calda e fredda più marcata nel 2012 rispetto al 2011. Va comunque evidenziato che i periodi monitorati nei due anni non sono completamente sovrapponibili da un punto di vista temporale pertanto i confronti diretti tra l'ante ed il post operam devono essere valutati con le opportune cautele.

Anche in questo caso è possibile calcolare le percentuali carboniose utilizzando come coefficiente (OC/EC)_{primario} il valore 0,67. In questo caso i due valori di aerosol organico primario e secondario risultano pari rispettivamente a 4% e 27 %. Riassumendo i valori di carbonio primario, costituito dalla somma di EC e POA, costituiscono una frazione del particolato PM_{2,5} compresa tra l' 8% ed il 13%.

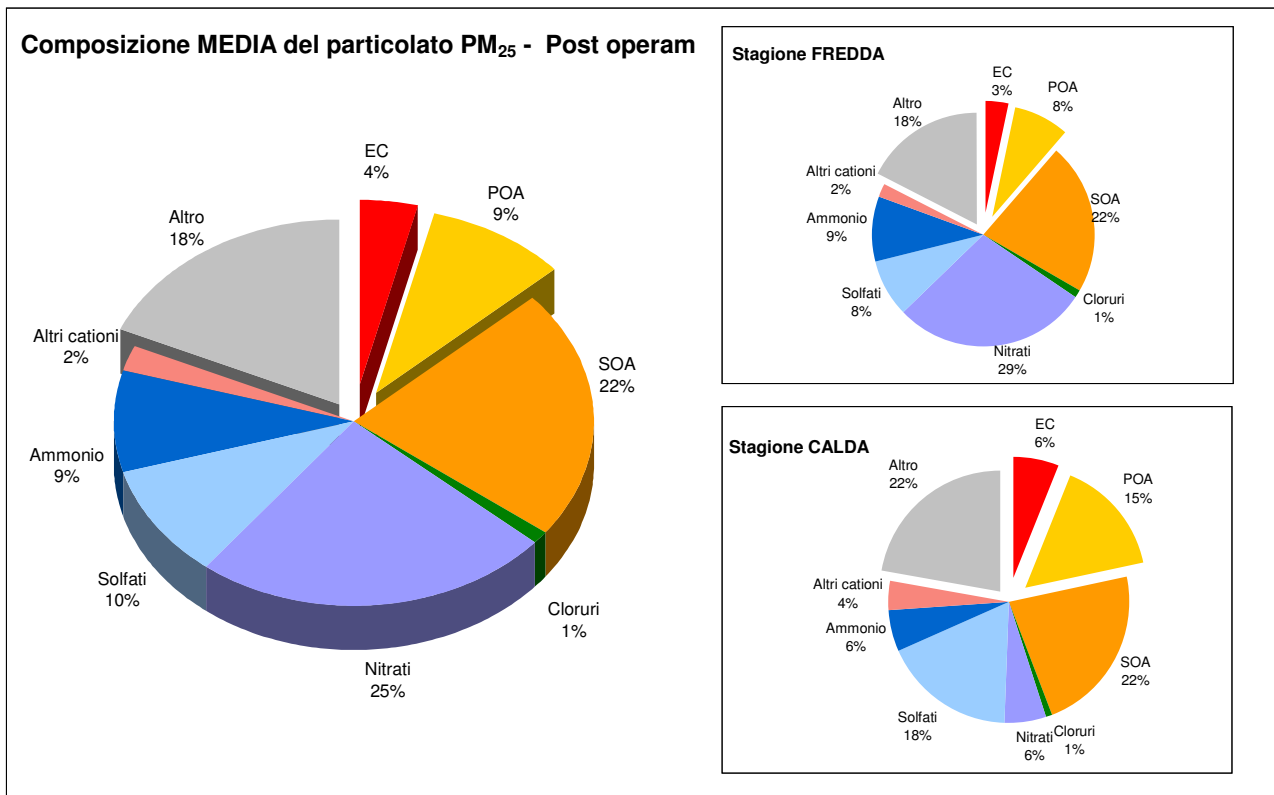


Figura 14: composizione media del PM_{2,5} – post operam

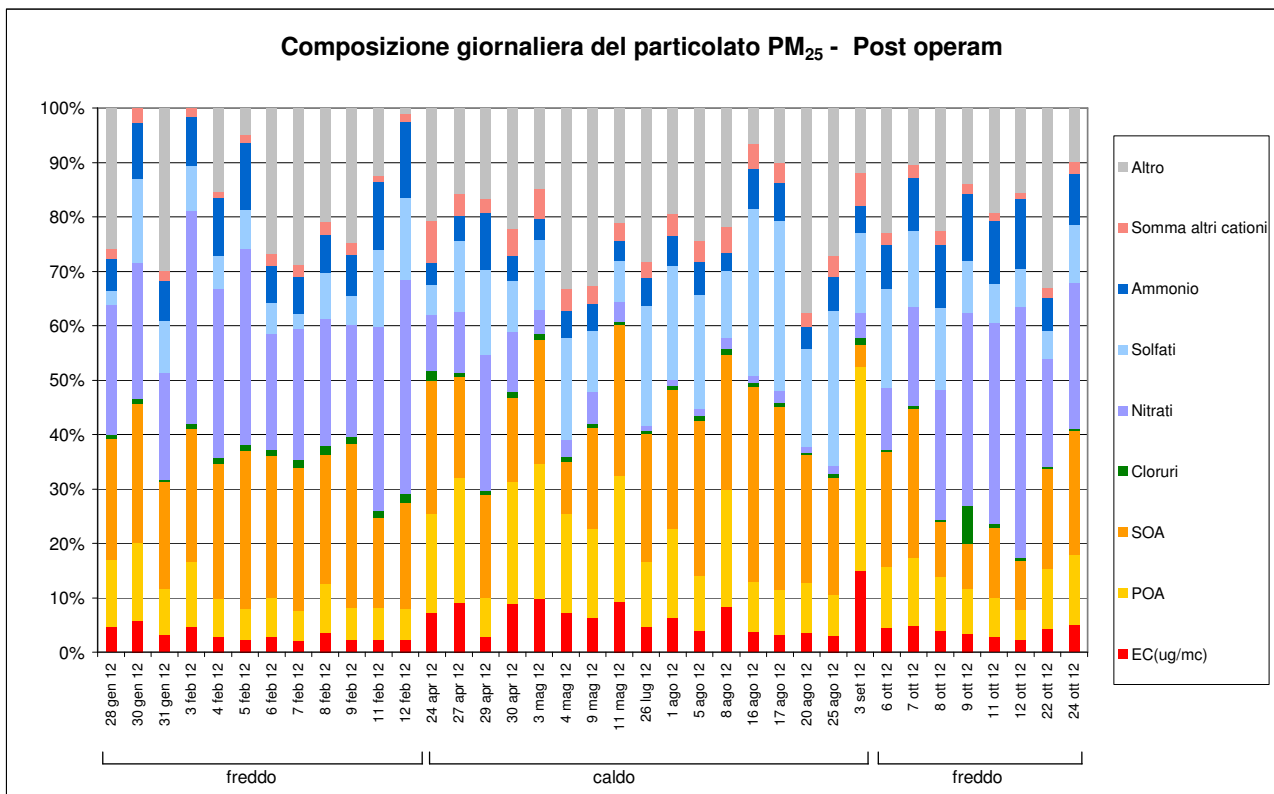


Figura 15: composizione giornaliera del PM_{2,5} – post operam

I componenti ionici più rilevanti (nitrati, solfati e ammonio) costituiscono in media il 44% del PM_{2,5} e tale percentuale varia notevolmente tra le due stagioni: nel periodo freddo si arriva al 46% mentre in quello caldo è pari al 30%. Analogamente all'ante operam si notano le variazioni di proporzioni tra i solfati ed i nitrati: nella stagione fredda prevalgono i nitrati (con una percentuale pari a 29% che supera di quasi quattro volte il valore dei solfati), viceversa nella stagione calda i nitrati subiscono una forte contrazione, mentre i solfati raddoppiano. L'ammonio presenta una variazione tra stagione calda e fredda non sostanziale.

In particolare per i nitrati si osserva una percentuale decisamente più elevata nella stagione fredda del 2012 rispetto al 2011 (rispettivamente 29% e 18%): sulla base di quanto riportato al paragrafo precedente in merito alla formazione dei nitrati, si osserva che, nel periodo compreso tra la fine di gennaio e l'inizio di febbraio 2012, si sono verificate condizioni meteorologiche critiche con un episodio di freddo particolarmente intenso della durata di alcuni giorni che può aver favorito i processi di condensazione del nitrato d'ammonio nella fase particolata.

Nei grafici che seguono (Figura 16, Figura 17, Figura 18) viene riportata la composizione media del particolato, calcolata analizzando tre diverse condizioni ambientali nella fase successiva all'avvio della centrale: in base alla presenza o assenza di precipitazioni, in base alla stabilità o instabilità atmosferica (legata al grado di inversione termica al suolo), ed infine in base al giorno della settimana. In generale si osserva che la somma di carbonio elementare ed aerosol organico primario si attesta a valori compresi tra 13% e 14%, ad esclusione del confronto rispetto ai giorni della settimana dove nella situazione "sabato e domenica" la somma scende al 11%.

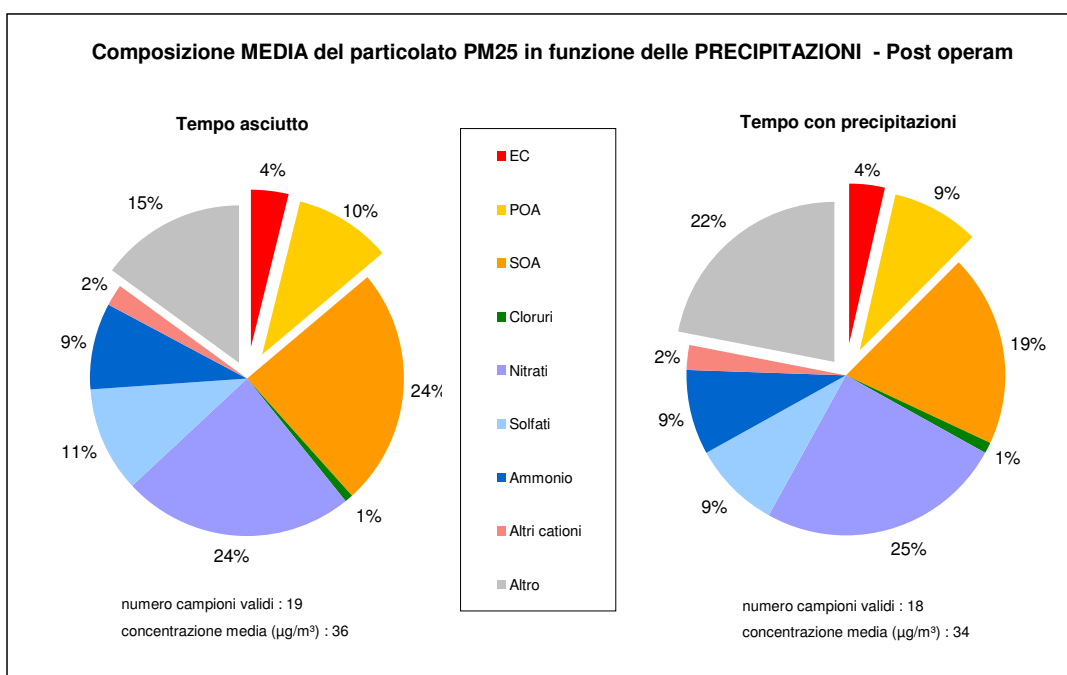


Figura 16: composizione media del PM_{2,5} in funzione della piovosità – post operam

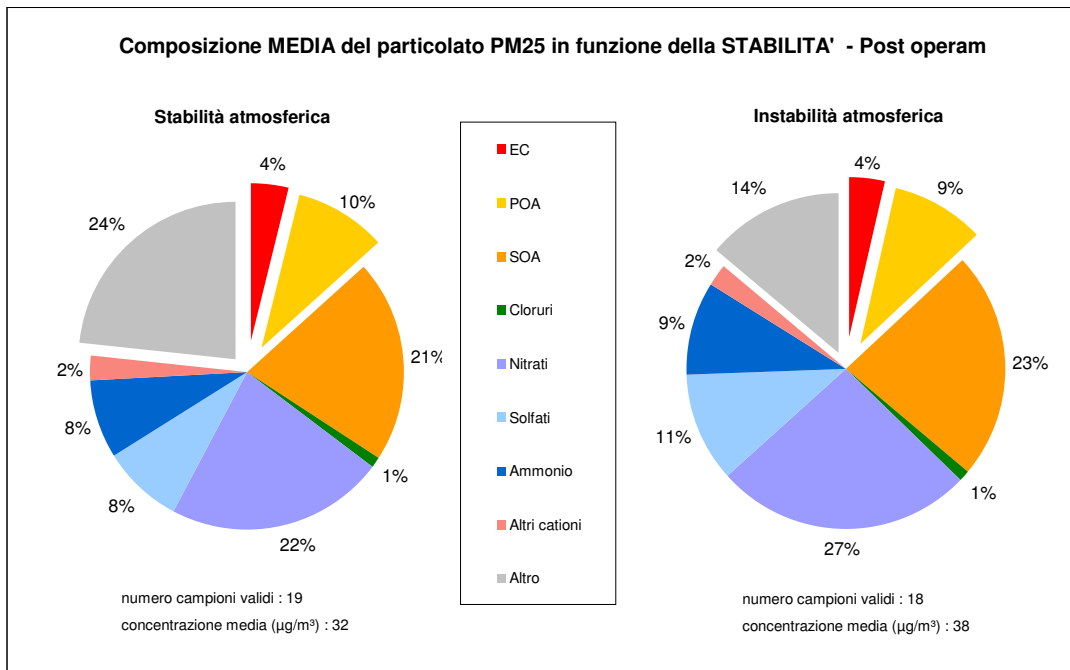


Figura 17: composizione media del PM2,5 in funzione della stabilità atmosferica – post operam

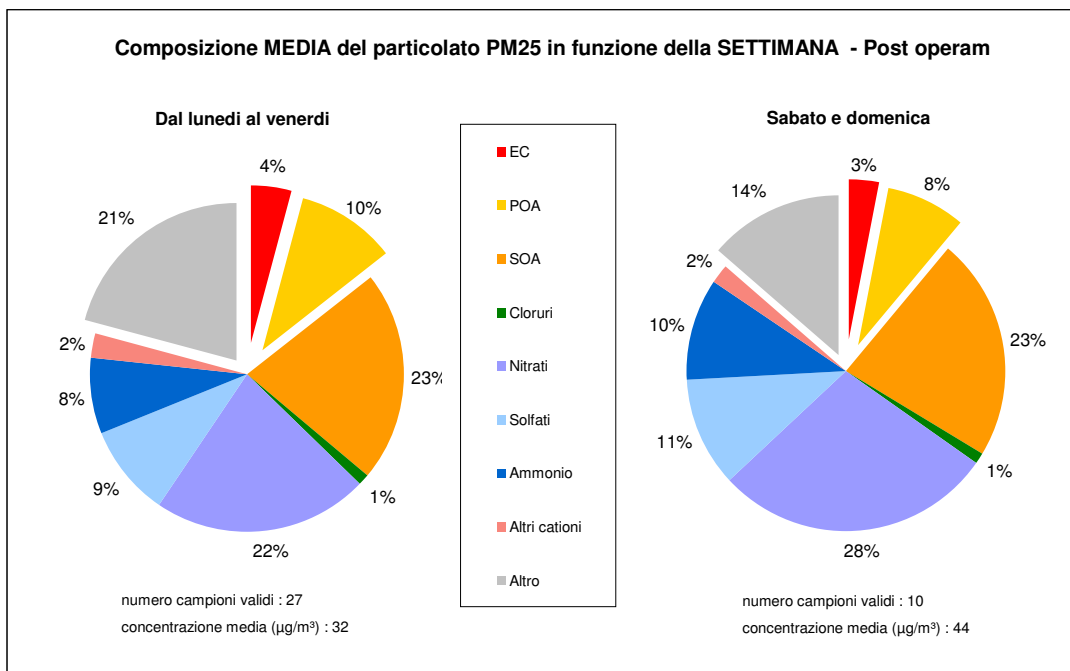


Figura 18: composizione media del PM2,5 in funzione dei giorni della settimana – post operam

Nei tre confronti la concentrazione media del PM2,5 presenta una riduzione minima solo nella situazione legata alle precipitazioni, mentre nelle altre due situazioni si assiste ad un aumento della concentrazione media nei casi di “instabilità atmosferica” e nei “fine settimana”, e ciò appare in contrasto con quanto avviene generalmente nei processi di dispersione degli inquinanti (l’instabilità atmosferica favorisce una riduzione del particolato perché permette il rimescolamento delle masse d’aria, e nei fine settimana la riduzione del traffico veicolare comporta una riduzione delle emissioni in atmosfera).

Di seguito vengono analizzate e dettagliate le tre situazioni, ma va sottolineato che, in generale come per l'ante operam, tutti questi confronti vanno trattati con l'opportuna cautela dal momento che il numero di dati disponibili per il calcolo delle medie può risultare in alcuni casi non sufficientemente ampio e quindi non completamente rappresentativo da un punto di vista statistico (ad esempio per la voce "Sabato e domenica" sono disponibili solo 10 dati).

Precipitazioni: nel 2012 le precipitazioni sono state non solo di tipo piovoso, come è accaduto nel 2011, ma, proprio a seguito del freddo intenso di gennaio-febbraio, anche a carattere nevoso. In particolare tra i 40 campioni selezionati per lo studio della composizione del PM_{2,5} vi sono 5 giornate nelle quali ha nevicato e, in particolare, in tre di queste la quantità di neve caduta è stata pari ad 1 cm (Figura 3).

La ridotta quantità di neve caduta e la discontinuità temporale del fenomeno hanno di fatto contribuito poco alla riduzione del particolato atmosferico, e quindi le corrispondenti concentrazioni giornaliere registrate sono risultate particolarmente elevate (fino a 91 µg/m³).

In definitiva nel calcolo della concentrazione media nella condizione di "tempo con precipitazione" sono state incluse anche queste tre giornate particolari che di fatto hanno contribuito ad innalzare la media giornaliera di PM_{2,5} al valore di 34 µg/m³. Se si escludono tali giornate dal calcolo, la media di PM_{2,5} scende al valore di 25 µg/m³, nettamente inferiore alla condizione di "tempo asciutto".

Stabilità atmosferica: il criterio con il quale si definisce la presenza di stabilità atmosferica in un determinato giorno è di tipo qualitativo, pertanto è sufficiente vi siano condizioni di inversione termica al suolo anche solo in alcune ore della giornata perché quest'ultima venga definita come stabile.

Nel periodo caldo però può accadere che nelle prime ore del mattino si verifichino fenomeni di inversione termica al suolo che spariscono con il trascorrere della giornata e che di fatto non contribuiscono in alcun modo alla formazione di strati atmosferici stagnanti che impediscono il rimescolamento delle masse d'aria. Viceversa in inverno bastano alcune ore di inversione termica per compromettere la circolazione dell'aria e favorire l'accumulo degli inquinanti al suolo con conseguente incremento significativo delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{2,5}.

Nel calcolo della concentrazione media nella condizione di "stabilità atmosferica" sono stati inclusi, proprio per l'approccio qualitativo sopra descritto, anche i valori relativi alla stagione calda dove le concentrazioni di particolato risultano molto basse, e queste ultime hanno quindi abbassato il valore medio complessivo.

D'altro canto attualmente non è disponibile un indice sintetico giornaliero che permetta di discriminare in modo quantitativo ed oggettivo le giornate che producono una reale stabilità atmosferica con stratificazione delle masse d'aria dalle altre.

Giorno della settimana: il confronto mostra un aumento della concentrazione di PM_{2,5} nel fine settimana rispetto ai giorni lavorativi contrariamente a quanto accade nel resto della rete regionale. Il problema è da ricercarsi nella numerosità del campione statistico: infatti i dati disponibili per la condizione di "sabato e domenica" sono solamente 10 e distribuiti soprattutto nel periodo invernale caratterizzato, come già specificato in altre parti del presente documento, da concentrazioni medie giornaliere particolarmente elevate.

Per confronto le medie di "Sabato e domenica" delle prime campagne invernali dei due anni 2011 e 2012 risultano rispettivamente pari a 43 µg/m³ e 69 µg/m³ (calcolate in entrambi i casi con 5 dati).

Conclusioni

Lo studio di dettaglio della composizione media del particolato PM_{2,5} ha evidenziato come, nel sito oggetto del monitoraggio, la frazione organica totale (costituita da carbonio elementare EC, e sostanza organica primaria e secondaria OC) costituisce - sia nel periodo ante operam che in quello post operam - un quota importante del particolato stesso, con valori compresi tra il 35% ed il 42% della massa totale.

La frazione organica primaria (costituita da EC e sost. organica primaria POA) presenta valori compresi tra l' 13% ed il 18% (utilizzando un rapporto $(OC/EC)_{\text{primario}}$ pari a 1,8), mentre la frazione primaria totale (calcolata includendo le voci "Altro", "Altri cationi" e "Cloruri") oscilla tra il 24% ed il 46%.

Il confronto tra la composizione media del particolato nelle due condizioni ante vs post operam, mostra una sensibile differenza nella ripartizione percentuale dei singoli inquinanti, legata soprattutto alla forte variazione dei solfati e dei nitrati, componenti secondari inorganici.

Se nella campagna del 2011 le differenze tra la stagione calda e fredda risultano estremamente contenute, in quella del 2012 si osserva che nel periodo freddo la quantità di nitrati è superiore a quanto osservato nell'anno precedente (con uno scarto dell' 11%) mentre nella stagione calda il valore si riduce drasticamente di quasi un quinto risultando inferiore a quanto misurato nel 2011. Nel 2012 per i solfati si evidenzia che, a differenza di quanto accade nel 2011, lo scarto tra stagione calda e fredda è decisamente più elevato).

Le motivazioni che portano a tali differenze vanno ricercate nella differente meteorologia che ha caratterizzato i due anni, ante e post operam, soprattutto per quanto riguarda i mesi di gennaio e febbraio 2012 caratterizzati da condizioni meteorologiche estreme. L'aumento della componente secondaria inorganica nella stagione invernale, in particolare per quanto riguarda i nitrati, è d'altra parte una fenomeno che si riscontra in tutta la pianura padana.

In conclusione la frazione di inquinanti carboniosi di natura primaria costituisce in media, considerando sia il periodo ante operam che quello post operam, una quota del particolato atmosferico PM_{2,5} compresa tra il 9% ed il 16% (con un coefficiente $(OC/EC)_{\text{primario}}$ rispettivamente pari a 0,67 e 1,8).

Includendo anche i componenti primari inorganici, la frazione primaria totale – vale a dire emessa direttamente come tale in atmosfera e per la quale è possibile agire anche localmente a fini di risanamento - è stimabile in media tra il 33% ed il 40% del PM_{2.5}. Questa percentuale è per sua natura riferita all'insieme dei contributi delle diverse fonti presenti nell'area di studio; per una valutazione dei singoli contributi delle tipologie di fonti più significative (traffico, riscaldamento ed emissioni puntuali) si rimanda alla relazione tecnica *"Studio modellistico sull'area di Savonera"*, a cura del Dipartimento tematico Sistemi Previsionali di Arpa Piemonte.

Bibliografia

- Turpin et al , *Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol*, Env. Sci. Technol, 25 (1991)
- Birch, M.E., Carry, R.A., . *Elemental carbon based for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. Aerosol Science and Technology* 25, (1996)
- Castro et al., *Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations*, Atm. Env.33 (1999)
- Jenkin, Clemitshaw *Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer Atmospheric Environment*, Volume 34, 16 (2000)
- Arpa Lombardia- Fondazione Lombardia per l'ambiente, *Relazione sintetica finale progetto PUMI* (2003)
- Vecchi et al , *The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM1 and PM2.5 concentrations and composition in the urban area of Milan (Italy)*, Atm. Env. 38 (2004)
- Salma et al. *Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary*, Atm.Env. 38 (2004)
- Cabada et al, *Estimating the Secondary Organic Aerosol Contribution to PM2.5 using the EC Tracer*, Aer.Sci. Technol, 38(2004)
- De Lauretis-Liburdi, *Emissioni in atmosfera nelle aree urbane*, in APAT- Primo rapporto annuale sulla qualità dell'ambiente urbano (2004)
- Arpa EMR-Università degli Studi di Bologna *Progetto di caratterizzazione chimico-fisica del particolato atmosferico nelle classi dimensionali tra 10 e 0,4 µm- relazione tecnica finale - 2ª fase* (2005)
- Giuliano-Lonati , *Polveri fini in atmosfera: la componente secondaria*, Energia 3 (2005)
- Pertot et al., *Inventari delle emissioni in atmosfera nelle aree urbane*, in APAT - Secondo rapporto annuale sulla qualità dell'aria in ambiente urbano (2005)
- Cattani e Viviano (a cura di) - *Stazione di rilevamento dell'Istituto Superiore di Sanità per lo studio della qualità dell'aria: anni 2003 e 2004- Rapporto Istisan 06/13* (2006)
- Lonati et al. , *Primary and secondary carbonaceous species in PM2.5 samples in Milan(Italy)*, Atm.Env. 41(2007)
- Romanelli et al., *Il progetto PATOS. Particolato atmosferico in Toscana*, in atti Workshop progetto PATOS (2007)
- Piazzalunga et al., *Valutazione del rapporto (OC/EC)_{primario} in Regione Lombardia*, in Atti del 4° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico PM2010 (2010)
- Piazzalunga, Aet al.,*On the effect of water-soluble compounds removal in EC quantification by TOT analysis Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, (2011)
- Arpa Friuli Venezia Giulia, Arpa Valle d'Aosta, Arpa Piemonte, Cantone Ticino , *Progetto Europeo iMONITRAFI ETC Spazio Alpino Work Package 5 – Attività 5.5 – Rapporto Campagne di Misura* (2012)
- Piazzalunga et al.,*Optimisation of analytical procedures for the quantification of ionic and carbonaceous fractions in the atmospheric aerosol and applicationsto real ambient samples. Anal Bioanal Chem* 405, (2013)