



LIFE 15 IPE IT 013

With the contribution
of the LIFE Programme
of the European Union



Monitoring the environmental effects of pollutants reduction measures implemented by air quality improvement plans

Interim Report





LIFE 15 IPE IT 013

With the contribution
of the LIFE Programme
of the European Union



This document was produced within the project PREPAIR (LIFE 15 IPE IT 013) financed by the program LIFE 2014-2020 of the European Union within the action D6 “Monitoring the environmental effects of pollutants reduction measures implemented by air quality improvement plans”

Closing date: 31/12/2021

Beneficiary responsible for implementation: ARPA Lombardia

Authors:

Andrea Algieri, Cristina Colombi, Eleonora Cuccia, Luca D’Angelo, Umberto Dal Santo, Guido Lanzani - ARPALombardia)

Dimitri Bacco, Vanes Poluzzi, Fabiana Scotto, Arianna Trentini - ARPAE Emilia Romagna)

Luisella Bardi, Annalisa Bruno, Roberta De Maria, Milena Sacco, Ivan Tombolato (ARPA Piemonte),

Silvia Pistollato, Luca Zagolin - ARPA Veneto

Tiziana Magri, Manuela Zublena - ARPA Valle D’Aosta

Monitoring pillar coordinator: ARPAE Emilia-Romagna

Monitoring the environmental effects of pollutants reduction measures implemented by air quality improvement plans

Interim Report Action D6

PM10 Chemical Composition on special stations

SOMMARIO

PREMESSA	6
Il progetto LIFE-IP PREPAIR	6
1. STAZIONI SPECIALI: Azione 4 del Progetto Prepair	6
Siti di misura	8
2. COMPOSIZIONE CHIMICA DEL BACINO PADANO	9
Introduzione	9
Analisi dati	10
3. ANALISI DATI SERIE STORICA MILANO PASCAL	33
4. Conclusioni	42
Appendice A	45
Torino	45
Bologna	47
Milano Pascal	50
Vicenza Ferrovieri	53
Schivenoglia	55
Aosta	58



PREMESSA

Il progetto LIFE-IP PREPAIR

Il progetto LIFE-IP PREPAIR è stato avviato nel 2017 con l'obiettivo di realizzare strumenti e azioni per il miglioramento della qualità dell'aria nel Bacino del Po.

Il Bacino del Po rappresenta un'area critica per la qualità dell'aria, in quanto spesso vengono superati i valori limite di polveri fini, e ozono e, localmente, ossidi di azoto fissati dall'Unione Europea. Rientrano in quest'area le regioni del Nord Italia e le città metropolitane di Milano, Bologna e Torino.

Questa zona è densamente popolata e altamente industrializzata. Tonnellate di ossidi di azoto, polveri e ammoniaca vengono emesse annualmente in atmosfera da un'ampia varietà di fonti inquinanti, principalmente legate al traffico, al riscaldamento domestico, all'industria, alla produzione di energia e all'agricoltura. L'ammoniaca, emessa principalmente dalle attività agricole e zootecniche, contribuisce in modo sostanziale alla formazione di polveri secondarie, che costituiscono una frazione significativa delle polveri totali in atmosfera. A causa delle condizioni meteorologiche e delle caratteristiche morfologiche del bacino, che impediscono il rimescolamento dell'atmosfera, le concentrazioni di fondo del particolato, nel periodo invernale, sono spesso elevate.

Al fine di migliorare la qualità dell'aria nella Pianura Padana, dal 2005 le Regioni hanno sottoscritto Accordi di Programma individuando azioni coordinate e omogenee per limitare le emissioni derivanti dalle attività più emissive.

Il progetto PREPAIR mira ad attuare su più ampia scala le misure previste dai piani regionali e dall'Accordo di Bacino del Po 2013, rafforzando la sostenibilità e la durabilità dei risultati: il progetto, infatti, coinvolge non solo le regioni padane e le sue principali città, ma anche la Slovenia, per la sua contiguità territoriale lungo il bacino dell'Adriatico settentrionale e per le sue simili caratteristiche a livello emissivo e meteorologico.

Le azioni del progetto riguardano i settori più emissivi quali agricoltura, combustione di biomasse per uso domestico, trasporto di merci e persone, consumo energetico e lo sviluppo di strumenti comuni per il monitoraggio delle emissioni e per la valutazione della qualità dell'aria su tutta l'area di progetto.

1. STAZIONI SPECIALI: Azione 4 del Progetto Prepair

Nell'ambito del progetto PREPAIR l'azione A4 ha previsto la creazione di una rete di misura per la caratterizzazione chimica del PM₁₀. Tale rete è stata creata sulla base di stazioni di monitoraggio già esistenti ed è composta da quattro siti di fondo urbano - Torino, Milano, Vicenza e Bologna - e uno rurale - Schivenoglia. In ogni sito sono in funzione due campionatori gravimetrici a basso volume per la raccolta di campioni di PM₁₀ su filtri con diametro 47 mm, uno per membrane in fibra di quarzo e l'altro in esteri misti di cellulosa o teflon. Quest'ultimi sono dedicati all'analisi degli elementi con Z>11, condotta tramite la tecnica XRF, mentre i filtri in quarzo sono impiegati per la determinazione della componente carboniosa, tramite tecnica termo-ottica TOT/TOR, e di anioni, cationi e zuccheri (levoglucosano) tramite cromatografia ionica.

Per il dettaglio dei protocolli di analisi si rimanda ai documenti ufficiali presenti nel sito.

La struttura della rete di misurazione (Figura 1.1) è stata concepita per rispondere all'obiettivo dell'azione D4 del progetto, partendo dalle risorse già disponibili. I dati raccolti consentiranno l'analisi intra-situ, per verificare le variazioni dei parametri di qualità dell'aria e la pressione delle fonti, a seguito dell'attuazione dei Piani regionali per la qualità dell'aria. Inoltre, le misurazioni omogenee effettuate su diversi punti della Pianura Padana consentiranno il confronto inter-situ, per verificare la qualità complessiva dell'aria nell'area orografica considerata.





Figura 1.1: Mappa delle stazioni di misura (in rosso quelle speciali dell'azione A4 di Prepair ed in blu il sito di Aosta).

Le misure vengono effettuate giornalmente e, su ogni filtro, ARPA Lombardia effettua le seguenti analisi:

- Elementi: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb e Pb
- Cationi: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
- Anioni: Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}
- Zuccheri: Levoglucosano
- Composti carboniosi: OC (Carbonio Organico) e EC (Carbonio Elementare)

Attraverso il bilancio di massa è possibile tracciare la composizione chimica del particolato.

Molti elementi si trovano nel particolato prevalentemente associati all'ossigeno, pertanto, trasformando gli elementi presenti nei loro ossidi più abbondanti, attraverso rapporti stechiometrici e fattori di arricchimento, è possibile ottenere la frazione dei composti di origine crostali nel PM₁₀. Questa risulta importante per valutare, ad esempio, il contributo della risospensione dal suolo.

La determinazione degli ioni è fondamentale per stimare la quantità di composti secondari inorganici: nitrato di ammonio, correlato a fonti di combustione (traffico e biomassa) e fonti di ammoniaca (agricoltura, zootecnia, ecc.); solfato di ammonio, sostanzialmente correlato alle stesse fonti ma con una prevalenza predominante per il riscaldamento e la produzione di energia.

Il levoglucosano è un composto organico appartenente alla famiglia degli zuccheri. In particolare, si tratta di uno zucchero anidro che si forma a seguito della decomposizione termica della cellulosa durante la sua combustione. Essendo emesso come particolato, rappresenta uno specifico marcatore della combustione della biomassa nel PM (Simoneit et al., 1999). Potassio e rubidio sono anch'essi traccianti della combustione della biomassa ma non univoci, in quanto di origine anche crostale.

La frazione carboniosa (OC e EC) è una componente importante del PM₁₀. La concentrazione di massa dell'OC è riferita al solo carbonio; pertanto, non viene considerata nella massa dell'OC il peso degli atomi leggeri ad esso legati a formare la materia organica (OM). L'EC è generalmente identificato come una componente refrattaria che assorbe la luce nel visibile, generalmente identificato come fuliggine, ed è generato dalla combustione incompleta di materiale organico prodotto dal traffico, dal riscaldamento residenziale, dalle attività industriali e



dalla produzione di energia tramite l'utilizzo di combustibili fossili (petrolio, carbone o biocarburanti). La somma di OC e EC è nota come carbonio totale (TC). L'EC ha un'origine primaria, mentre l'OC può anche formarsi in atmosfera attraverso la condensazione, fino alla fase aerosol, di composti a bassa pressione di vapore emessi come inquinanti primari o formati nell'atmosfera. Di conseguenza, il rapporto tra particolato OC e EC differisce ampiamente, sia nello spazio che stagionalmente, essendo influenzato dalle fonti di emissione primaria, dai diversi tassi di rimozione per deposizione, e dalla formazione e/o reattività dell'aerosol organico secondario (SOA).

Siti di misura

La stazione di fondo urbano di MI-Pascal, e quella di fondo rurale di Schivenoglia appartengono alla Rete di Rilevamento della Qualità dell'Aria (RRQA) di ARPA Lombardia. In particolare, MI-Pascal e Schivenoglia sono due Supersiti italiani per il D. Lgs. 155/2010 (trasposizione italiana del 2008/50/CE), e D.M. 29/11/2012. Arpa Lombardia ha messo a disposizione anche i dati raccolti nella stazione di Milano – Senato, sito urbano da traffico, da utilizzarsi come backup per Milano – Pascal.

La stazione di MI-Pascal si trova nella parte orientale di Milano, nell'area universitaria chiamata "Città Studi" (45°28'44" N, 9°14'07" E), in un parco giochi a circa 130 m dal traffico stradale.

La stazione di MI-Senato è una stazione Speciale per il DM 29/11/2012, si trova sulla circonvallazione interna di Milano, nei pressi dei giardini della Villa Reale comunale e dell'Area C (45°28'13.79"N, 9°11'50.86"E).

La stazione di Schivenoglia si trova nella parte orientale della Lombardia (45° 1'0,67"N, 11° 4'34,14"E), nel territorio mantovano, in una zona rurale della Pianura Padana lontano da fonti di inquinamento. Costituisce un sito di interesse ambientale, in quanto quest'area non è direttamente soggetta a pressioni umane. Ciò si traduce nella possibilità di studiare i fenomeni della natura chimico-fisica dell'atmosfera in un'area ben caratterizzata del bacino.

Bologna Via Gobetti è un sito di fondo urbano situato nella parte nord-occidentale dell'area metropolitana di Bologna, tra il centro della città a sud, la tangenziale e l'autostrada posti a nord e l'aeroporto a ovest. La stazione è presente dal 2011 ed è stato il sito principale del progetto Supersito (www.supersito-er.it), progetto sviluppato e finanziato dalla Regione Emilia-Romagna e da Arpa (DRG n° 428/10 e DRG n° 1971/13).

Torino-Lingotto è una stazione di fondo urbano della rete regionale di monitoraggio della qualità dell'aria, attiva nella configurazione attuale dal 1° gennaio 1996, situata in un parco pubblico nella parte meridionale di Torino (45° 1' 29.65" N - 7° 38' 56.50", altitudine 243 m s.l.m.). Appartiene al programma di valutazione italiano come punto di misurazione minimo per NOx, ozono, benzene, PM10, PM2.5 e B(a)P. La stazione è stata scelta in quanto, in Piemonte, è quella che dispone della più ampia gamma di strumenti di misura in grado di fornire dati a supporto delle attività analitiche, dell'interpretazione dei risultati e dell'individuazione del contributo delle fonti. Dal 14/9/2018, per problemi tecnici della stazione, i due campionatori usati per il progetto sono stati trasferiti alla sede Arpa Piemonte di via Pio VII 9 (45° 1' 46.22" N 7° 39' 21.84" E), a circa 750 m in linea d'aria da Torino-Lingotto. È stato verificato attraverso varie campagne di monitoraggio che il sito di via Pio VII è sostanzialmente analogo a quello precedente, anche se in parte influenzato da emissioni da traffico e dalla ferrovia che si trova a 100 metri di distanza. La stazione di fondo urbano di Vicenza Ferrovieri fa parte della RRQA di Arpa Veneto. Il sito si trova nella zona centrale della Regione Veneto, è incluso nell'agglomerato vicentino ed è rappresentativo di un tipico fondo urbano regionale. La stazione si trova in una zona residenziale, all'interno di un piccolo parco, sottovento rispetto al centro di Vicenza (Nord Est) e abbastanza vicino ad una zona industriale/commerciale (nessun grande insediamento produttivo), integrando il contributo delle principali fonti nell'agglomerato. I dati di questa stazione, a causa di problemi strumentali, non sono presenti nell'analisi oggetto di questo studio.



In aggiunta alle stazioni speciali dell'azione A4 è stata inserita anche la città di Aosta con un sito di fondo urbano. La stazione di Aosta - Piazza Plouves fa parte della RRQA di ARPA Valle d'Aosta ed è attiva dal 1994. Si trova al centro della città di Aosta (45°44'12.7"N, 7°19'25.5"E, 580 m.s.l.m), capoluogo regionale con circa 36000 abitanti. Il traffico stradale, il riscaldamento domestico e un impianto siderurgico sono le principali sorgenti emmissive dell'area urbana. La valutazione della composizione chimica del PM10 in questa stazione non viene effettuata dal laboratorio di ARPA Lombardia ma da ARPA Valle d'Aosta. Le specie chimiche determinate sono le seguenti:

- Elementi: Al (dal 2018), Cr, Cd, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Co, Mo, Pb
- Cationi: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg⁺, Ca²⁺
- Anioni: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻
- Zuccheri: Levoglucosano
- Componenti carboniose: OC, EC

2. COMPOSIZIONE CHIMICA DEL BACINO PADANO

Introduzione

L'Azione A4 prevede campionamenti e analisi per tutti i siti speciali dal 1° aprile 2018. Nel presente report sono illustrati i risultati validati relativi alla determinazione della composizione chimica del primo triennio, dal 1° aprile 2018 al 31 marzo 2021.

Per i diversi siti è stata calcolata la chiusura di massa del PM10: oltre alla frazione carboniosa (OC ed EC) e ai principali ioni del secondario inorganico nitrato e solfato d'ammonio, NH₄NO₃ e (NH₄)₂SO₄, sono state calcolate la componente crostale e gli altri elementi ("composti antropici"). Infine, i restanti ioni non associati ad alcun composto sono stati raggruppati nella frazione "altri ioni".

La materia crostale è stata costruita calcolando la forma ossidata dei principali elementi che la compongono (Si, Al, Ti, ecc.). Poiché alcuni elementi hanno origini miste (es. ferro, potassio), si calcola il fattore di arricchimento (EF) per stimare quale percentuale dell'elemento attribuire alla sorgente crostale. I calcoli sono stati fatti seguendo quanto indicato in Marcazzan et al. (2001) e usando i valori di riferimento della crosta terrestre di Mason (Nature, 1966). La componente denominata "composti antropici" è composta dagli elementi non appartenenti alla componente crostale (es. rame) e dalla percentuale non terrigena degli elementi di origine mista (appunto ferro, potassio, ecc.). La componente "altri ioni" è la somma degli ioni solubili (cloruro, bromuro, potassio, calcio, ecc.), senza i principali ioni secondari considerati separatamente (ammonio, nitrato e solfato). La componente "Non determinata" è composta principalmente da materia organica (escluso il carbonio che viene invece quantificato) e altri atomi leggeri non quantificabili dalle analisi effettuate.

Tra le varie elaborazioni riportate, il rapporto tra il carbonio organico e il carbonio elementare (OC/EC) fornisce indicazioni sulle sorgenti di emissione e sui processi di formazione che interessano la frazione carboniosa. Valori più bassi indicano un contributo maggiore di sorgenti come il traffico, mentre valori più elevati possono essere legati, soprattutto nei mesi più freddi, alla combustione della biomassa legnosa o a fattori meteorologici, come l'abbassamento del PBL (Planetary Boundary Layer) e la stabilità atmosferica tipica della pianura padana, che possono favorire la condensazione dei precursori volatili e la produzione di particolato invecchiato, con



conseguente arricchimento della componente secondaria. Anche nei mesi caldi un valore alto di questo rapporto può indicare un aumento del secondario ma dovuto prevalentemente a trasformazioni foto ossidative.

Nell'analisi dei dati sono state considerate anche le concentrazioni di levoglucosano e del rame: il primo in quanto marker univoco della sorgente "combustione di biomassa legnosa"; il rame in quanto tracciante dell'abrasione del materiale frenante (traffico non-exhaust) e quindi utile per rilevare variazioni della sorgente traffico.

Per completare tutte le elaborazioni presentate, sono state fatte alcune scelte procedurali (data processing) di seguito elencate:

- Per i dati inferiori al limite di certificazione, si è scelto di utilizzare 1/2 di tale limite;
- I giorni senza composti significativi per la chiusura di massa (es. carbonio organico, nitrato, etc..) non sono stati considerati;
- In genere, le medie mensili sono state determinate richiedendo almeno il 75% dei dati; in caso negativo si è valutato se recuperare la media mensile richiedendo un rendimento superiore al 50% e una distribuzione uniforme dei dati mancanti;
- Il calcolo del secondario inorganico è stato effettuato partendo dalla ricostruzione del solfato d'ammonio e l'ammonio residuo è stato legato al nitrato. Gli ioni in eccesso sono stati inseriti nella frazione "altri ioni".

Analisi dati

In primo luogo, i dati raccolti sono stati elaborati per fornire un'analisi della situazione di insieme del bacino padano. Nella Figura 2.1 si riportano i grafici relativi alla composizione chimica media del bacino padano nel triennio 1.4.2018-31.3.2021, calcolata a partire dai dati raccolti nelle stazioni speciali del progetto. Inoltre, è presentata la composizione chimica stagionale come media dei periodi caldi e freddi (rispettivamente 15 aprile – 14 ottobre e 15 ottobre – 14 aprile). In Figura 2.2 si riporta l'andamento giornaliero della composizione chimica, come media tra tutti i siti.

In Figura 2.3 è mostrata la composizione chimica delle diverse stazioni del progetto. Al di là delle differenze in valore assoluto, si può notare una buona uniformità per quanto riguarda la composizione chimica percentuale del bacino padano. Nella valutazione dei diversi siti è necessario ricordare che la stazione di Vicenza non dispone delle misure nel 2020.

Invece, osservando i valori assoluti delle concentrazioni di PM10 si nota che Bologna, posta ai margini inferiori del bacino padano, è caratterizzata da valori di concentrazione inferiori ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media sul triennio) mentre la stazione di Torino, posta più a ovest nel bacino, è quella che presenta i valori più elevati ($36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media sul triennio). Bologna è situata nelle propaggini meridionali della pianura Padana, in un'area orograficamente più aperta e con medie di velocità del vento annue un po' più alte rispetto a Torino¹ che, caratterizzata da un impatto antropico maggiore, è invece posta a ridosso delle Alpi all'estremo ovest del Bacino Padano, in un territorio chiuso su tre lati dalle catene montuose e caratterizzato da un'alta frequenza di calme di vento.

Il sito di Vicenza presenta invece le concentrazioni maggiori per quanto riguarda la componente antropogenica, in quanto potrebbe essere influenzato dalla presenza della ferrovia nelle vicinanze. La stazione di Schivenoglia, rurale di fondo, presenta il contributo percentuale maggiore per quanto riguarda la componente secondaria inorganica (solfato d'ammonio e nitrato d'ammonio). In appendice A sono mostrati i grafici relativi alle singole stazioni.

Allo scopo di confrontare la composizione chimica del PM10 di Aosta con quella degli altri siti, le varie componenti del PM sono state calcolate a partire dagli elementi qui disponibili (grafici in Appendice A). Le

¹ Climatologia fisica e dinamica della Valpadana, M. Giuliacci - Ersu Servizio Meteorologico Regionale Emilia-Romagna, 1988

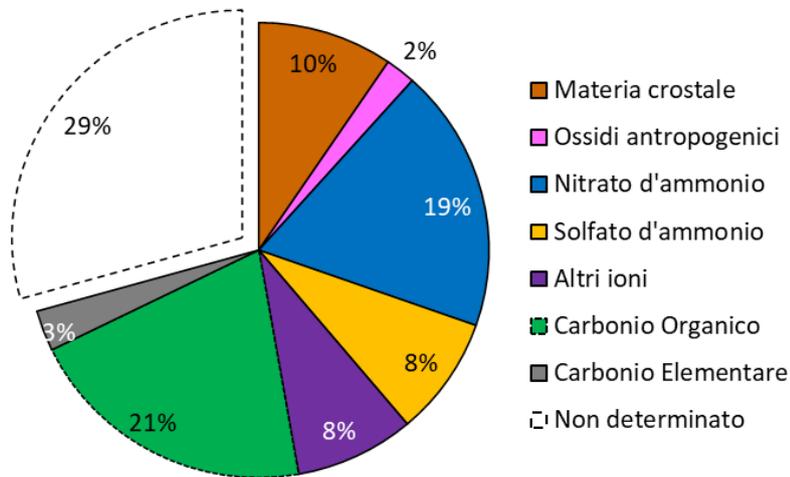


concentrazioni assolute di PM10 ad Aosta risultano più basse rispetto a quelle misurate nel bacino padano; pertanto, la media del PM10 sul triennio è risultata pari a $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Per quanto riguarda la composizione chimica come media sul triennio, Aosta presenta un contributo percentuale maggiore della componente carboniosa (39% come somma di OC ed EC), a discapito del secondario inorganico (21% come somma di solfato d'ammonio e nitrato d'ammonio).

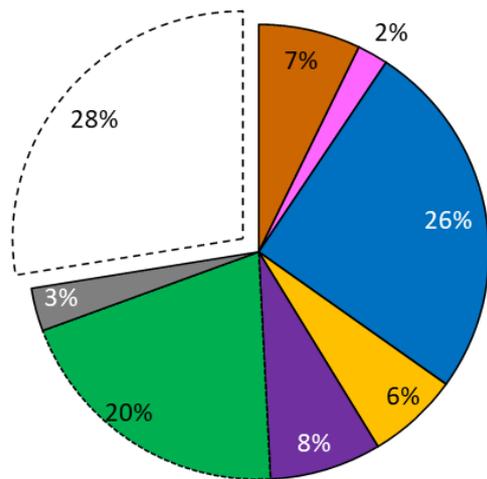
In Figura 2.4 è mostrato un grafico box-plot che riporta alcune statistiche (media, interquartile ed estremi) della distribuzione delle medie mensili del PM10 calcolate per il triennio aprile 2018 a marzo 2021 a partire dalle misure nelle diverse stazioni del progetto. Queste evidenziano un buon accordo tra i siti e una bassa variabilità delle concentrazioni in tutto il bacino. In questo grafico, il PM10 relativo al mese di novembre 2020 differisce particolarmente dalla media ottenuta per il 2018 e 2019, avendo registrato concentrazioni molto elevate in tutto il bacino (Figura 2.5), rispetto a quanto normalmente accade. In effetti, il mese di novembre 2020 è stato caratterizzato da stabilità atmosferica con calma di vento e, soprattutto, dalla completa assenza di piogge, generalmente frequenti in questo periodo dell'anno. Tali condizioni metereologiche hanno portato a fenomeni di accumulo e di formazione di composti secondari.



Composizione chimica del PM10
Media sul bacino
totale



Composizione chimica del PM10
Media sul bacino
periodo freddo



Composizione chimica del PM10
Media sul bacino
periodo caldo

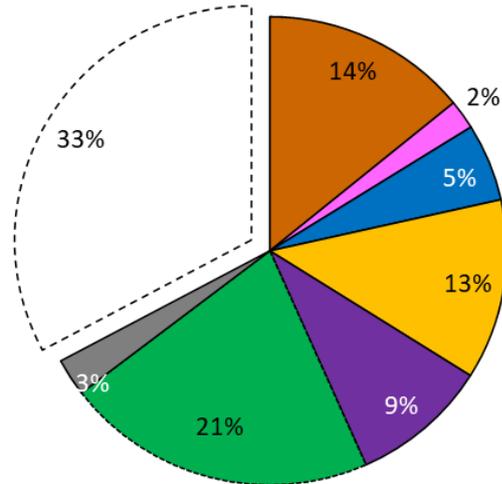


Figura 2.1: Composizione chimica media del PM10 calcolata come media delle stazioni speciali del progetto per il triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 e rispettivamente, per la stagione calda e fredda.



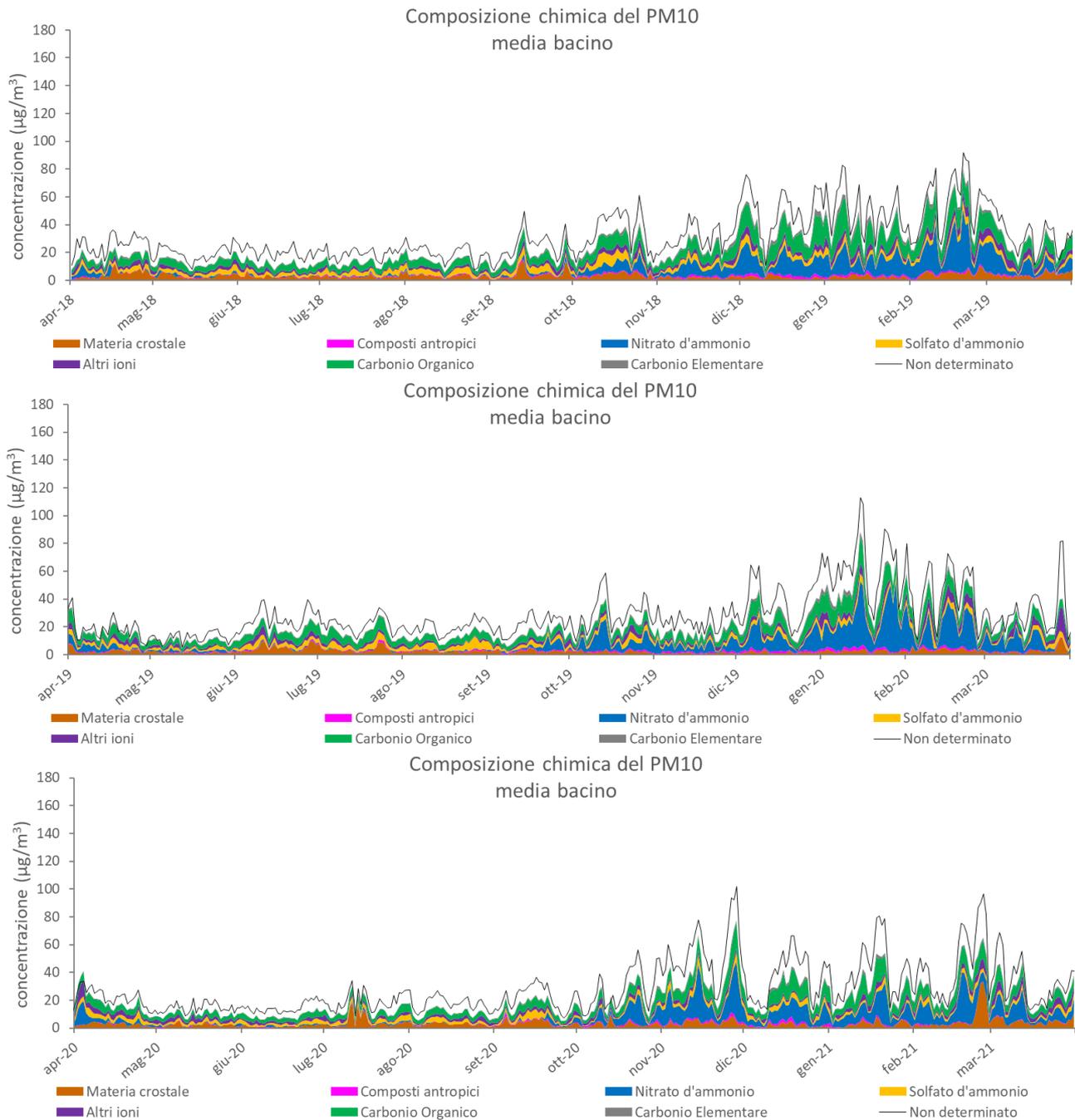


Figura 2.2: Andamento temporale giornaliero delle componenti del particolato, calcolato come media delle stazioni speciali del progetto, per il triennio 1.4.2018 al 31.3.2021.



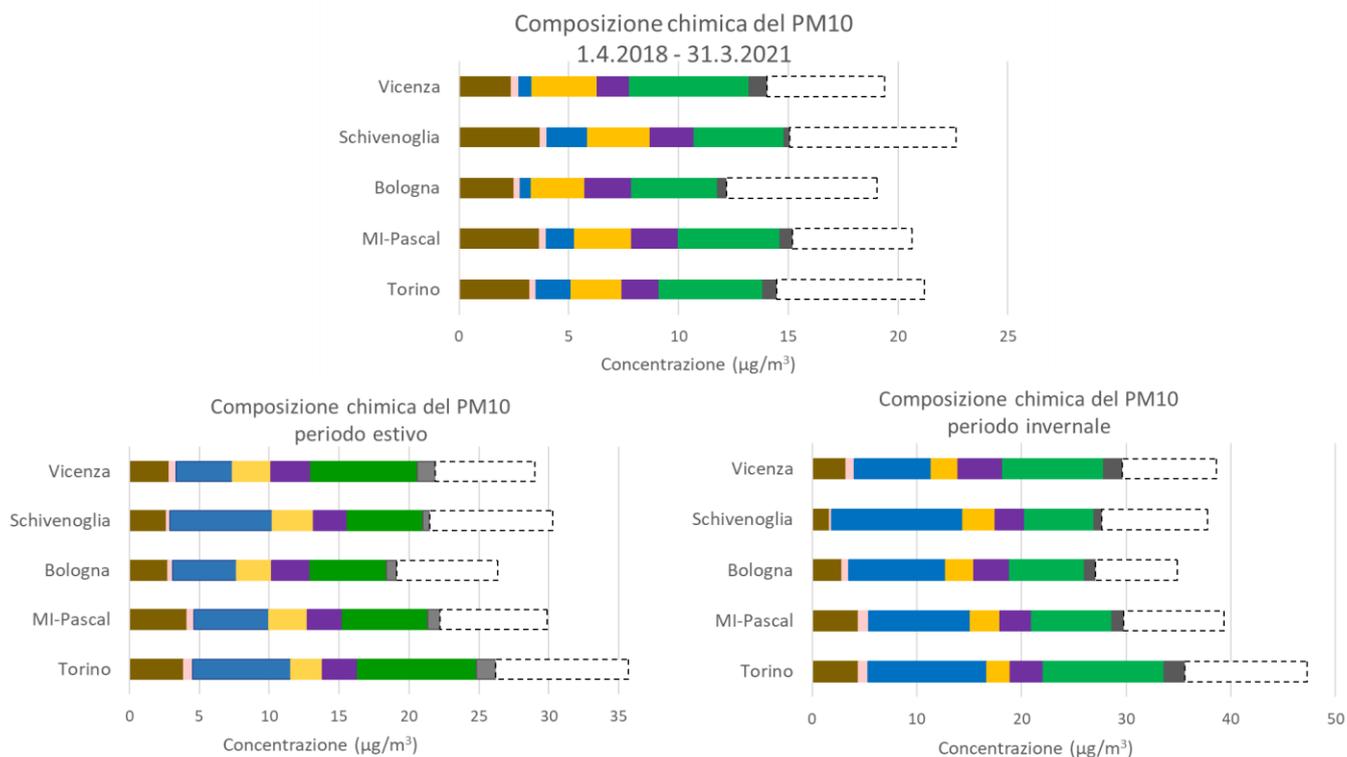


Figura 2.3: Composizione chimica media del PM10 nei diversi siti del progetto determinate per il triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 e per la stagione calda e fredda.

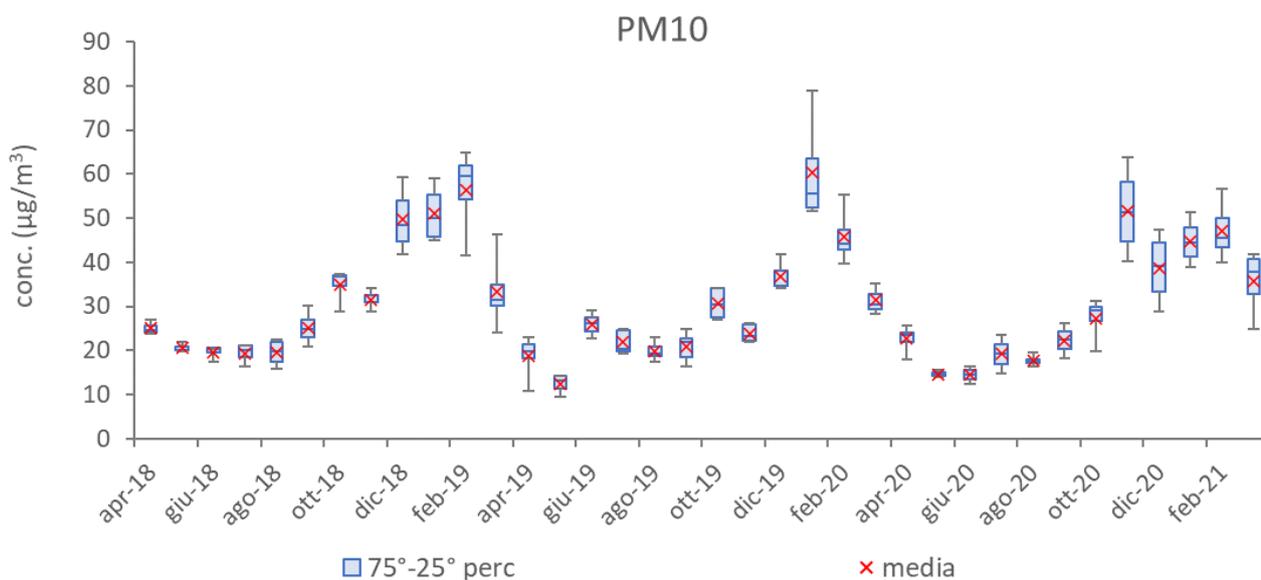


Figura 2.4: Distribuzione delle medie mensili di PM10, relative ai siti del progetto, da aprile 2018 a marzo 2021. I “baffi” rappresentano il massimo e minimo valore mensile registrato tra i siti del progetto.



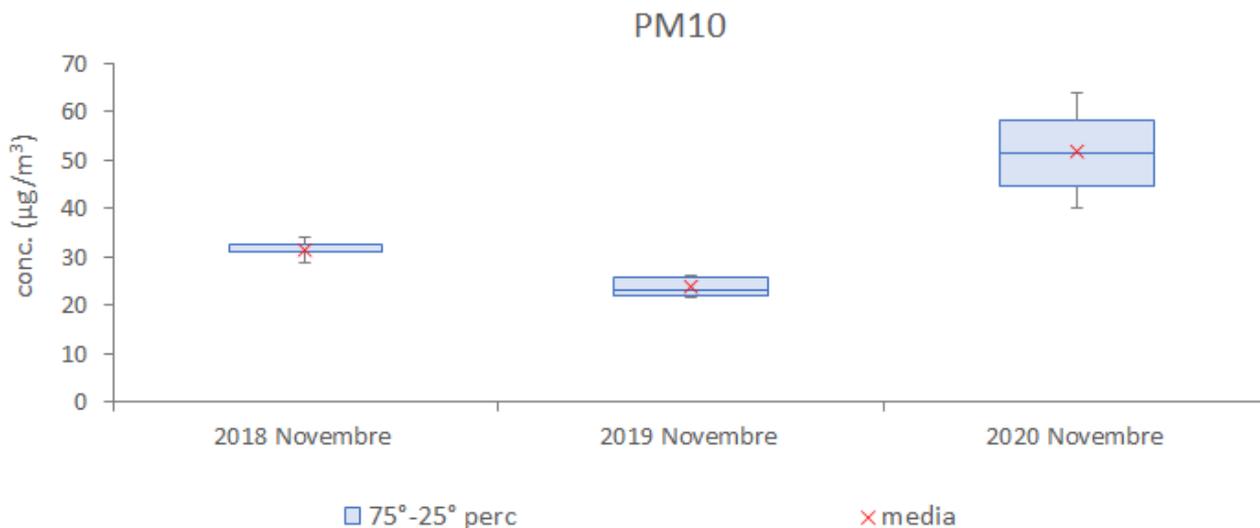


Figura 2.5: Medie mensili del PM10 nei mesi di novembre 2018, 2019 e 2020 nei siti del progetto. Come sopra, i “baffi” rappresentano il massimo e minimo valore mensile registrato tra i siti del progetto.

Per quanto riguarda la materia crostale (Figura 2.6) si può notare, come atteso, una variazione delle concentrazioni nel bacino maggiore rispetto a quella osservata per il PM10 che, in parte, si riduce osservando la concentrazione relativa. Questa componente di origine primaria del PM10, infatti, è caratterizzata dalla presenza di picchi di risollevarimento di polvere dal suolo tipicamente locali. Invece, sono comuni a tutto il bacino i picchi registrati in corrispondenza ai fenomeni di trasporto di sabbia (ad esempio, trasporto dal Caucaso dal 27 al 30 marzo 2020 e dal Sahara dal 24 al 27 febbraio 2021).

Inoltre, si è osservato che il contributo alla composizione chimica del PM10 di questi episodi di trasporto a lungo raggio dipende dalla provenienza geografica della sabbia trasportata (Figura 2.7). Nel caso di trasporto dal deserto del Sahara si è registrato un importante aumento delle concentrazioni di alluminio e silicio, con un conseguente aumento della frazione crostale, come avvenuto ad esempio nel periodo tra il 24 ed il 27 febbraio 2021, quando il contributo alla massa del PM10 è risultato superiore al 30%. Invece, nel caso di trasporto di sabbia dal deserto del Caucaso, avvenuto nel periodo tra il 27 ed il 30 marzo 2020, si è avuto un aumento delle concentrazioni di calcio e di solfato. L'aumento di queste ultime due componenti ha determinato un aumento del contributo della frazione degli ioni solubili nel PM10, con concentrazioni fino al 22%.

In Figura 2.8 sono illustrate le retro-traiettorie calcolate con il modello NOAA HYSPLIT² nei giorni caratterizzati da fenomeni di trasporto di masse d'aria dai deserti del Caucaso e del Sahara. Gli eventi sono confermati anche dalle immagini in Figura 2.9 prodotte dal sistema modellistico sviluppato da ARPAE sulla base di una convenzione con ISPRA che produce quotidianamente analisi e previsioni a scala europea e nazionale.

² Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., and Ngan, F., (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, Bull. Amer. Meteor. Soc., 96, 2059-2077, <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>

Rolph, G., Stein, A., and Stunder, B., (2017). Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. Environmental Modelling & Software, 95, 210-228, <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025> this link opens in a new window. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815217302360>)



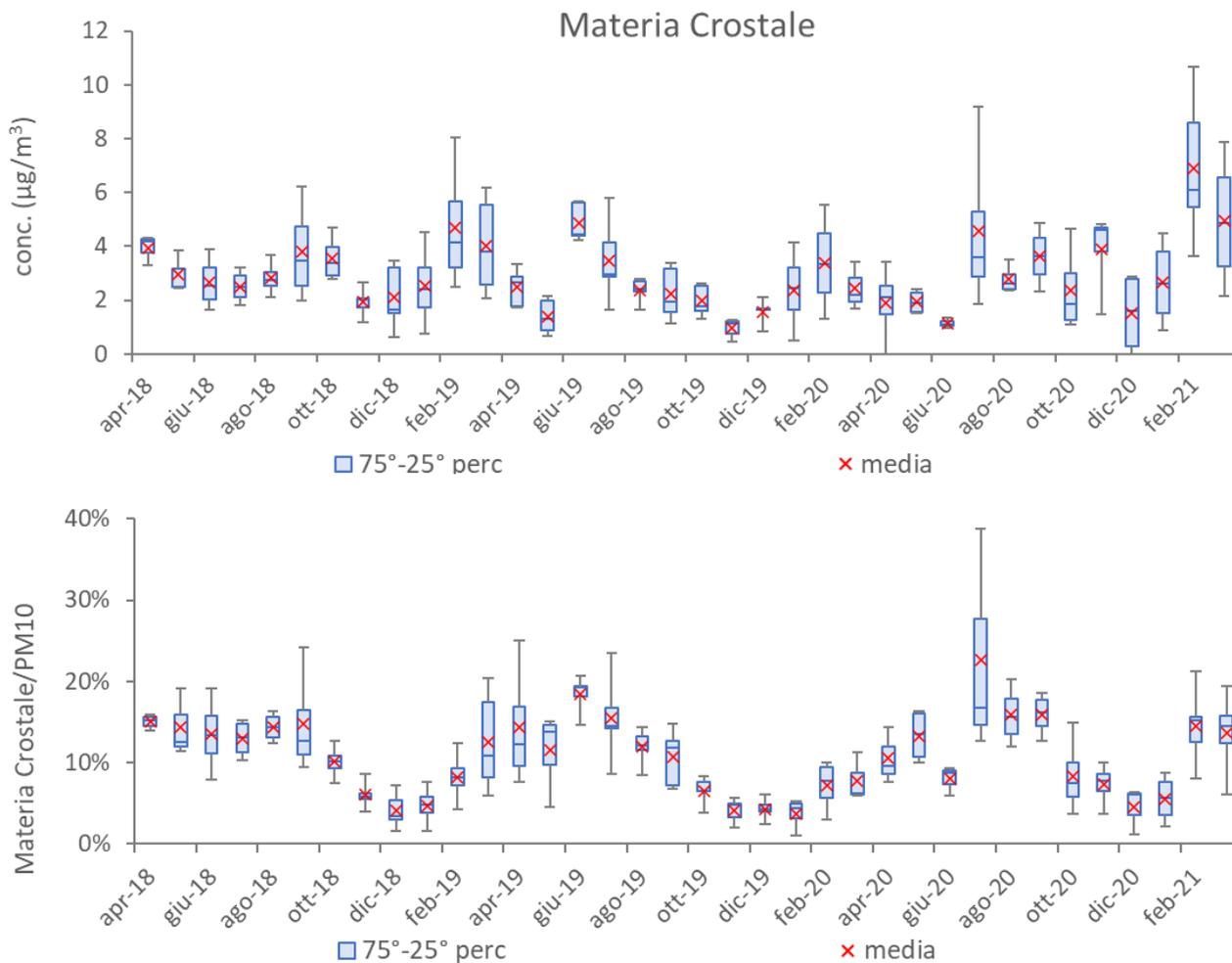


Figura 2.6: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, della materia crostale (sopra) e del rapporto materia crostale/PM10 (sotto) da aprile 2018 a marzo 2021.

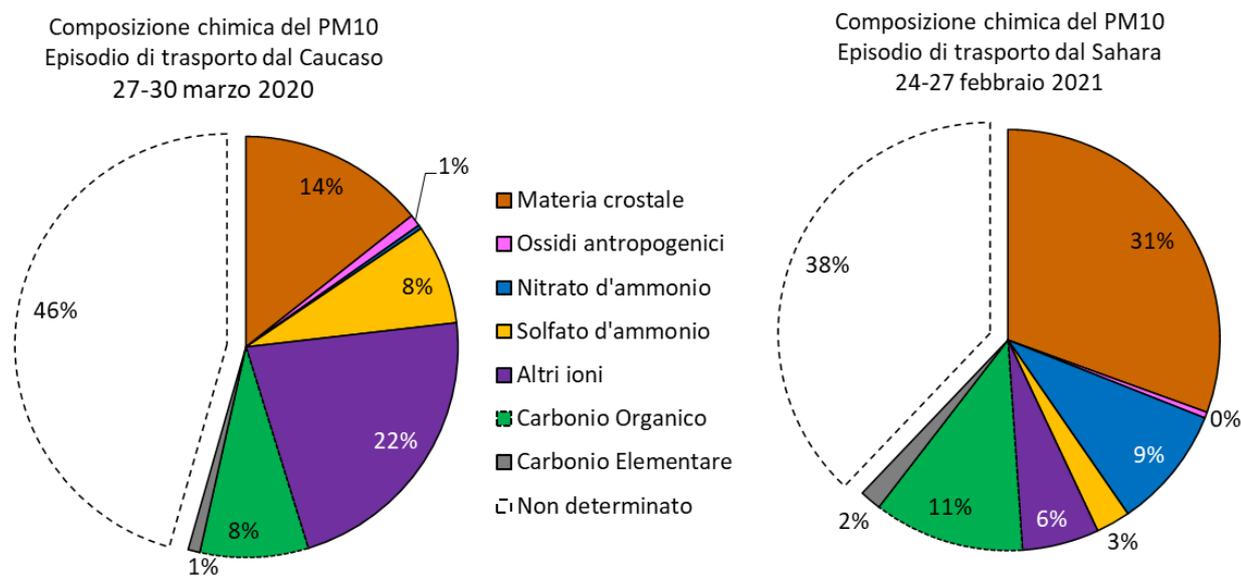


Figura 2.7: Composizione chimica media del PM10 nei periodi di fine marzo 2020 e fine febbraio 2021, caratterizzati da eventi di trasporto rispettivamente dal deserto del Caucaso e dal deserto del Sahara.



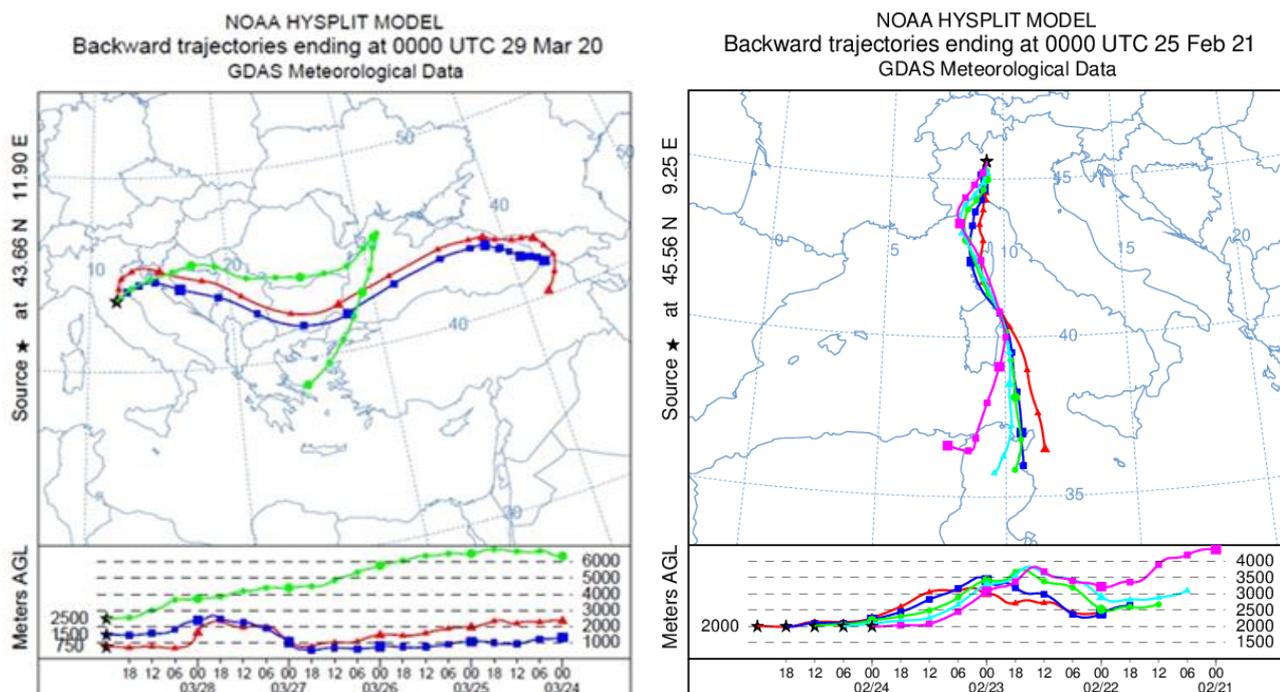


Figura 2.8: Retro-traiettorie calcolate nei giorni caratterizzati da trasporto di masse d'aria rispettivamente dal deserto del Caucaso e dal deserto del Sahara.

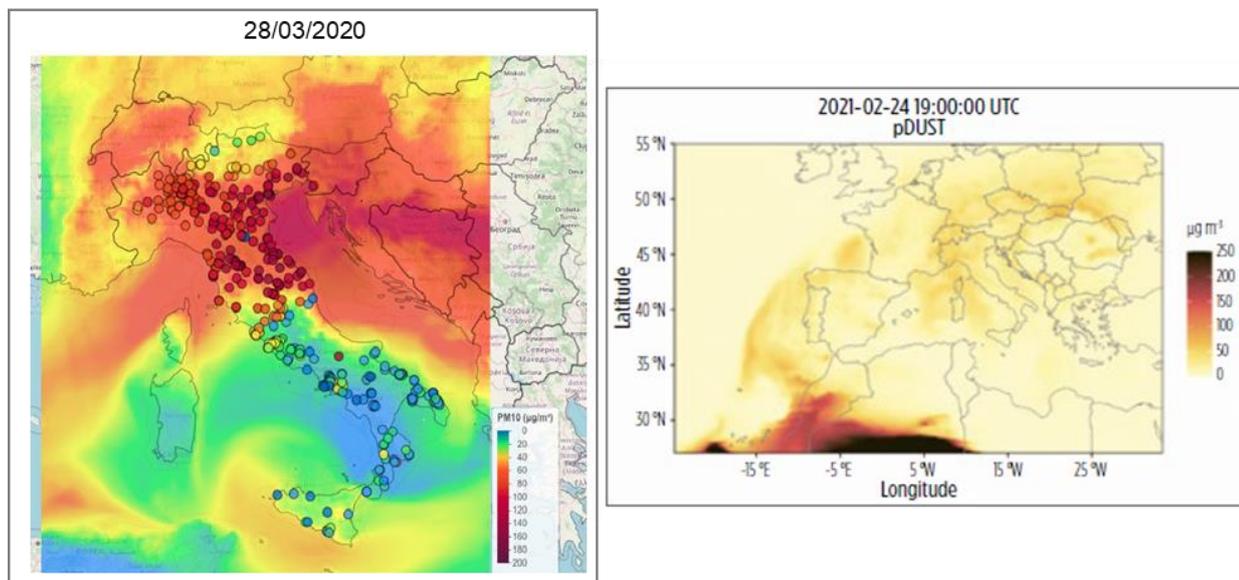


Figura 2.9: A sinistra le previsioni di PM10 del modello ARPAE fatte il giorno 26/03/2020 per il giorno 28/03/2020 (medie giornaliere), a destra i valori di dust alle ore 19 del giorno 24/02/2021 su un dominio europeo da cui si evince l'evento di dust sahariano che partendo dal nordafrica raggiunge la penisola. Dati provenienti dal sistema modellistico sviluppato da ARPAE.

I composti antropogenici, anch'essi di origine prevalentemente primaria, presentano una variabilità spaziale legata alle differenze tra i siti (Figura 2.10). Osservandone l'andamento, emerge per tutti la diminuzione delle concentrazioni avvenuta durante il periodo del lockdown 2020, come già sottolineato nel Report3 (https://www.lifeprepare.eu/wp-content/uploads/2021/02/Prepair_covidQA_Report3_def2.pdf) dedicato a tale periodo. La diminuzione delle concentrazioni della componente antropogenica si è mantenuta fino alla fine dell'estate 2020. Ad eccezione del mese di novembre 2020, per il quale valgono le considerazioni già esposte, la



stagione invernale tra il 2020 e il 2021 mostra concentrazioni inferiori rispetto agli inverni precedenti, probabilmente anche a causa sia dello stato emergenziale tutt'ora in corso che dell'instaurarsi di un certo cambiamento negli spostamenti casa-lavoro, con una possibile parziale diminuzione del traffico a causa del regime di smart working adottato dalla maggior parte delle attività lavorative.

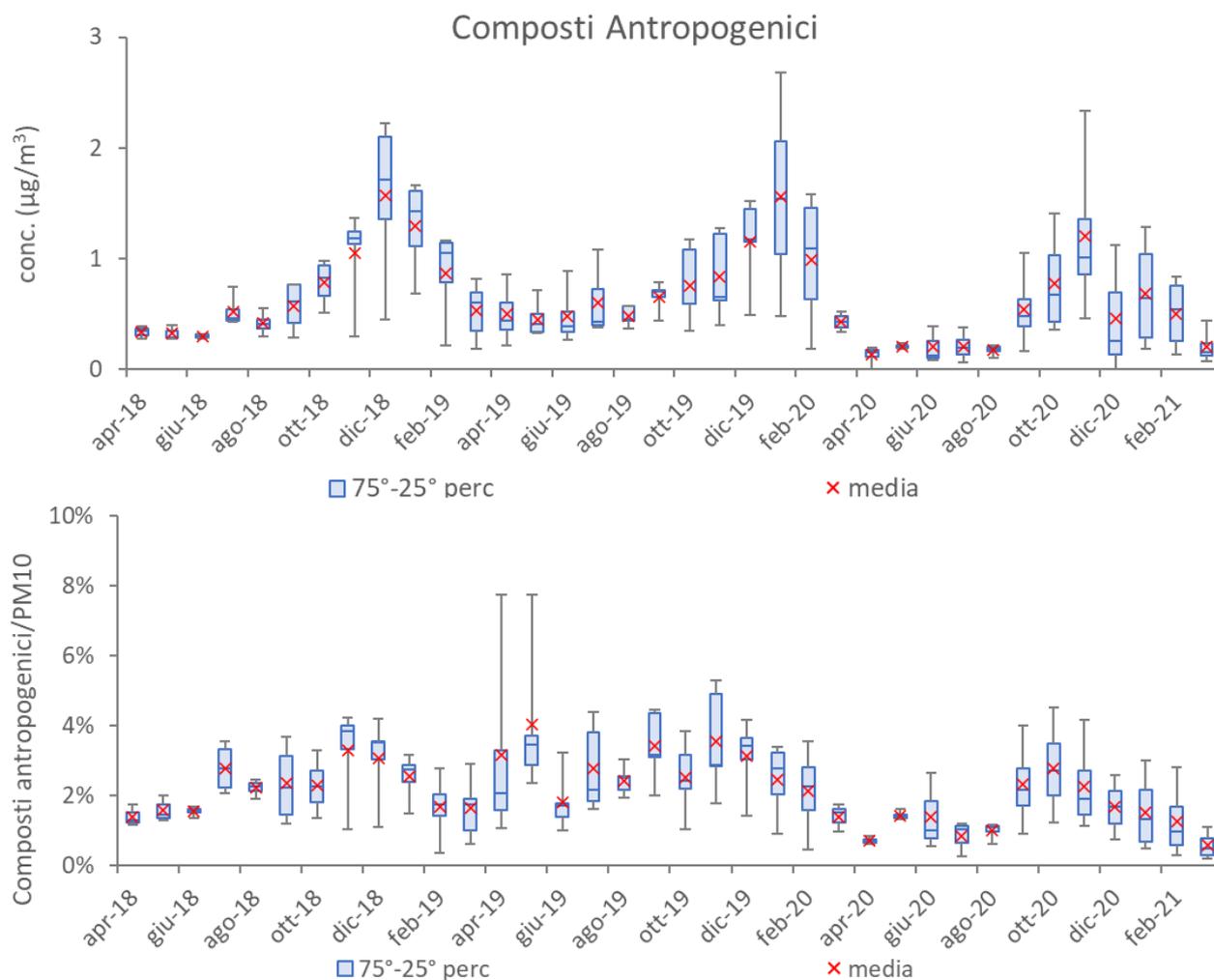


Figura 2.10: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, dei composti antropogenici (sopra) e del rapporto composti antropogenici/PM10 (sotto) da aprile 2018 a marzo 2021.

Il nitrato d'ammonio (Figura 2.11) presenta concentrazioni generalmente uniformi sul bacino padano, con massimi durante la stagione invernale, tipicamente nei mesi di gennaio e febbraio. Durante l'inverno 2020/2021 le concentrazioni di nitrato d'ammonio hanno presentato un pattern differente rispetto agli inverni precedenti, con un massimo nel mese di novembre 2020 e concentrazioni mensili abbastanza costanti nei mesi da dicembre a marzo 2021.

Entrando nel merito dell'episodio di forte accumulo osservato a novembre 2020, in Figura 2.12 si riportano i grafici degli andamenti giornalieri assoluti e relativi del nitrato d'ammonio di bacino dal 1° ottobre al 31 dicembre 2020. Si possono osservare due importanti picchi di concentrazione nella seconda metà del mese di novembre, tra il 14 ed il 16 e tra il 26 ed il 30. Le condizioni di stabilità atmosferica che hanno caratterizzato questo mese sembrerebbero aver favorito soprattutto il processo di formazione del nitrato d'ammonio, in



quanto non si assiste ad un aumento percentuale delle altre frazioni del PM rispetto a quello osservato per questa componente.

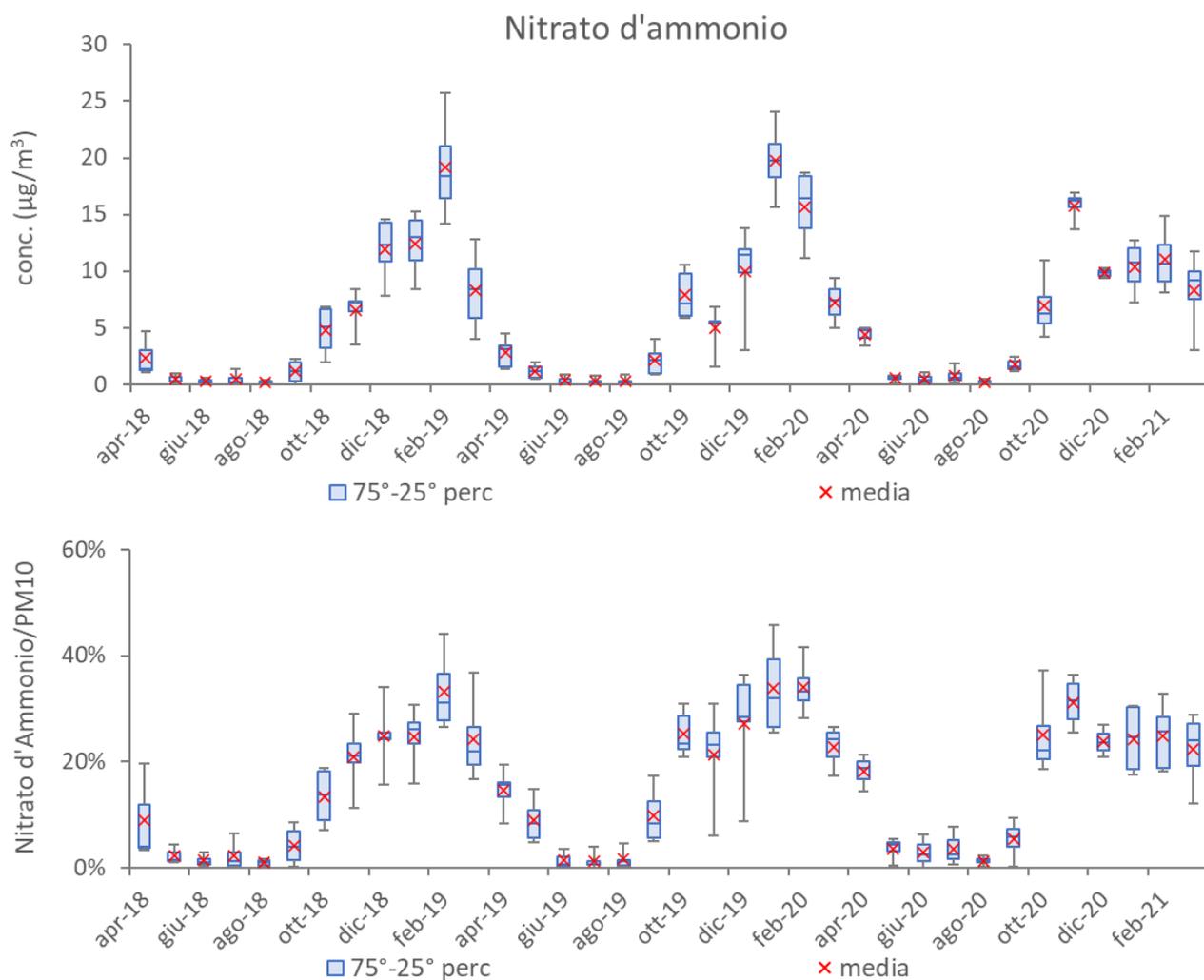


Figura 2.11: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, del nitrato d'ammonio (sopra) e del rapporto nitrato d'ammonio/PM10 (sotto) da aprile 2018 a marzo 2021.



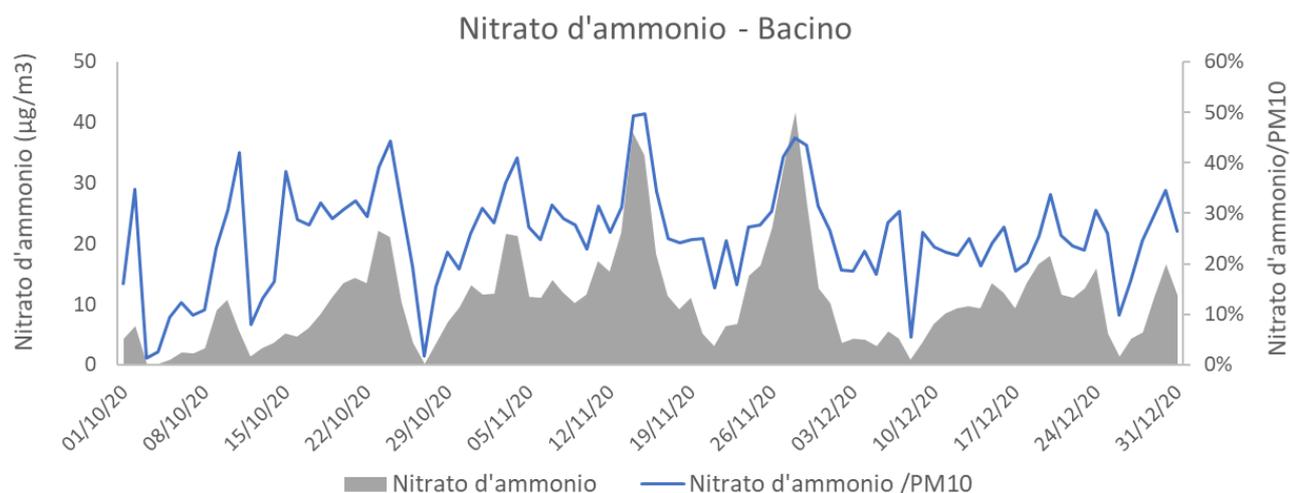


Figura 2.12: Andamento delle medie giornaliere, calcolate sui siti del progetto, del nitrato d'ammonio e del rapporto nitrato d'ammonio/PM10 da ottobre a dicembre 2020.

Generalmente, anche il solfato d'ammonio presenta concentrazioni poco variabili tra i siti del bacino padano (Figura 2.13); l'andamento mensile delle concentrazioni assolute appare tendenzialmente costante durante l'anno mentre il suo contributo al PM10 manifesta un pattern a campana, con valori maggiori nei mesi estivi. I mesi successivi a febbraio 2020 sembrano mostrare, seppur con lo stesso comportamento degli anni precedenti, contributi inferiori in termini relativi; viceversa, le concentrazioni assolute si mantengono invariate come media sul bacino, aumentando la variabilità in funzione delle situazioni locali.



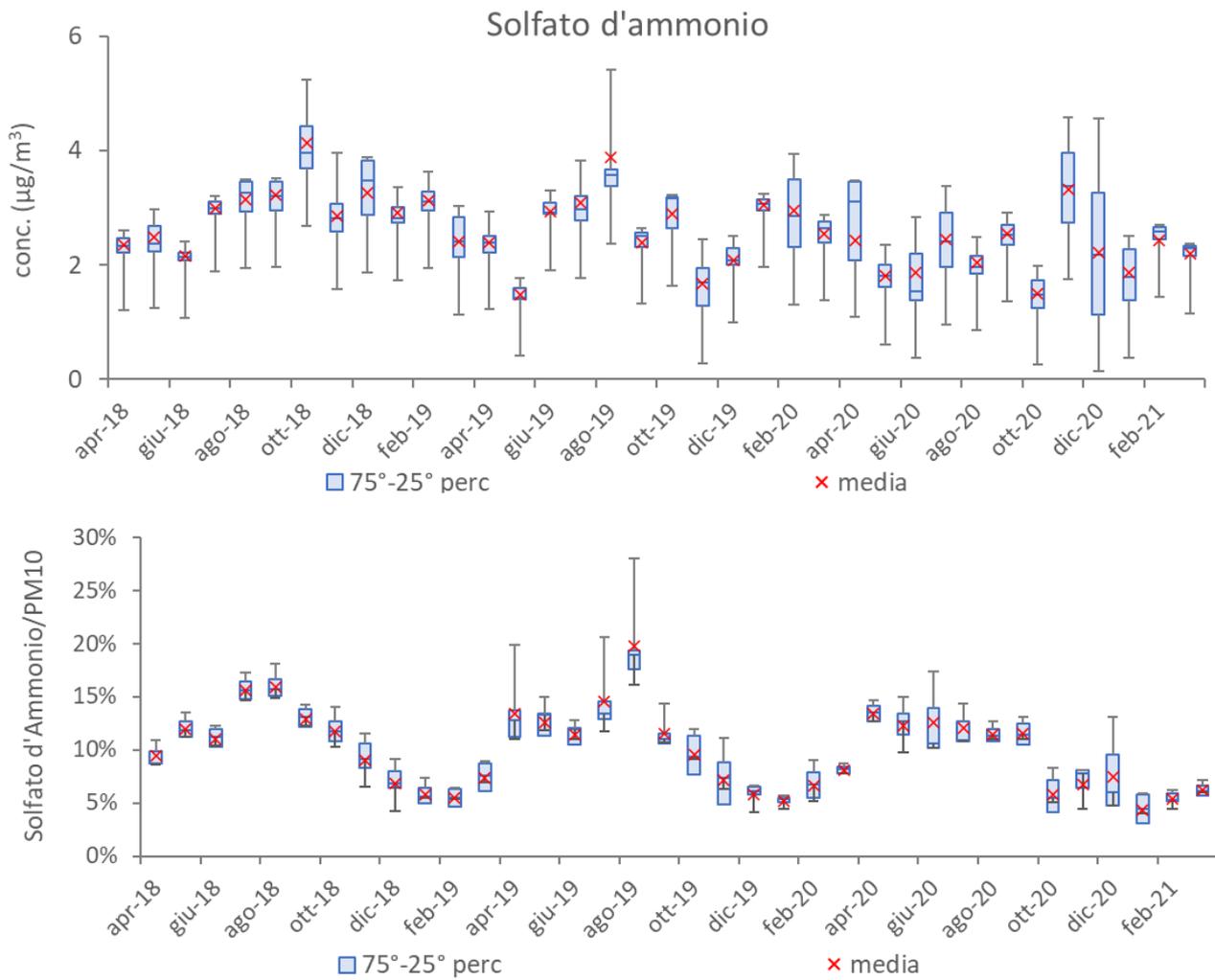


Figura 2.13: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, del solfato d'ammonio (sopra) e del rapporto solfato d'ammonio/PM10 (sotto) da aprile 2018 a marzo 2021.



L'analisi in cromatografia ionica permette di riconoscere, oltre ai sali sopra esposti, anche le componenti idrosolubili di cloro, magnesio, potassio, sodio e bromo: questi ioni sono stati accorpati nella componente "altri ioni" (Figura 2.14). Le concentrazioni assolute mostrano un pattern a campana, con i massimi mensili tipicamente a febbraio, ad eccezione dello scorso inverno. Considerando invece la loro abbondanza nel PM10, l'andamento a campana risulta in ritardo di un paio di mesi.

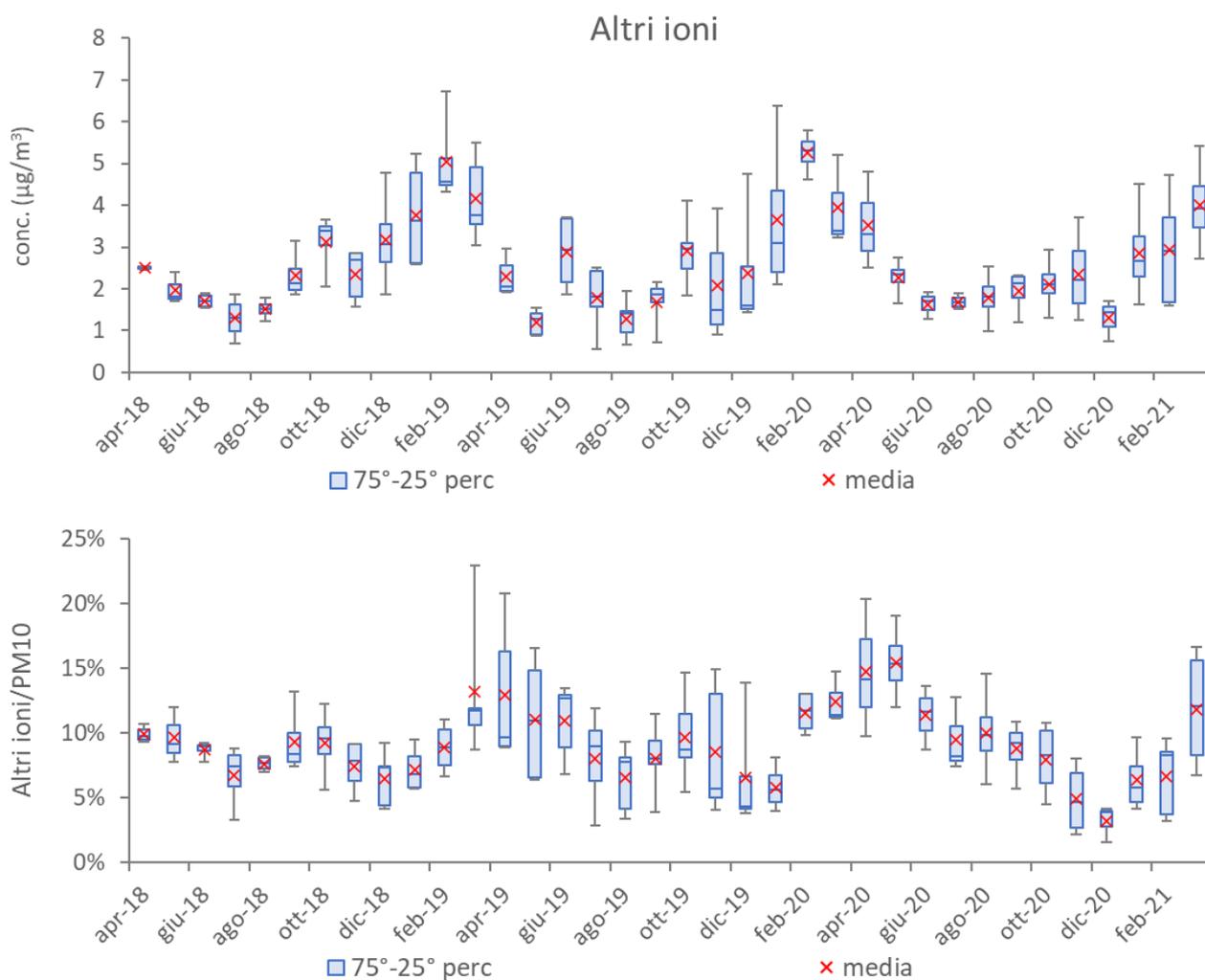


Figura 2.14: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, della frazione "altri ioni" (sopra) e del rapporto altri ioni/PM10 (sotto) da aprile 2018 a marzo 2021.



Tipicamente, la frazione del carbonio organico presenta i valori maggiori durante i mesi invernali (Figura 2.15); negli inverni 2018/2019 e 2019/2020 i valori di concentrazione massimi hanno interessato il trimestre dicembre-febbraio, mentre l'inverno 2020/2021 è caratterizzato da concentrazioni elevate da novembre a marzo, ma con massime mensili che non superano quelle degli anni precedenti. In rapporto al PM10, l'OC non mostra variazioni significative rispetto ai due inverni precedenti.

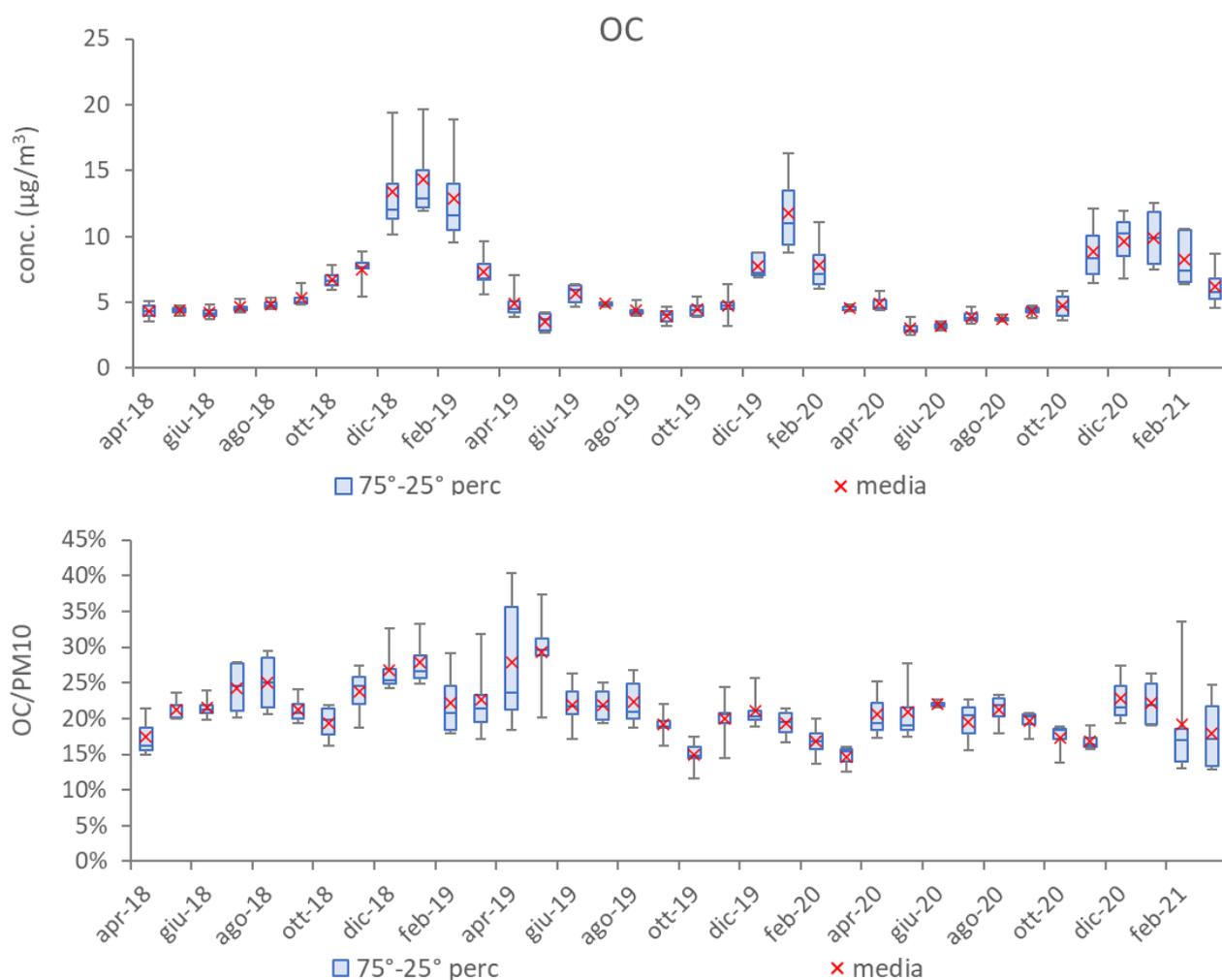


Figura 2.15: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, dell'OC (sopra) e del rapporto OC/PM10 (sotto) da aprile 2018 a marzo 2021.



La frazione elementare del carbonio sembra mostrare una leggera diminuzione delle concentrazioni nel corso dell'ultimo inverno rispetto ai due inverni precedenti (Figura 2.16), in coerenza con il trend in lenta diminuzione registrato nel corso degli ultimi anni.

Viceversa, il rapporto OC/EC (Figura 2.17) presenta un lieve aumento nel corso degli anni, soprattutto per quanto riguarda i mesi estivi, probabilmente a causa della diminuzione delle concentrazioni di EC dovuta ad una variazione del contributo della sorgente traffico.

Analogamente a quanto osservato sopra, il mese di novembre 2020 mostra concentrazioni di OC superiori rispetto agli anni precedenti, sebbene in quantità meno evidenti se confrontate con il nitrato d'ammonio; la componente primaria del carbonio, invece, non mostra differenze fra le concentrazioni assolute ma, al contrario, un impatto meno significativo rispetto alle concentrazioni di PM10.

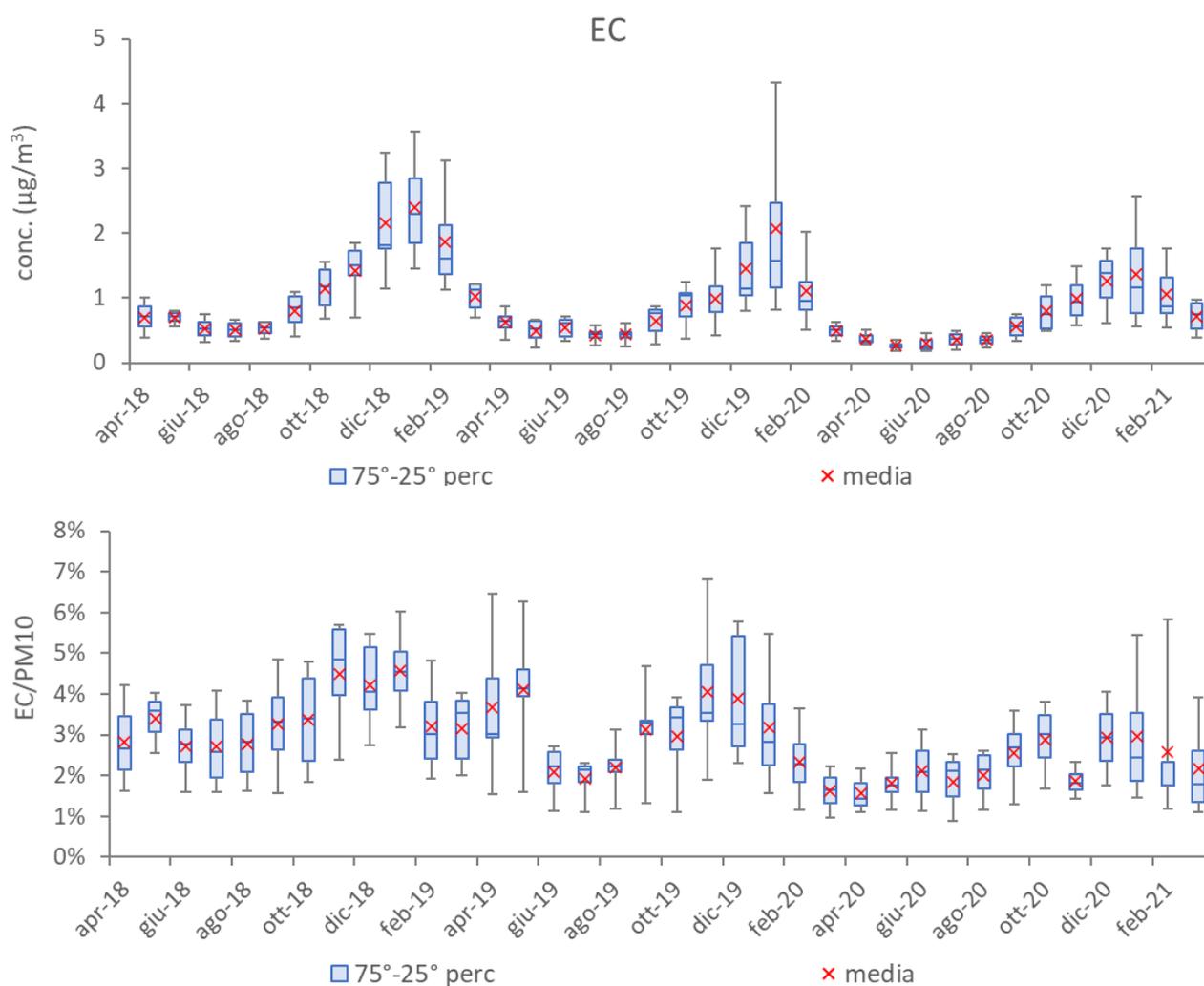


Figura 2.16: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, dell'EC (sopra) e del rapporto EC/PM10 (sotto) da aprile 2018 a marzo 2021.



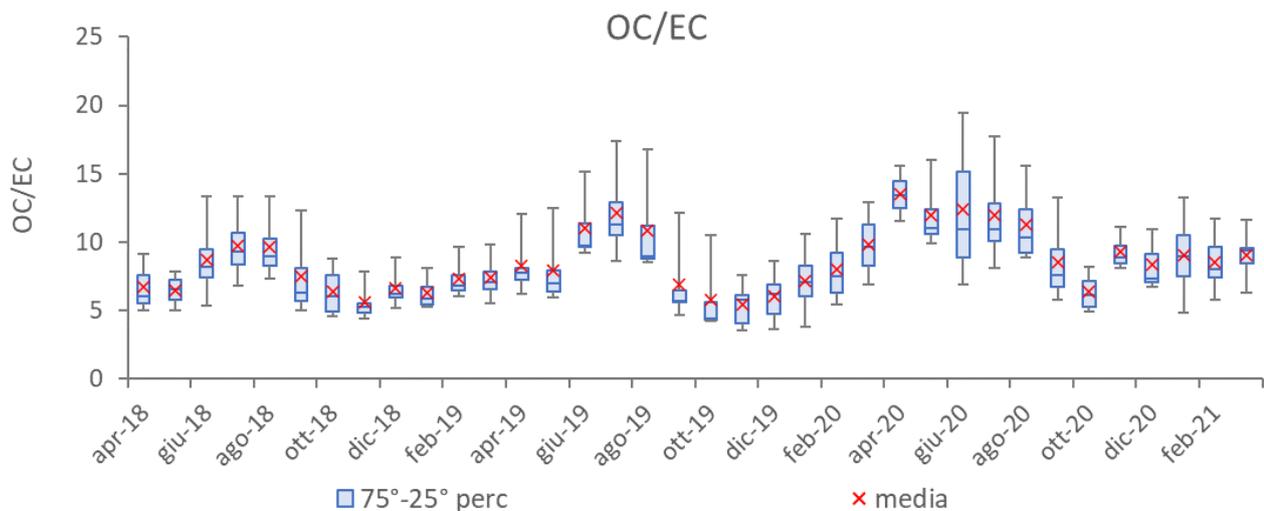


Figura 2.17: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, del rapporto OC/EC da aprile 2018 a marzo.

I grafici di Figura 2.18, dove sono rappresentati i box-plot delle concentrazioni mensili di nitrato e solfato d'ammonio e della componente organica del carbonio, riassumono ciò che è accaduto alle componenti principali del PM10 nel mese di novembre 2020, rispetto ai due anni precedenti.

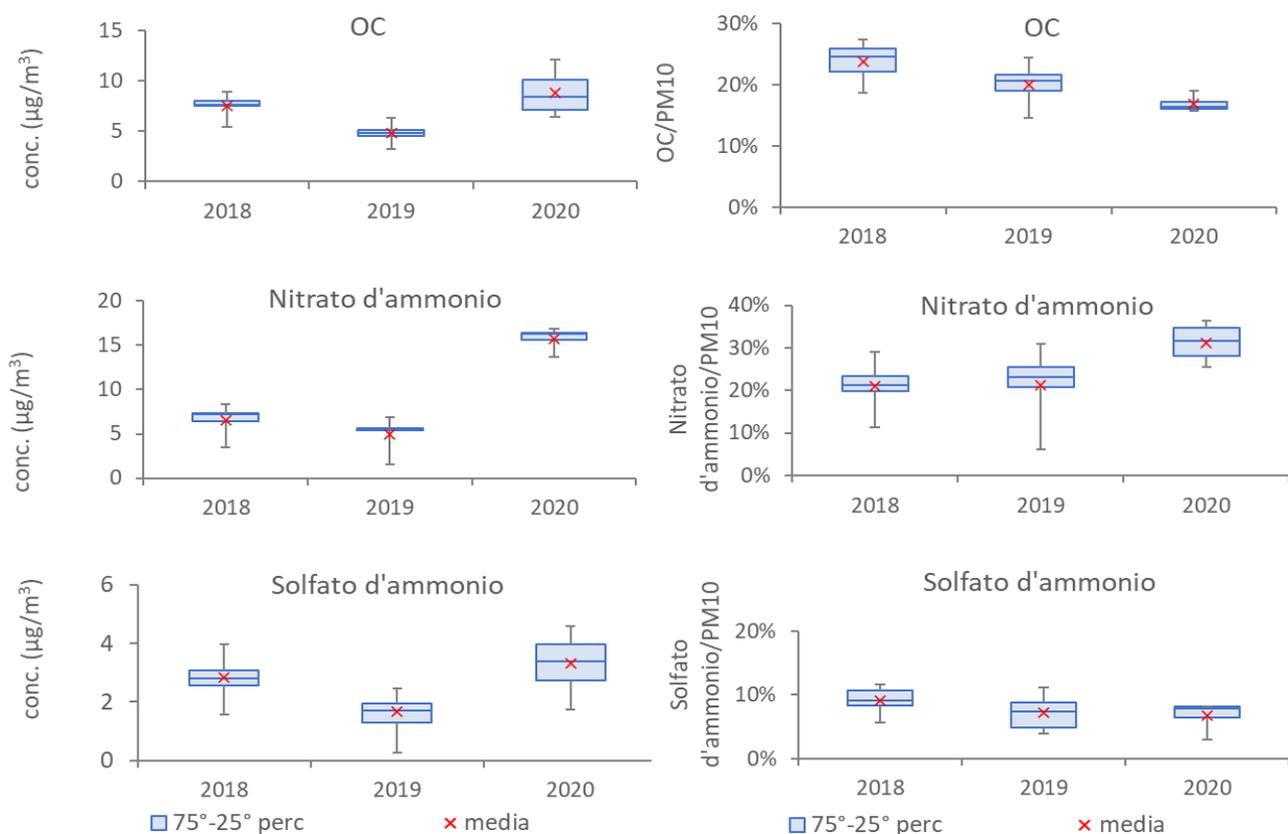


Figura 2.18: Distribuzione delle medie mensili della frazione secondaria inorganica e del carbonio organico nei mesi di novembre degli anni 2018, 2019 e 2020.

I grafici della figura precedente suggeriscono che i fenomeni di accumulo, favoriti dalle condizioni meteorologiche di novembre 2020, siano stati caratterizzati soprattutto da particolato di formazione secondaria, con prevalenza di accumulo del nitrato d'ammonio.



Anche l'andamento mensile della componente Indeterminata mostra un pattern a campana con le concentrazioni maggiori in inverno che si capovolge, come atteso, nell'osservazione del suo rapporto con il PM10 (Figura 2.19). Generalmente, in estate è favorita l'evaporazione di alcuni composti, come i nitrati. Questo andamento si modifica dal marzo 2020, quando si è instaurato il fermo delle attività a causa della pandemia in corso, facendo osservare un comportamento più dinamico. Da notare la forte variabilità nel mese di novembre 2020, cui non corrisponde la stessa variabilità in termini percentuali, sottolineando la natura "di bacino" dell'evento.

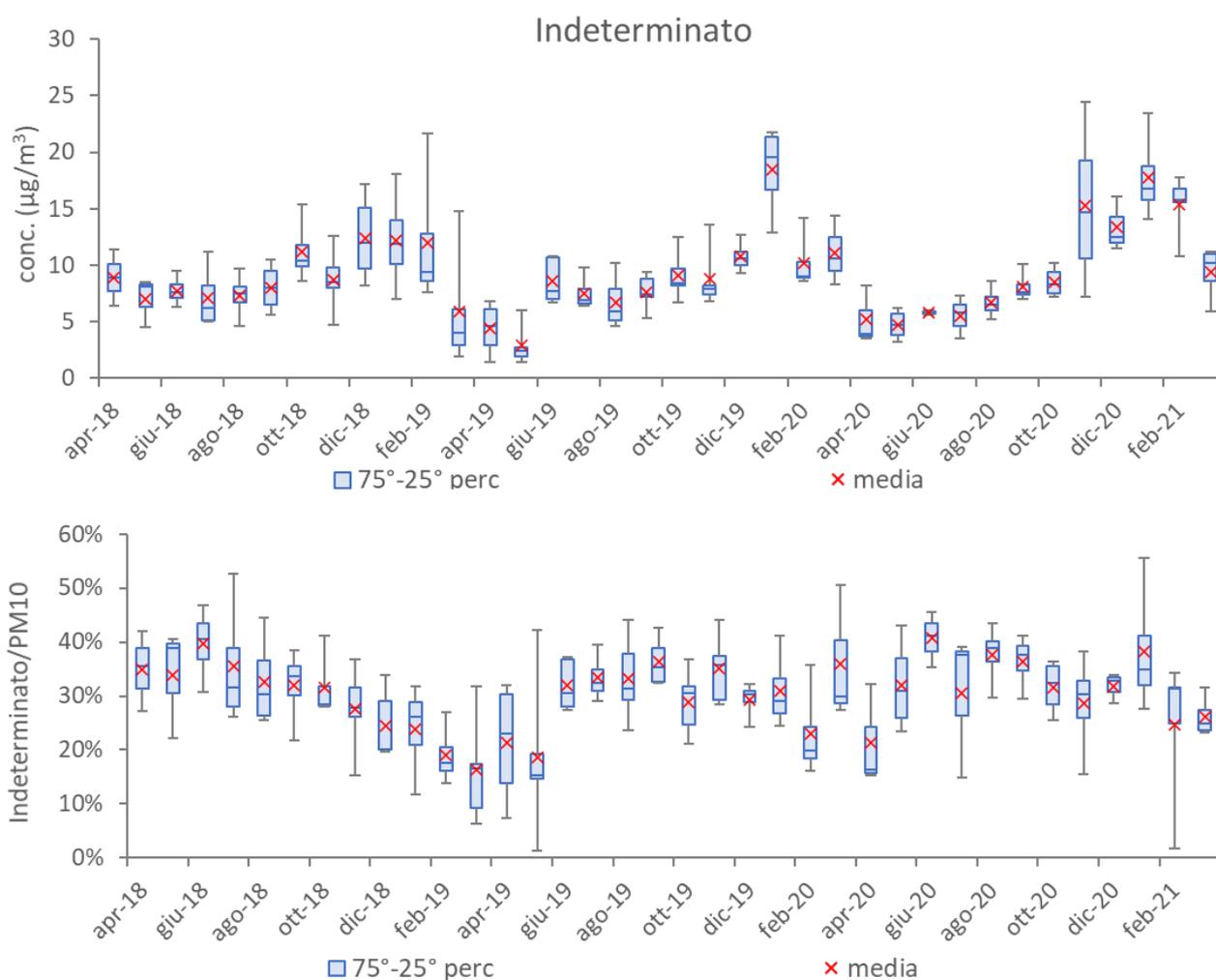


Figura 2.19: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, della frazione indeterminata (sopra) e del rapporto frazione indeterminata/PM10 (sotto) da aprile 2018 a marzo 2021.



Il comportamento del levoglucosano (Figura 2.20) appare interessante in quanto, rispetto ad altri composti, come ad esempio l'EC, mostra un aumento dall'inverno 2018/2019 al successivo in termini assoluti, per poi comportarsi analogamente all'OC e al nitrato d'ammonio nell'inverno 2020/2021, ovvero senza un massimo assoluto ma con una concentrazione lievemente maggiore a dicembre. Rispetto agli anni precedenti, a novembre 2020 si osservano concentrazioni maggiori anche per questo zucchero. L'osservazione degli andamenti percentuali denota comunque una tendenza in crescita nel corso degli anni, a sottolineare forse un aumento nell'utilizzo della combustione di biomassa.

Le concentrazioni maggiori si osservano a dicembre e gennaio, ad eccezione del 2021 in cui gennaio mostra una diminuzione; febbraio appare il mese con un maggiore accumulo per questo composto. Il comportamento del levoglucosano nei mesi di gennaio è interessante soprattutto considerando che i grafici riportano le elaborazioni su tutto il bacino padano: la media mensile appare costante in tutti i siti.

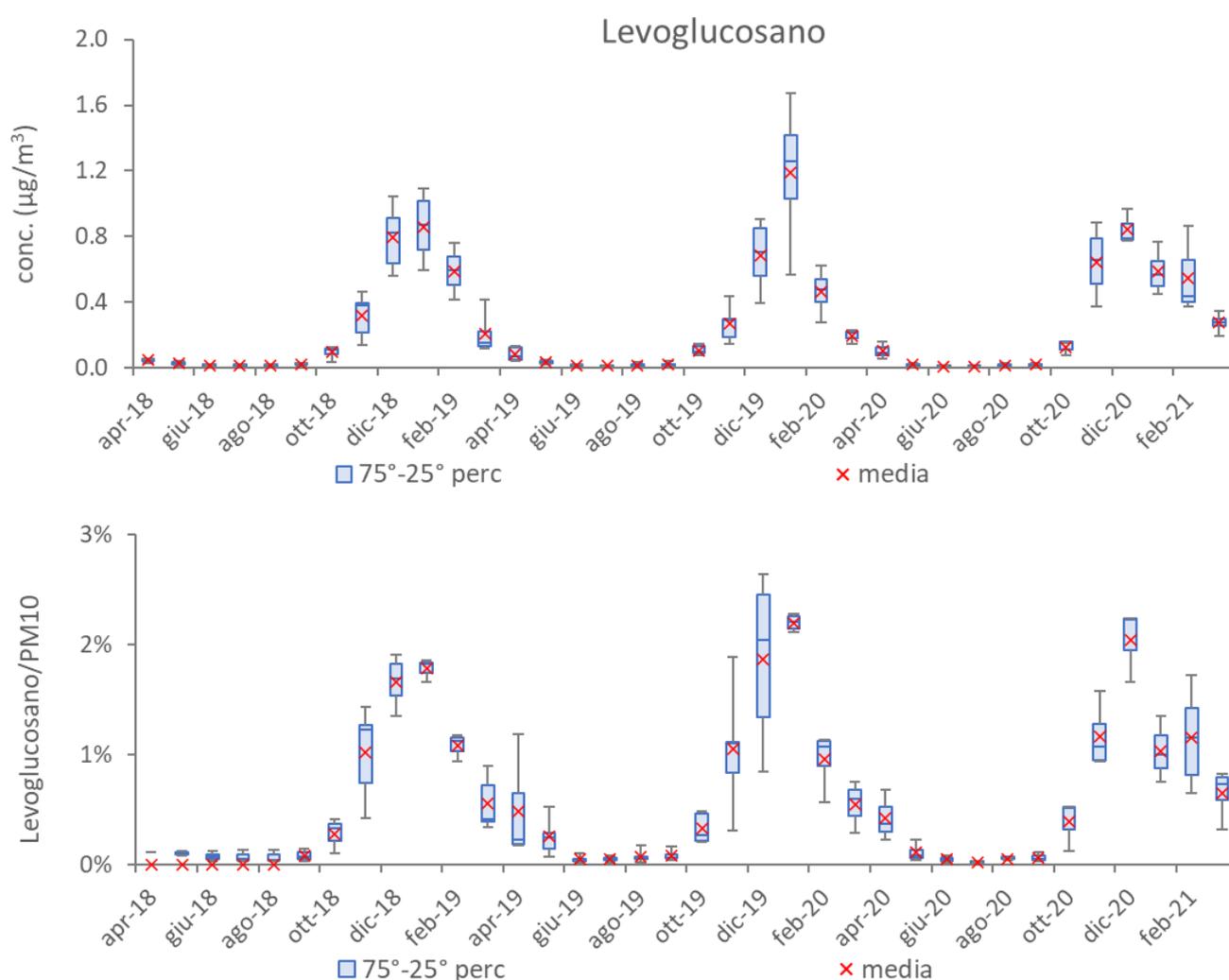


Figura 2.20: Distribuzione delle medie mensili, relative ai siti del progetto, del levoglucosano (sopra) e del rapporto levoglucosano/PM10 (sotto) da aprile 2018 a marzo 2021.

Infine, analizzando le concentrazioni di rame (Figura 2.21) emerge quanto già sottolineato per la componente antropogenica; si nota una netta diminuzione dei valori nei mesi di marzo e aprile 2020, ovvero durante il primo lockdown, sia in termini percentuali che in termini assoluti. Le concentrazioni di rame si sono mantenute sotto la media stagionale anche nei successivi mesi estivi (maggio, giugno e luglio). Dal mese di agosto le



concentrazioni di rame sembrano rientrare nella variabilità annuale, per poi far osservare un nuovo calo nelle concentrazioni di dicembre 2020 e gennaio 2021, rispetto alla media stagionale, probabilmente a causa da un lato dello stato emergenziale tutt'ora in corso e dall'altro all'instaurarsi di un certo cambiamento negli spostamenti casa-lavoro, con una sostanziale diminuzione del traffico a causa del regime di smart working adottato dalla maggior parte delle attività lavorative.

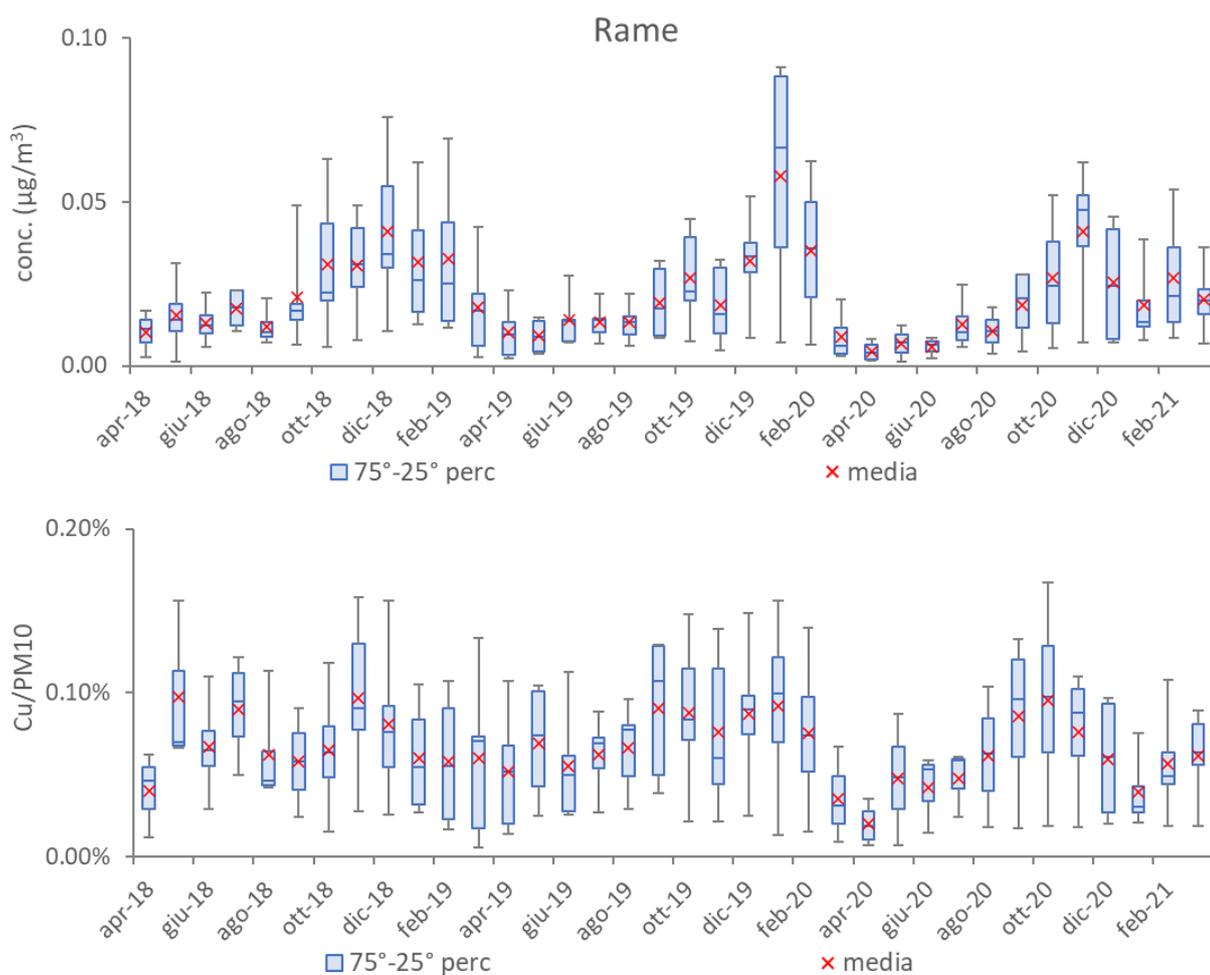


Figura 2.21: Medie mensili del Cu (sopra) e del Cu/PM10 (sotto) nei mesi da aprile 2018 a marzo 2021 nei siti del progetto.



Approfondimento sul nitrato d'ammonio

I principali sali inorganici di origine secondaria (solfato d'ammonio e nitrato d'ammonio) si formano in atmosfera soprattutto in seguito a processi di neutralizzazione delle specie acide presenti in atmosfera da parte dell'ammoniaca, emessa prevalentemente dal comparto agricolo. Sebbene il meccanismo teorico sia conosciuto, individuare direttamente i processi che portano all'aumento di PM10 a causa di tali reazioni è estremamente complesso.

Come emerso nell'analisi dei dati a livello di bacino, le concentrazioni di nitrato e solfato d'ammonio mostrano concentrazioni confrontabili su tutto il territorio investigato. Diversamente, essendo l'ammoniaca un inquinante primario, le relative concentrazioni possono differire molto localmente, soprattutto in prossimità di attività agricole e zootecniche.

Alcuni siti del progetto dispongono delle misure in continuo delle concentrazioni di ammoniaca, mentre per altri bisogna riferirsi alle rilevazioni effettuate in stazioni poco distanti.

Alcune elaborazioni di approfondimento sul nitrato d'ammonio sono state eseguite sui dati di Torino, sito del bacino nel quale sono osservati nel triennio i livelli più elevati di PM10.

Dalle torte del bilancio di massa rappresentate in figura 2.22 è possibile valutare come cambia in media la composizione percentuale del PM10 all'aumentare delle concentrazioni di polveri. In particolare, quando si prendono in considerazione solo i giorni con superamenti del limite normativo di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'unica frazione che varia significativamente è il nitrato d'ammonio, il cui contributo percentuale medio al PM10 aumenta dal 20% al 27% rispetto al set completo di dati del periodo in esame (rappresentato nel grafico in alto a sinistra). Si arriva poi a una percentuale del 29% considerando solamente gli episodi con concentrazione di PM10 $> 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, percentuale che sembra stabilizzarsi con l'aumento ulteriore delle concentrazioni di PM10.



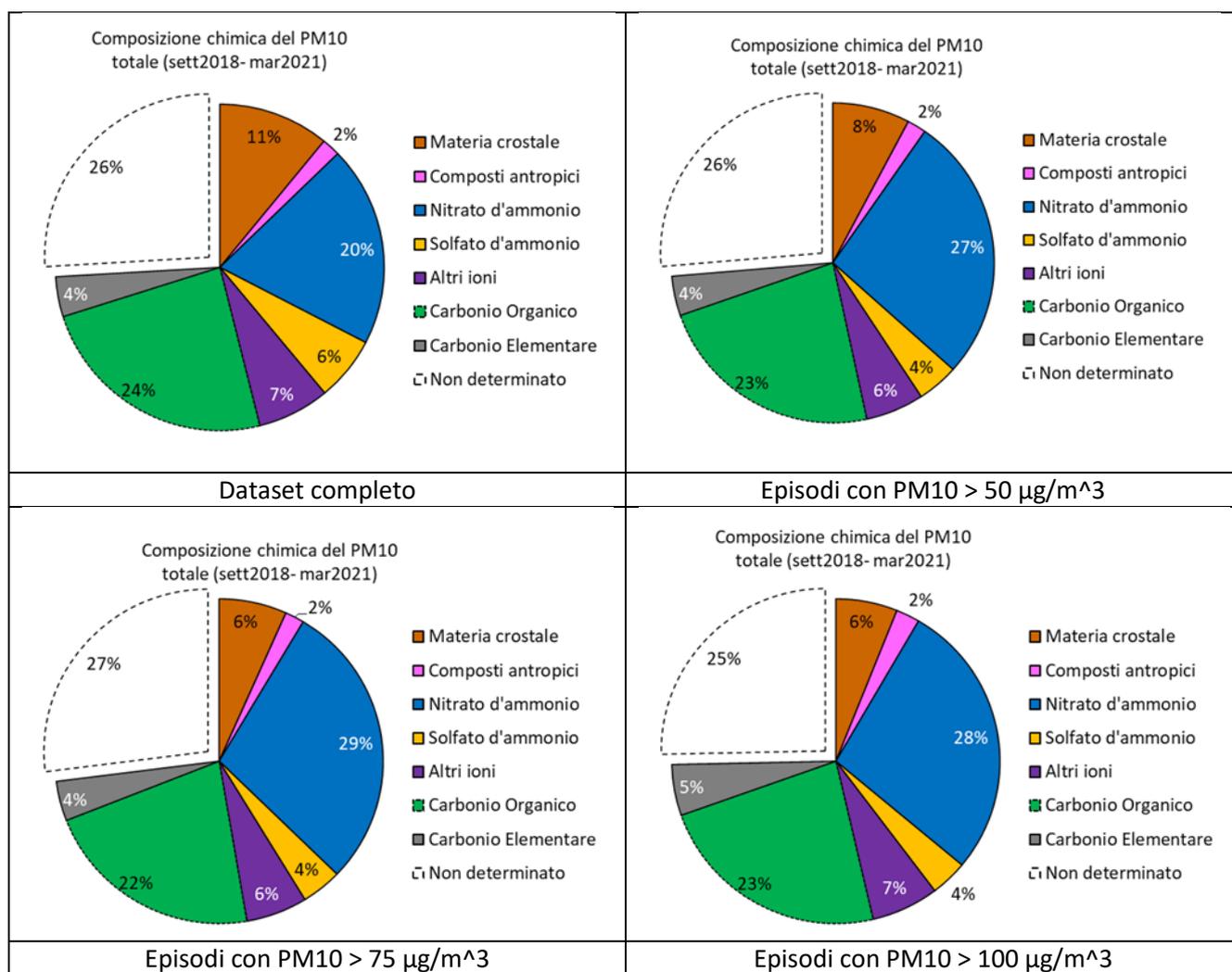


Figura 2.22: Chiusura del bilancio di massa nel periodo 15.9.2018 – 31.3.2021 nel sito di fondo urbano di Torino per classi di concentrazioni di PM10

Ponendo in relazione i parametri termodinamici, in particolare umidità relativa e temperatura, con le concentrazioni di nitrato d'ammonio e ammoniaca (riportati per alcune altre stazioni di bacino nei grafici in Appendice A), si osserva nella Figura 2.23 come il nitrato d'ammonio, contenuto nel PM10, vari nelle stagioni e la sua formazione dipenda dalla temperatura dell'aria e dall'umidità. L'alta volatilità del sale di interesse ne determina l'abbondanza prevalentemente a temperatura inferiore ai 15°C e umidità relativa superiore al suo punto di deliquescenza (60% RH a 25°C). Nei giorni invernali con le concentrazioni maggiori di nitrato d'ammonio nel particolato si registrano anche valori elevati di ammoniaca in forma gassosa.



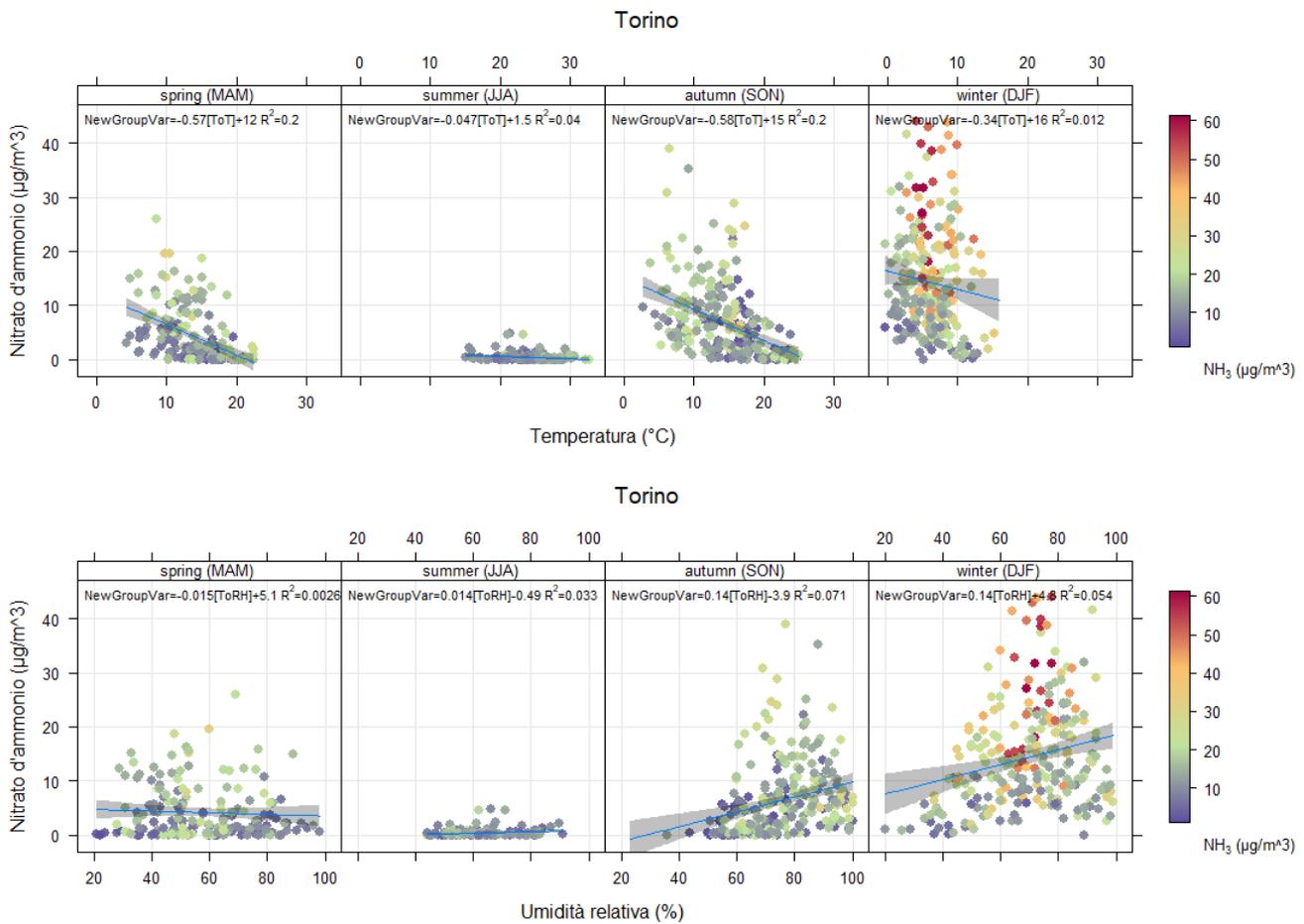


Figura 2.23: Concentrazioni di nitrato d'ammonio nel PM10 in funzione della temperatura e dell'umidità relativa al variare delle concentrazioni di ammoniaca in atmosfera - in scala di colore. (La linea azzurra rappresenta la regressione lineare dei punti, la cui equazione è riportata in alto insieme al valore di R^2 . la banda grigia individua l'intervallo di confidenza al 95%)³.

Per valutare come altre variabili meteorologiche possano influenzare la formazione e l'accumulo del nitrato d'ammonio e quindi del PM10 è stato preso in considerazione un cosiddetto "indice di accumulo".

Tale indice è stato costruito in modo da individuare come giornate favorevoli all'accumulo del particolato, quelle giornate che presentano valori dell'indice di ventilazione (variabile aggregata definita come il prodotto tra l'intensità del vento e l'altezza di rimescolamento) e della precipitazione giornaliera inferiori a determinate soglie. Le soglie sono state determinate mediante analisi statistica dei valori di PM10 misurati nell'agglomerato torinese.

Dal grafico di Figura 2.24 si osserva come le concentrazioni di PM10 e del nitrato d'ammonio crescono all'aumentare del numero di giorni ininterrotti di accumulo.

³ Elaborazioni realizzate con il software R – Pacchetto OpenAir

Carlaw, D.C. and K. Ropkins, (2012). openair — an R package for air quality data analysis. Environmental Modelling & Software. Volume 27-28, pp.52–61.

Carlaw, D.C. (2019). The openair manual — open-source tools for analysing air pollution data. Manual for version 2.6-6, University of York.



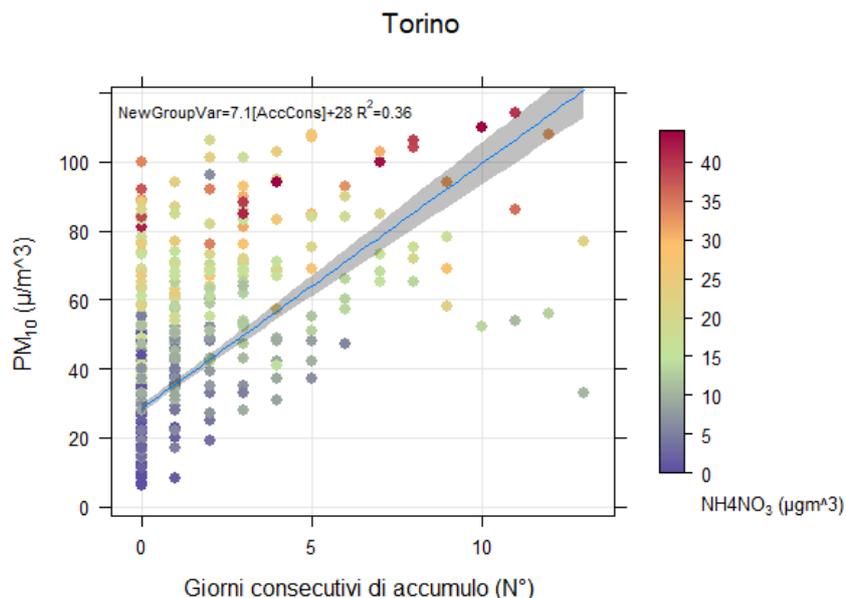


Figura 2.24: Concentrazioni di PM10 in funzione del numero di giorni consecutivi di accumulo e al variare delle concentrazioni di nitrato d'ammonio - in scala di colore. (La linea azzurra rappresenta la regressione lineare dei punti, la cui equazione è riportata in alto insieme al valore di R^2 . la banda grigia individua l'intervallo di confidenza al 95%).

Infine, per indagare l'anomalia delle concentrazioni di PM10 del novembre 2020, evidenziata precedentemente, nella Figura 2.25 sono state messe a confronto le medie mensili di PM10 e di nitrato d'ammonio con il numero totale di giorni di accumulo dei mesi di novembre del triennio 2018-2020. Come si può osservare, alle elevate concentrazioni di PM10 e di nitrato d'ammonio del novembre 2020 corrisponde un numero di giorni di accumulo significativamente maggiore di quelli dei mesi di novembre dei due anni precedenti.

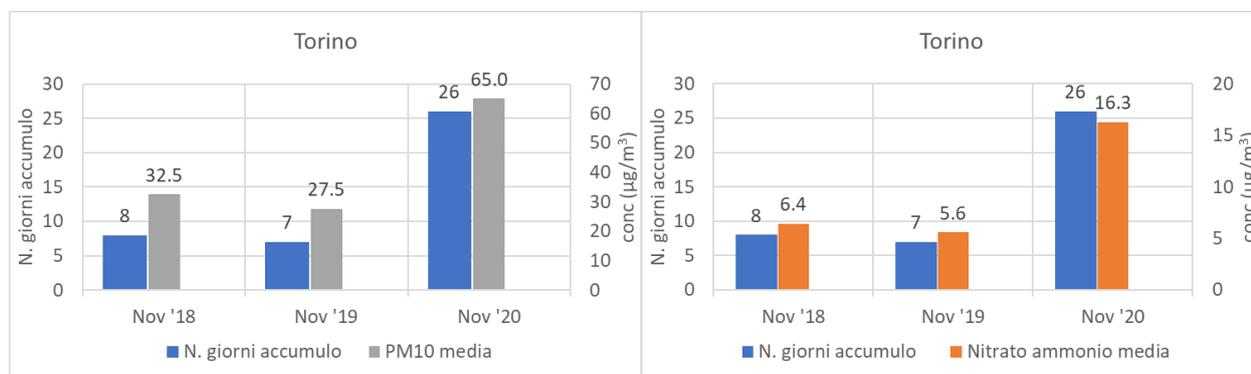


Figura 2.25: Numero complessivo di giorni di accumulo, concentrazioni medie di PM10 e di nitrato d'ammonio nei mesi di novembre del triennio 2018-2020.

Allo scopo di approfondire il contributo del secondario con un ulteriore punto di misura in ambito rurale, posto nella zona ovest del Bacino Padano, a partire da aprile 2021 e continuativamente da settembre 2021, nell'ambito del progetto è stata aggiunta un'ulteriore stazione nel cuneese, Cavallermaggiore, in un'area caratterizzata prevalentemente da attività agricole e zootecniche. I campioni raccolti in questa stazione saranno sottoposti a caratterizzazione chimica completa del PM10.



3. ANALISI DATI SERIE STORICA MILANO PASCAL

I dati raccolti a Milano Pascal nell'ambito del progetto sono stati confrontati con i dati raccolti nella medesima stazione negli anni precedenti (dal 2013), allo scopo di valutare la solidità di quanto emerso dall'osservazione delle misure effettuate nell'ambito del progetto; le misure effettuate su un periodo temporale limitato, ovvero dalla data di avvio del progetto stesso (aprile 2018) potrebbero essere influenzati da meccanismi ed eventi meteo-climatici.

Nei grafici della figura che segue si riporta la chiusura di massa del PM10 nel periodo dal 1° gennaio 2013 al 31 marzo 2021, suddivisa anche nei semestri estivi e invernali (Figura 3.1).

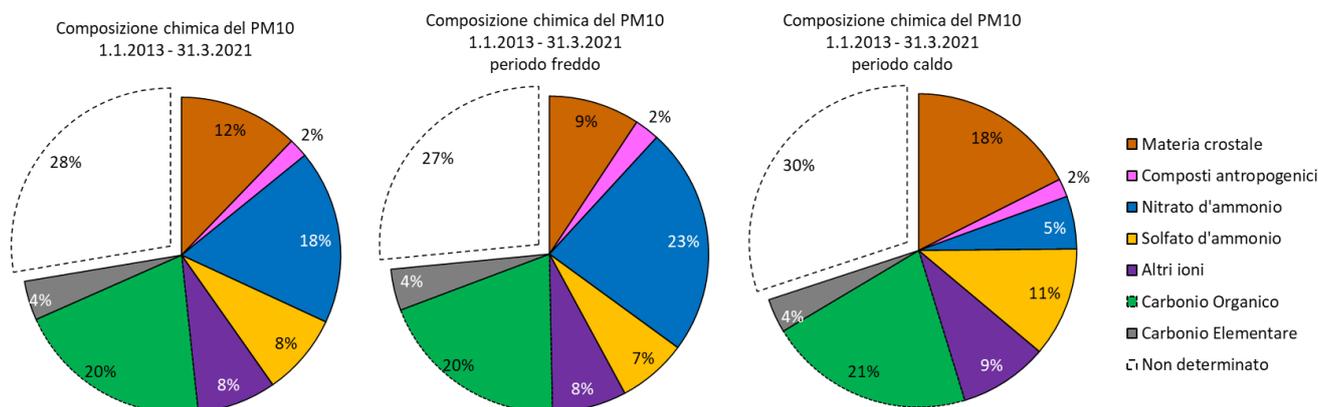


Figura 3.1: Chiusura di massa del PM10 a MI-Pascal da gennaio 2013 a marzo 2021 sul periodo medio e suddivisa in semestre estivo (15.4 – 14.10) ed invernale (15.10 – 14.4).

La composizione media del PM10 chiude il bilancio di massa al 72%; la componente carboniosa resta invariata in termini percentuali nel passaggio da estate a inverno, mentre il nitrato d'ammonio aumenta durante l'inverno, come atteso. Durante il periodo caldo cresce il contributo della polvere cristallina, a causa delle condizioni meteorologiche che rendono più secco il terreno.

In Figura 3.2 è mostrata la chiusura di massa mensile dal mese di gennaio 2013 al mese di marzo 2021.



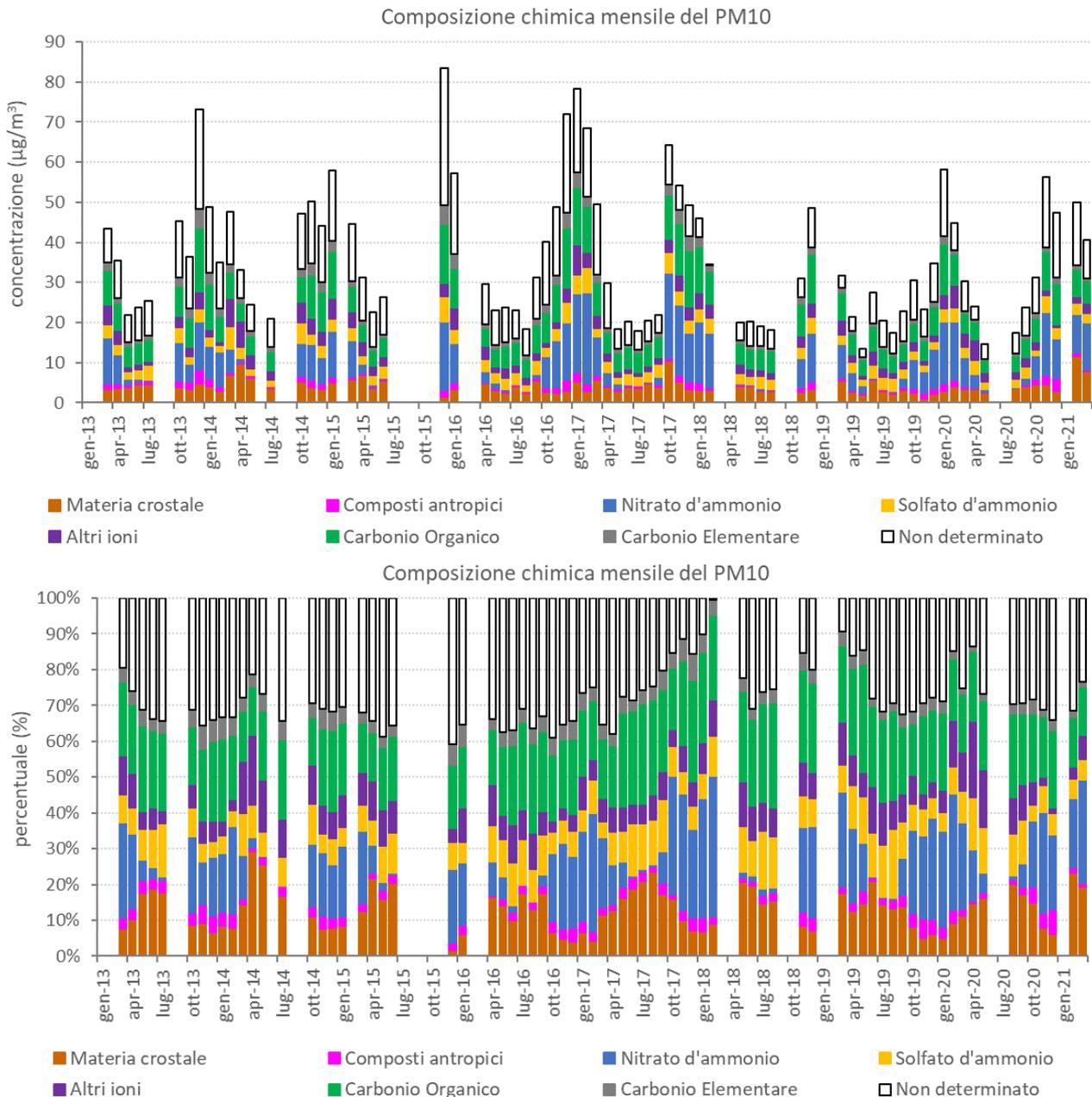


Figura 3.2: Chiusura di massa in valori assoluti (in alto) e relativi (in basso) della media dei mesi di marzo e aprile dal 2013 al 2020, per MI-Pascal.

Dai grafici precedenti si osserva che la componente crostale subisce una variazione dal 2% al 29% sostanzialmente a causa di fenomeni meteorologici. La componente denominata Composti antropici, che tiene conto di quegli elementi non legati al crostale e quindi di provenienza industriale e dal traffico veicolare (usura delle parti meccaniche del motore e degli pneumatici), ha una variabilità limitata e comunque inferiore al 7%, con valori assoluti da $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La valutazione dell'andamento della media mensile del PM10 e delle sue componenti negli anni interessati dal progetto (2018, 2019, 2020, 2021) rispetto agli anni precedenti è mostrata nei grafici in Figura 3.4 ed in Figura 3.5. A partire da una concentrazione di PM10 a gennaio 2020 al 75° percentile, le medie mensili successive diminuiscono; il periodo corrispondente al lockdown fa osservare una concentrazione di marzo inferiore al minimo della variabilità e una concentrazione di aprile altrettanto bassa. Le concentrazioni del PM10 si mantengono intorno al minimo della variabilità annuale anche durante i mesi successivi, fino ad ottobre 2020.



Come già sottolineato il mese di novembre 2020 è invece caratterizzato da concentrazioni elevate rispetto alla media stagionale; L'assenza di piogge Figura 3.6 ha lasciato il posto a giornate fredde e poco nuvolose caratterizzate da stabilità atmosferica che hanno portato a concentrazioni di PM10 piuttosto elevate per il periodo.

I mesi di dicembre e gennaio 2021 caratterizzati da precipitazioni più abbondanti della media stagionale sono nuovamente caratterizzati da concentrazioni di PM10 bassi rispetto alla media stagionale, mentre i mesi di febbraio e marzo 2021 risultano nuovamente caratterizzati da concentrazioni nella media stagionale.

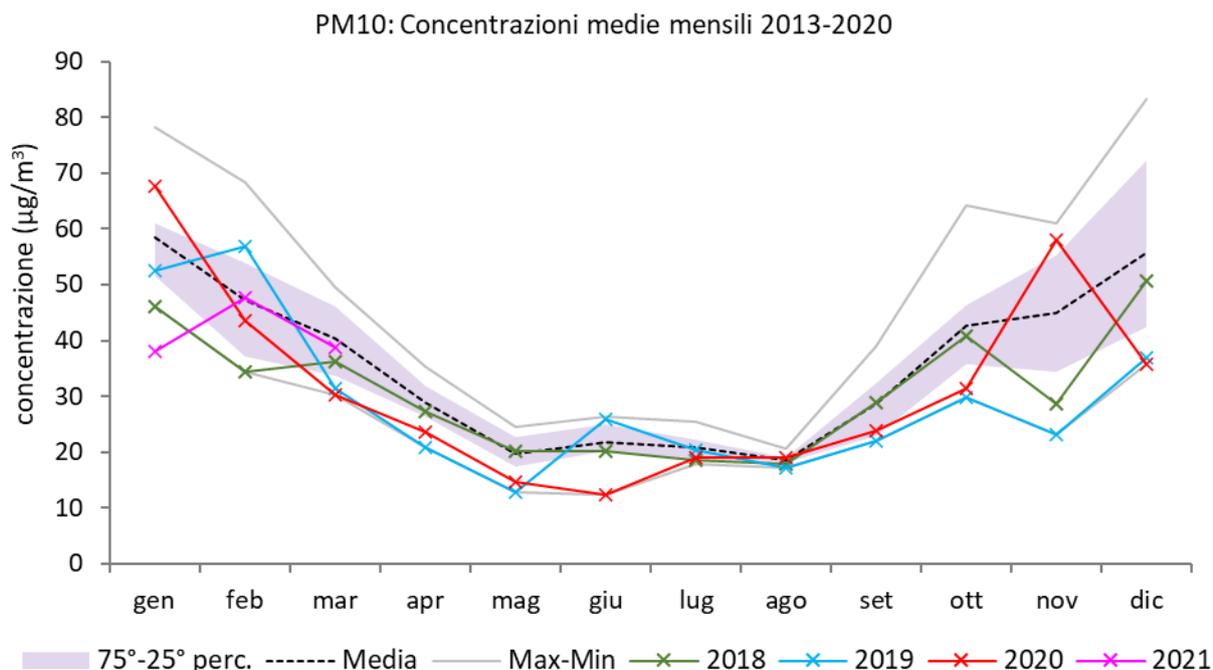


Figura 3.3: Concentrazioni medie mensili di PM10 negli anni interessati dal progetto rispetto al periodo 2013-2020 (area di variabilità 25°-75° percentile, media, valore minimo e valore massimo).



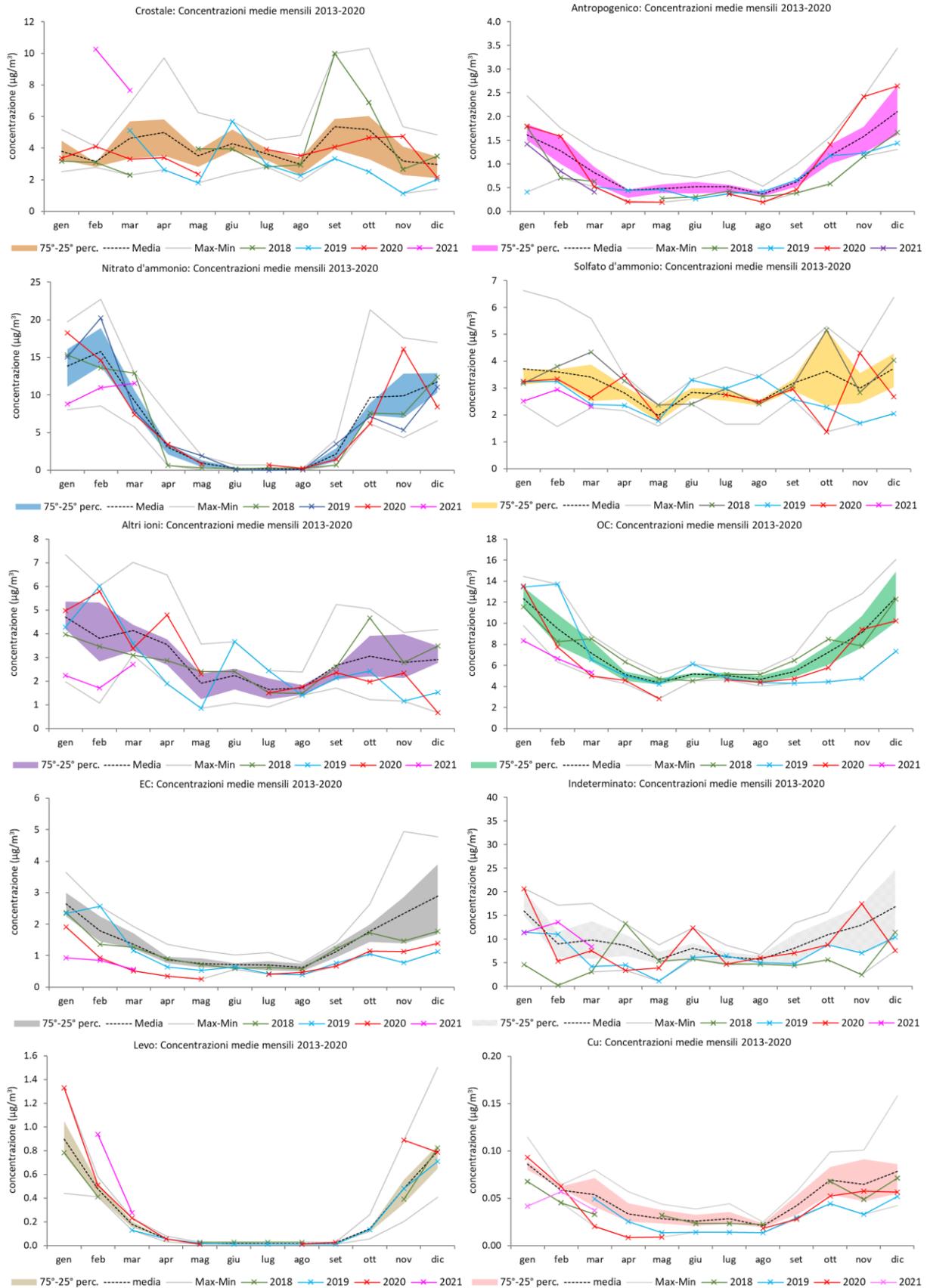


Figura 3.4: Concentrazioni medie mensili delle componenti del PM10 misurate nel corso del progetto (2018, 2019, 2020, 2021) rispetto al periodo 2013-2020 (area di variabilità 25°-75° percentile, media, valore minimo e valore massimo).



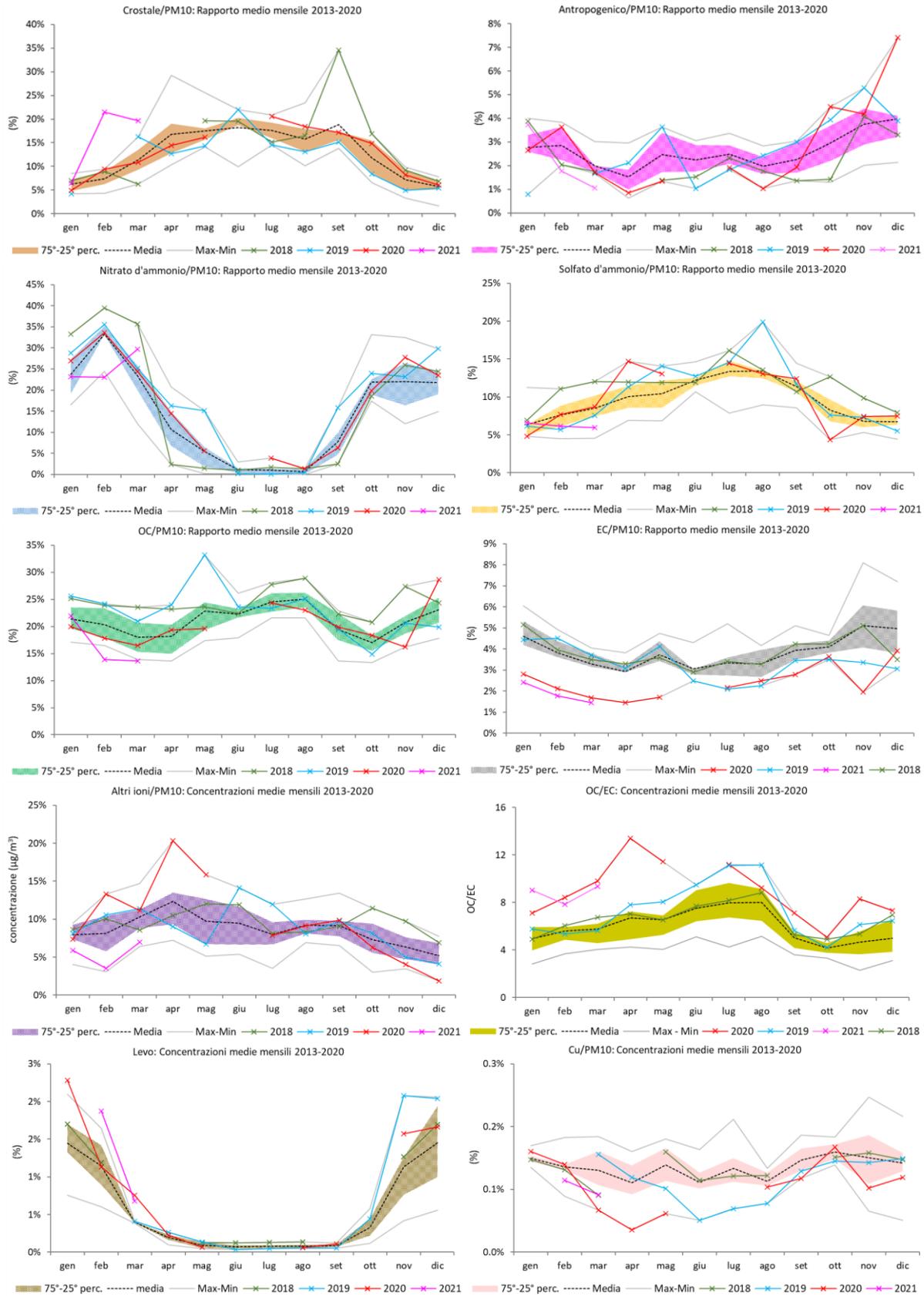


Figura 3.5: Concentrazioni medie mensili delle componenti rispetto al PM10 misurate nel corso del progetto (2018, 2019, 2020, 2021) rispetto al periodo 2013-2020 (area di variabilità 25°-75° percentile, media, valore minimo e valore massimo).



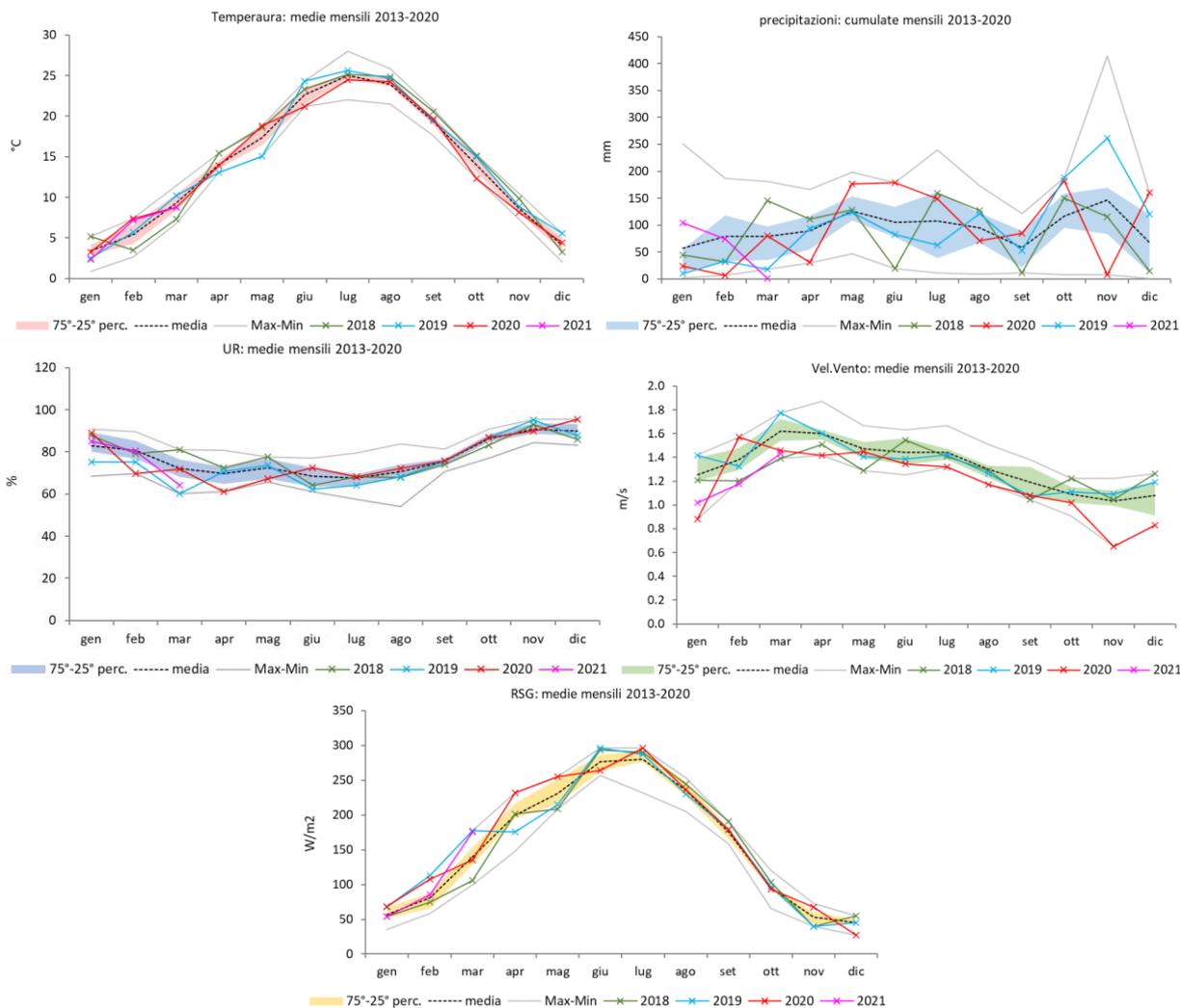


Figura 3.6: Andamento mensile dei principali parametri meteorologici rispetto al periodo 2013-2020 (area di variabilità 25°-75° percentile, media, valore minimo e valore massimo).

Dall'analisi dei singoli composti emergono i mesi di marzo e aprile 2020 caratterizzati dal primo lockdown; questi mesi sono caratterizzati da concentrazioni inferiori di Cu ed EC e da un aumento delle concentrazioni del levoglucosano, soprattutto nel mese di marzo 2020 probabilmente per via delle temperature, indice di un aumento della combustione di biomassa come riscaldamento domestico a causa del blocco delle attività. Per quanto riguarda le frazioni secondarie inorganiche nell'inverno 2020-2021 è particolare il mese di novembre (Figura 3.7) già emerso per le elevate concentrazioni di PM10 rispetto alla media stagionale. Il mese di novembre 2020 è caratterizzato da concentrazioni elevate rispetto alla media stagionale di PM10 e di tutte le principali componenti fatto salvo la frazione organica e gli ioni. In particolare, le frazioni cristalline e composti antropogenici presentano contributi relativi al PM10 in media con gli anni passati, mentre il nitrato d'ammonio presenta un contributo percentuale molto elevato rispetto agli anni precedenti. La frazione carboniosa ha invece un comportamento differente rispetto al PM10 ed al nitrato d'ammonio; il carbonio organico ed elementare presentano contributi percentuali inferiori alla media stagionale. Questo mese sembra caratterizzato da fenomeni di formazione di particolato secondario più che da generici fenomeni di accumulo. L'andamento medio delle concentrazioni di nitrato d'ammonio durante i diversi mesi dell'anno è mostrato in Figura 3.4. In generale, si può notare un primo aumento delle concentrazioni di nitrato d'ammonio nel mese di ottobre; un ulteriore aumento del nitrato d'ammonio sembra essere fermato dalle condizioni meteo-climatiche del mese di novembre (mese tipicamente molto piovoso). L'aumento del nitrato d'ammonio prosegue fino a



raggiungere le massime concentrazioni nel mese di febbraio. Nel mese di marzo, mese nuovamente caratterizzato da piogge intense, le concentrazioni di nitrato d'ammonio cominciano a diminuire. Durante l'inverno 2020-2021 il nitrato d'ammonio mostra un comportamento differente rispetto a quello tipico; durante il mese di novembre, in totale assenza di pioggia, le concentrazioni di nitrato d'ammonio aumentano notevolmente mentre durante il mese di dicembre, caratterizzato da piogge intense superiori alla media stagionale, le concentrazioni di nitrato d'ammonio diminuiscono portandosi sotto la media stagionale. Le concentrazioni di nitrato d'ammonio rimangono tra il 25° ed il 50° percentile anche durante i primi mesi del 2021. La completa assenza di piogge che ha caratterizzato il mese di marzo ha portato nuovamente ad un aumento delle concentrazioni di nitrato d'ammonio.

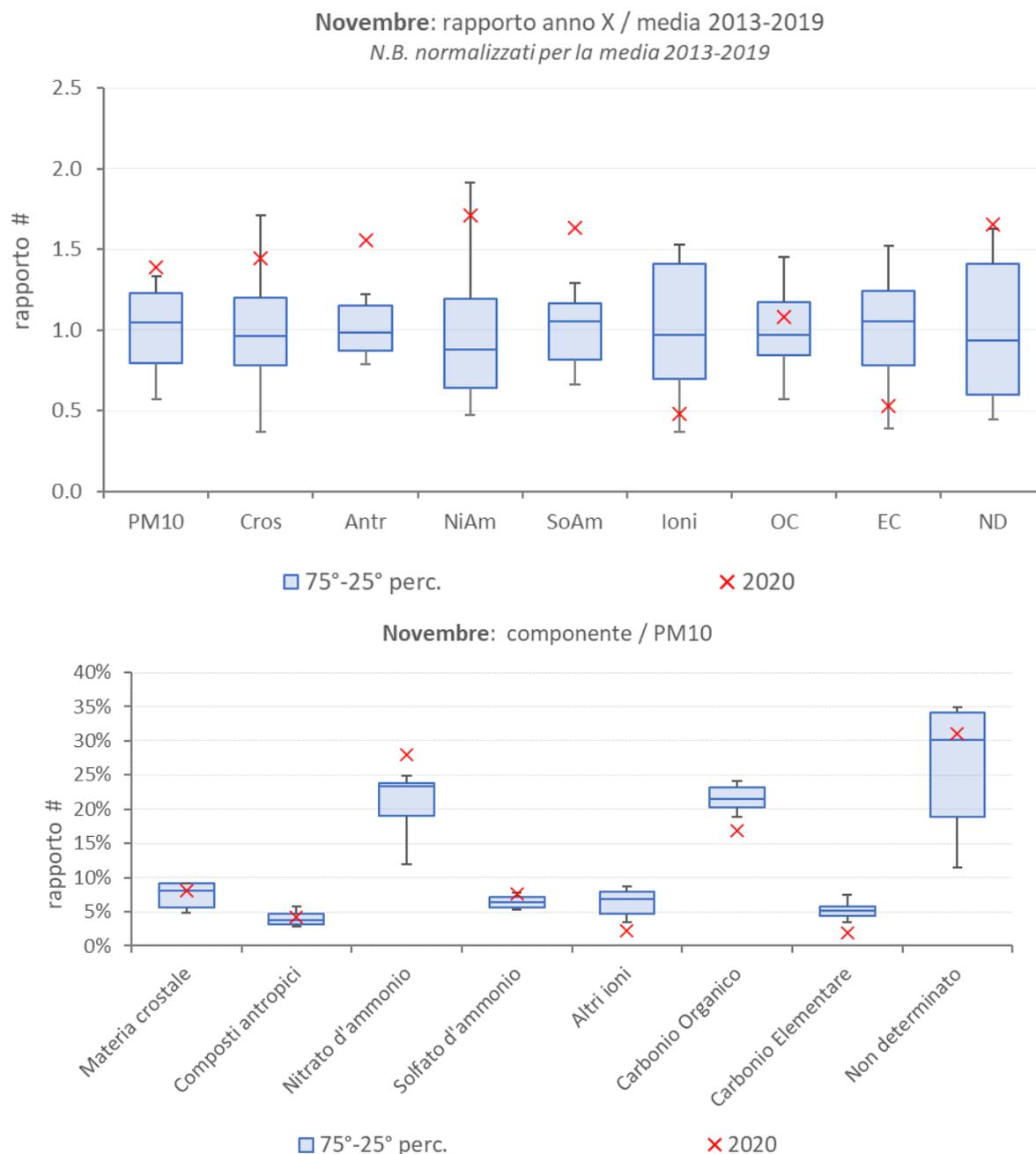


Figura 3.7: Medie nel mese di novembre 2020 delle principali componenti del PM10 rispetto alla media degli anni passati (area di variabilità 25°-75° percentile, media, valore minimo e valore massimo degli anni dal 2013 al 2020).



L'analisi dei singoli composti mostra inoltre una diminuzione negli ultimi anni delle componenti primarie legate al traffico veicolare (EC e Cu) (Figura 3.8). Il nitrato d'ammonio mostra invece nel corso degli anni percentualmente un aumento durante la stagione invernale, passando da circa il 20% a circa il 30%, mentre il solfato d'ammonio ed il carbonio organico non sembrano mostrare un aumento significativo nel corso degli anni. Il levoglucosano sembra mostrare una tendenza all'aumento negli ultimi anni.



Figura 3.8: Media mensile di alcune delle principali componenti in rapporto al PM10 dal 2013 al 2021, per Milano Pascal.



In Figura 3.9 sono mostrati inoltre i rapporti OC/EC ed OC/Levogluosano. Nel corso degli anni il rapporto OC/EC mostra una tendenza all'aumento; questo aumento è legato alla diminuzione negli anni delle concentrazioni di carbonio elementare.

Negli ultimi anni si osserva, inoltre, una tendenza all'incremento di levogluosano nel PM10; se da un lato lo scheletro carbonioso di tale composto è contenuto nella misura di OC, dall'altro il calcolo del rapporto OC/levogluosano mostra un trend in diminuzione: questo, in effetti, potrebbe suggerire che la componente emissiva di tale molecola potrebbe aver aumentato il suo peso relativo rispetto alle altre sorgenti che determinano la presenza di composti organici particolati nell'atmosfera del bacino padano.

La variazione nel tempo dei rapporti tra le componenti del PM10 suggeriscono la possibile variazione delle sorgenti che concorrono alla formazione del PM10, in particolare il traffico veicolare e la combustione di biomassa.

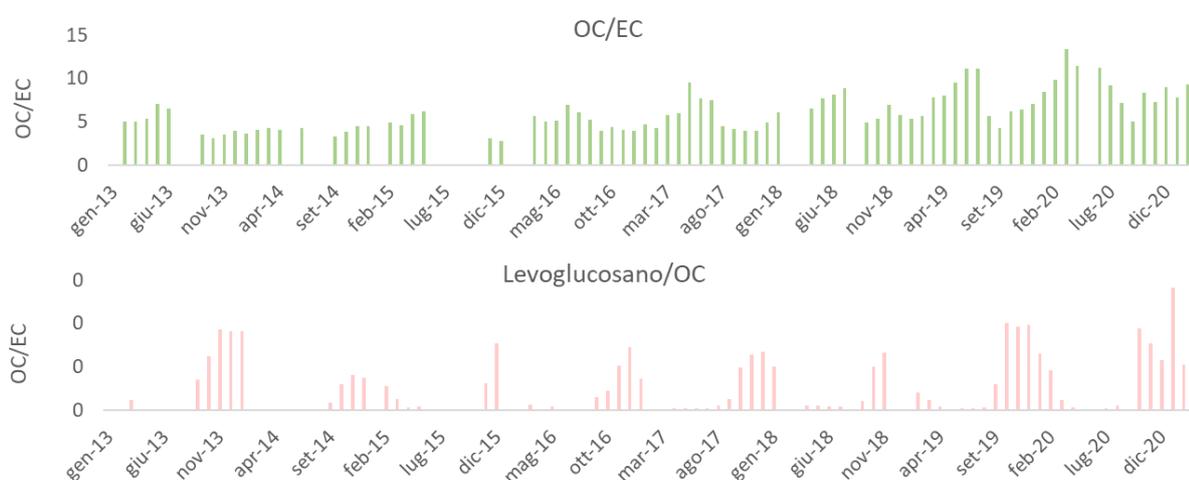


Figura 3.9: Media mensile del rapporto OC/EC e del rapporto levogluosano/OC dal 2013 al 2021, per Milano Pascal.



4. Conclusioni

Il Bacino del Po rappresenta un'area critica per la qualità dell'aria, in quanto spesso vengono superati i valori limite di polveri fini, e ozono e, localmente, di biossido di azoto fissati dall'Unione Europea. Rientrano in quest'area le regioni del Nord Italia con le Città Metropolitane di Milano, Bologna e Torino. Questa zona è densamente popolata e altamente industrializzata. Tonnellate di ossidi di azoto, polveri e ammoniaca vengono emesse annualmente in atmosfera da un'ampia varietà di fonti inquinanti, principalmente legate al traffico, al riscaldamento domestico, all'industria, alla produzione di energia e all'agricoltura. L'ammoniaca, emessa principalmente dalle attività agricole e zootecniche, contribuisce alla formazione di polveri secondarie, che costituiscono una frazione significativa delle polveri totali in atmosfera.

A causa delle condizioni meteorologiche e delle caratteristiche morfologiche del bacino, che impediscono il rimescolamento dell'atmosfera, le concentrazioni medie del particolato, soprattutto nel periodo invernale, sono spesso elevate.

Nell'ambito del progetto PrepAIR, l'azione A4 ha previsto la creazione di una rete di misura per la caratterizzazione chimica del PM10. Tale rete è stata creata sulla base di stazioni di monitoraggio già esistenti ed è composta da quattro siti di fondo urbano – Torino, Milano, Vicenza e Bologna – e uno di fondo rurale - Schivenoglia. In ogni sito sono presenti campionatori gravimetrici per la raccolta di campioni di PM10 destinati all'analisi degli elementi, della componente carboniosa, di sali inorganici e zuccheri (levoglucosano).

In questo report è stata analizzata la composizione chimica dal 1° aprile 2018 al 31 marzo 2021 per tutti i siti speciali di Prepair; i campionamenti e le analisi sono tuttora in corso ma le valutazioni presenti in questo report si riferiscono ai dati raccolti nel primo triennio del progetto, rappresentativi di anni interi e sottoposti a una completa validazione. Le valutazioni sui trend effettuate in questo report sono state confermate mediante i dati di speciazione chimica raccolti a Milano Pascal a partire dal 2013. Quanto riportato nel report potrà comunque essere ripreso e confermato o discusso al termine del progetto con la disponibilità dei dati per l'intero periodo di studio.

Per i diversi siti è stata calcolata la chiusura di massa del PM10: oltre alla frazione carboniosa (OC ed EC) e ai principali ioni secondari inorganici come nitrato, solfato e ammonio, sono state determinate la componente crostale, la frazione antropogenica e l'insieme di altri ioni solubili.

In primo luogo, i dati raccolti sono stati elaborati per fornire una caratterizzazione d'insieme del bacino padano. Mediamente, nel triennio analizzato, le frazioni principali che compongono il PM10 sono risultate essere il secondario inorganico (27% del PM10; 19% come nitrato d'ammonio e 8% come solfato d'ammonio) e la frazione carboniosa (24% del PM10; 21% come carbonio organico e 3% come carbonio elementare). Seguono la componente crostale (10% del PM10), altri ioni solubili (8% del PM10) e i composti antropogenici (2% del PM10). Le analisi effettuate hanno permesso di ricostruire oltre il 70% della massa; la frazione non determinata è composta principalmente da atomi leggeri non quantificabili dalle analisi effettuate (come, ad esempio, ossigeno e idrogeno legati al carbonio a formare la materia organica).

Le concentrazioni di PM10 sono risultate generalmente confrontabili sul bacino padano. Nello specifico, osservando i valori assoluti delle concentrazioni di PM10 si nota che Bologna, posta ai margini inferiori del bacino padano, è caratterizzata da valori di concentrazione inferiori ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media sul triennio) mentre la stazione di Torino, posta più a ovest nel bacino, è quella che presenta i valori più elevati ($36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media sul triennio). Bologna è situata nelle propaggini meridionali della pianura Padana, in un'area orograficamente più aperta e soggetta al ricircolo dell'aria, mentre Torino, oltre ad avere un sito caratterizzato da elevati volumi di traffico, è posta a ridosso delle Alpi, in un territorio caratterizzato da condizioni orografiche meno favorevoli



alla dispersione degli inquinanti. Tuttavia, per quanto riguarda la composizione chimica percentuale del bacino padano, al di là delle differenze in valore assoluto, si può notare una buona uniformità.

Per quanto riguarda la materia crostale si può notare una variazione spaziale delle concentrazioni maggiore rispetto a quella osservata per il PM10; tale variazione si riduce in parte osservando la sua concentrazione relativa. Questa componente del PM10, di origine primaria, è caratterizzata dalla presenza di picchi di risollevarimento di polvere dal suolo tipicamente locali. Invece, sono comuni a tutto il bacino i picchi registrati in corrispondenza di fenomeni di trasporto di sabbia da regioni desertiche. Inoltre, si è osservato che il contributo alla composizione chimica del PM10 di questi episodi di trasporto a lungo raggio può dipendere dalla provenienza geografica della sabbia trasportata.

I composti antropogenici, anch'essi di origine prevalentemente primaria, presentano una variabilità spaziale legata alle differenze tra i siti, con valori maggiori in prossimità di realtà particolarmente trafficate e/o industrializzate. Nello specifico, Vicenza ha presentato le concentrazioni maggiori, essendo un sito direttamente influenzato dalla presenza di una ferrovia nelle vicinanze.

Il nitrato d'ammonio presenta concentrazioni generalmente uniformi sul territorio esaminato, con massimi durante la stagione invernale, tipicamente nei mesi di gennaio e febbraio. La stazione rurale di fondo, Schivenoglia, ha registrato il contributo percentuale maggiore di questa componente al PM10.

Anche il solfato d'ammonio presenta concentrazioni poco variabili tra i siti del bacino padano; l'andamento mensile delle concentrazioni assolute appare tendenzialmente costante durante l'anno mentre il suo contributo al PM10 si manifesta con un pattern a campana, con contributi maggiori nei mesi estivi.

La frazione carboniosa risulta abbastanza uniforme sul territorio, soprattutto per quanto riguarda la componente organica, presentando i valori maggiori durante i mesi invernali con i massimi di concentrazione nel trimestre dicembre-febbraio.

Durante il Progetto PrepAIR si è vissuta l'emergenza COVID-19, che ha comportato l'adozione di una serie di misure restrittive da parte di molti paesi; tra queste, il blocco totale delle attività da marzo a giugno 2020. In seguito ad un nuovo aumento della diffusione pandemica a partire dall'autunno 2020, i vari paesi hanno adottato nuove misure restrittive ma di impatto minore rispetto alle precedenti.

Considerata l'eccezionalità di questo evento, sono state effettuate una serie di elaborazioni sui parametri di qualità dell'aria per valutare gli eventuali effetti di una misura di questo tipo. Le concentrazioni di PM10 misurate nel 2020 sono risultate tra le più basse dell'ultimo decennio, confermando un trend in diminuzione presente già da alcuni anni. Pertanto, i valori tendenzialmente bassi di PM10 registrati durante il lockdown possono essere attribuiti sia alle misure restrittive adottate sia al generale miglioramento della qualità dell'aria che si registra da qualche anno su quasi tutto il bacino padano. Invece, novembre 2020 è stato caratterizzato da concentrazioni elevate rispetto a quanto normalmente accade in questo mese a causa della persistente stabilità atmosferica e della completa assenza di piogge, generalmente abbondanti in questo periodo dell'anno. Tali condizioni meteorologiche hanno portato a fenomeni di accumulo e di formazione di secondario, in particolare del nitrato d'ammonio. Viceversa, non si è osservato un corrispondente aumento percentuale della frazione organica.

In particolare, come già sottolineato nel Report3 (https://www.lifeprepare.eu/wp-content/uploads/2021/02/Prepair_covidQA_Report3_def2.pdf) dedicato a lockdown del 2020, la componente antropogenica del PM10 è quella che ha registrato una significativa diminuzione delle proprie concentrazioni in tutti i siti del bacino padano. In generale, oltre al lockdown e fatta eccezione per il già discusso novembre 2020, le concentrazioni della componente antropogenica mostrano da qualche anno un trend in diminuzione, in particolare per i traccianti del traffico come ad esempio il rame. Un analogo comportamento si può osservare per il carbonio elementare, attribuibile nuovamente ad una variazione del contributo della sorgente traffico.

Negli ultimi anni si osserva, inoltre, una tendenza all'incremento del levoglucosano nel PM10; se da un lato lo scheletro carbonioso di tale composto è contenuto nella misura di OC, dall'altro il calcolo del rapporto



OC/levoglucosano mostra un trend in diminuzione: questo potrebbe suggerire che la componente emissiva di tale molecola potrebbe aver aumentato il suo peso relativo rispetto alle altre sorgenti che determinano la presenza di composti organici particolati nell'atmosfera del bacino padano.

In conclusione, la variazione nel tempo dei rapporti tra le componenti del PM10 sembra suggerire una possibile variazione delle sorgenti che concorrono alla formazione del PM10, in particolare il traffico veicolare e la combustione di biomassa. Conclusioni più solide al riguardo potranno però essere ottenute solo al termine del progetto, con la disponibilità dell'intero periodo di misura previsto.



Appendice A

In questa appendice sono riportati i grafici relativi alla chiusura di massa, gli andamenti giornalieri delle diverse frazioni del PM10 di tutti i siti del progetto e il grafico di correlazione tra le concentrazioni giornaliere di nitrato d'ammonio e di ammoniaca in funzione della temperatura e dell'umidità relativa (per i siti nei quali tali grafici non erano già stati mostrati precedentemente).

Torino

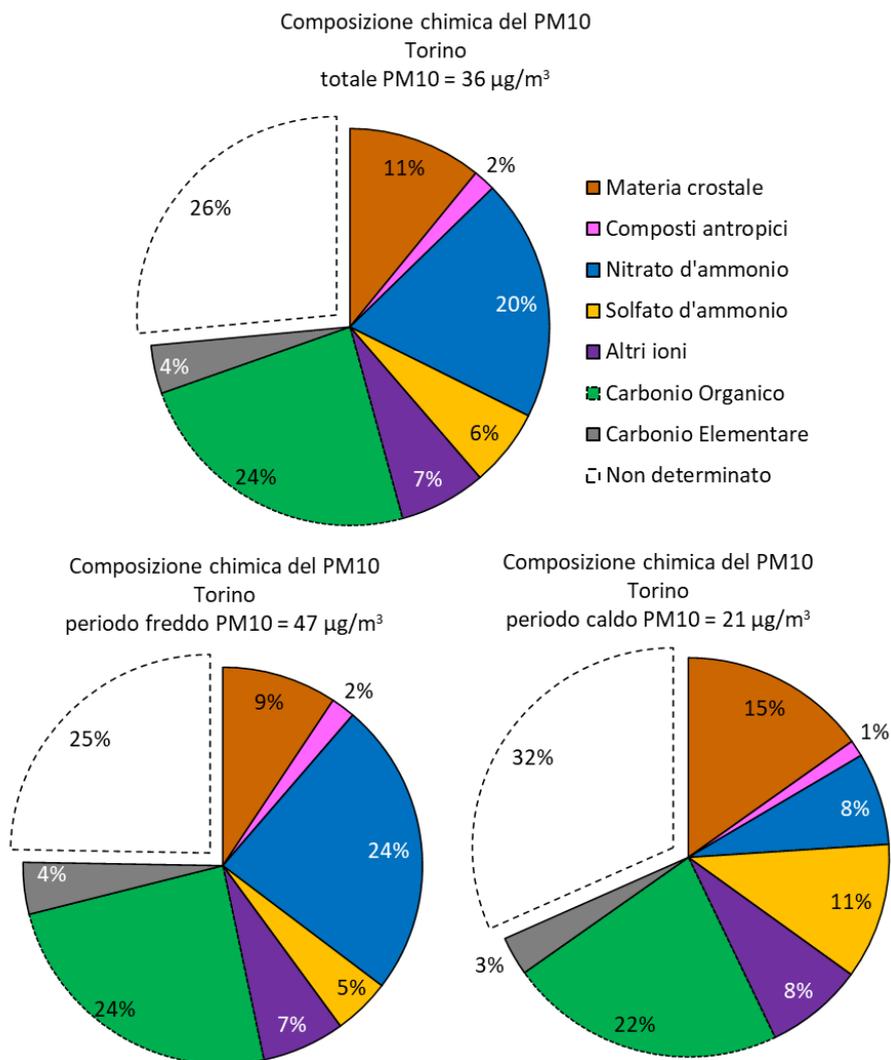


Figura A.1 - Chiusura del bilancio di massa nel periodo 15.9.2018 – 31.3.2021 nel sito di fondo urbano di Torino.



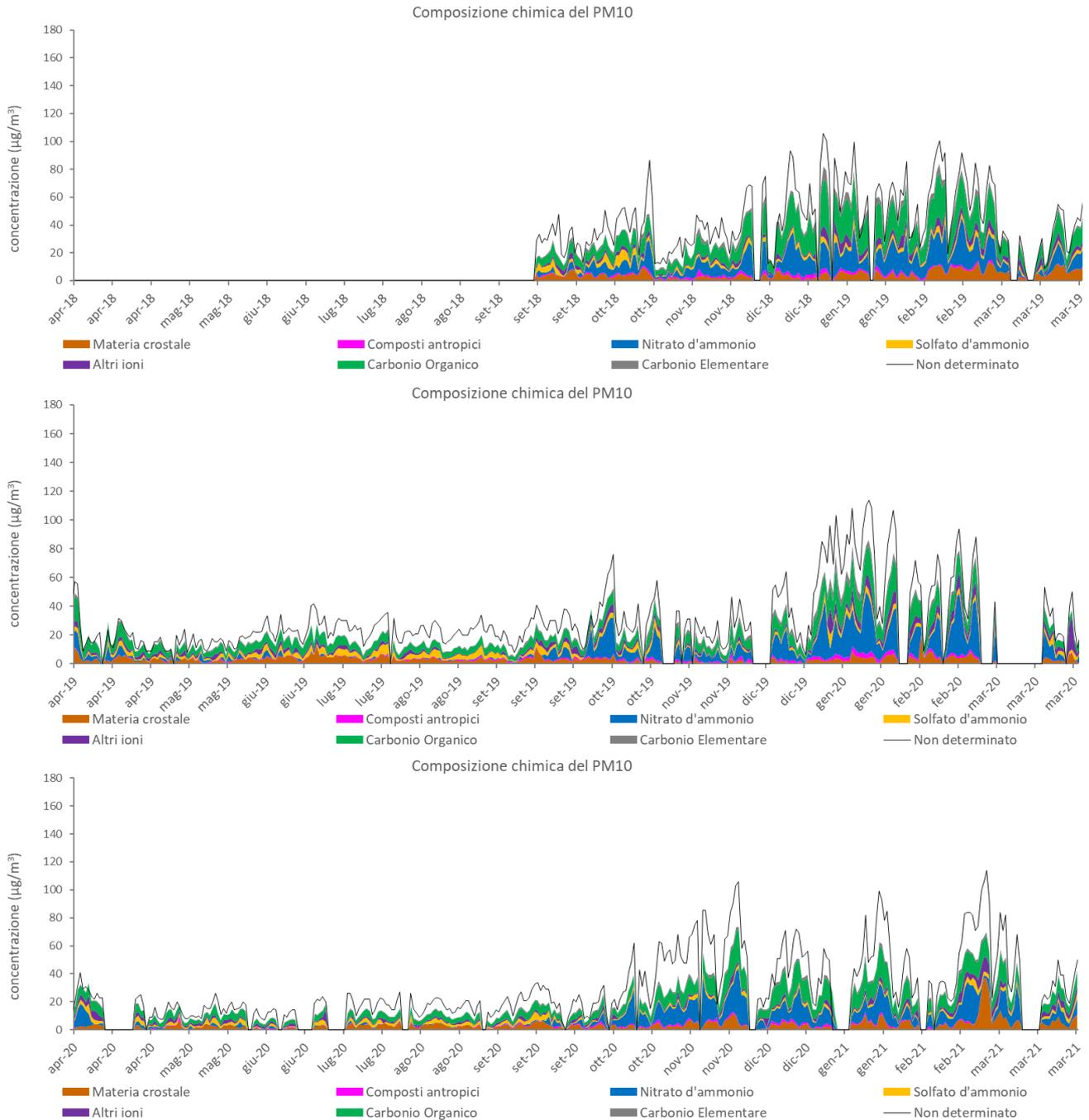


Figura A.2: Andamento temporale giornaliero delle componenti del particolato nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 nel sito di fondo urbano di Torino.



Bologna

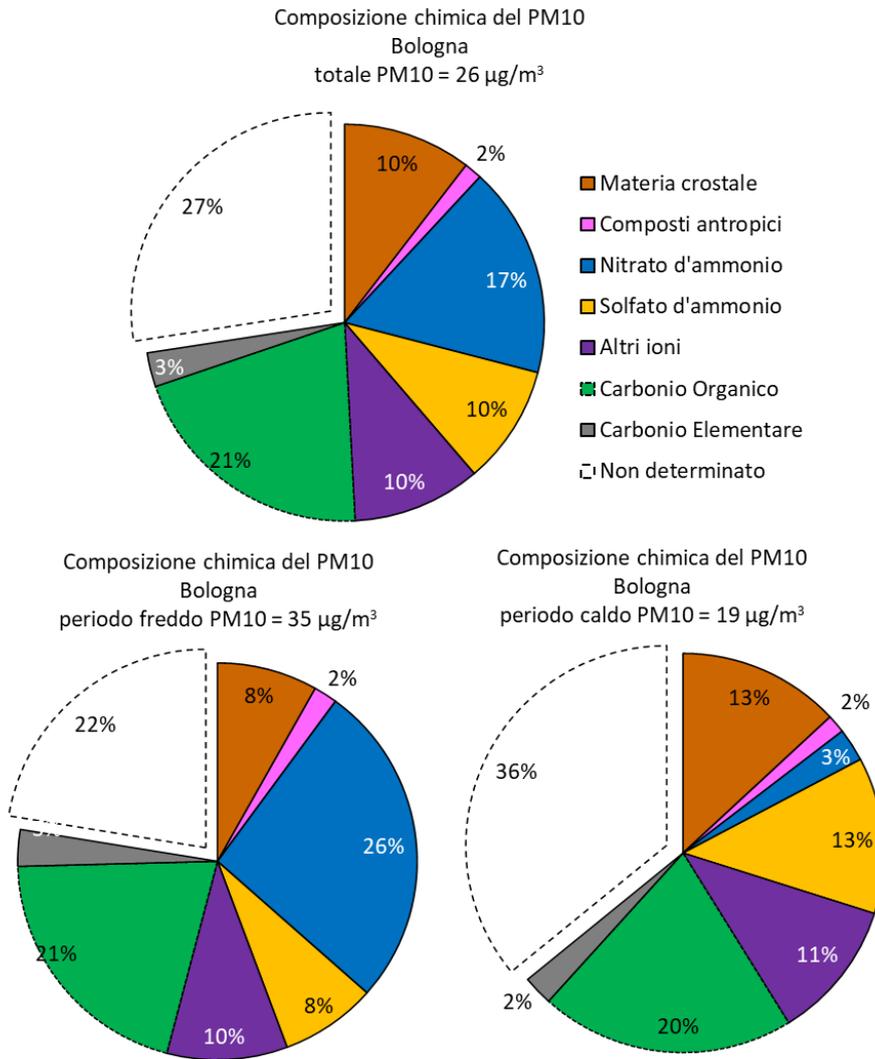


Figura A.3: Confronto della chiusura del bilancio di massa nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 e nel periodo caldo (15 aprile - 14 ottobre) e freddo (15 ottobre-14 aprile), nel sito di Bologna



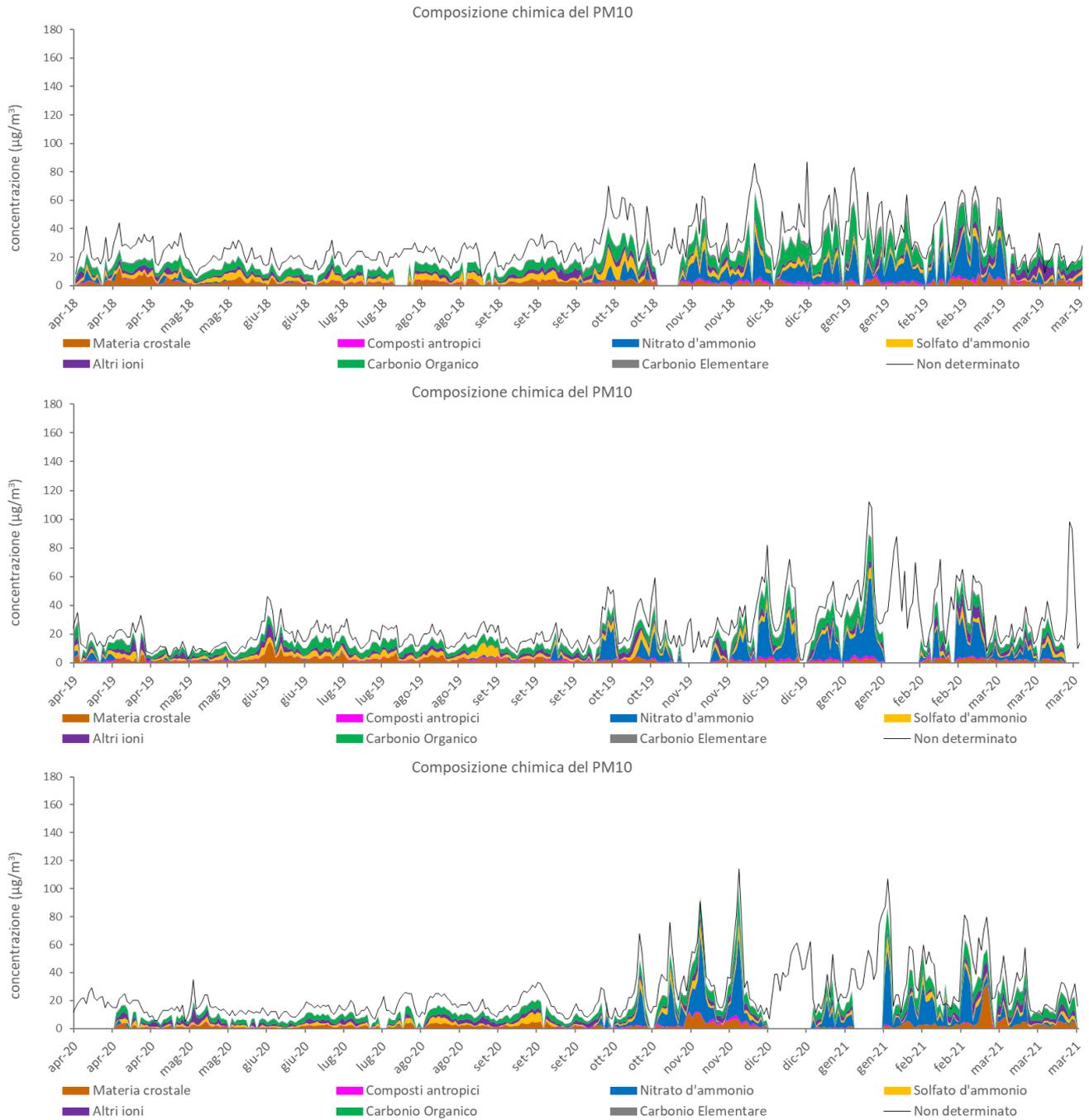


Figura A.4: Andamento temporale giornaliero delle componenti del particolato nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021, a Bologna.



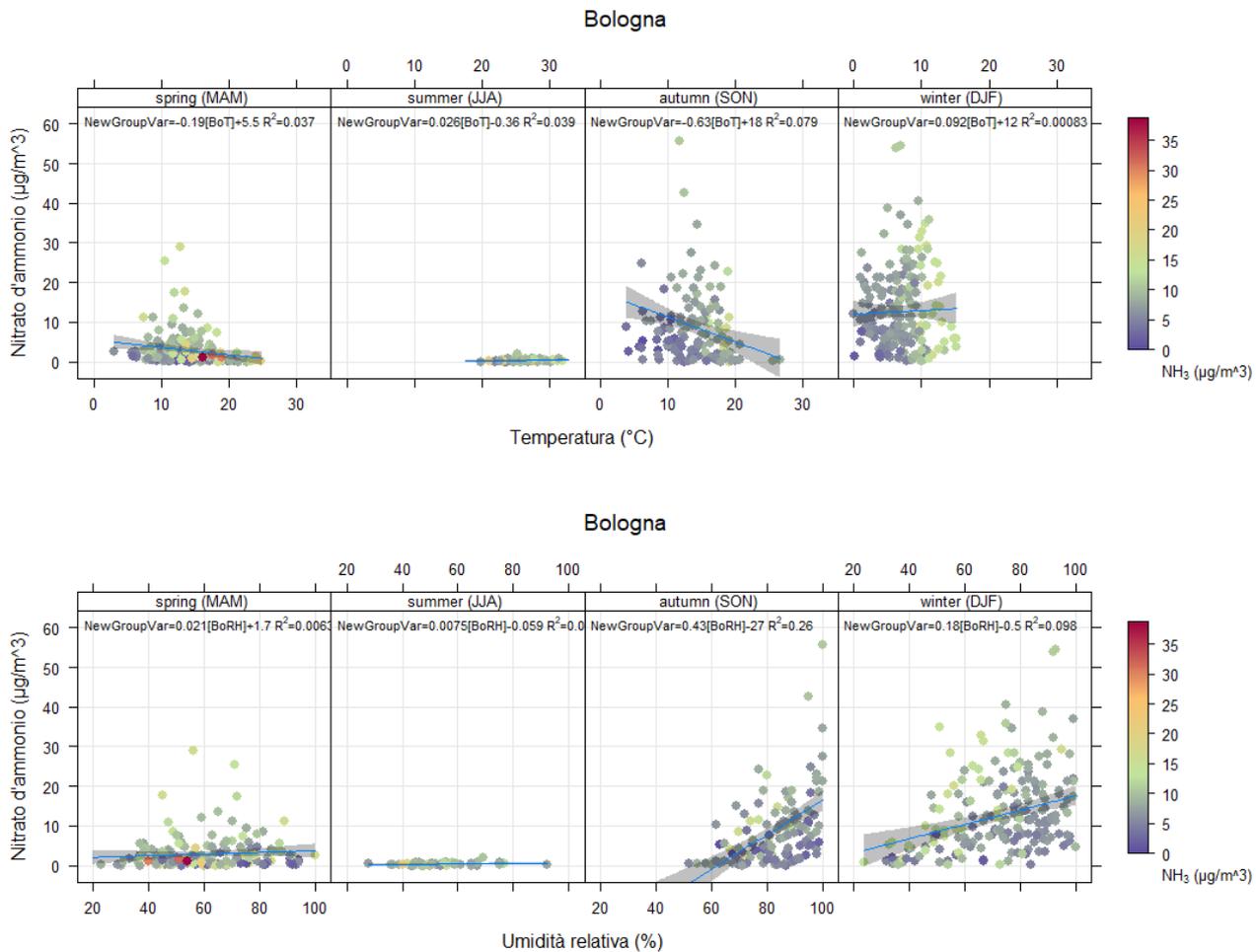


Figura A.5: Correlazione tra le concentrazioni giornaliere di nitrito d'ammonio e di ammoniaca in funzione della temperatura e dell'umidità relativa nel sito di Bologna.



Milano Pascal

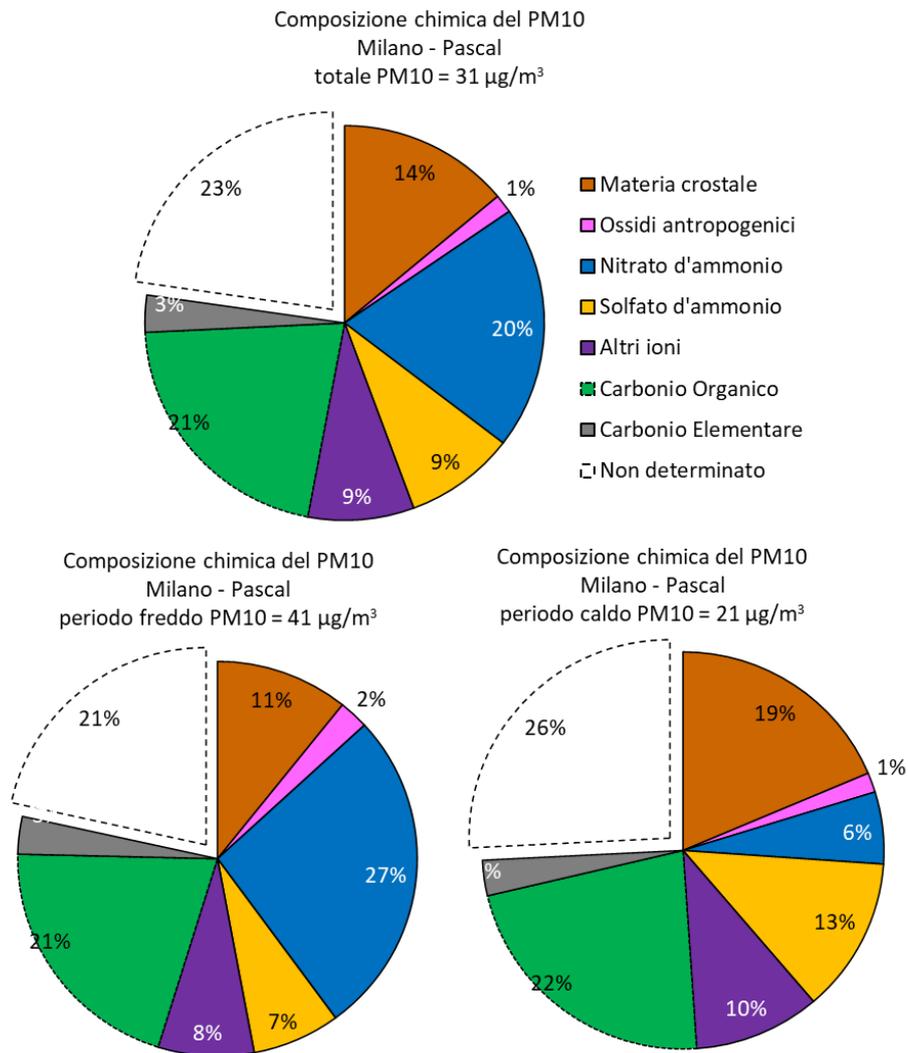


Figura A.6 - Chiusura del bilancio di massa nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 nel sito di Milano Pascal.



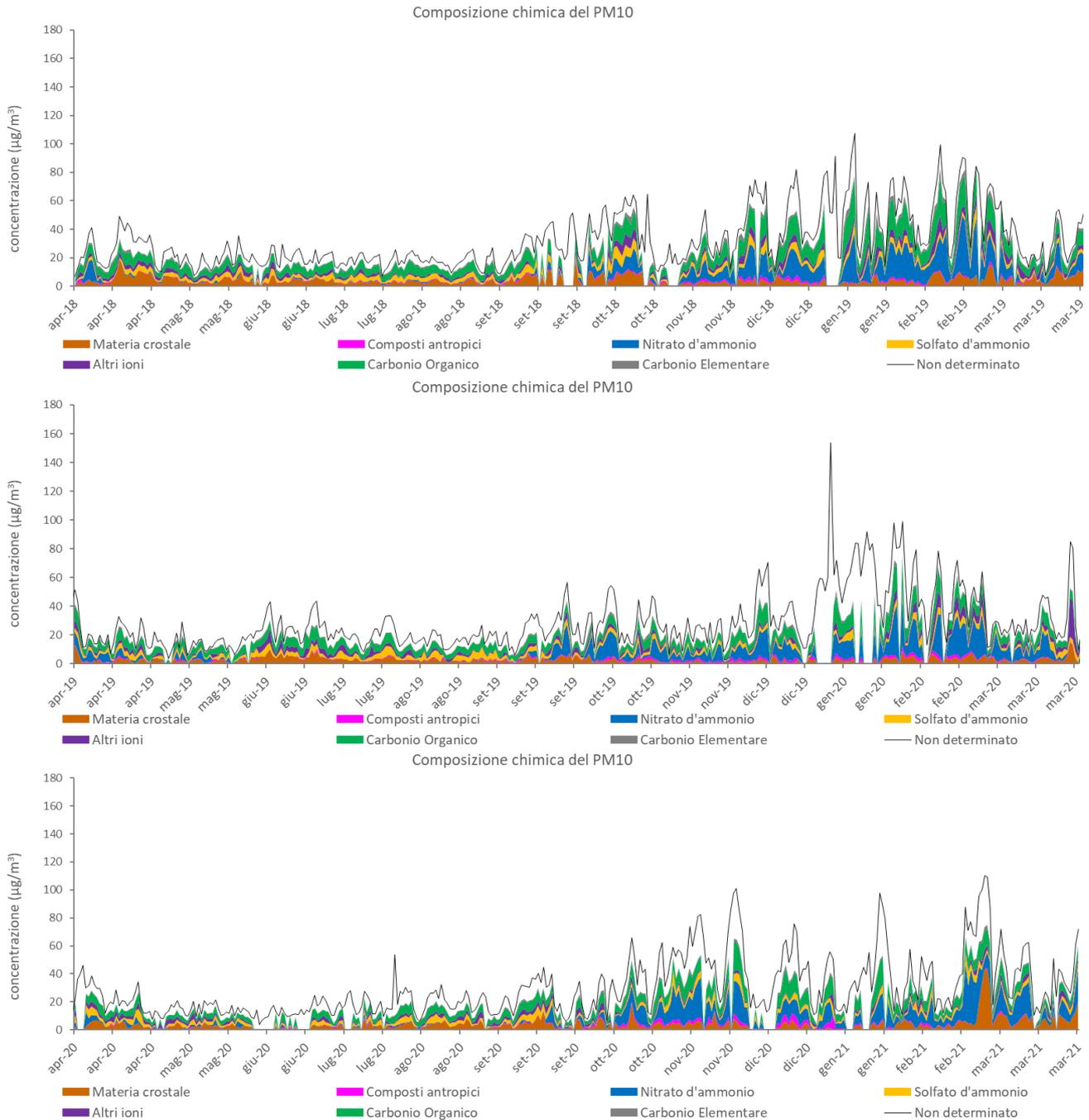


Figura A.7: Andamento temporale giornaliero delle componenti del particolato nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 nel sito di Milano Pascal. Poiché Arpa Lombardia ha reso disponibili nell’ambito del progetto anche le concentrazioni misurate nella stazione di Milano – via Senato, sito urbano da traffico, come backup per la stazione di Milano – Pascal, le concentrazioni non disponibili a Milano Pascal sono state ricostruite a partire da quelle misurate a Milano Senato.



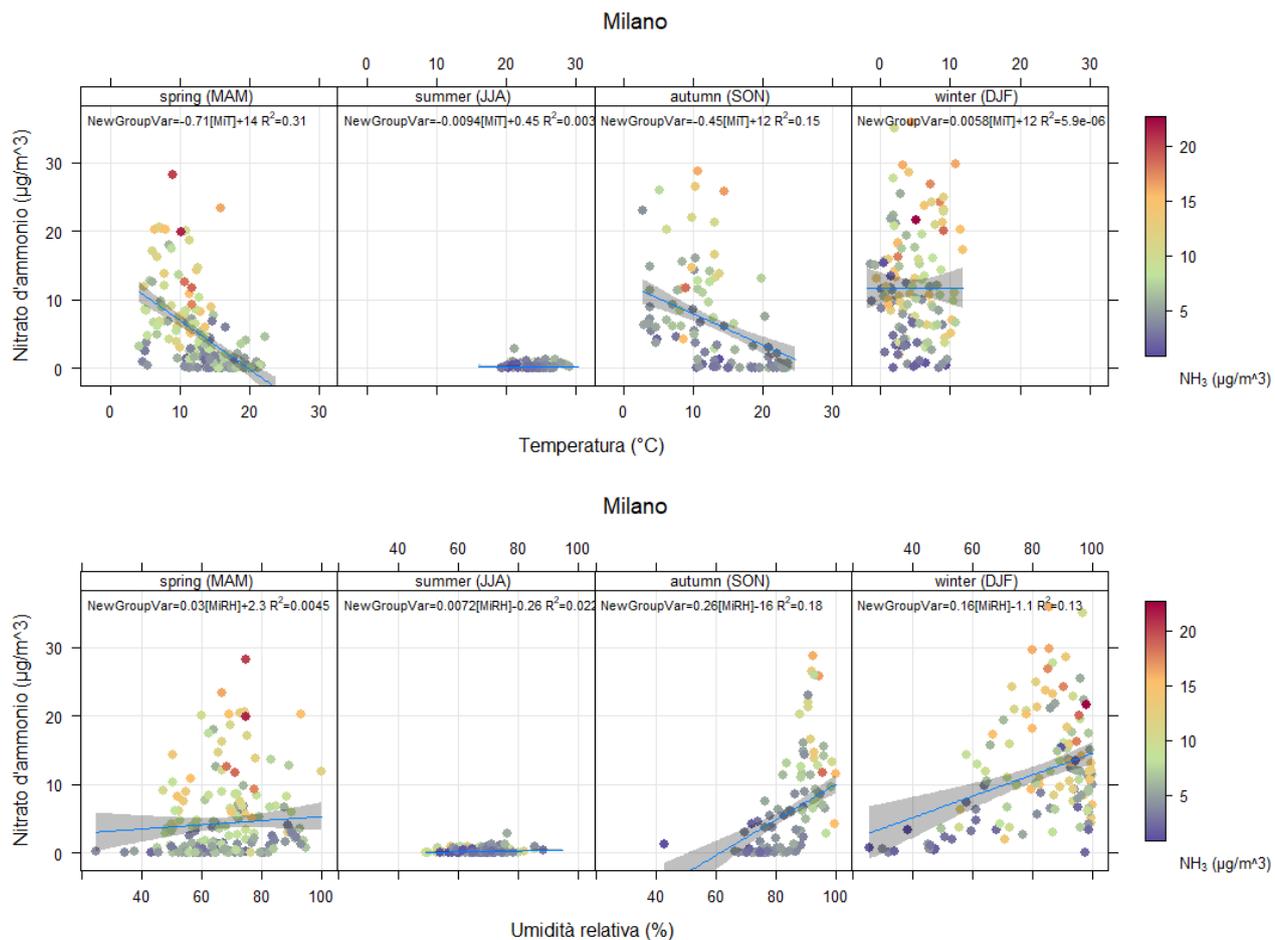


Figura A.8: Correlazione tra le concentrazioni giornaliere di nitrato d'ammonio e di ammoniaca in funzione della temperatura e dell'umidità relativa nel sito di Schivenoglia.



Vicenza Ferrovieri

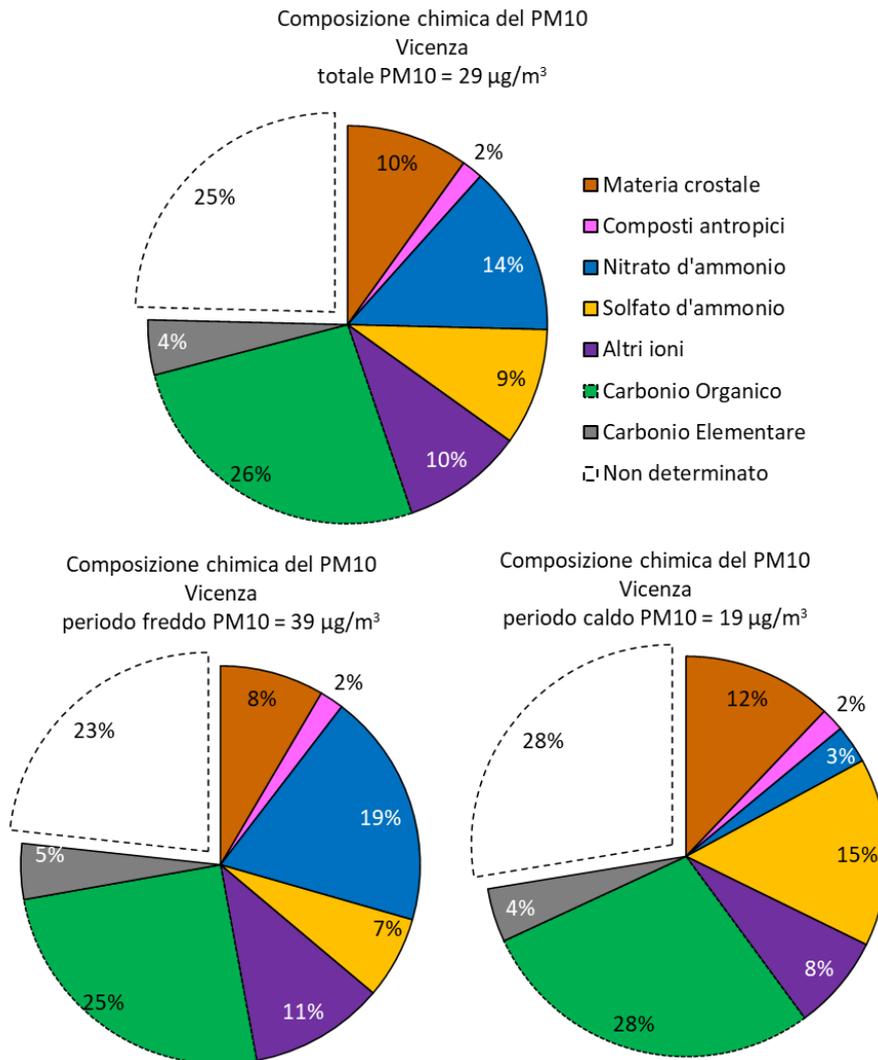


Figura A.9: Confronto della chiusura del bilancio di massa nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021, nel sito di VI-Ferrovieri.



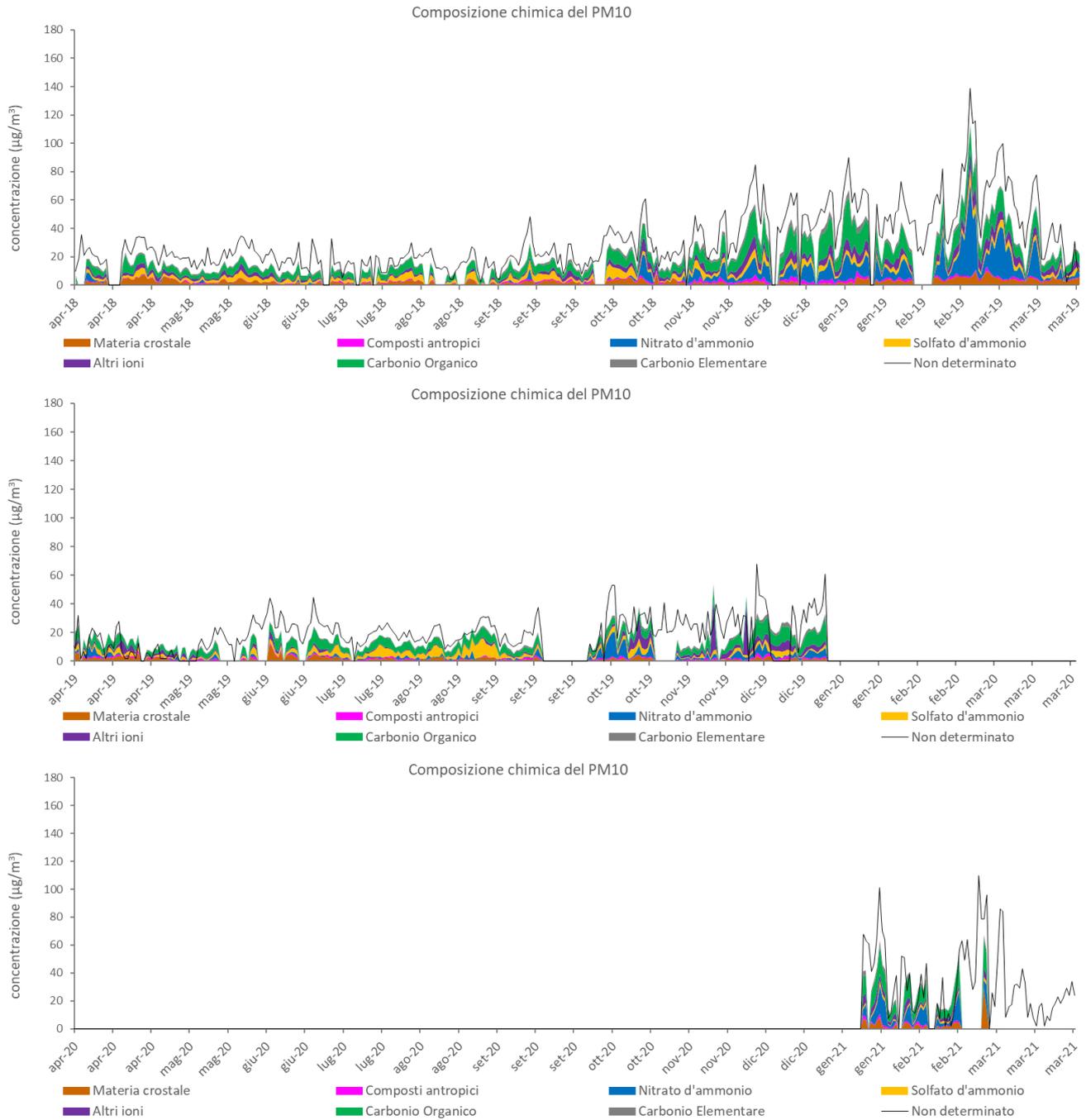


Figura A.10 - Andamento temporale giornaliero delle componenti del particolato nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 nel sito di Vicenza Ferrovieri.



Schivenoglia

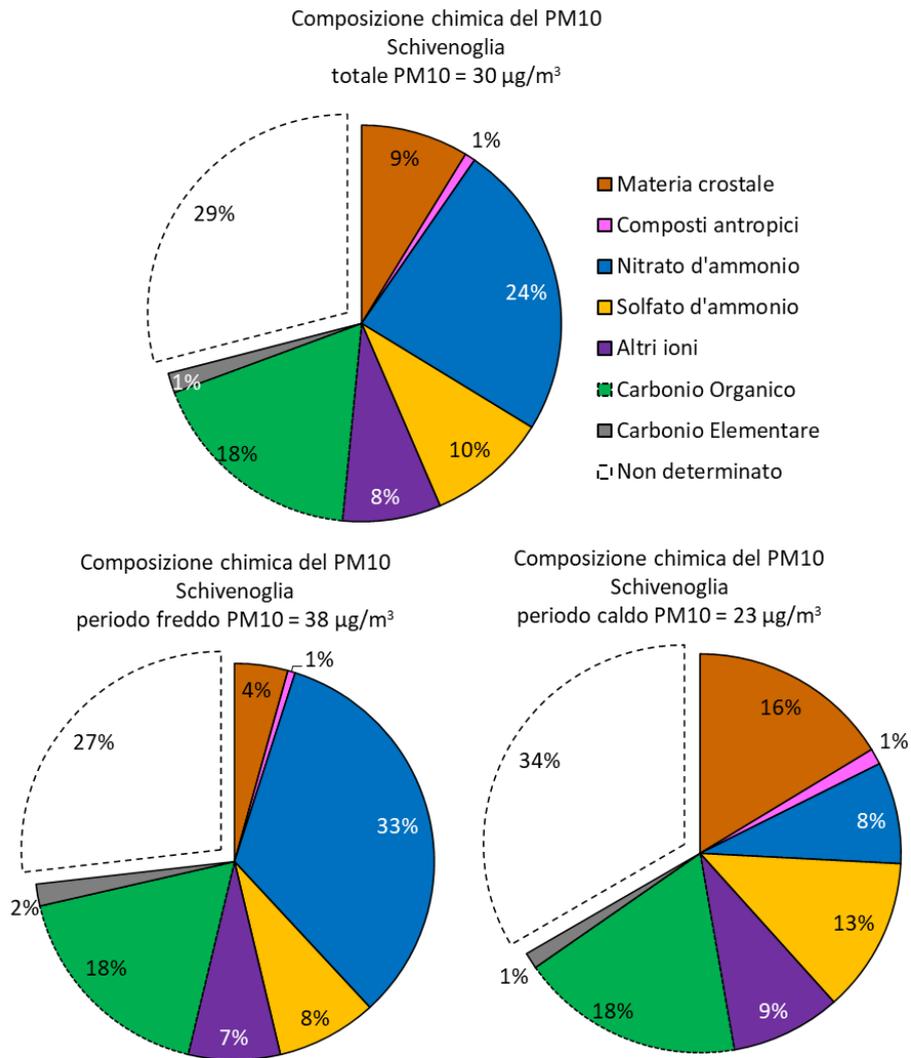


Figura A.11 - Chiusura del bilancio di massa nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 nel sito di Milano Pascal.



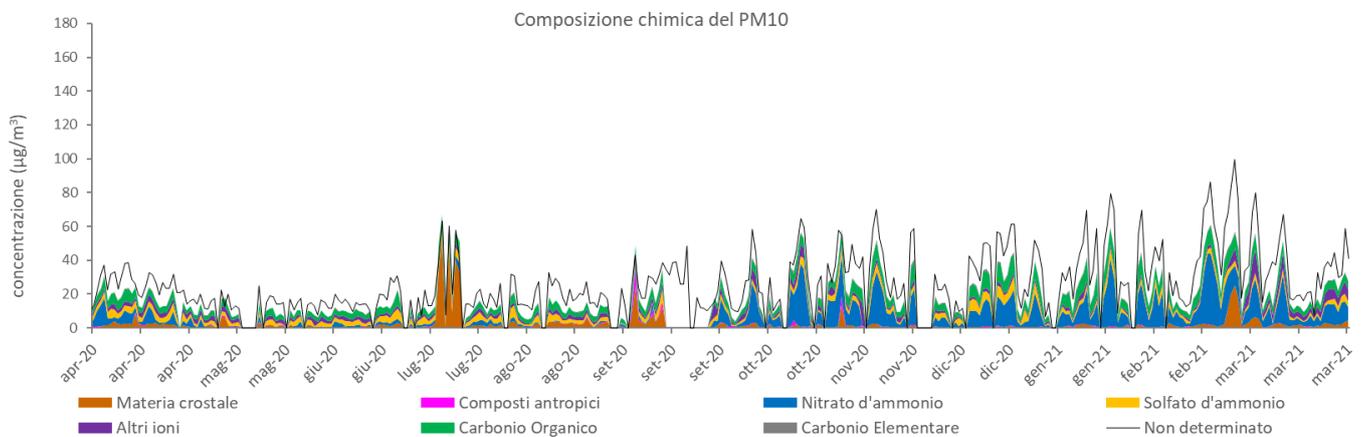
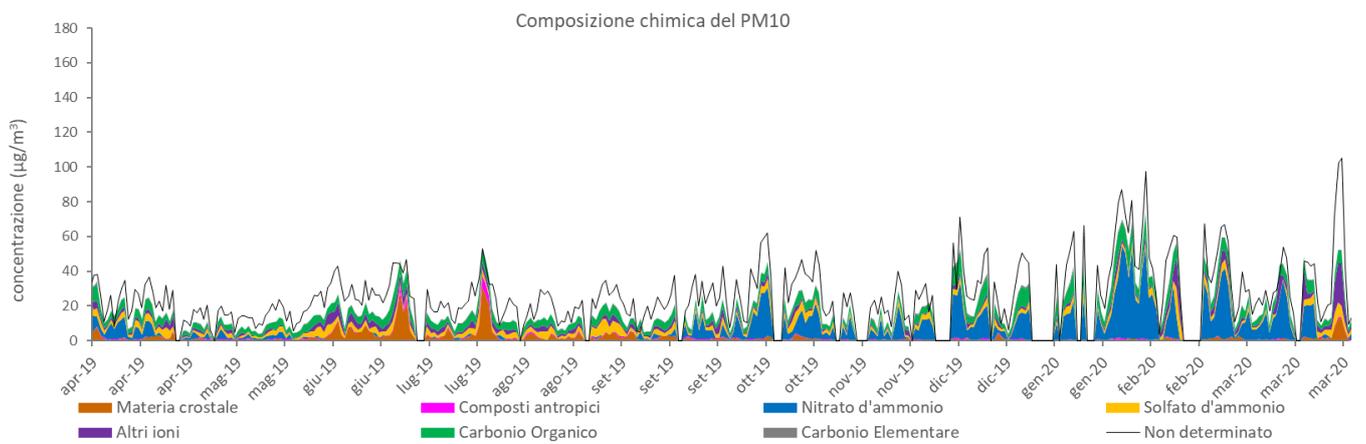
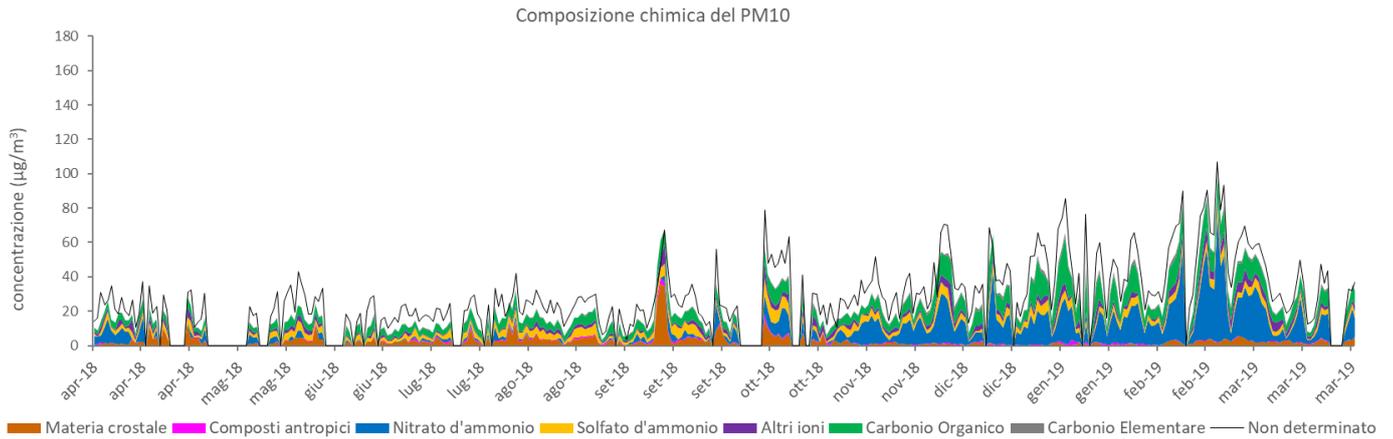


Figura A.12: Andamento temporale giornaliero delle componenti del particolato nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 nel sito di Schivenoglia.



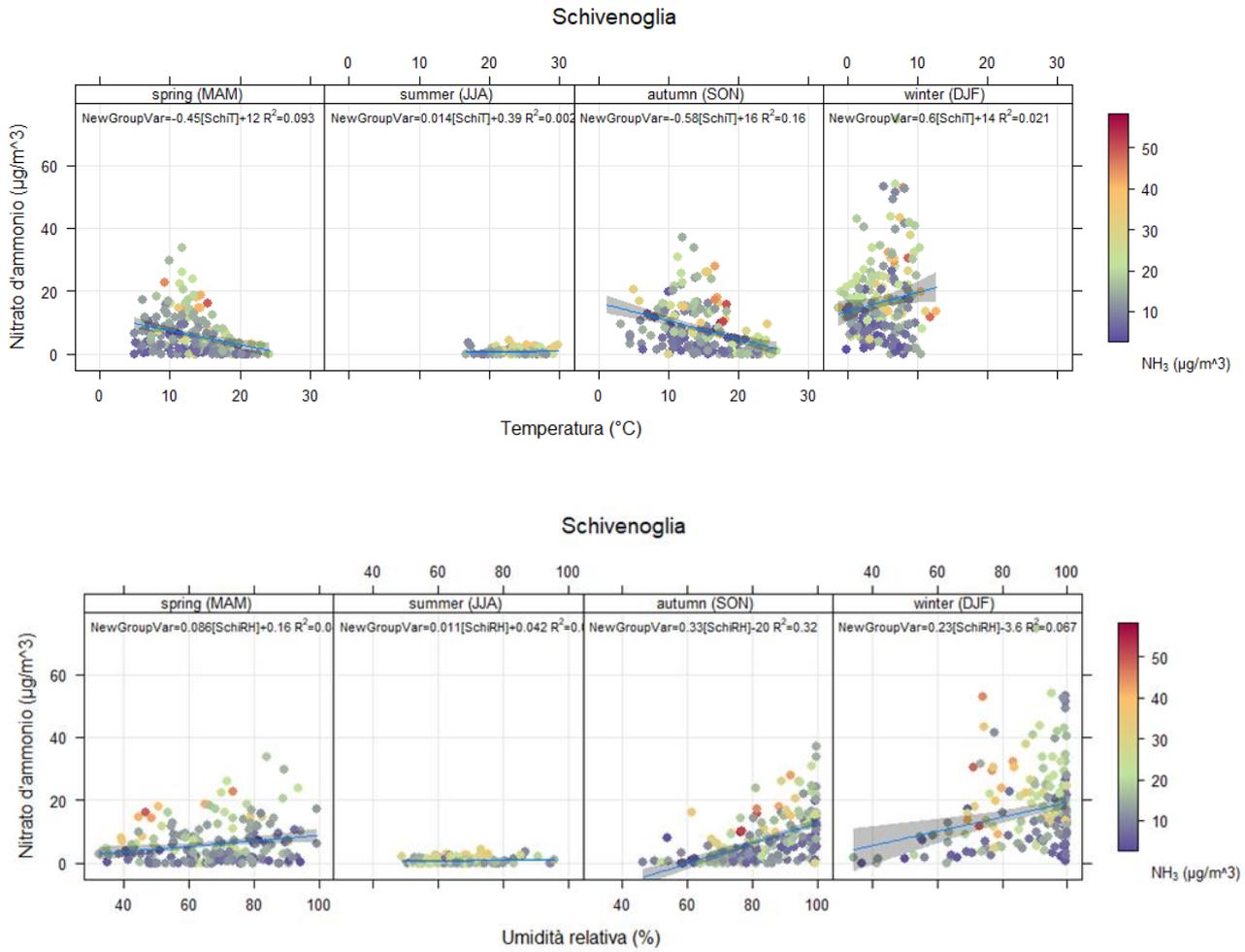


Figura A.13: Correlazione tra le concentrazioni giornaliere di nitrato d'ammonio e di ammoniaca in funzione della temperatura e dell'umidità relativa nel sito di Schivenoglia.



Aosta

Dal 2017 sui campioni di PM10 raccolti nella stazione di fondo urbano di Aosta -Piazza Plouves vengono effettuate diverse analisi per la determinazione delle specie chimiche di seguito riportate:

- Elementi: Al (dal 2018), Cr, Cd, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Co, Mo e Pb
- Cationi: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
- Anioni: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}
- Zucchero: Levoglucosano
- Composto carbonioso: OC e EC

Le componenti considerate sono le stesse dei siti di Prepair calcolate sulla base degli elementi disponibili. La componente crostale è stata calcolata, non avendo a disposizione il Si, a partire dalla concentrazione di Al, attraverso un fattore moltiplicativo (12,3) desunto da Mason (1966), in funzione della concentrazione relativa di tale elemento nella crosta terrestre. Gli altri ioni sono la somma di Na^+ , Cl^- , K^+ , Mg^+ e Ca^{2+} .

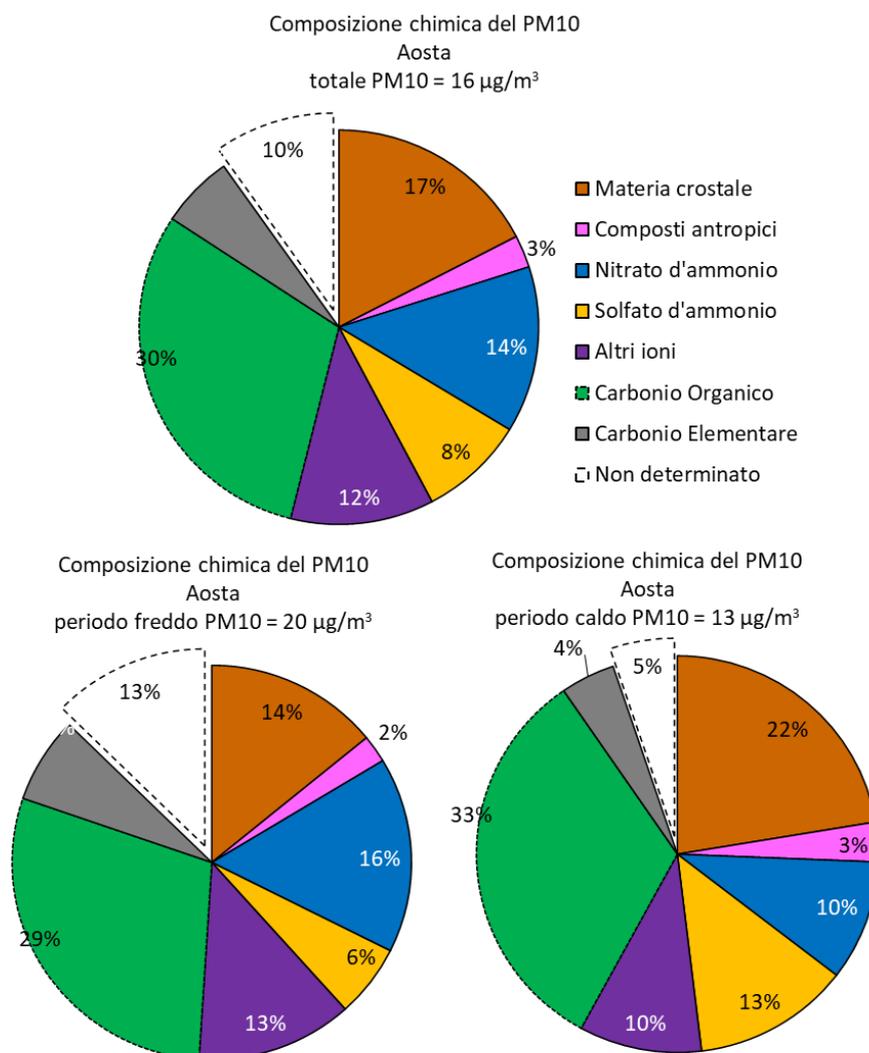


Figura A.14 - Confronto della chiusura del bilancio di massa nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021, nel sito di Aosta.



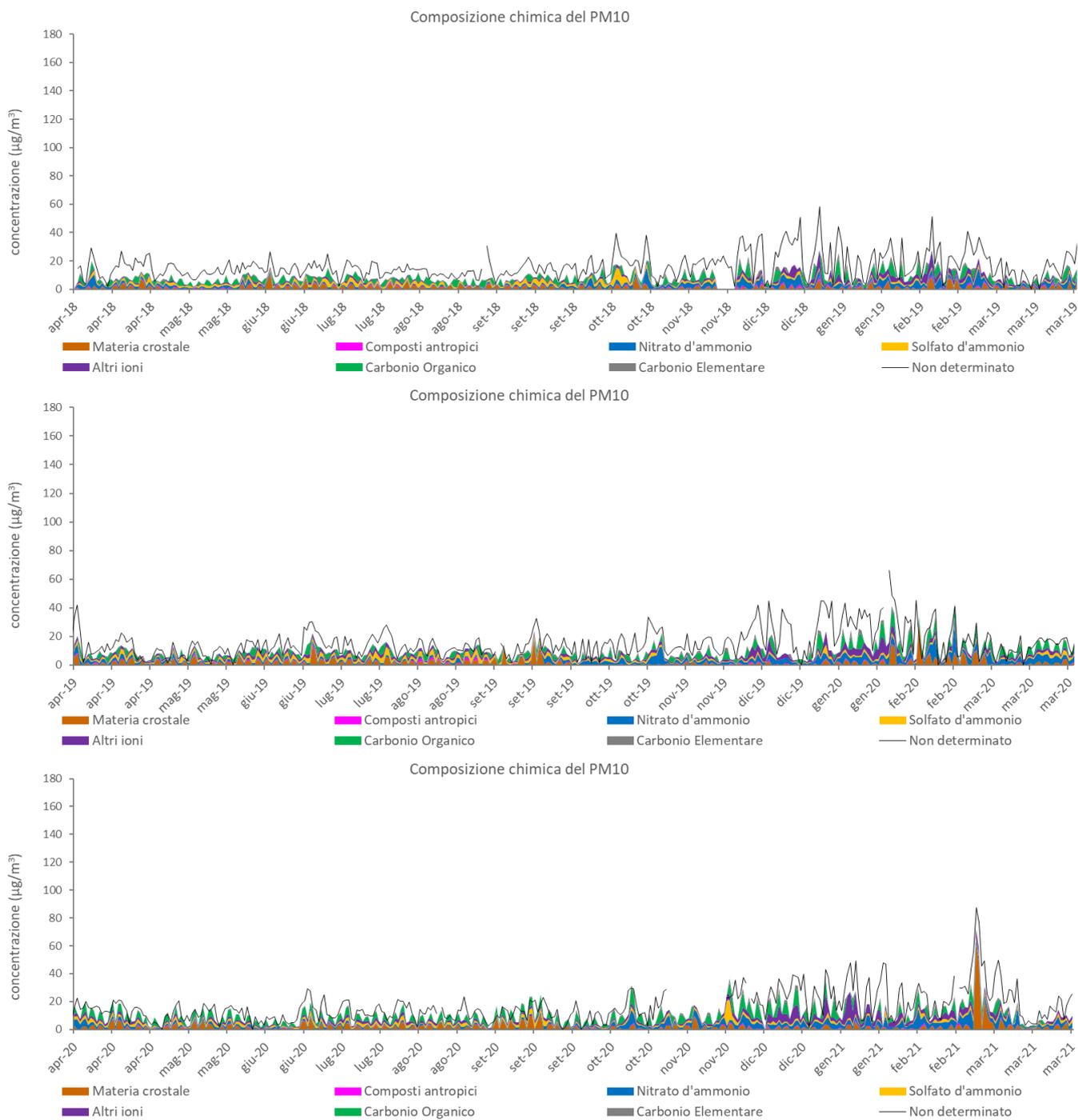


Figura A.15 - Andamento temporale giornaliero delle componenti del particolato nel triennio 1.4.2018 – 31.3.2021 nel sito di Aosta.





With the contribution
of the LIFE Programme
of the European Union

LIFE 15 IPE IT 013



THE PROJECT PREPAIR

The Po Basin represents a critical area for the quality of air, as the limit values of fine powders, nitrogen oxides and ozone set by the European Union are often exceeded. The northern Italian regions re included in this area as well as the metropolitan cities of Milan, Bologna and Turin.

This area is densely populated and highly industrialized. Tons of nitrogen oxides, powders and ammonia are emitted annually into the atmosphere from a wide variety of polluting sources, mainly related to traffic, domestic heating, industry, energy production and agriculture. Ammonia, mainly emitted by agricultural and zootechnical activities, contributes substantially to the formation of secondary powders, which constitute a very significant fraction of total powders in the atmosphere.

Because of the weather conditions and the morphological characteristics of the basin, which prevent the mixing of the atmosphere, the background concentrations of the particulate, in the winter period, are often high.

In order to improve the quality of the air in the Po Valley, since 2005 Regions have signed Program Agreements identifying coordinated and homogeneous actions to limit emissions deriving from the most emissive activities.

The PREPAIR project aims at implementing the measures foreseen by the regional plans and by the 2013 Po Basin Agreement on a wider scale, strengthening the sustainability and durability of the results: in fact, the project involves not only the regions of the Po valley and its main cities, but also Slovenia, for its territorial contiguity along the northern Adriatic basin and for its similar characteristics at an emissive and meteorological level.

The project actions concern the most emissive sectors: agriculture, combustion of biomass for domestic use, transport of goods and people, energy consumption and the development of common tools for monitoring the emissions and for the assessment of air quality over the whole project area.

DURATION

From February 1st 2017 to January 31 2024.

TOTAL BUDGET

17 million euros available to invest in 7 years: 10 million of which coming from the European Life Program.

COMPLEMENTARY FUNDS

PREPAIR is an integrated project: over 850 million euros coming from structural funds and from regional and national resources of all partners for complementary actions related to air quality.

PARTNERS

The project involves 17 partners and is coordinated by the Emilia-Romagna Region – General directorate for the territorial and environmental care.



www.lifepreparepair.eu – info@lifepreparepair.eu

