

Caratterizzazione tramite modello a recettore delle fonti emmissive di particolato aerodisperso a Borgo Valsugana

Agenzia Provinciale Protezione Ambiente - Trento

Settore Laboratorio ¹, Settore tecnico per la tutela dell'ambiente – U.O. aria, agenti fisici e bonifiche ²

analisi chimiche, elaborazione dati e redazione: P. Lazzeri ¹

campionamenti e analisi gravimetriche: W. Lenzi ², E. Mallocci ²

analisi chimiche: A. Avancini ¹, C. Dalpiaz ¹, C. Furlani ¹, S. Veronesi ¹

coordinamento: G. Clauser ¹, G. Tonidandel ²

Indice:

Premessa

1. Contesto generale

2.1 Impostazione sperimentale, 1^a campagna ottobre 2014 - ottobre 2015

2.2 Impostazione sperimentale, 2^a campagna marzo 2016 - aprile 2017

2.3 Analisi e elaborazione dati, Positive Matrix Factorization

3 Risultati, considerazioni generali

3.1 Risultati, idrocarburi policiclici aromatici

3.2 Risultati, source apportionment

3.2.1 *source apportionment*, sorgente “polveri cristalli”

3.2.2 *source apportionment*, sorgente “aerosol biogenico”

3.2.3 *source apportionment*, sorgenti “particolato secondario”

3.2.4 *source apportionment*, sorgente “risollevamento sale”

3.2.5 *source apportionment*, sorgente “Vanadio-Nickel”

3.2.6 *source apportionment*, sorgente “traffico veicolare”

3.2.7 *source apportionment*, sorgente “combustione di biomassa”

3.2.8 *source apportionment*, sorgente industriale locale “Zinco-Piombo”

3.2.9 *source apportionment*, sorgente industriale locale “Calcio-Magnesio”

4. Conclusioni

5. Referenze

Caratterizzazione tramite modello a recettore delle fonti emissive di particolato aerodisperso a Borgo Valsugana



***Agenzia provinciale per la protezione dell'ambiente – Provincia Autonoma di Trento
Prot. n. RFS301-731823
Dicembre 2018***



Premessa:

Il presente studio è stato progettato e condotto dall’Agenzia Provinciale per la Protezione dell’Ambiente della Provincia Autonoma di Trento con lo scopo di indagare le fonti emissive di particolato nella zona di Borgo Valsugana anche, ma non solo, in relazione alla presenza e al potenziale impatto dell’impianto siderurgico ex Leali Steel.

Indagini pregresse condotte sullo stesso sito, focalizzate sull’analisi dei contaminanti persistenti e metalli pesanti legati anche a questa attività industriale in varie matrici ambientali [1], hanno prodotto limitate informazioni relativamente alla matrice aria [2]. I dati resi disponibili da questi studi infatti sono stati ottenuti nel corso di un periodo temporale limitato nel corso del quale l’impianto siderurgico non è stato pienamente operativo. Lo studio condotto da APPA Trento è stato dunque ideato per appurare in particolare se, ed eventualmente in che misura, emissioni di particolato riconducibili alle attività dell’acciaieria condizionano la qualità dell’aria a Borgo Valsugana.

A questo fine, la campagna di indagine è stata affrontata con un approccio di tipo “*top-down*” puro. In altri termini, l’indagine non è stata sviluppata sulla base di ipotesi aprioristiche riguardo caratteristiche chimico-fisiche del particolato eventualmente originato dall’impianto siderurgico preferendo da questo punto di vista utilizzare un *metodo a recettore* che, a partire dai dati chimici relativi alla composizione del particolato, consente di circoscrivere le sorgenti che ne sono all’origine [3].

Modelli a recettore come CMB (Chemical Mass Balance), PCA (Principal Component Analysis) e soprattutto **PMF** (Positive Matrix Factorization), solo per citare i principali, sono metodi consolidati e comunemente utilizzati per l’analisi di dati relativi alla qualità dell’aria, in particolare per lo studio della tipologia e dell’apporto specifico (*Source Apportionment*) delle sorgenti di particolato atmosferico [4]. La grande parte dei composti/elementi chimici normalmente determinati per via analitica in campioni di particolato, con pochissime eccezioni, non sono infatti legati in modo specifico ad una unica sorgente di inquinamento.

Ad esempio il ferro (Fe), uno dei metalli più abbondanti nell’aerosol atmosferico, oltre che essere un potenziale tracciante di attività industriali siderurgiche, è anche sempre associato a polveri di origine crostale e/o a particolato metallico di usura riconducibile al traffico veicolare. Va inoltre osservato che molti composti immessi in aria ambiente sono persistenti e anche se originati in zone remote, essi possono essere trasportati a lunghe distanze dal movimento delle masse d’aria. Risulta quindi estremamente complesso, in termini generali, determinare il *pool di markers* che costituiscono il profilo emissivo delle numerose sorgenti di inquinamento che condizionano la qualità dell’aria anche in siti di *background* o anche solo valutare se la presenza di qualche composto/elemento è

determinata da una specifica attività antropica. Per ovviare ai limiti delle tecniche di *exploratory data analysis* classiche nell'ambito dello studio delle fonti di inquinamento atmosferico sono stati quindi sviluppati numerosi modelli a recettore. In estrema sintesi, l'idea di fondo che accomuna questi metodi basati su *analisi numerica multivariata*, è che la concentrazione totale di un elemento/composto in un dato campione di particolato corrisponda alla somma dei contributi di tutte le sorgenti di aerosol che contengono quello stesso elemento/composto [5]. Se questo assunto regge è possibile identificare, tramite PMF per esempio, le fonti di inquinamento che condizionano la qualità dell'aria nel sito recettore e valutare in quale misura ciascuna di esse contribuisce, anche su base giornaliera, alla concentrazione totale di particolato PM₁₀ o PM_{2.5}¹.

L'impiego di questi modelli, con l'eccezione di CMB, richiede tuttavia la disponibilità di una ingente mole di dati sperimentali. Ogni studio di *Source Apportionment* necessita infatti che sia raccolto un corposo numero di campioni, rappresentativi di situazioni nelle quali le varie sorgenti di particolato sono modulate in intensità, e che sia determinata per via analitica la concentrazione di un numero insieme di composti/elementi chimici capaci di descriverne compiutamente il profilo emissivo. Gli studi di *source apportionment* richiedono quindi un'attività sperimentale intensa e necessitano di tempi tecnici di esecuzione dell'ordine di molti mesi. A conclusione dello studio tuttavia, l'applicazione di metodi di analisi multivariata può consentire di individuare e quantificare idealmente tutte le sorgenti di particolato aerodisperso che contribuiscono all'inquinamento al sito recettore, incluse quelle riconducibili ad attività industriali, quelle di origine naturale e infine i contributi di attività antropogeniche legate ad attività civili.

L'indagine di cui il presente rapporto descrive i risultati più rilevanti è stata quindi condotta a Borgo Valsugana (BOR) da ottobre 2014 fino a ottobre 2015 (1^a campagna) tramite raccolta e speciazione chimica di particolato PM_{2.5} e impiego di PMF per l'identificazione e la quantificazione delle fonti emmissive. In una seconda fase di approfondimento (2^a campagna), da marzo 2016 a aprile 2017, lo studio è stato espletato tramite campionamento, speciazione chimica e analisi multivariata PMF di particolato PM₁₀.

Per la valutazione e validazione dei risultati si è fatto ricorso anche a dati ottenuti parallelamente nel corso di campagne condotte a Trento (stazione di fondo urbano Parco S. Chiara – PSC), Ala, Faedo (fraz. Cadino - CAD) e Novaledo (NOV).

¹ Particulate Matter: particolato aerodisperso avente diametro aerodinamico minore/uguale a 10 o 2.5 µm

1. Contesto generale

La presenza di inquinanti atmosferici in una qualsiasi località è la risultante di innumerevoli variabili. A partire dalle emissioni presenti in un territorio (traffico, riscaldamento, industrie, agricoltura ecc.), la concentrazione di contaminanti è quindi determinata dalle dinamiche che contribuiscono a disperdere queste emissioni (regime dei venti e più in generale tutte le condizioni meteo climatiche). Da questo punto di vista, l'orografia (presenza e ampiezza delle vallate, loro orientamento ecc.) costituisce un ulteriore elemento di particolare rilevanza nelle aree alpine. Ai fini della valutazione della qualità dell'aria, così come definito dai riferimenti tecnici e normativi attuali² il territorio Trentino è stato suddiviso in una zona "zona di fondovalle" ed una "zona di montagna" divise dalla quota altimetrica di 1500 m s.l.m.. Nella "zona di fondovalle" risiede oltre il 99% della popolazione ed è concentrata la quasi totalità delle emissioni. Tutta la Valsugana, compreso quindi anche l'abitato di Borgo Valsugana, ricade nella "zona di fondovalle".

Per quanto riguarda le polveri sottili PM₁₀ e PM_{2,5}, ovvero i principali parametri oggetto di questo studio, la normativa prevede il rispetto di un limite come concentrazione media annuale di PM₁₀ (40 µg m⁻³) oltre che un numero massimo di giornate di superamento (35 all'anno) del valore di 50 µg m⁻³ come media giornaliera. Per il PM_{2,5} è previsto come riferimento normativo un valore pari a 25 µg m⁻³ come media annuale.

Borgo Valsugana, in relazione alle caratteristiche peculiari della valle (orientamento, altitudine) e presenza dell'impianto siderurgico, è presidiata da una delle stazioni della rete di monitoraggio della qualità dell'aria gestite da APPA Trento.

Lo studio delle serie storiche dei parametri di qualità dell'aria misurati in vari siti del Trentino [6], con riferimento in particolare alla concentrazione media annuale di PM₁₀, evidenzia la sostanziale diminuzione delle concentrazioni intervenuta dopo il periodo più critico rappresentato dal biennio 2006-2007 e il conseguente ed ormai robusto rispetto dei limiti esteso all'intero territorio provinciale (in fig. 1 e 2).

Le polveri sottili PM_{2,5} costituiscono una quota parte delle polveri sottili PM₁₀ (mediamente circa il 70-75%). Anche per queste, i valori misurati testimoniano un sostanziale rispetto dei limiti normativi su tutto il territorio provinciale.

Per quanto riguarda l'inquinante biossido di azoto – NO₂, principale fonte le emissioni dei veicoli, ormai da molti anni ed in tutte le stazioni 'di fondo' presenti sul territorio provinciale rispetta il limite di concentrazione media annuale.

² D.Lgs. 155 (2010); Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa; GU n.216 del 15-9-2010 - Suppl. Ordinario n. 217

Per tutti gli altri inquinanti utilizzati quali indicatori per la valutazione della qualità dell'aria ambiente, per Biossido di zolfo (SO₂), Monossido di carbonio (CO), Metalli nel particolato e Benzene non si osserva nessun superamento o rischio di superamento sull'intero territorio provinciale, ormai da molti anni.

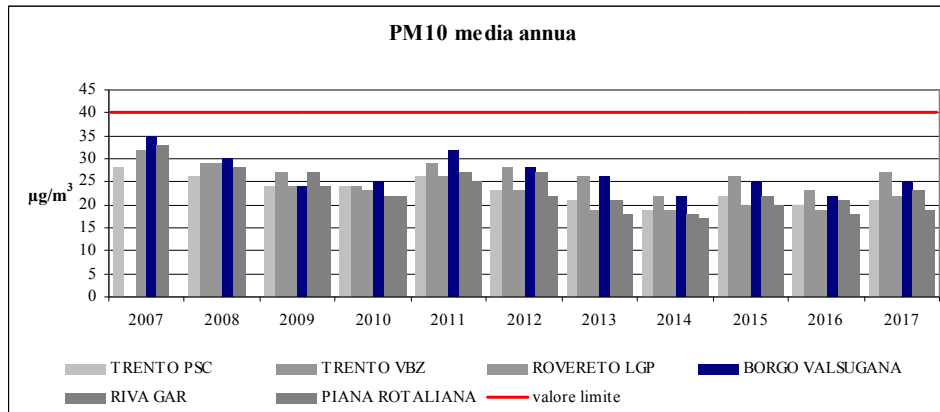


Figura 1: PM10 - valori di media annua (valore limite: 40 µg m⁻³)

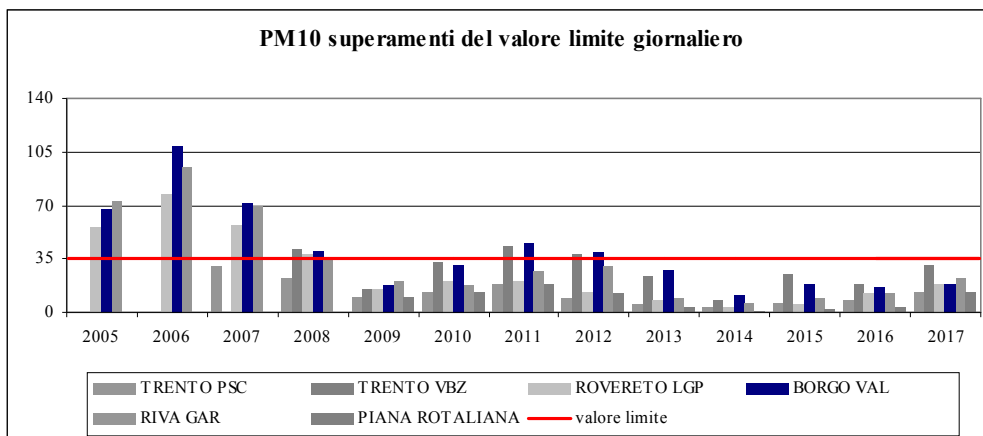


Figura 2: PM10 - numero di superamenti annuali del valore limite giornaliero (limite 35)

Infine l' Ozono (O₃) è un inquinante secondario diffusamente presente in concentrazioni superiori ai 'valori obiettivo' previsti. La sua presenza non è però direttamente riconducibile a fonti locali di inquinanti. Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ed il Benzo(a)Pirene (BaP) in particolare, la normativa stabilisce un valore 'obiettivo' pari a 1 ng m⁻³ come media annuale, non un valore limite. Nelle maggiori aree urbane tale valore è sostanzialmente rispettato mentre nei fondovalle periferici, Valsugana compresa, i valori risultano generalmente più elevati.

In figura 3 è riportato l'andamento temporale della concentrazione media giornaliera di particolato PM_{10} a Borgo Valsugana nel corso del periodo durante il quale è stato espletato lo studio (giugno 2014 – aprile 2017). I dati evidenziano come la concentrazione di particolato aumenti sensibilmente nel periodo autunnale, con livelli di concentrazione che permangono su valori relativamente elevati da dicembre fino a febbraio inoltrato. In questo periodo si concentrano tendenzialmente gli episodi di superamento del limite normativo (valore indicato dalla linea tratteggiata rossa).

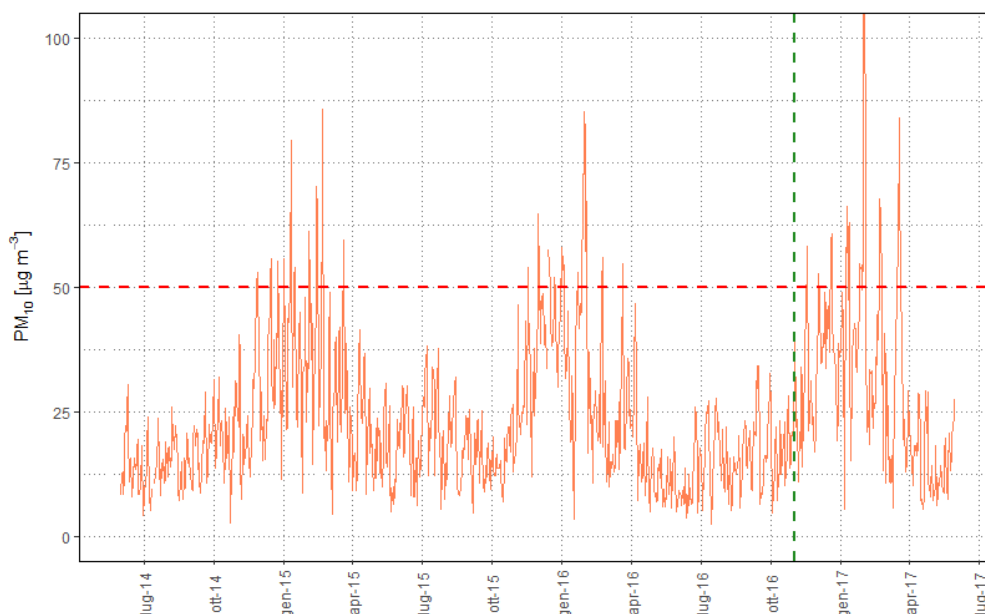


Fig. 3: concentrazione PM_{10} (in $\mu\text{g m}^{-3}$) a Borgo Valsugana per il periodo coperto dalle campagne di studio.

In fig. 3 si nota come nel corso nell'inverno 2016-2017, in diverse occasioni, la concentrazione di particolato sia stata superiore a quanto osservato nel periodo equivalente negli anni antecedenti malgrado l'impianto siderurgico, indicativamente a partire da novembre 2016 (linea tratteggiata verde), avesse sospeso la produzione. Da questo punto di vista dunque, pur non volendo sottovalutare possibili contributi legati ad attività emmissive locali, va osservato come la situazione a Borgo Valsugana sia fortemente condizionata in primo luogo da un forte ristagno dei contaminanti nei bassi strati dell'atmosfera durante il periodo invernale, a causa dalla persistenza di condizioni di inversione termica, mancanza di vento e scarso irraggiamento solare.

2.1 Impostazione sperimentale, 1^a campagna ottobre 2014 - ottobre 2015

L'impianto siderurgico di Borgo Valsugana è posto a 1 km circa in direzione WSW rispetto all'abitato di Borgo Valsugana e a circa 800 m rispetto ai campionatori sequenziali per il particolato

(PM_{2,5} e PM₁₁₀) che sono stati posizionati presso la stazione di monitoraggio della qualità dell'aria posta in Viale Piave (46.051N, 11.454E).

Lo studio delle fonti di particolato aerodisperso e la valutazione della potenziale incidenza delle emissioni associate alle attività industriali rispetto alla qualità dell'aria nel centro urbano di Borgo Valsugana è stata inizialmente condotta (1^a campagna) tramite campionamento e analisi del particolato fine PM_{2,5}. Rispetto al PM₁₀, il particolato fine è maggiormente insidioso dal punto di vista tossicologico ed ha tempi di permanenza in atmosfera che garantiscono superiore probabilità di arrivo al recettore. In linea di principio inoltre, la caratterizzazione della frazione PM_{2,5} potrebbe facilitare la rilevazione di elementi metallici (Fe, Mn) emessi potenzialmente nel corso di processi siderurgici consentendo di minimizzare i contributi dovuti a sorgenti naturali (es. polveri di erosione crostale). Le sorgenti naturali infatti originano un particolato la cui distribuzione dimensionale è spostata nella moda *coarse*. Indipendentemente, le analisi di distribuzione dimensionale descritte in [2] evidenziano una sostanziale equivalenza fra PM₁₀ e PM_{2,5} e picchi di concentrazione sempre riferibili alle classi < 2.5 µm.

La raccolta dei campioni nel corso della prima campagna di studio è stata condotta impiegando due campionatori sequenziali (Tecora Skypost) installati sul tetto della stazione di monitoraggio e funzionanti in parallelo, operanti a 38 l/min ed equipaggiati con teste di taglio inerziale PM_{2,5} certificate. I campioni giornalieri, raccolti dalle ore 00.05 fino alle 23.55 su membrana in teflon (Pall Teflo) e fibra di quarzo (Pall QAO-UP), sono quindi nominalmente costituiti dal particolato avente diametro aerodinamico $\leq 2.5 \mu\text{m}$ contenuto in un volume medio di aria pari a 54 m³ circa. La campagna di misura è stata protratta da ottobre 2014 a ottobre 2015. I campioni raccolti su membrana in teflon sono stati pesati per determinare la concentrazione gravimetrica media giornaliera e successivamente analizzati presso il Settore Laboratorio di APPA per determinare la concentrazione di un consistente numero di analiti (elencati in tabella 1). I campioni raccolti su filtro in quarzo sono stati utilizzati per determinare il contenuto della frazione carboniosa del particolato, costituente principale in termini di massa dell'aerosol atmosferico.

La tabella 1 riporta l'elenco degli analiti determinati nel corso della campagna di studio e riporta gli acronimi delle tecniche analitiche utilizzate allo scopo. Oltre alle specie citate in tabella è stata determinata la concentrazione di alcuni altri elementi in traccia (Sb, As, Ba, Cd, Mo, Sn, Sr, Zr) che sono risultati essere presenti sistematicamente a livello inferiore o molto prossimo al limite di rivelabilità della tecnica analitica impiegata per la loro quantificazione (XRF). Tali elementi risultano quindi essere traccianti irrilevanti ai fini della caratterizzazione delle sorgenti di particolato presenti in zona.

2.2 Impostazione sperimentale, 2^a campagna marzo 2016 - aprile 2017

Sulla base dei risultati ottenuti al termine della prima campagna di studio si è valutato di intraprendere una ulteriore campagna di approfondimento su Borgo Valsugana, uniformando le tecniche di campionamento e analisi rispetto a quelle adottate per lo studio della qualità dell'aria condotto nello stesso periodo a Novaledo nell'ambito del progetto "Ca.Mi.No".

Malgrado questa scelta abbia determinato un peggioramento dei limiti di rivelabilità per alcuni analiti, si è ritenuto fosse prevalente la possibilità, praticabile attraverso questa scelta, di un più diretto raffronto dei dati sperimentali ottenuti su due siti vicini ma distinti. Il campionamento del particolato aerodisperso, protratto da marzo 2016 fino a aprile 2017, è stato effettuato su filtri in fibra di quarzo tramite un singolo campionatore sequenziale operante con testa di taglio inerziale PM₁₀ certificata e funzionante a 38 l/min. L'elenco degli analiti determinati sui campioni raccolti nel corso della seconda campagna è riportato in tabella 2. Per questa campagna di studio non sono disponibili dati relativi agli elementi in tracce elencati alla sezione 2.1. In modo del tutto analogo dal punto di vista metodologico, sono stati raccolti e caratterizzati un numero equivalente di campioni in un sito posto nel comune di Novaledo (46.022N, 11.365E).

Massa (analisi gravimetrica)	Carbonio Totale (metodo termico)			
Idrocarburi Policilicici Aromatici	cationi - anioni	zuccheri	metalli (totale)	metalli (frazione solubile)
HPLC-FD	IC	IC-PAD	XRF	ICP-MS
Fluorantene	ammonio	arabitolio	Ca	Al
Pirene	sodio	mannitolo	Fe	Fe
Benzo(A)Antracene	potassio	levoglucosano	K	Cr
Crisene	magnesio	mannosano	Si	Mn
Benzo(B)Fluorantene	calcio	galattosano	Co	Ni
Benzo(K)Fluorantene		glucosio	Cr	Pb
Benzo(A)Pirene	cloruri		Mn	Cu
Perilene	nitrati		Ni	Rb
Dibenzo(a,h)Antracene	solforati		Pb	Sr
Benzo(g,h,i)Perilene			Cu	V
Indeno(1,2,3-c,d)Pirene			Rb	Zn
			Ti	
			V	
			Zn	

Tabella 1: elenco degli analiti determinati sui campioni raccolti a Borgo Valsugana, 1^a campagna, PM_{2.5}

Massa (analisi gravimetrica)	Carbonio Totale (metodo termico)			
Idrocarburi Policilici Aromatici	anioni	zuccheri/ammonio	metalli (totale)	metalli (frazione solubile)
HPLC-FD	IC	IC-PAD	XRF	ICP-MS
Fluorantene	cloruri	arabitolio	Ca	Al
Pirene	nitrati	mannitolo	Fe	Fe
Benzo(A)Antracene	solforati	levoglucosano	K	Cr
Crisene		mannosano	Cr	Mn
Benzo(B)Fluorantene		galattosano	Mn	Ni
Benzo(K)Fluorantene		glucosio	Ni	Pb
Benzo(A)Pirene			Pb	Cu
Perilene		NH ₄	Cu	Rb
Dibenzo(a,h)Antracene			Rb	Sr
Benzo(g,h,i,)Perilene			Ti	V
Indeno(1,2,3-c,d)Pirene			V	Zn
			Zn	Na
				K
				Mg
				Ca

Tabella 2: elenco degli analiti determinati sui campioni raccolti a Borgo Valsugana, 2^a campagna, PM₁₀

2.3 Analisi e elaborazione dati, Positive Matrix Factorization – PMF

Per alcuni metalli è stata calcolata la frazione insolubile come differenza fra la concentrazione totale (determinata in XRF) e la frazione solubile in acqua (IC o ICP-MS). La matrice analitica, esaminata innanzitutto con tecniche di analisi univariata e costituita nel caso della prima campagna di studio da un complessivo di più di 18000 dati sperimentali e nel secondo caso da circa 40000 valori, è stata ulteriormente esplorata tramite Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0. Per questo tipo di analisi, che richiede una stima dell'incertezza analitica associata al dato sperimentale, le matrici sono state pre-elaborate tramite la sostituzione dei valori inferiori al limite di rivelabilità analitica (below limit of detection - BDL) con $0.5 \cdot \text{BDL}$ e i valori mancanti sono stati sostituiti con il corrispondente valore mediano.

Un certo numero di valori, identificati come *outliers*, sono stati esclusi dall'analisi. L'incertezza per i valori determinati è stata stimata sulla base del metodo descritto in [7], mentre l'incertezza per i dati mancanti e BDL è stata effettuata secondo [8]. Nel modello è stato previsto un

errore addizionale pari al 10%. Le soluzioni PMF sono state valutate sulla base del significato fisico e interpretabilità dei fattori emissivi, anche in confronto con dati riportati in letteratura. Per una più dettagliata descrizione del metodo si rimanda al materiale disponibile in rete [9].

Analisi esplorative e elaborazioni grafiche sono state effettuate in ambiente R (R 3.4.0) [10], con librerie `openair` [11], `tidyverse`, `lubridate`, `ggplot2`.

3 Risultati - considerazioni generali

Va innanzitutto osservato, in relazione al potenziale informativo degli analiti elencati nelle tabelle 1 e 2, che gli zuccheri anidri levoglucosan, mannosan e galactosan sono traccianti specifici riconducibili, in particolare, alla combustione di biomassa [12]. Questi composti sono prodotti della pirolisi della cellulosa/emicellulosa a temperature > 300 °C ma non sono generati, ad esempio, dall'impiego di combustibili fossili. Essendo sufficientemente stabili in atmosfera ed emessi in notevole quantità dalla biomassa in combustione, essi consentono di stimare in termini quantitativi il contributo di questa sorgente emissiva (ad esempio biomassa legnosa per il riscaldamento domestico) rispetto alla concentrazione totale di particolato aerodisperso.

Solfati, nitrati e ammonio sono genericamente riconducibili alla formazione di particolato di origine secondaria mentre né gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) né i metalli possono essere considerati traccianti specifici. Gli IPA sono infatti generati da parecchi processi di combustione mentre molti metalli possono avere origine naturale (polveri crostali) o antropogenica. In questo ultimo caso va citato, per importanza e impatto specifico, il particolato da usura prodotto dal traffico.

3.1 Considerazioni relative a idrocarburi policiclici aromatici – IPA

Malgrado, come anticipato, gli IPA non possano essere considerati traccianti specifici, è interessante considerare l'andamento temporale della concentrazione di Benzo(a)Pirene (B(a)P), rappresentato in figura 4 (a/b), a Borgo Valsugana. I dati rappresentati sono riferiti all'intero periodo corrispondente alle due campagne di studio. Nell'immagine a dx i valori di concentrazione sono aggregati su base mensile.

Si sottolinea che, malgrado nel corso dello studio siano state campionate rispettivamente la frazione $PM_{2.5}$ e PM_{10} , è noto che gli IPA sono legati alla frazione *fine* del particolato atmosferico. Il confronto fra le concentrazioni di B(a)P determinate su particolato raccolto con teste di taglio diverso (1^a e 2^a campagna) è quindi, nel caso specifico, pienamente motivato.

Fra tutti gli analiti considerati nel presente studio, il B(a)P ha rilevanza particolare per via della sua riconosciuta cancerogenicità [13]. L'andamento stagionale di questo IPA è particolarmente marcato: la concentrazione di B(a)P aumenta progressivamente da inizio ottobre, raggiunge e mantiene valori relativamente elevati per buona parte dei mesi di dicembre fino a metà febbraio per poi diminuire progressivamente. Si osserva che vi sono dati mancanti nel periodo compreso fra 24/12/14 e 04/01/15 a causa di un guasto di uno dei campionatori sequenziali mentre dal 26/10/2015 fino al 18/2/2016 le attività di campionamento sono interrotte.

La concentrazione massima di B(a)P osservata nel corso della prima campagna di studio, pari a 10.9 ng m^{-3} , è registrata il 6/2/15 e il valore medio annuale (stimato da ottobre 2014 a ottobre 2015) è pari a 1.94 ng/m^3 . Nel corso della seconda campagna, il valore più elevato di B(a)P è osservato il 19/12/2016 (13.22 ng m^{-3}) e il valore medio (valutato sul periodo aprile 2016 - aprile 2017) è pari a 1.99 ng m^{-3} . Il D.Lgs. 155 (2010) prescrive per il B(a)P un valore obiettivo pari a 1 ng m^{-3} come media annuale. La concentrazione media valutata su Borgo Valsugana, indicata dalle linee tratteggiate in arancione in fig. 4, risulta quindi essere circa doppia rispetto al valore obiettivo (linea tratteggiata rossa).

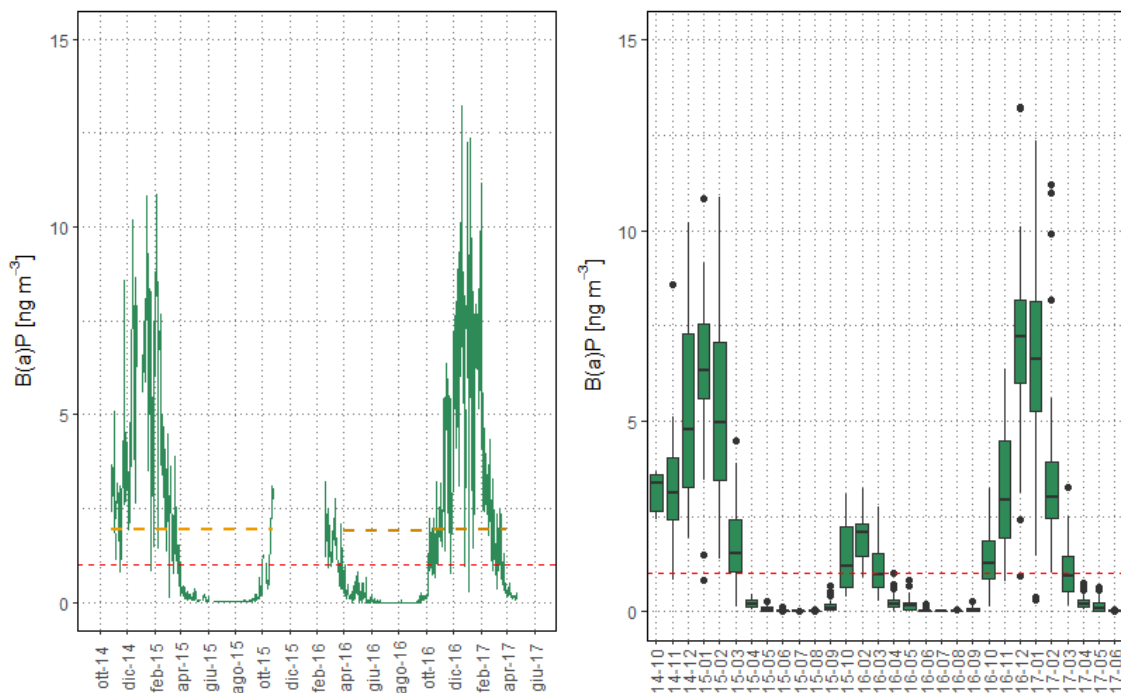


Figura 4 (a/b): a sx concentrazione media giornaliera di B(a)P a Borgo Valsugana, ottobre 2014 – aprile 2017. A dx dati aggregati su base mensile. Linea tratteggiata rossa: valore medio obiettivo D.Lgs. 155. Linee tratteggiate arancioni: valori medi sperimentali.

Il valore medio annuale risulta essere circa mediano fra i dati rilevati in Valle dell'Adige, dove il valore obiettivo per B(a)P viene sostanzialmente rispettato, e quanto rilevato in altri contesti periferici dove le concentrazioni medie annuali sono risultate essere anche superiori rispetto a quanto

misurato a Borgo Valsugana. Gli altri IPA determinati per via analitica mostrano una forte correlazione con B(a)P, come si evince dall'esame del *correlation plot* mostrato in figura 5 nel quale sono riportati, in corrispondenza del confronto fra singole coppie di andamenti, i valori del coefficiente di correlazione di Pearson. Il coefficiente di correlazione di Pearson per Pirene e Fluorantene rispetto ai rimanenti IPA risulta essere appena inferiore a 0.8. Malgrado questo denoti un elevato grado di correlazione di Pirene e Fluorantene con i rimanenti congeneri appartenenti a questa famiglia di composti, si ritiene che, almeno in parte, esso sia determinato dal diverso coefficiente di ripartizione in fase gas/particolato di questi composti semivolatili.

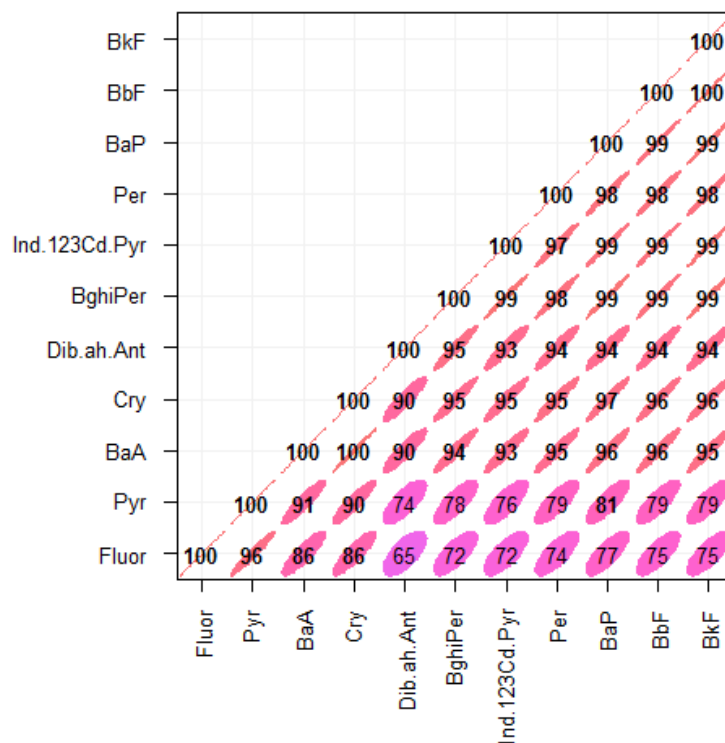


Figura 5 correlation plot per IPA a Borgo Valsugana, ottobre 2014 – aprile 2017.

La figura 6 mostra la matrice degli *scatter plot* relativi ad alcuni degli IPA più significativi (dal punto di vista quantitativo, non necessariamente tossicologico). Come si può evincere dai risultati riassunti nelle figure 5 e 6, l'andamento temporale degli IPA, con la sola eccezione di Pirene e Fluorantene, è equivalente a quello mostrato in fig. 4 per il B(a)P.

In figura 7 è riportato il grafico di regressione levoglucosan/B(a)P riferito ai dati della prima campagna di misura. La netta dipendenza osservata fra concentrazione di levoglucosan, riconosciuto tracciante della combustione di biomassa e B(a)P (coefficiente di correlazione $R^2=0.97$) dimostra chiaramente e molto semplicemente come la concentrazione di questo composto nocivo come pure

dei rimanenti IPA, per i motivi sopra citati, a Borgo Valsugana sia essenzialmente determinata dalla combustione di biomassa e nello specifico sia associata all'uso di legna per il riscaldamento domestico.

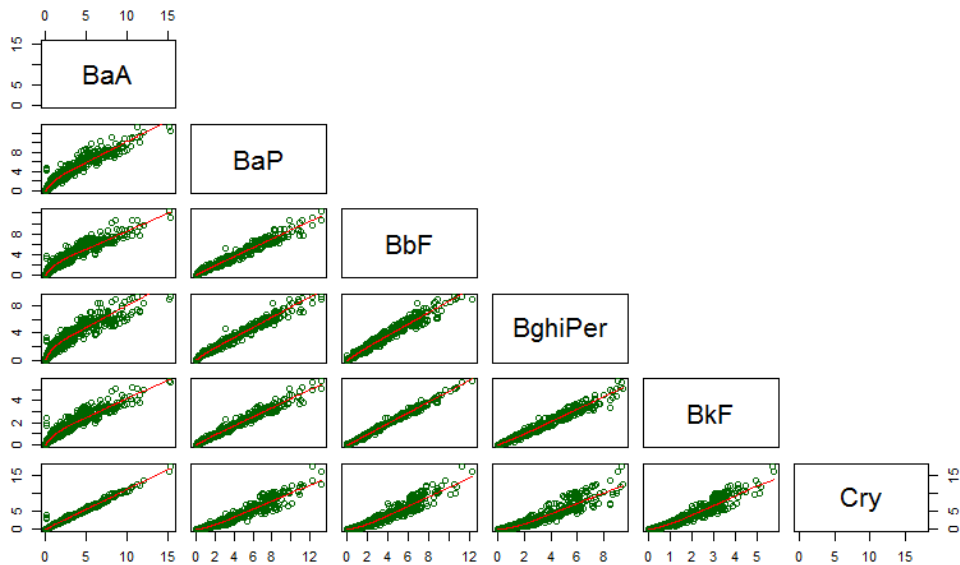


Figura 6: matrice degli scatter plot per alcuni IPA a Borgo Valsugana, ottobre 2014 – aprile 2017.

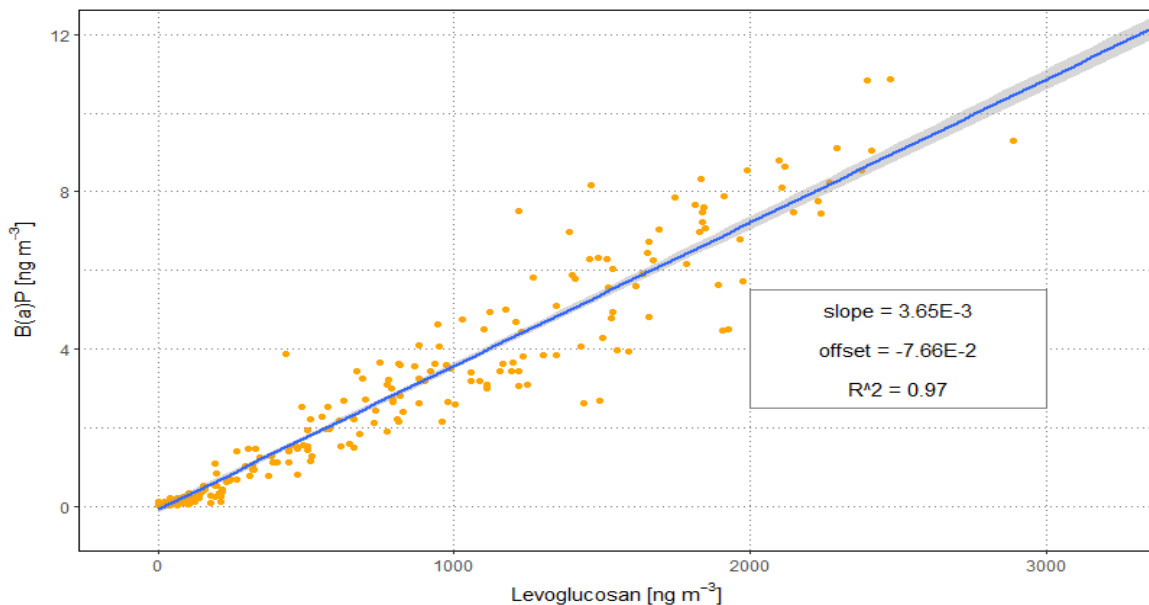


Figura 7: scatter plot Levoglucosan/BaP.

3.2 Risultati, source apportionment

L'analisi dei dati sperimentali con tecniche di *source apportionment* ed in particolare con PMF ha consentito di evidenziare, oltre la combustione di biomassa, altri 9 fattori (sorgenti) responsabili

della concentrazione di particolato PM_{2.5} a Borgo Valsugana. L'analisi dei dati relativi alla seconda campagna (PM₁₀) inclusiva di osservazioni sperimentali raccolte a Novaledo consente ancora di osservare 10 fattori. Malgrado i risultati siano nel complesso equivalenti, si osserva che l'analisi PMF dei dati della seconda campagna evidenzia un fattore (identificato come *aged sea salt*) non rilevato dallo studio del *dataset* relativo alla prima campagna (essenzialmente per ragioni statistiche), mentre al contrario uno dei fattori associati ad attività industriali non è evidenziato nel corso della seconda campagna di studio.

In termini generali, fra i 10 fattori PMF evidenziati nel corso delle due campagne di misura:

- 2 sono riconducibili a sorgenti naturali;
- 2 a sorgenti di tipo secondario
- 7 a sorgenti di origine antropica.

Fra queste ultime figurano 2 sorgenti ragionevolmente riconducibili ad attività industriali presenti in zona. Ai fini della discussione dei risultati dell'analisi PMF si osserva che la raffinazione progressiva delle soluzioni preliminari ha portato ad escludere dall'analisi, sulla base della rappresentatività, rapporto segnale/rumore, presenza di *outlier* e valori mancanti, parte degli analiti elencati nelle tabelle 1 e 2. Nelle sezioni seguenti sono discussi nello specifico i risultati PMF relativi alla prima campagna di studio.

3.2.1 source apportionment, sorgente “polveri cristalli”

In figura 8 (a/b) sono riportati o il profilo emissivo (a) e il corrispondente andamento temporale (b) ³ di un fattore caratterizzato dalla presenza di specie quali Si, Ti, Al solubile (27Al) e insolubile. La concentrazione totale di questi elementi nel particolato atmosferico è riconducibile per una quota corrispondente a circa il 60-90% a questa sorgente, il cui profilo emissivo è anche caratterizzato da significative, anche se inferiori (10-30%), quantità di Mg, Ca, Sr e parte di Fe insolubile.

³ Nota per la lettura del risultato: la concentrazione della specie nel profilo emissivo corrisponde alla barra azzurra ed è riferita all'asse di sinistra. In rosso, sull'asse di destra, è riportata la varianza [%] della specie descritta dal fattore. L'andamento temporale è espresso in µg/m³.

La presenza di elementi di sicura origine crostale porta a concludere che il fattore mostrato in figura 8 sia descrittivo di **polveri crostali di origine naturale** [14], derivanti da fenomeni erosivi, risollevate e trasportate dal vento. Il contributo alla concentrazione di particolato totale PM_{2.5}, a cui è riferito l'andamento mostrato in figura 8b, raggiunge valori di picco pari a circa 4 µg m⁻³ essenzialmente nel corso del periodo estivo più secco e ventoso ed è pari a 0.68 µg m⁻³ come media annuale.

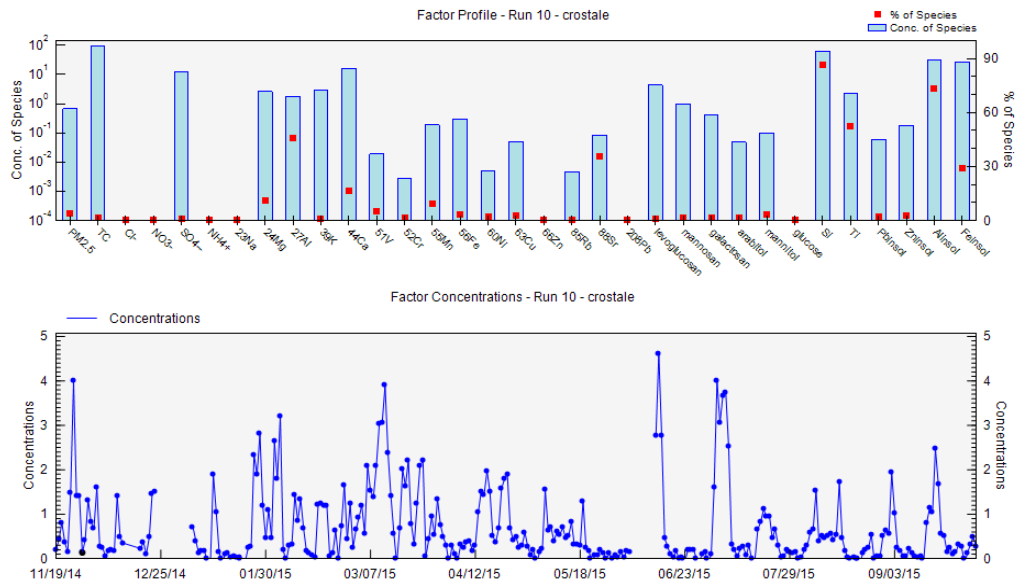


Figura 8: risultati PMF, fattore “polveri crostali”, dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m³ ad esclusione di PM_{2.5} (µg m⁻³). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in µg/m³.

3.2.2 source apportionment, sorgente “aerosol biogenico”

In figura 9 (a/b) è mostrato il profilo emissivo e l'andamento temporale di un fattore fortemente caratterizzato dai polioli arabitolo, mannitolo e glucosio. La presenza di questi zuccheri è genericamente attribuibile ad **una componente organica di tipo primario** (Primary Organic Aerosol - POA) di **origine biogenica**, ovvero alla presenza di spore fungine, frammenti vegetali e batteri [15-16].

Allo stato, non vi è unanime consenso rispetto alla specificità dei numerosi polioli determinabili per via analitica rispetto alle numerose sorgenti di probabile origine. In altri termini, gli zuccheri qui elencati, pur essendo senza dubbio associati a particolato di origine biogenica, non sono specificatamente riconducibili ad una piuttosto che a più sorgenti. In questo senso, con il termine “aerosol biogenico” si intende quindi identificare il particolato di origine naturale associato a processi biologici. È interessante osservare a questo proposito come il contributo associato al POA biogenico sia minimo nel corso del periodo invernale. Un sensibile incremento delle concentrazioni si osserva a

partire dalla tarda primavera, in corrispondenza dell'aumento delle temperature medie e dell'attività biologica, coerentemente rispetto all'ipotesi relativa all'origine di questa componente.

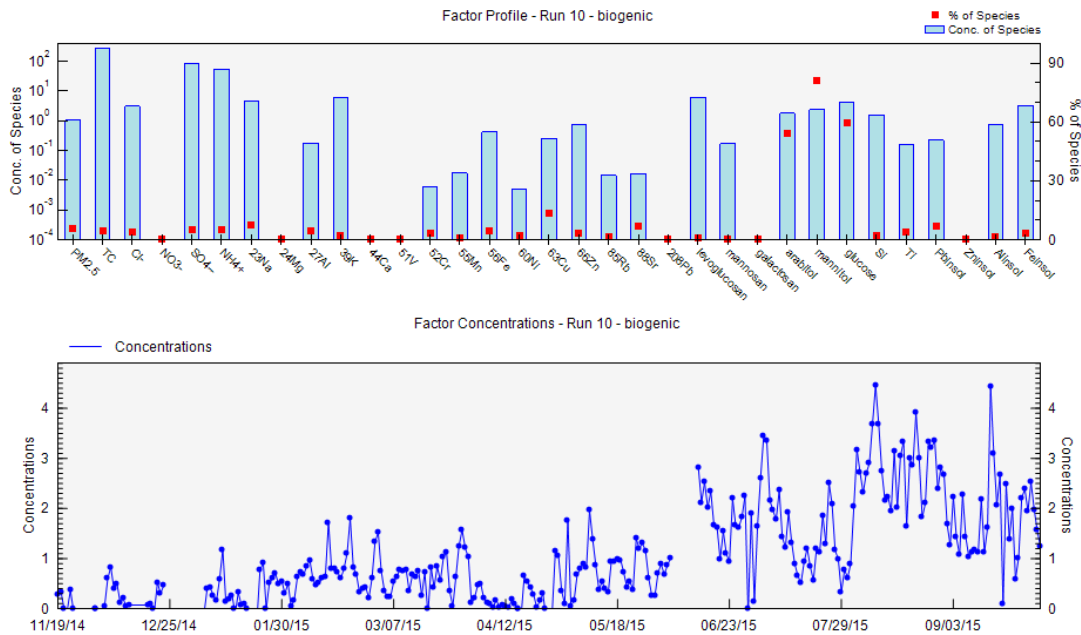


Figura 9: risultati PMF, fattore "POA biogenico", dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m^3 ad esclusione di $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Come nel caso delle polveri di origine crostale, i valori di concentrazione massima associati alla componente biogenica non raggiungono livelli particolarmente elevati in termini assoluti. Nel corso del periodo estivo-autunnale tuttavia questo fattore contribuisce significativamente alla media gravimetrica giornaliera, con valori anche superiori a $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in diverse occasioni. In relazione alla ridotta quantità di particolato aerodisperso presente, per varie ragioni, durante il periodo estivo-autunnale, l'aerosol di origine biogenica assume quindi una significativa valenza in termini relativi.

Questo risultato è meglio evidenziato in figura 10, dove il contributo associato all'aerosol biogenico è riportato su scala normalizzata alla concentrazione totale di $\text{PM}_{2.5}$. Il particolato di origine biogenica giustifica il 8.9% del $\text{PM}_{2.5}$ come media calcolata sull'intero periodo di campionamento, ma in diverse occasioni esso risulta essere responsabile di una quota considerevole del materiale aerodisperso totale.

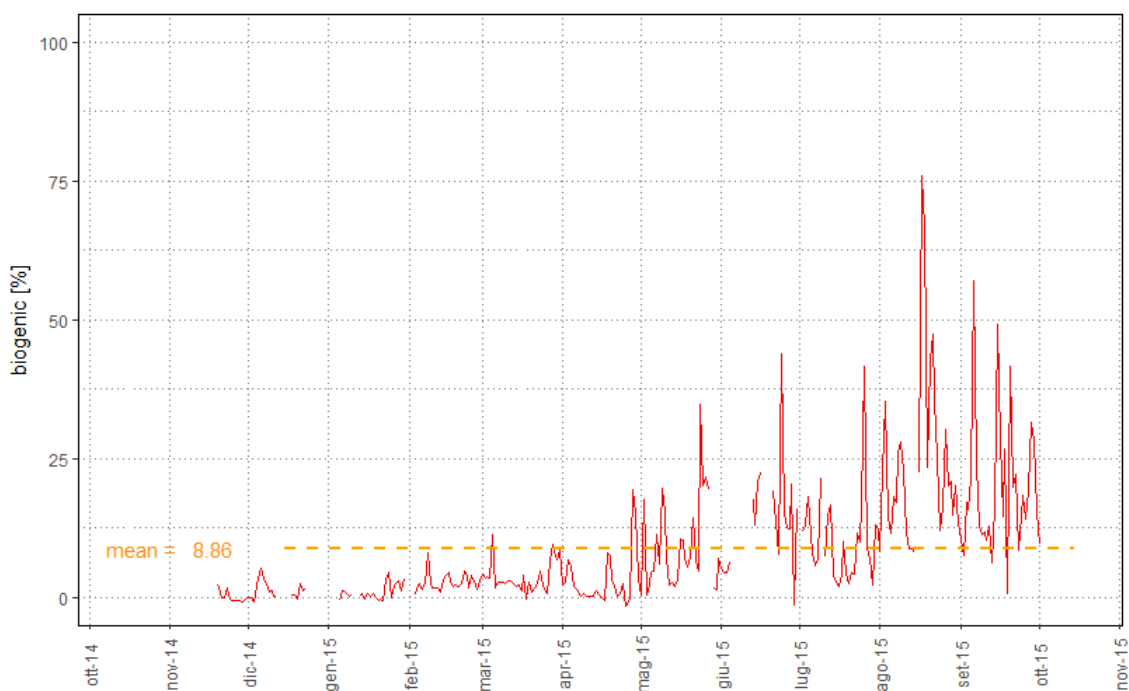


Figura 10: contributo relativo della componente biogenica rispetto al $PM_{2.5}$.

3.2.3 source apportionment, sorgenti “particolato secondario”

Nelle figure 11 e 12 sono mostrati i profili emissivi e i contributi dei fattori associati al particolato di tipo secondario.

Il particolato di tipo secondario ha origine dalla trasformazione di precursori emessi originariamente in fase gas (quali ad esempio ammoniaca, ossidi di azoto e ossidi zolfo) che danno luogo a reazioni fotochimiche in atmosfera. Essi si trasformano in composti meno volatili che subiscono fenomeni di nucleazione, aggregazione e accrescimento. Le dinamiche delle reazioni fotochimiche sono legate all'intensità dell'irraggiamento solare e alla disponibilità di specie reattive quali ad esempio ozono. La formazione di particolato secondario è quindi legata alle condizioni meteorologiche oltre che alla disponibilità e concentrazione dei precursori gassosi e non, e si osserva tipicamente a partire dalla fine dell'inverno con l'aumento dell'intensità dell'irraggiamento solare.

I profili emissivi riportati nelle figure 11 (a) e 12 (a) sono fortemente caratterizzati, rispettivamente, dalle specie nitrato/ammonio e solfato/ammonio. Essi sono quindi ricondotti alla presenza di particolato secondario derivante dalla **conversione di ossidi di azoto in nitrato** (acido nitrico) reagito con ammoniaca (nitrato secondario) e **conversione di ossidi di zolfo in solfato** (acido solforico) **reagito con ammoniaca** (solfato secondario).

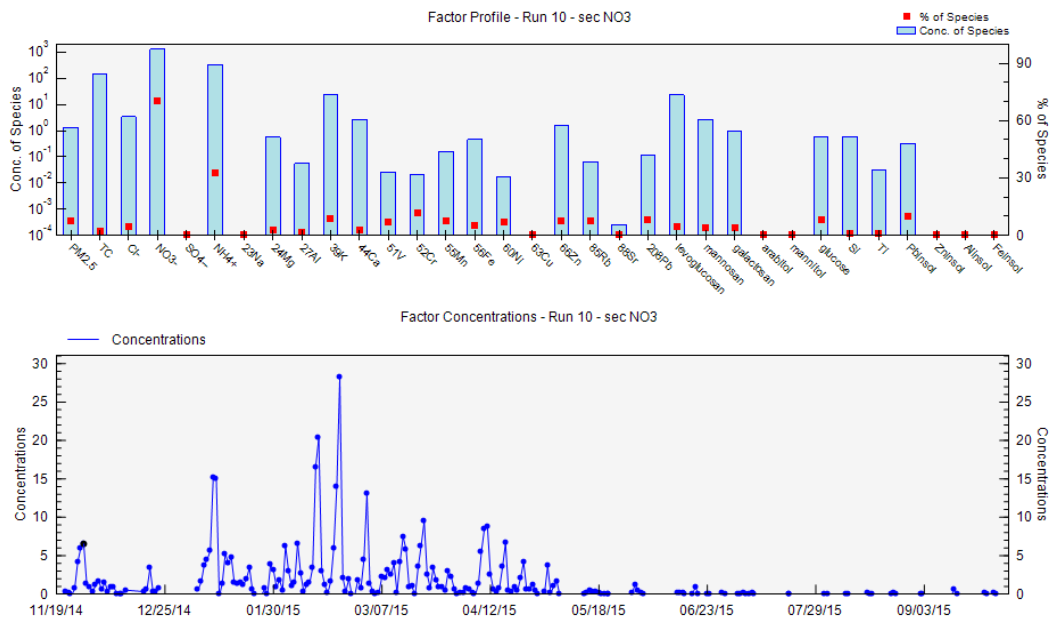


Figura 11: risultati PMF, fattore “nitrate secondario”, dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m^3 ad esclusione di $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

I contributi del fattore “nitrate secondario” mostrati in figura 11 (b) sono marcati da una forte dinamica, andamento discontinuo e marcatamente stagionale, contraddistinto da picchi di elevata concentrazione ($> 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) immediatamente seguiti da fasi anche prolungate durante le quali la presenza di questa componente decresce fino a valori minimi. Questo andamento caratteristico è spiegabile sulla base della natura instabile del nitrate di ammonio, che è formato per reazione reversibile da ammoniaca, derivante essenzialmente da pratiche agricole (zootecnia, spargimento letame e concimi di sintesi) e acido nitrico. L’equilibrio di reazione si sposta a favore dei reagenti in condizioni di alta temperatura e bassa umidità relativa. Questa sorgente di particolato si osserva quindi tipicamente nel corso dei mesi primaverili e non solo a Borgo Valsugana, quando l’effetto combinato di basse temperature medie e elevata umidità relativa promuovono lo spostamento dell’equilibrio di ripartizione a favore della fase particolato, determinando marcate variazioni della concentrazione di nitrate di ammonio. Nel corso del periodo estivo-autunnale, in condizioni stabili di elevate temperature medie e bassa umidità relativa, questo composto non è rilevato malgrado si possa ritenere che la concentrazione di ammoniaca e acido nitrico in fase gas non si riduca in maniera proporzionale. Sulla base del risultato di analisi di campioni di particolato atmosferico raccolto per altre finalità in altri siti del Trentino, si può affermare che la formazione di nitrate di ammonio è molto spesso responsabile delle repentine e importanti variazioni della concentrazione di particolato aerodisperso, spesso associate a superamento dei limiti normativi, che si osservano su tutto il territorio provinciale a inizio primavera.

Al contrario del nitrato di ammonio, il solfato di ammonio formato per reazione irreversibile fra ammoniaca e acido solforico è un composto stabile anche ad temperature relativamente elevate ed è piuttosto persistente in atmosfera.

La concentrazione di ossidi di zolfo, un tempo legata all'uso di combustibili fossili non particolarmente raffinati, è considerevolmente diminuita in Trentino, come in gran parte delle altre regioni italiane, nell'ultimo decennio. L'analisi dell'andamento della concentrazione del fattore associato a solfato di ammonio riportato in fig. 12 (b) evidenzia tuttavia come questo composto costituisca una frazione importante, in termini gravimetrici, del particolato totale a partire da inizio primavera fino a inizio autunno. I valori medi si attestano nell'intorno di 5-7 $\mu\text{g m}^{-3}$ per un lungo periodo temporale durante il quale si registrano anche frequenti aumenti di concentrazione con valori che superano ampiamente i 10 $\mu\text{g m}^{-3}$. Come nel caso analizzato in precedenza, la scarsa reattività fotochimica nel periodo invernale comporta una significativa diminuzione del contributo di questa sorgente di aerosol.

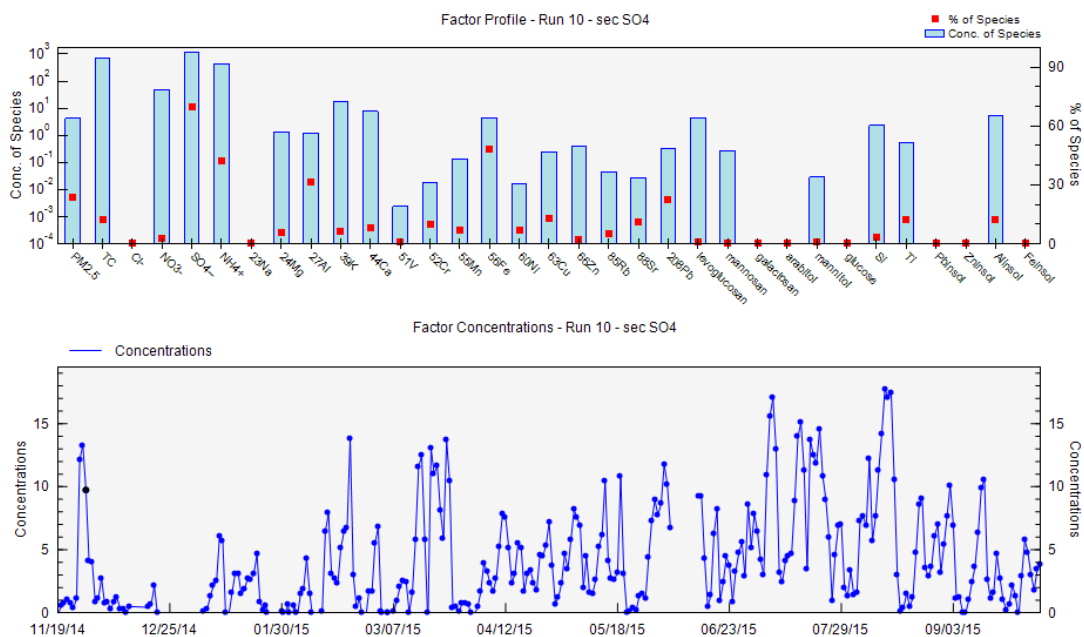


Figura 12: risultati PMF, fattore "solfato secondario", dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m^3 ad esclusione di $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in $\mu\text{g/m}^3$.

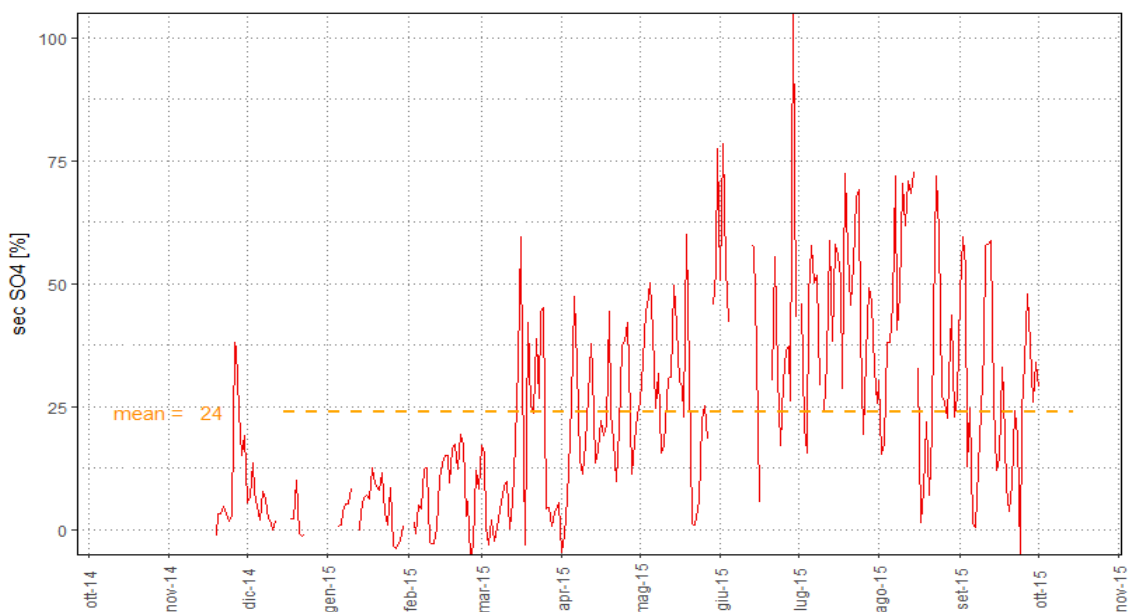


Figura 13: contributo relativo del fattore “solfato ammonio secondario” rispetto al PM_{2.5}.

Il contributo relativo del fattore “solfato secondario”, normalizzato al PM_{2.5} totale, riportato in figura 13, è pari a 24% circa come media sull’intero periodo ma raggiunge e supera frequentemente valori prossimi al 40% da aprile a settembre. La maggior parte del particolato aerodisperso a Borgo Valsugana e in altri siti del territorio provinciale è quindi costituita, durante i mesi estivi, da solfato di ammonio al quale si somma il contributo associato al traffico veicolare (si veda discussione alla sezione 3.2.6) e i più modesti contributi associati all’aerosol biogenico.

In generale si ritiene che la più importante fonte antropogenica di ossidi di zolfo sia riconducibile al macrosettore della combustione industriale, ovvero che l’emissione di questo precursore sia dovuta all’attività di centrali termoelettriche alimentate da combustibili fossili poco raffinati quali carbone e olii pesanti o alle emissioni di motori navali. Essendo la quasi totalità del territorio provinciale metanizzata, si presume dunque che il solfato di ammonio abbia principalmente una origine extra-regionale e sia quindi associato al transito di masse d’aria che hanno captato emissioni in aree remote.

La presenza nel profilo emissivo di un discreto numero di altri traccianti chimici, fra i quali si segnalano per importanza gli elementi crostali e diversi metalli, è compatibile con i lunghi tempi di permanenza in atmosfera di un particolato che ha modo di intercettare emissioni di altra origine e natura e di subire nel contempo significative trasformazioni di tipo chimico-fisico. Allo stato non sono stati effettuati ulteriori approfondimenti relativi all’individuazione delle zone di origine del solfato secondario tramite analisi di correlazione con le retro-traiettorie delle masse d’aria in transito

sul sito di Borgo Valsugana. L'evidenza sperimentale del transito sul territorio provinciale di contaminanti di origine remota è comunque palese ed è discussa più in dettaglio al punto 3.2.7 relativamente alla presenza di Vanadio e Nichel.

3.2.4 source apportionment, sorgente “risolleamento sale”

In figura 14 (a/b) è mostrato il profilo emissivo e il contributo di un fattore caratterizzato principalmente da sodio, cloro e da quantità inferiori ma significative degli zuccheri anidri levoglucosan, mannosan, galactosan oltre che K e Rb solubili (^{39}K , ^{85}Rb). Questo fattore è associato alla presenza di particolato derivante originariamente dall'**uso di sale per lo scioglimento di ghiaccio e neve sulla sede stradale (road salting)** e che viene risollevato dai veicoli in transito. Trattandosi di particolato ri-sospeso, non sorprende che esso contenga anche i contaminanti tipici del periodo invernale, ovvero i traccianti specifici della combustione della biomassa legnosa che costituisce, per gran parte del territorio Trentino, la sorgente principale di particolato durante la stagione fredda. Gli elementi alcalini K e Rb, pur non essendo traccianti specifici, sono importanti costituenti della biomassa vegetale e sono osservati essere marcatamente correlati, almeno per quanto attiene la situazione locale, alla concentrazione di levoglucosan e quindi alla combustione di biomassa. Per ulteriori considerazioni a proposito si rimanda alla sezione 3.2.7.

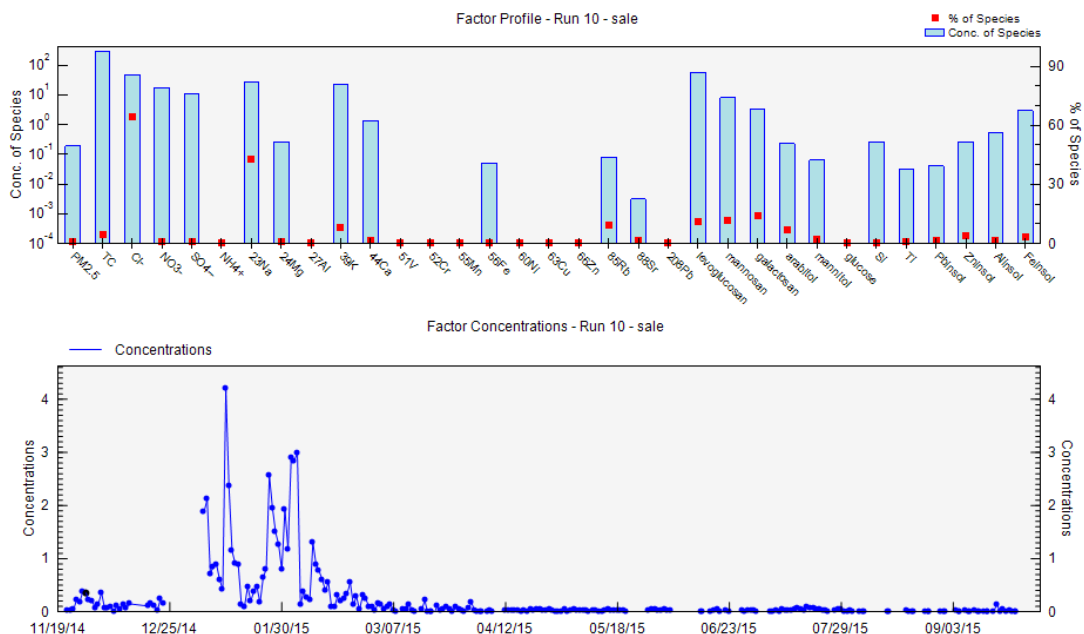


Figura 14: risultati PMF, fattore “risolleamento sale”, dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m^3 ad esclusione di $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La presenza di aerosol legato allo spargimento di sale antighiaccio è limitata al periodo compreso fra inizio gennaio e metà febbraio, in corrispondenza del momento più freddo dell'anno durante il quale questa pratica è adottata su tutto il territorio della provincia di Trento. Studi antecedenti condotti da APPA Trento [17] hanno evidenziato come il risollevarsi di sale successivo allo spargimento sia anche condizionato dalle condizioni meteorologiche, ed in particolare dalle precipitazioni o all'umidità, le quali possono notevolmente accelerare la ricaduta dei contaminanti aerodispersi caratteristici del periodo fra i quali certamente spicca l'aerosol originato da combustione di biomassa (3.2.7). A causa della presenza di composti chimici organici e inorganici di sicura altra origine, la concentrazione totale di particolato associato a questo fattore è quindi maggiore della somma dei soli apporti di Sodio e Cloro in rapporto stechiometrico.

Il contributo del particolato associato al risollevarsi del sale antighiaccio non risulta essere particolarmente rilevante in termini gravimetrici in quanto si osserva in un periodo temporale caratterizzato da forte ristagno dei contaminanti, durante il quale si osservano altre fonti di inquinamento atmosferico ben più importanti dal punto di vista dell'impatto su salute e ambiente.

3.2.5 *source apportionment*, sorgente “Vanadio-Nickel”

In figura 15 (a/b) sono riportati il profilo emissivo e i contributi di un fattore fortemente caratterizzato dalle forme solubili dei metalli Vanadio e Nickel. L'analisi delle forme solubili di questi elementi con ICP-MS consente di raggiungere limiti di rivelabilità più bassi rispetto a quelli ottenibili con XRF per l'analisi del contenuto totale di metalli. Per gli scopi del presente studio sono stati quindi preferiti i dati sperimentali ICP-MS rispetto a XRF. La buona correlazione osservata sperimentalmente fra le concentrazioni della forma solubile del metallo e del totale conferma comunque che la forma solubile è rappresentativa dell'andamento temporale complessivo della specie chimica.

La presenza di Ni in aria ambiente, di cui circa metà riconducibile a questo fattore, è per l'altra parte associata essenzialmente ad emissioni da traffico - si veda a proposito il profilo emissivo mostrato in fig. 17 (a). Il Ni, in linea di principio, potrebbe essere associato a particolato originato da impianti di produzione di acciai legati e un discorso analogo vale per V, con la differenza che questo metallo è meno frequentemente utilizzato per la produzione di acciai speciali. L'evidenza della presenza di un fattore emissivo caratterizzato da questi elementi, fortemente correlati, a Borgo Valsugana è stato quindi indagato approfonditamente.

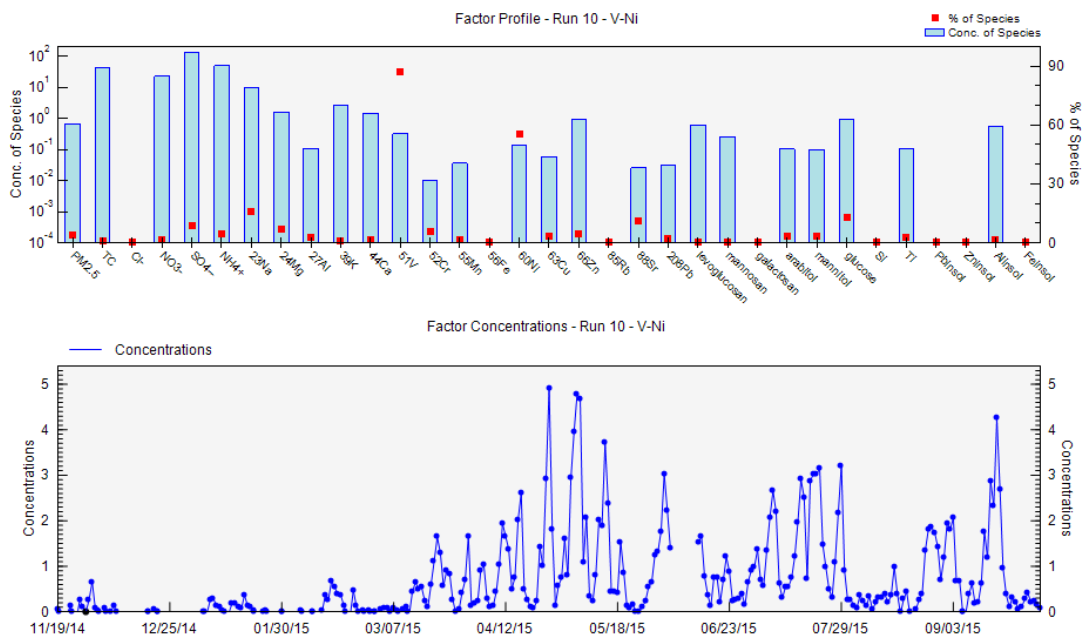


Figura 15: risultati PMF, fattore “Vanadio-Nickel”, dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m^3 ad esclusione di $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in $\mu\text{g/m}^3$

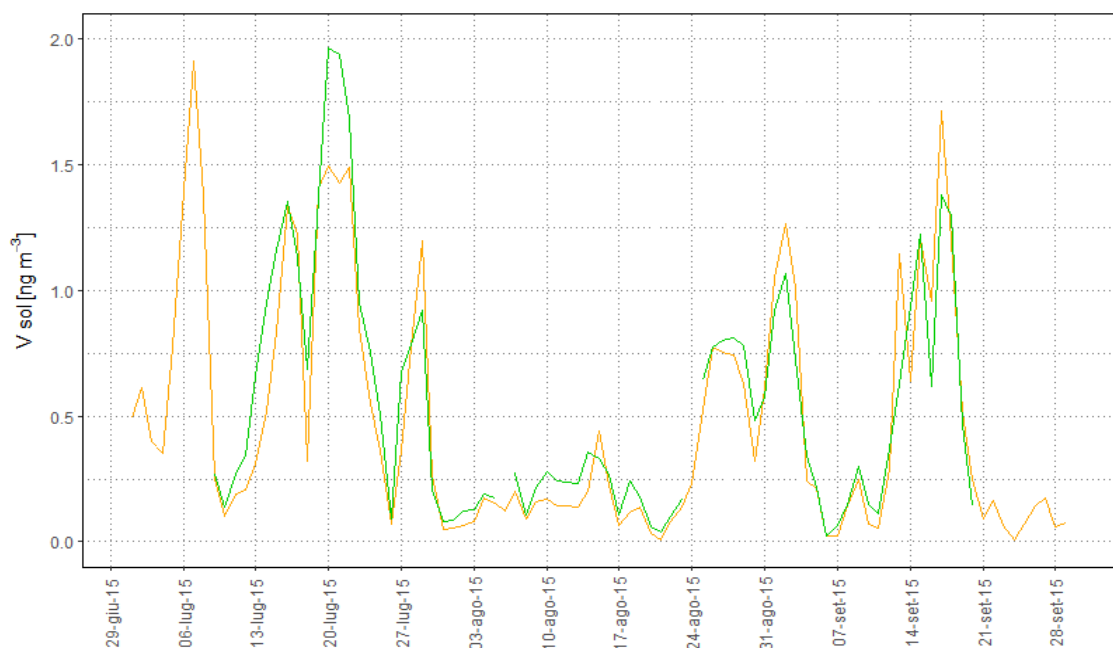


Figura 16: concentrazione media giornaliera di V solubile a Borgo Valsugana (arancio, $\text{PM}_{2.5}$) e Ala (verde, PM_{10}).

A questo proposito va innanzitutto osservato che nel profilo emissivo non figurano altri traccianti associabili a emissioni siderurgiche quali Cr, Zn, Pb, Mn e Fe [18], per citare i più significativi, mentre sono presenti solfato, Na e Sr. Inoltre, si deve osservare che l’andamento temporale della concentrazione di V (e Ni) solubile registrata a Borgo Valsugana è del tutto

equivalente (fig. 16) a quello osservato ad Ala, dove APPA Trento ha condotto, nello stesso periodo e per altri motivi, una campagna parallela di studio e caratterizzazione del particolato aerodisperso.

L'evidenza sperimentale della presenza di V e Ni, nelle stesse concentrazioni e medesimo andamento temporale, in siti relativamente lontani del territorio provinciale suggerisce come la presenza di questi traccianti non sia legata all'attività dell'impianto siderurgico a Borgo Valsugana. In caso contrario sarebbe infatti atteso quantomeno un gradiente di concentrazione fra i due siti.

Diversi altri studi di *source apportionment* hanno per altro isolato un fattore emissivo con queste stesse caratteristiche: la presenza di V e Ni in aria ambiente è spesso associata ad emissioni di impianti di combustione industriale o dovute a emissioni navali (*ship exhaust*), ovvero a processi che utilizzano combustibili fossili ed olii pesanti [19]. V e Ni sono infatti caratteristici contaminanti inorganici del greggio, nel quale sono presenti in un rapporto di concentrazione qualitativamente legato all'orizzonte geologico di formazione dello stesso [20].

Sulla scorta di queste informazioni, si ritiene che il fattore "Vanadio-Nickel" sia quindi legato al transito sul territorio di masse d'aria di provenienza extra-regionale che **intercettano emissioni da traffico navale o da impianti industriali situati in zone costiere**, in accordo con la presenza di traccianti quali solfati, Na e Sr a loro volta legati ad aerosol di origine marina. Studi di correlazione concentrazione-retrotraiettoria intrapresi in collaborazione con diverse Agenzie Protezione Ambiente, allo stato ancora non completati, mostrano che le modulazioni della concentrazione di V e Ni osservate su scala provinciale interessano in realtà vaste zone del bacino padano e che le aree di provenienza delle masse d'aria osservate in corrispondenza dei picchi di concentrazione di V e Ni coincidono con zone costiere o bracci di mare centrati su Adriatico e alto Tirreno.

L'andamento temporale di questo fattore - fig. 15 (b) evidenzia un aumento significativo delle concentrazioni di V e Ni sul territorio provinciale a partire dalla primavera fino ad inizio autunno e contributi massimi, non irrilevanti, prossimi a $4 \mu\text{g m}^{-3}$. In relazione al valore obiettivo previsto dal D.Lgs. 155 (2010) per Ni (20 ng m^{-3} come media annua), anche se mai le concentrazioni raggiungono valori elevati, si osserva come il maggiore apporto alla presenza di questo elemento in aria ambiente in Trentino sia in realtà dovuto emissioni di origine extra-regionale mentre i contributi locali (traffico) sono solo secondi per importanza.

L'arrivo di contaminanti di origine remota sul territorio provinciale è un fenomeno evidentemente promosso dall'instaurarsi dei moti circolatori delle masse d'aria, che sono favoriti dai gradienti termici e che quindi si verificano essenzialmente nel corso della stagione più calda (tarda primavera – inizio autunno).

La presenza di Vanadio e Nickel, che come mostrato in fig. 15 (b) interessa un intervallo temporale prolungato, consente di osservare come il transito di masse d'aria che trasportano

contaminanti di varia natura sia evidentemente un fenomeno tutt'altro che raro, che si verifica in realtà con frequenza quotidiana, e che non influenza solo la concentrazione di pochi elementi/composti presenti a livello di traccia. A questo proposito si osserva che l'analisi PMF dei dati della seconda campagna di studio evidenzia un ulteriore fattore associato a sorgenti emissive remote identificato in particolare come aerosol di origine marina.

La presenza di contaminanti di origine remota nel particolato, vista da un'altra prospettiva, indica chiaramente che la qualità dell'aria deve essere sempre valutata nell'ambito di un contesto di meso-scala. La presenza di sorgenti emissive locali è certamente decisiva ai fini della qualità dell'aria, ma è altrettanto evidente che l'inquinamento atmosferico è anche fortemente influenzato dai moti circolatori in atmosfera. Questo aspetto, come anticipato al paragrafo 3.2.3, interessa infatti le costituenti macroscopiche come il solfato di ammonio ed in generale riguarda una vasta famiglia di composti associabili al particolato di tipo secondario o anche, più saltuariamente alla nostra latitudine, elementi minerali legati al trasporto di polveri sahariane. Oltre che condizionare la composizione chimica e la concentrazione complessiva in massa del particolato atmosferico, deve essere considerato che le emissioni intercettate in regioni remote influenzano anche la distribuzione dimensionale e la densità numerica dell'aerosol.

3.2.6 source apportionment, sorgente “traffico veicolare”

In figura 17 (a/b) è riportato il profilo emissivo e l'andamento temporale di un fattore caratterizzato da metalli di transizione, quote minori di elementi cristallini e ancora parte significativa della costituente carboniosa del particolato.

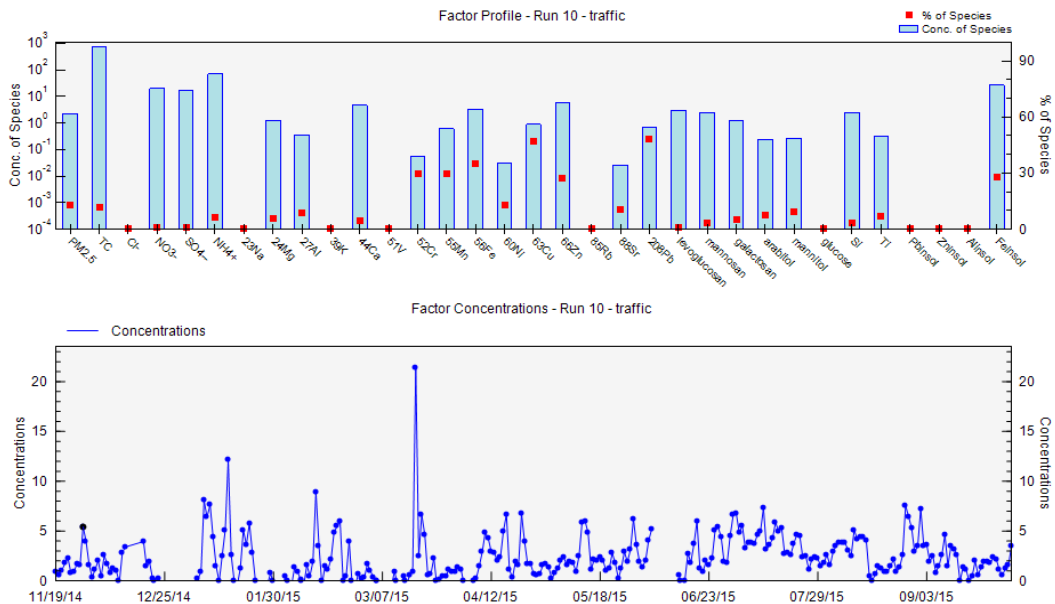


Figura 17: risultati PMF, fattore “traffico veicolare”, dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m^3 ad esclusione di $PM_{2.5}$ ($\mu g m^{-3}$). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in $\mu g/m^3$

Questo fattore è ricondotto alla componente primaria del particolato associato al **traffico veicolare**. Malgrado infatti le emissioni da traffico non siano caratterizzate da traccianti chimici specifici e univoci (almeno limitatamente all'insieme degli analiti considerati nel presente studio), la presenza contemporanea di diversi metalli derivanti da usura di parti meccaniche (freni, pneumatici) ed *exhaust* assieme agli elementi di origine cristallina associabili ad usura del manto stradale e risollevarimento di polveri suggeriscono una interpretazione in questo senso [21]. Per altro l'ipotesi è confermata dall'importante contributo della componente carboniosa che costituisce larga parte delle emissioni *tail-pipe* soprattutto dei motori diesel.

L'andamento dei dati aggregati su base giornaliera mostrato in figura 18 (sx) evidenzia un aumento progressivo del contributo associato a questa sorgente a partire dal lunedì fino al venerdì per i valori mediani, 3° quartile e valori adiacenti e una sensibile riduzione per le giornate di sabato e

domenica, in accordo con quanto supposto relativamente all'intensità del traffico veicolare infrasettimanale.

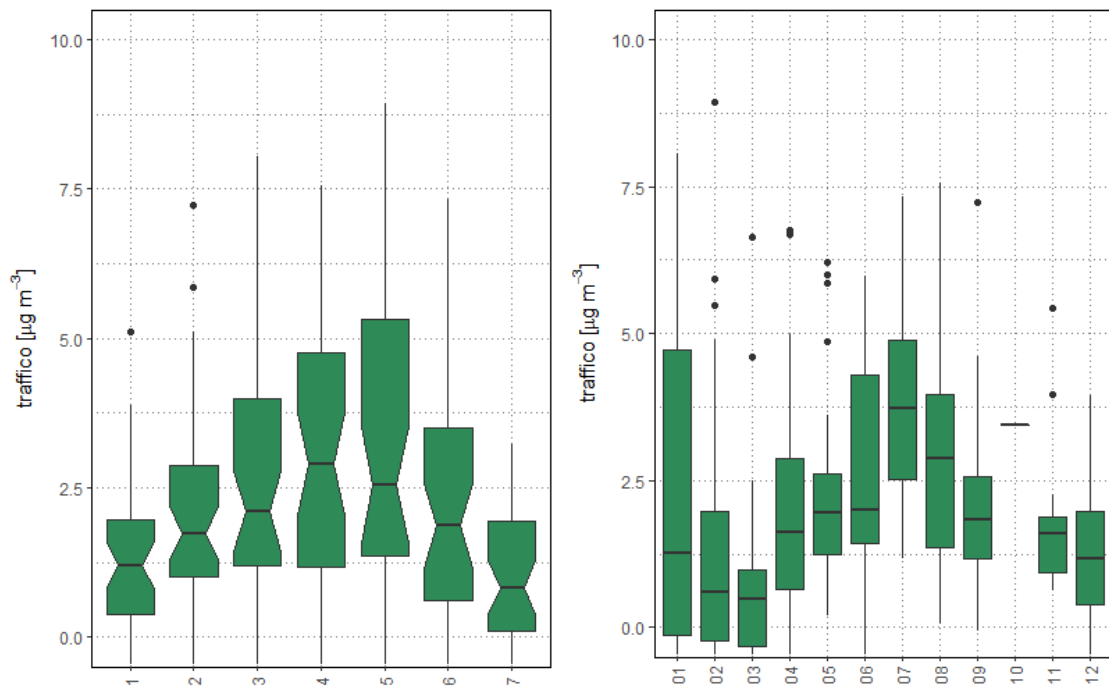


Figura 18: boxplot contributo “traffico veicolare” a Borgo Valsugana, dati prima campagna. A sx aggregazione su base giornaliera (1 = lunedì, 7 = domenica); a dx aggregazione su base mensile.

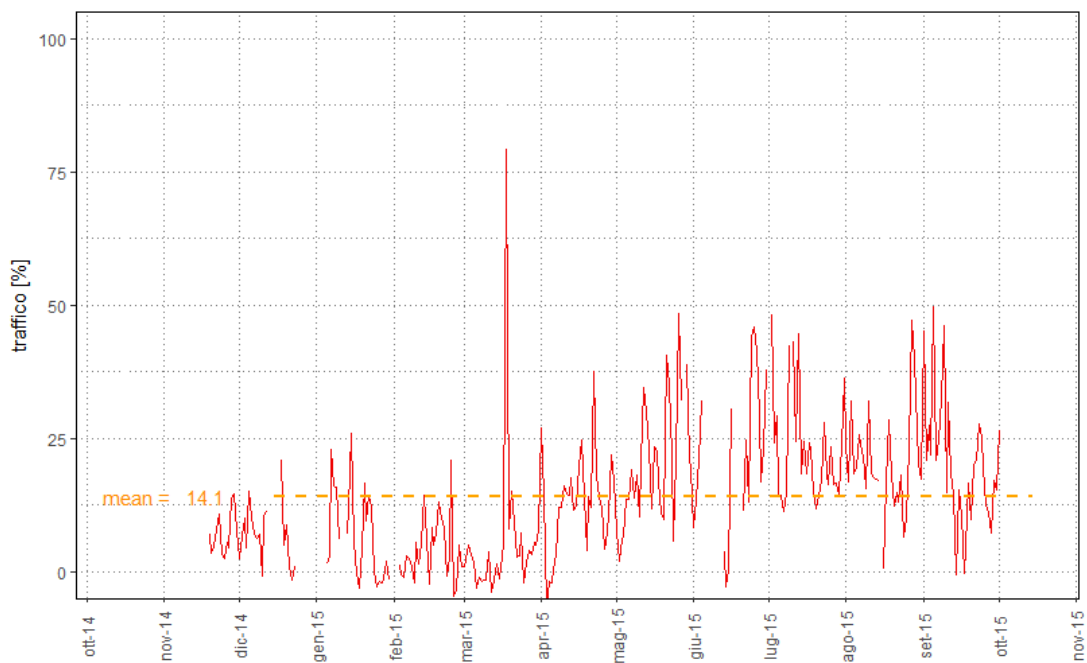


Figura 19: contributo relativo del fattore “traffico veicolare” rispetto al $\text{PM}_{2.5}$.

Le valutazioni statistiche effettuate su base mensile (in fig. 18 dx) evidenziano invece un aumento progressivo dell'intensità di questa sorgente nel periodo estivo, con concentrazioni massime del valore mediano e 3° quartile raggiunte nei mesi di giugno-agosto probabilmente per un incremento del traffico turistico. In termini quantitativi, il contributo medio annuale associato a questa sorgente è piuttosto costante e si attesta nell'intorno di $2.3 \mu\text{g m}^{-3}$. La sorgente "traffico veicolare", come evidente anche dall'andamento temporale normalizzato riportato in fig. 19, risulta essere moderatamente impattante in relazione alla qualità dell'aria a Borgo Valsugana nel periodo invernale mentre assume maggiore rilevanza nel corso del periodo estivo.

3.2.7 source apportionment, sorgente "combustione di biomassa – Biomass Burning (BB)"

In figura 20 (a/b) è mostrato il profilo emissivo e il contributo del fattore identificato come "combustione di biomassa". Per quanto attiene il potenziale impatto sulla salute della popolazione e importanza non solo relativamente alla situazione di Borgo Valsugana, questa sorgente di particolato merita una discussione approfondita.

Il profilo emissivo rappresentato in fig. 20 (a) è caratterizzato innanzitutto dai traccianti specifici levoglucosan, mannosan e galactosan, prodotti selettivamente dalla pirolisi della cellulosa/emicellulosa e comunemente utilizzati per la quantificazione del particolato riconducibile alla **combustione di biomassa**.

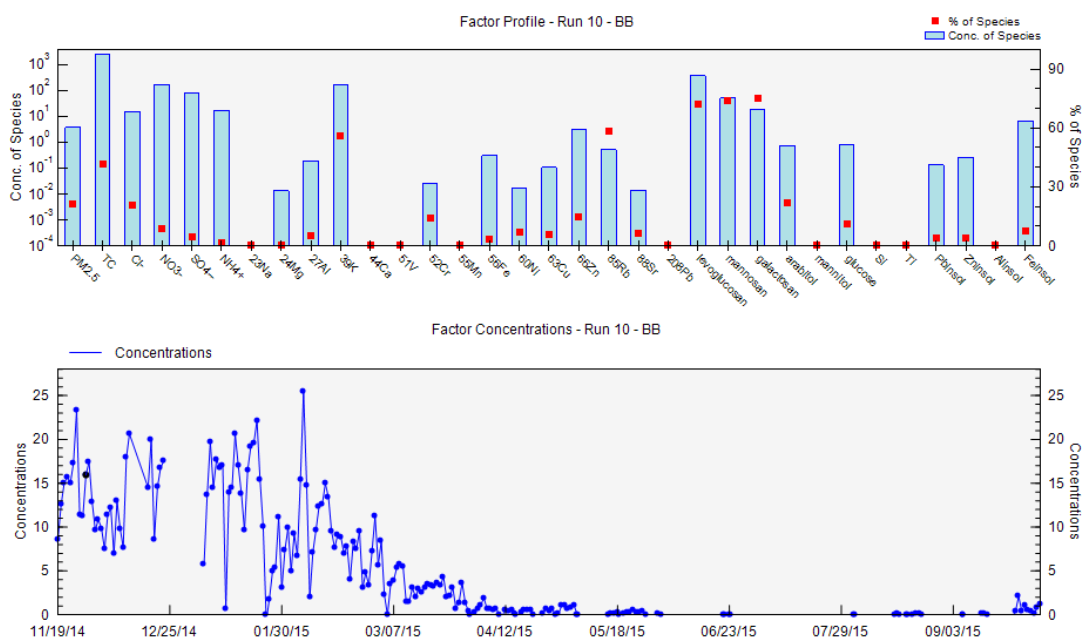


Figura 20: risultati PMF, fattore "combustione biomassa", dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m^3 ad esclusione di $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in $\mu\text{g/m}^3$

In ordine di importanza decrescente, si notano inoltre gli elementi alcalini K e Rb, ed in particolare la componente solubile degli stessi (^{39}K , ^{85}Rb), riconosciuti traccianti non specifici in quanto anche associati alla componente crostale, ma che costituiscono parte rilevante della componente inorganica della biomassa. Come anticipato, per quanto attiene il contesto provinciale, K e Rb sono correlati fortemente a levoglucosan così come lo sono quantità minori ma significative di metalli come Zn solubile [22]. Da osservare il contributo della componente carboniosa (TC, Total Carbon), predominante dal punto di vista quantitativo, *proxy* di una vasta tipologia di composti organici di varia natura fra i quali figurano (sezione 3.1), gli IPA e presumibilmente diverse altre tipologie di composti nocivi solubili e insolubili come i furani. Il profilo emissivo riportato in fig. 20 (a) è quindi peculiare di questa sorgente.

Nessuno degli IPA monitorati nel corso del presente studio è stato utilizzato per l'analisi di *source apportionment*. Gli IPA infatti sono composti instabili e semivolatili. La concentrazione in atmosfera degli IPA decresce rapidamente per via fotochimica con dinamiche legate alla concentrazione di specie reattive (ozono) e alle condizioni meteo, che determinano la ripartizione di questi composti fra le fasi gas-particolato a seconda della temperatura e della presenza di aerosol carbonioso. L'inclusione di specie molecolari instabili in uno studio PMF può introdurre artefatti analitici e per questo è stata evitata. L'associazione fra presenza di questi composti e traccianti specifici della combustione di biomassa è del resto palese (sezione 3.1) e non è necessario ricorrere a tecniche di analisi statistica multivariata per evidenziare risultati sperimentali di per se già molto netti.

La forte correlazione fra il tracciante specifico della combustione di biomassa levoglucosan e Benzo(a)Pirene evidenziata in fig. 7, assieme all'andamento temporale della concentrazione di B(a)P in fig. 4 (a/b) e alle correlazioni fra B(a)P e gli altri IPA (figure 5 e 6), dimostrano indubbiamente come la presenza di composti aromatici di accertata nocività sia strettamente legata a questa sorgente di inquinamento. A questo proposito si osserva che la presenza di Cl nel profilo emissivo di fig. 20 (a) è presumibilmente indice della formazione di composti quali PCDD/F (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins e Polychlorinated dibenzofurans) oltre che PCB (Polychlorinated byphenyls). APPA Trento non ha svolto, al momento, ulteriori approfondimenti su questo tema ma diversi studi riportano come la combustione di residui agricoli (sterpaglie) [23], la combustione di legna per il riscaldamento domestico in impianti civili [24-25], la combustione di biomassa contaminata da pesticidi o trattata con vernici o colle [26] costituisca una importante fonte di diossine.

Diverse campagne sperimentali di caratterizzazione della qualità dell'aria svolte da APPA Trento a Storo, Mezzano [27] oltre che a Trento città, hanno evidenziato l'assoluta rilevanza per l'intero contesto Trentino della combustione di biomassa come sorgente di inquinamento atmosferico.

Secondo le più recenti stime di inventario [286], la combustione di biomassa è all'origine dell'emissione del 81% del particolato primario aerodisperso calcolato come media provinciale. È evidente che la combustione di legna per il riscaldamento domestico in particolare rappresenta la quasi totalità della biomassa combusta, con residui contributi associati a incenerimento di sterpaglie e roghi all'aperto. Gli elevati livelli di IPA e la possibile presenza di diossine e furani dovute a questa sorgente non è quindi riferita esclusivamente e nello specifico a Borgo Valsugana.

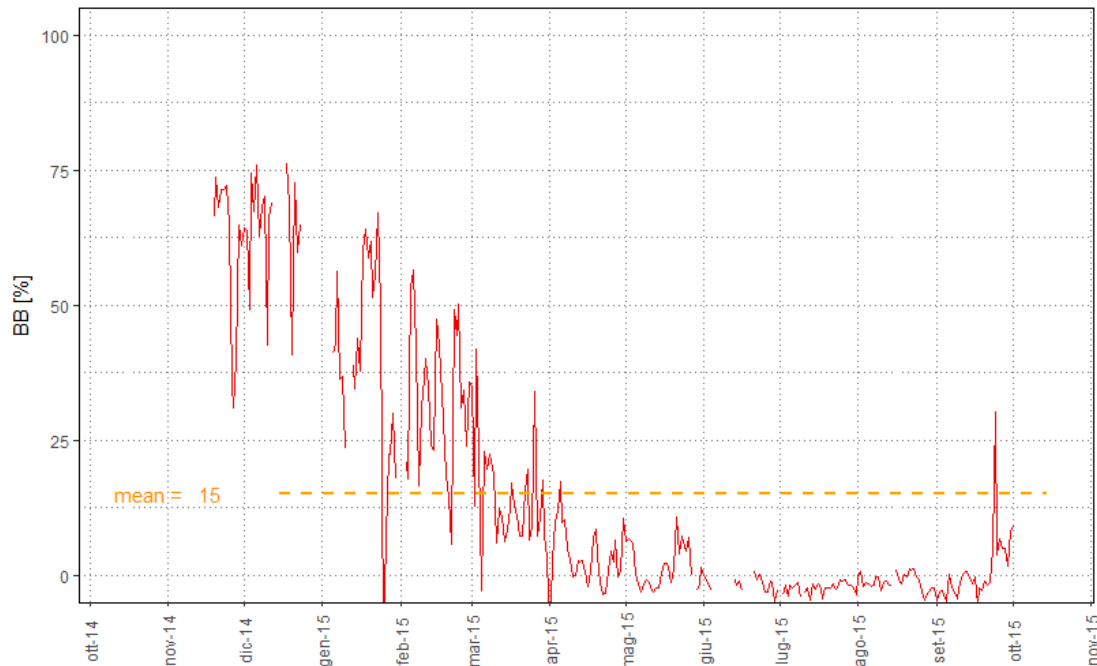


Figura 21: contributo relativo del fattore “combustione biomassa (BB)” rispetto al $PM_{2.5}$.

L'andamento temporale della concentrazione di particolato associato alla combustione di biomassa riportato in fig. 20 (b) evidenzia come a questo fattore siano riconducibili contributi medi giornalieri attestati nell'intorno di $15 \mu g m^{-3}$ da novembre 2014 fino a fine gennaio 2015. In termini relativi (figura 21), tale quantità corrisponde ad una percentuale del 70% circa del $PM_{2.5}$ totale (osservata a inizio novembre) che diminuisce progressivamente ma che si mantiene su contributi prossimi al 20% fino a inizio marzo. La combustione di biomassa legnosa per il riscaldamento domestico costituisce quindi una delle principali sorgenti di particolato fine $PM_{2.5}$ a Borgo Valsugana per tutto il periodo invernale e, per un certo periodo, rappresenta la più rilevante fonte di inquinamento all'origine delle elevate concentrazioni di particolato aerodisperso rilevate nella zona.

3.2.8 source apportionment, sorgente industriale locale “Zinco-Piombo”

L’analisi PMF condotta sui dati relativi al sito di Borgo Valsugana evidenzia due ulteriori sorgenti emmissive con profilo emissivo peculiare e caratterizzate da un andamento temporale infrasettimanale riconducibile ad attività antropiche industriali.

Il profilo emissivo riportato in figura 22 (a) in particolare è caratterizzato da parte di Zn, Pb e Mn solubile e soprattutto dalla frazione insolubile in acqua di Zn e Pb. La frazione insolubile degli elementi è determinata come differenza fra la concentrazione totale dell’elemento e concentrazione dello stesso elemento dopo solubilizzazione in fase acquosa.

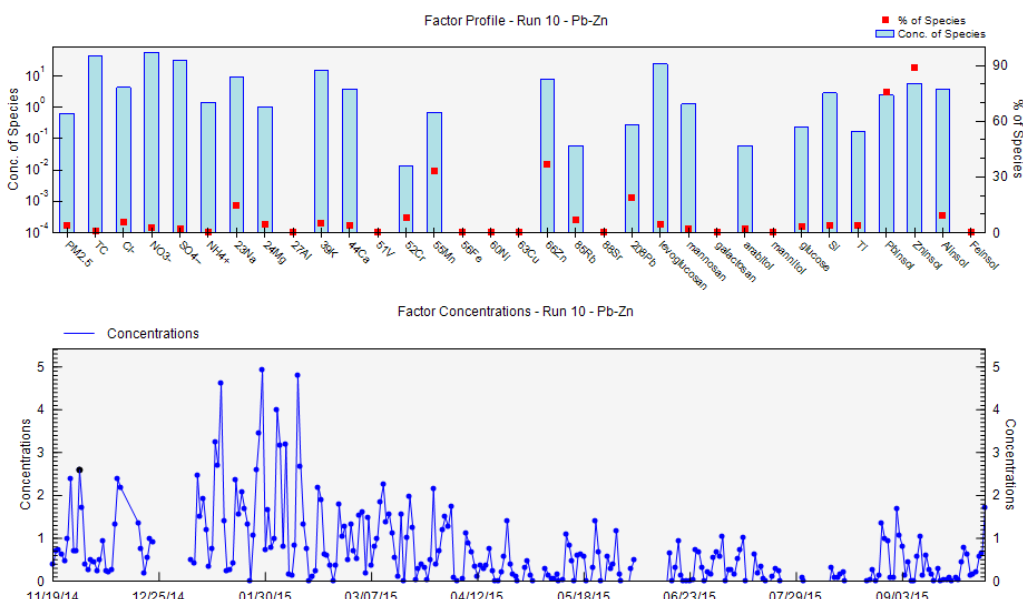


Figura 22: risultati PMF, fattore “Zinco-Piombo”, dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m^3 ad esclusione di $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

L’analisi PMF condotta sui dati di Borgo Valsugana evidenzia come Zn e Pb (frazione solubile) siano anche associati alle emissioni da traffico (profilo emissivo in fig. 17; l’ossido di zinco è utilizzato come carica inorganica dei pneumatici ed è rilasciato in atmosfera in seguito ad usura degli stessi) e in quota minore alla combustione di biomassa (in fig. 20) oltre che al particolato secondario (fig. 12; in particolare Pb). La concentrazione media di Zn e Pb (totale) determinata a Borgo Valsugana sui dati sperimentali relativi alla prima campagna ($\text{PM}_{2.5}$) è pari a 28.8 ng m^{-3} e 5.3 ng m^{-3} rispettivamente. La concentrazione media annuale di Zn e Pb totale registrata a Trento ⁴ in un periodo temporalmente coincidente è pari a 29 ng m^{-3} e 4.7 ng m^{-3} . Le concentrazioni medie annuali nei due siti sono dunque equivalenti.

⁴ Dati di monitoraggio qualità aria, sito Parco S. Chiara, valutazioni basate su analisi del particolato PM_{10}

Il coefficiente di correlazione di Pearson determinato per Zn-Pb su dati resi disponibili da diverse campagne di misura è mediamente pari a 0.79. Inoltre, il coefficiente di correlazione di Pearson per Zn-Zn e Pb-Pb, determinato su dati di campagne temporalmente coincidenti condotte a Trento e Faedo è pari rispettivamente a 0.90 e 0.73. Questi risultati, letti nel complesso, indicano che Zn e Pb sono elementi reciprocamente molto correlati, ubiquitari, presenti (soprattutto Zn) a livelli di concentrazione relativamente alta e omogeneamente distribuiti su ampie porzioni del territorio provinciale. Queste osservazioni sono descritte graficamente in figura 23 dove è riportato il confronto fra le concentrazioni di Zn e Pb misurate a Trento a Cadino.

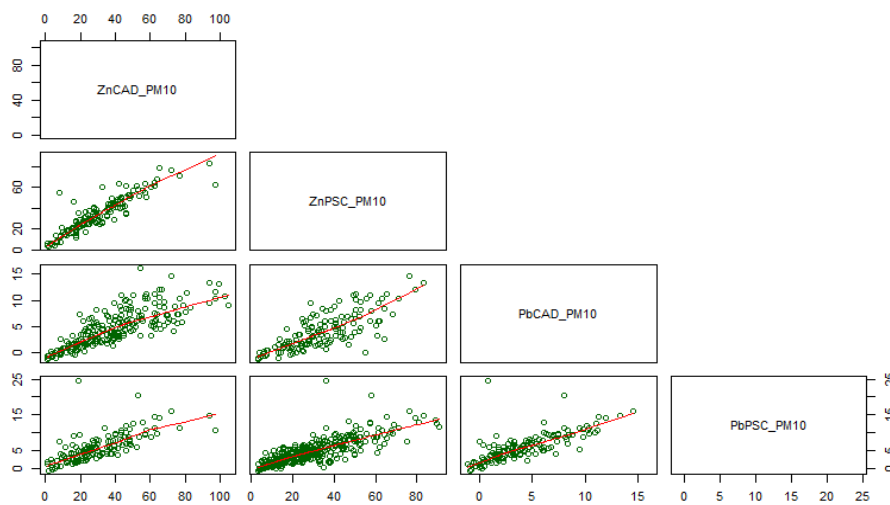


Figura 23: matrice degli scatter plot per Zn e Pb a Trento (PSC) e Faedo (Cadino – CAD).

Il confronto fra l'andamento temporale della concentrazione di Zn e Pb a Borgo Valsugana e Trento (mostrato in figura 24) evidenzia in effetti dinamiche simili per i due siti per gran parte del periodo considerato, ma anche significative differenze della concentrazione dei due elementi nel periodo invernale con valori nettamente superiori a Borgo Valsugana, anche se ciò si verifica in occasione di un numero piuttosto limitato di occasioni. In effetti, il coefficiente di correlazione di Pearson calcolato per Zn-Zn a Borgo Valsugana e Trento è solo 0.63 mentre quello del Pb è pari a 0.47.

Il confronto fra i risultati dell'analisi PMF e della concentrazione di Zn e Pb misurati a Borgo Valsugana e Trento (fig. 25) mostra chiaramente come gli eventi evidenziati dal fattore descrittivo PMF coincidano temporalmente con i momenti in cui è massima la differenza di concentrazione dei due metalli nei due siti. L'analisi PMF effettuata utilizzando i dati di Borgo Valsugana evidenzia in altri termini un fattore, caratterizzato in particolare dalle forme insolubili dei due elementi, il cui andamento temporale coincide perfettamente con quello rilevabile per confronto fra i dati relativi a siti di misura distinti. L'accordo fra i risultati di analisi indipendenti conferma quindi l'attendibilità

del risultato PMF. Il fattore “Zinco-Piombo” è dunque riferito ad una sorgente locale ed è isolato in ragione della minore solubilità dei metalli che lo caratterizzano. Esso è pertanto riconducibile ad una attività antropica non ubiquitaria come lo possono essere il traffico, la combustione biomassa o il solfato secondario ma al contrario specifica di Borgo Valsugana.

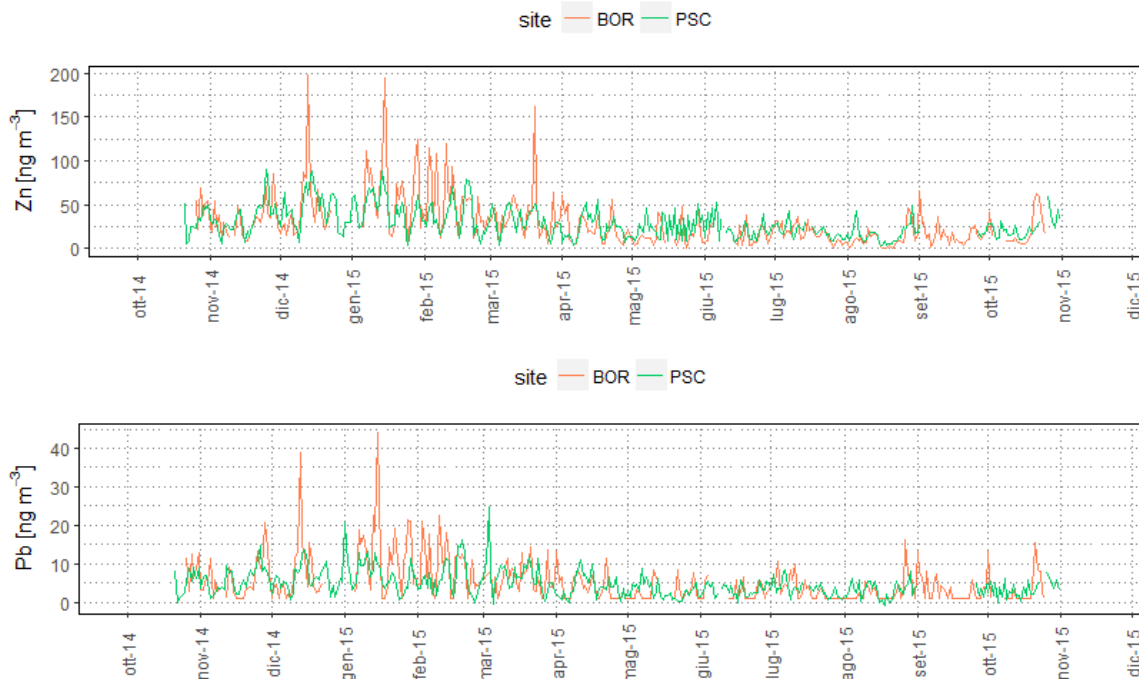


Figura 24: concentrazione media giornaliera di Zn e Pb a Borgo Valsugana ($PM_{2.5}$) e Trento PSC (PM_{10}).

Il box-plot relativo alla distribuzione dei valori di concentrazione del fattore “Zinco-Piombo” riportato in figura 26 evidenzia un aumento notevole dei valori mediani, 3° quartile, valori adiacenti e outlier dal martedì rispetto al lunedì. Per il resto della settimana e fino al venerdì i valori si mantengono su livelli costanti per decrescere progressivamente il sabato e più marcatamente la domenica.

Questo andamento è compatibile con il regime di funzionamento dell’impianto siderurgico nel quale l’attività fusoria avviene normalmente a partire dal martedì per terminare il venerdì mentre nel fine settimana l’impianto è spento. L’impianto viene riattivato (riportato in temperatura) il lunedì, senza però prevedere attività fusoria. Pb e Zn sono presenti nel metallo galvanizzato (Pb è impurezza dello Zn) e questi elementi sono fra i maggiori costituenti delle polveri captate nei sistemi di abbattimento dell’impianto presente a Borgo Valsugana ed analizzate da APPA Trento ⁵.

⁵ I campioni di polveri presenti nei sistemi di abbattimento delle polveri captate sono costituiti da materiale originato in fasi distinte del processo produttivo

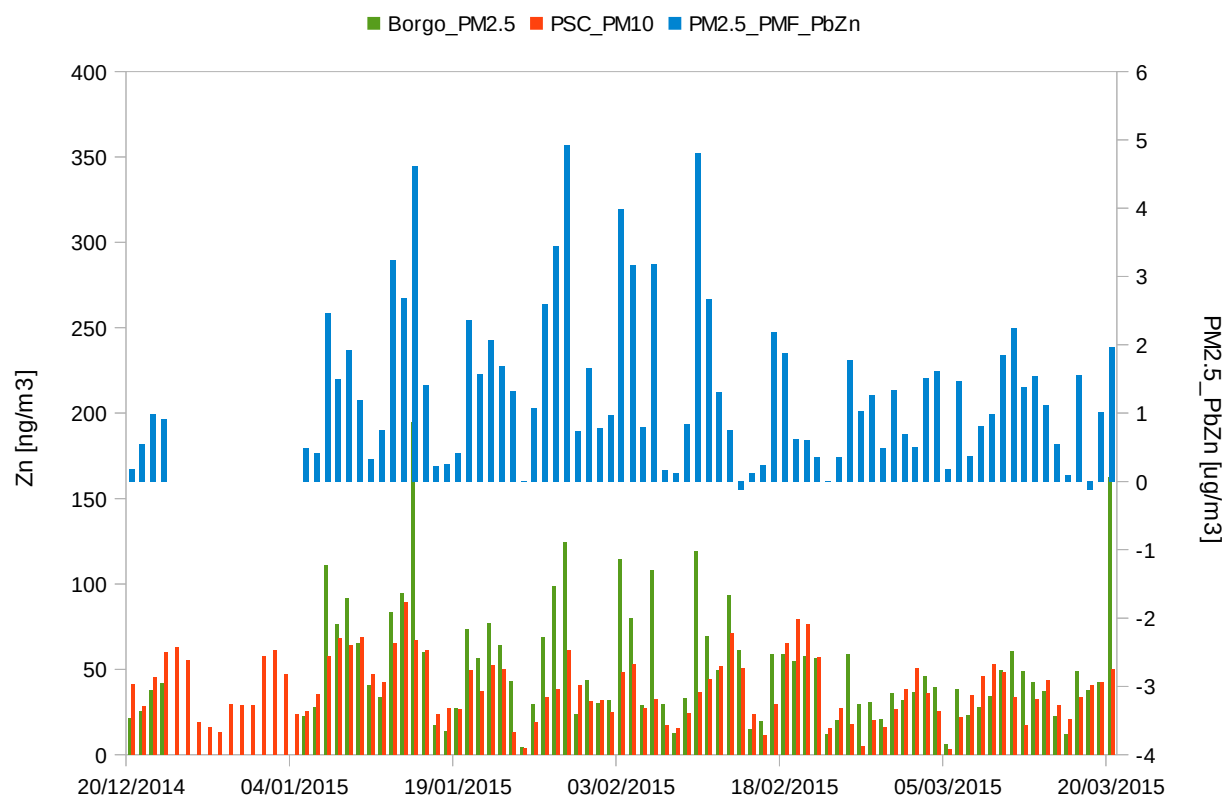


Figura 25: confronto (periodo temporale centrato sulla stagione invernale) fra concentrazione media giornaliera di Zn a Borgo Valsugana ($PM_{2.5}$, in verde) e Trento PSC (PM_{10} , in rosso) – asse ordinate a sx e contributo della sorgente “Zinco Piombo” (in azzurro – asse ordinate dx), dati prima campagna.

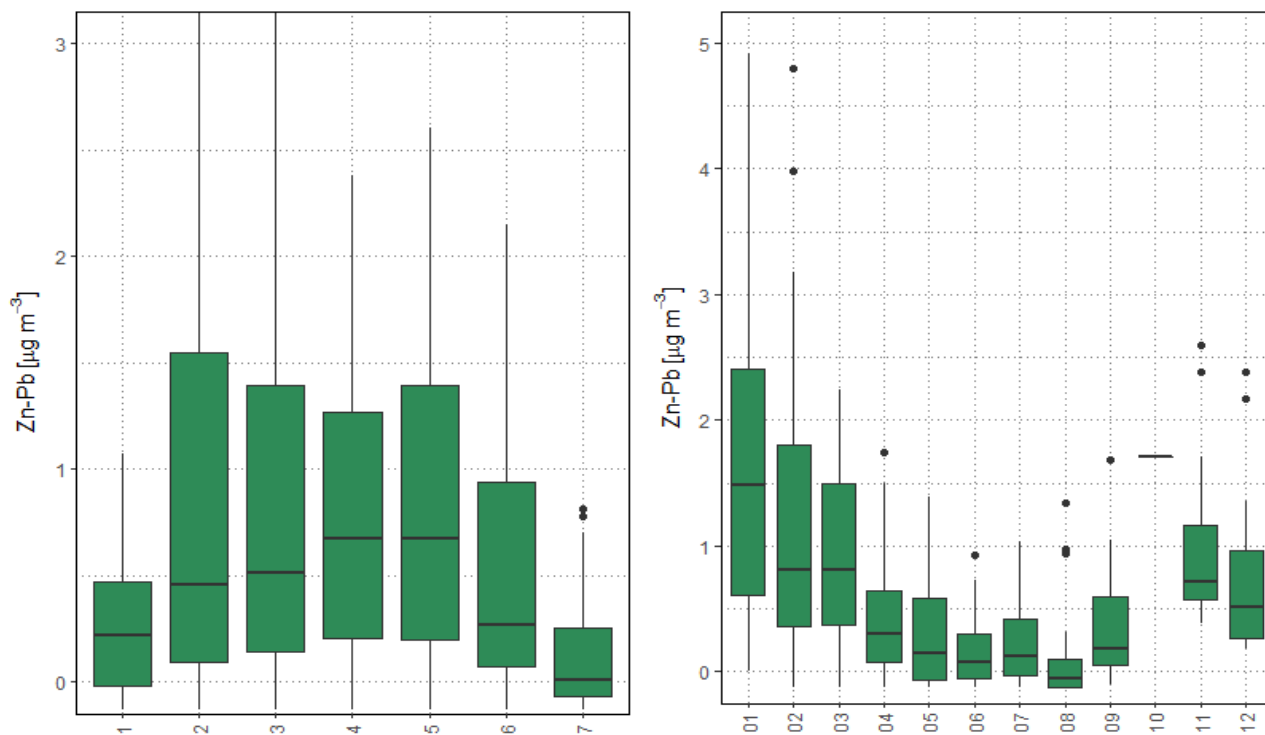


Figura 26: boxplot contributo “Zinco-Piombo” a Borgo Valsugana, dati prima campagna. A sx aggregazione su base giornaliera (1 = lunedì, 7 = domenica); a dx aggregazione su base mensile.

Sulla base di questi risultati, si ipotizza che il fattore “Zinco-Piombo” descriva le **emissioni diffuse dal forno fusorio** dell’impianto siderurgico, ed in particolare quelle originate dalle operazioni di carica rottame che si effettuano con la volta del forno aperta e che provocano l’emissione di fumo e polveri.

Zn e Pb sono peraltro elementi basso-fondenti che certamente subiscono un rapido passaggio di stato non appena il rottame è sottoposto ad un rapido aumento di temperatura. La presenza di Mn e Cr nel profilo di sorgente, elementi tipici delle lavorazioni di acciai legati, conferma l’ipotesi che questo fattore sia associato all’attività siderurgica mentre l’assenza di Fe porterebbe ad escludere contributi significativi dovuti alle fasi di spillaggio dell’acciaio e colata continua.

L’andamento temporale della concentrazione di particolato riconducibile al fattore “Zinco-Piombo” (fig. 22) e il box-plot relativo ai dati aggregati su base mensile (fig. 26) evidenziano apporti non particolarmente elevati in riferimento alla concentrazione totale di particolato PM_{2.5} a Borgo Valsugana, maggiori nei mesi di gennaio e febbraio nel corso dei quali si raggiungono valori al 3° quartile pari a circa 2 µm m⁻³.

In linea generale, concentrazioni al 1° quartile superiori al valore mediano osservato per i mesi aprile-settembre si registrano anche in novembre, dicembre e marzo in ragione della maggiore stabilità atmosferica che caratterizza il periodo invernale. Da notare infine che i minimi di mediana, 3° quartile e valore adiacenti si registrano in corrispondenza del mese di agosto.

Il confronto fra andamenti temporali relativi alla concentrazione di Zn misurati su Borgo e Trento PSC nel corso di entrambe le campagne di studio è riassunto in figura 27. La figura evidenzia chiaramente i picchi di concentrazione osservati a Borgo Valsugana nel corso della prima campagna che coincidono temporalmente con gli episodi isolati dal fattore PMF “Zinco-Piombo”. Per tutto il periodo compreso fra marzo e ottobre 2016 (seconda campagna) si osservano a Borgo concentrazioni di Zn tendenzialmente superiori a quelle osservate a Trento.

Si osserva a questo proposito che, avendo uniformato i protocolli analitici, i dati relativi alla seconda campagna di caratterizzazione possono essere confrontati più direttamente con i valori determinati a Trento.

In riferimento all’analogo periodo temporale dell’anno 2015, le concentrazioni di Zn risultano leggermente più elevate. Questo potrebbe suggerire una distribuzione nella frazione “*coarse*” delle particelle costituite da Zn e Pb. È però soprattutto interessante osservare che dalla cessazione dell’attività produttiva presso l’acciaieria (a partire a da novembre 2016) la concentrazione di questo tracciante a Borgo ricalca l’andamento temporale osservato a Trento dove peraltro si registrano, in qualche occasione nel periodo di fermo impianto, episodi caratterizzati da concentrazioni di Zn e Pb superiori a quelle misurate a Borgo Valsugana.

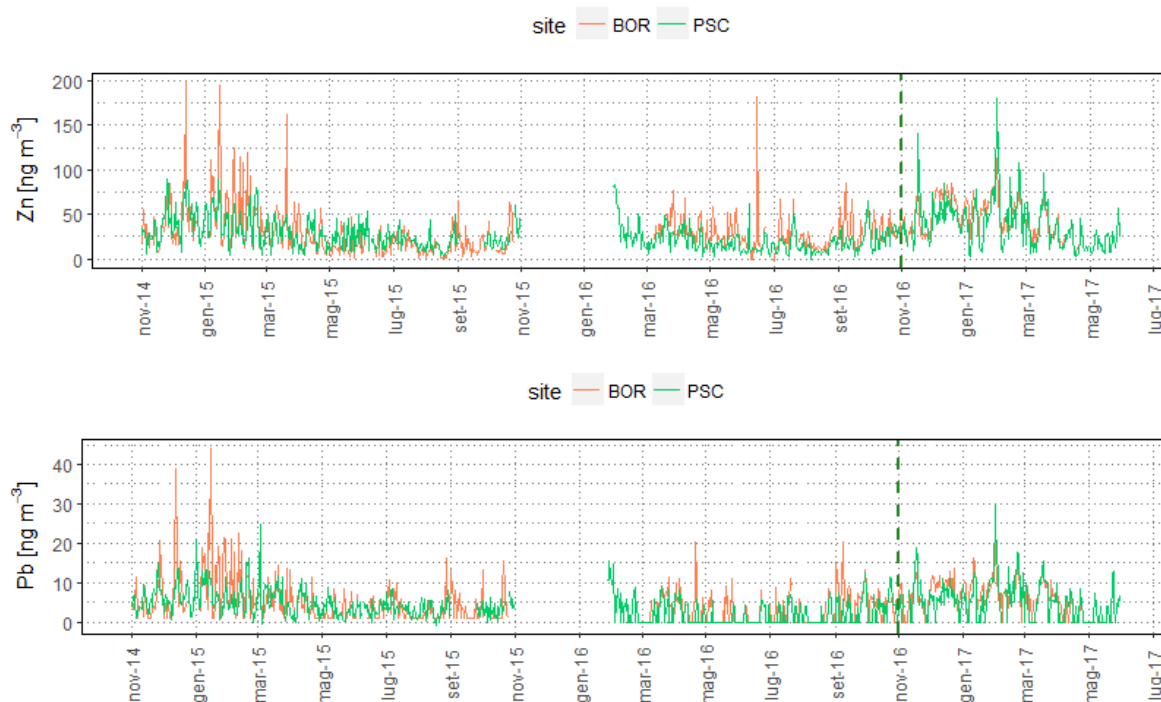


Figura 27: concentrazione media giornaliera di Zn e Pb a Borgo Valsugana ($PM_{2.5}$) e Trento PSC (PM_{10}). La linea tratteggiata verde demarca il periodo di sospensione dell'attività produttiva.

L'analisi PMF dei dati relativi alla seconda campagna di studio non consente di evidenziare un fattore emissivo equivalente a quello descritto graficamente in fig. 22. Si ritiene che ciò sia dovuto, come peraltro evidente dagli andamenti mostrati in fig. 27, alla sostanziale assenza di eventi particolarmente rilevanti in termini di concentrazione di picco, per quanto riguarda i traccianti caratteristici del fattore ricondotto alle emissioni diffuse in fase di caricamento del rottame. In assenza di una significativa modulazione dell'intensità di una sorgente emissiva, in situazioni caratterizzate da variazioni minime della concentrazione dei traccianti ad essa associati, il modello a recettore tipicamente non isola un fattore emissivo chiaramente interpretabile e distinto. Vi sono tuttavia una serie di evidenze sperimentali congruenti che confermano l'ipotesi formulata relativamente all'origine del fattore emissivo "Zinco-Piombo".

3.2.9 source apportionment, sorgente industriale locale "Calcio-Magnesio"

In aggiunta ai fattori fin qui descritti, l'analisi PMF dei dati di Borgo Valsugana relativi alla prima campagna di studio evidenzia un ulteriore fattore caratterizzato da Mg e Ca solubili, il cui profilo emissivo e i contributi sono rappresentati in fig. 28 (a/b).

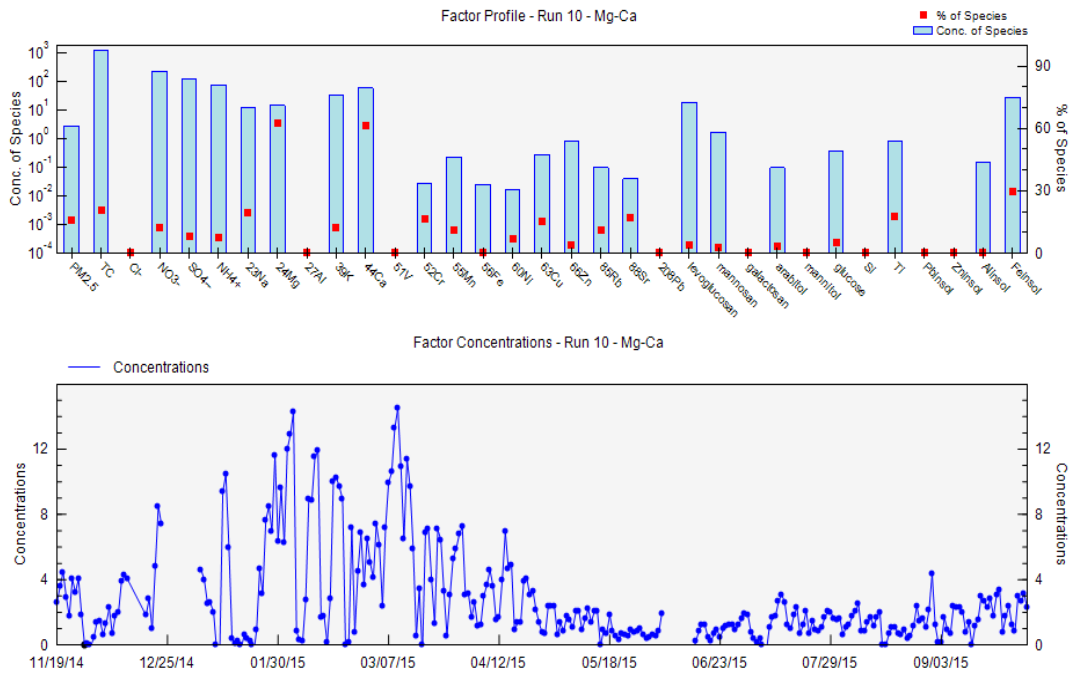


Figura 28: risultati PMF, fattore “Calcio-Magnesio”, dati prima campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m^3 ad esclusione di $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Concentrazione nel profilo contributi (in basso) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Riguardo la presenza di Ca e Mg in aria ambiente, si deve innanzitutto considerare che essi sono ordinariamente presenti nel particolato atmosferico in quanto associati alle polveri di origine crostale. Come infatti si può osservare dal profilo emissivo riprodotto in fig. 8 (a), il particolato di origine crostale è caratterizzato innanzitutto da Al, Si e Ti, ed in secondo luogo da Mg, Ca e Sr. Il rapporto stechiometrico fra la concentrazione della prima serie di elementi e Ca e Mg non è costante. Il trasporto di polveri sahariane, fenomeno non particolarmente frequente alle nostre latitudini ma comunque occasionalmente osservabile, è ad esempio all’origine della presenza di polveri particolarmente ricche in Al, Si e Ti. È del resto normale, indipendentemente dall’afflusso di polveri sahariane, che il particolato crostale di diversa origine geologica mostri una variazione della composizione chimica. Il profilo emissivo mostrato in fig. 28 (a) potrebbe quindi anche essere associato a polveri crostali caratteristiche del sito, in questo caso ricche in elementi alcalino-terrosi.

L’andamento temporale della concentrazione di elementi crostali a Trento PSC è disponibile soltanto per la frazione PM_{10} mentre per lo studio di Borgo Valsugana, nel corso della prima campagna, è stata campionata la frazione $\text{PM}_{2.5}$. È noto che le polveri di origine crostale hanno una distribuzione dimensionale centrata nella moda “coarse”, che identifica particelle con un diametro aerodinamico maggiore di $2.5 \mu\text{m}$. Il confronto fra le concentrazioni degli elementi crostali misurate nei due siti nello stesso periodo temporale non può quindi essere effettuato su dati omogenei. È comunque interessante notare (fig. 29) che mentre per Trento si registra una fluttuazione della

concentrazione, ad esempio, delle forme solubili di Ca e Mg nell'intorno di un valore tendenzialmente costante nell'arco temporale considerato, per Borgo Valsugana si osserva un sensibile incremento della concentrazione nel periodo invernale che, essendo generalmente umido e poco ventoso, si ritiene non favorisca il risollevarsi di polveri cristalline.

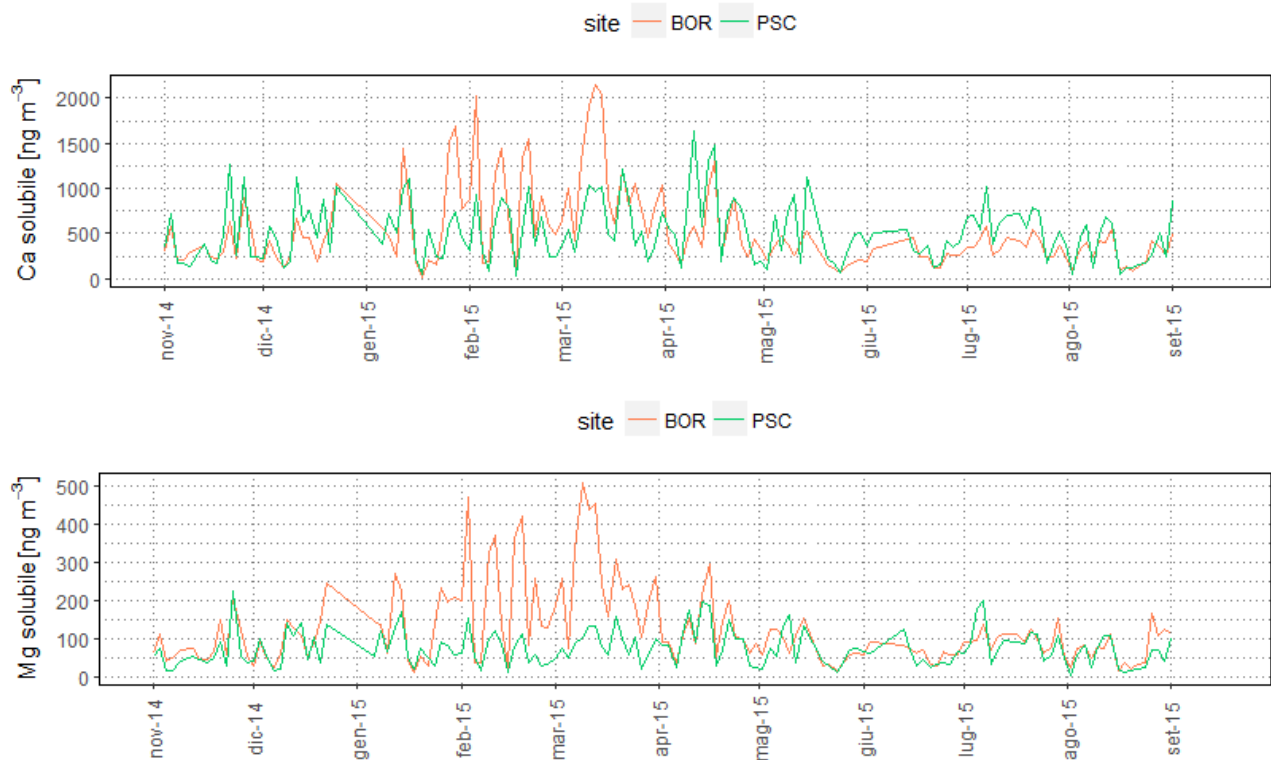


Figura 29: concentrazione media giornaliera di Ca e Mg solubili a Borgo Valsugana ($PM_{2.5}$) e Trento PSC (PM_{10}). I valori di concentrazione per Borgo sono amplificati di un fattore 5 per ragioni di confrontabilità con il dato di Trento.

L'andamento temporale di questo tracciante a Borgo nei mesi di nov-dic 2014 e da maggio 2015 in avanti risulta peraltro essere perfettamente sovrapponibile a quello osservato a Trento. Considerazioni del tutto equivalenti valgono per i rimanenti traccianti Ca, Mg totale. La correlazione fra concentrazione di queste specie, valutata separatamente per i due siti, risulta essere tendenzialmente migliore a Borgo Valsugana, mentre il rapporto stechiometrico medio Mg/Ca è significativamente più elevato a Borgo rispetto a quello determinato su Trento PSC. Si ribadisce però che questa valutazione è riferita a frazioni dimensionali del particolato differenti.

I trend temporali dei contributi del fattore "Calcio-Magnesio" aggregati su base mensile (rappresentati in figura 30, dx) evidenziano apporti particolarmente significativi nel periodo invernale, ed in particolare nei mesi di febbraio e marzo, durante i quali si registrano valori medi di concentrazione attestati nell'intorno di $6 \mu\text{m m}^{-3}$. Valori di concentrazione piuttosto elevati al 3° quartile si notano anche per i mesi di gennaio, aprile, novembre e dicembre, ad indicare contributi più discontinui ma comunque significativi associati a questo fattore.

I dati aggregati su base giornaliera (fig. 30, sx) evidenziano infine un sensibile aumento delle concentrazioni nei giorni feriali, suggerendo che il fattore “Calcio-Magnesio” sia associato ad una sorgente emissiva di tipo antropico. In riferimento al contributo del fattore “Zinco-Piombo”, la sorgente emissiva “Calcio-Magnesio” risulta essere maggiormente impattante. Questo risultato è evidente dal confronto dell’apporto in termini di particolato $PM_{2.5}$ associato a questi fattori e mostrato rispettivamente nelle figure 22 (b) e 28 (b).

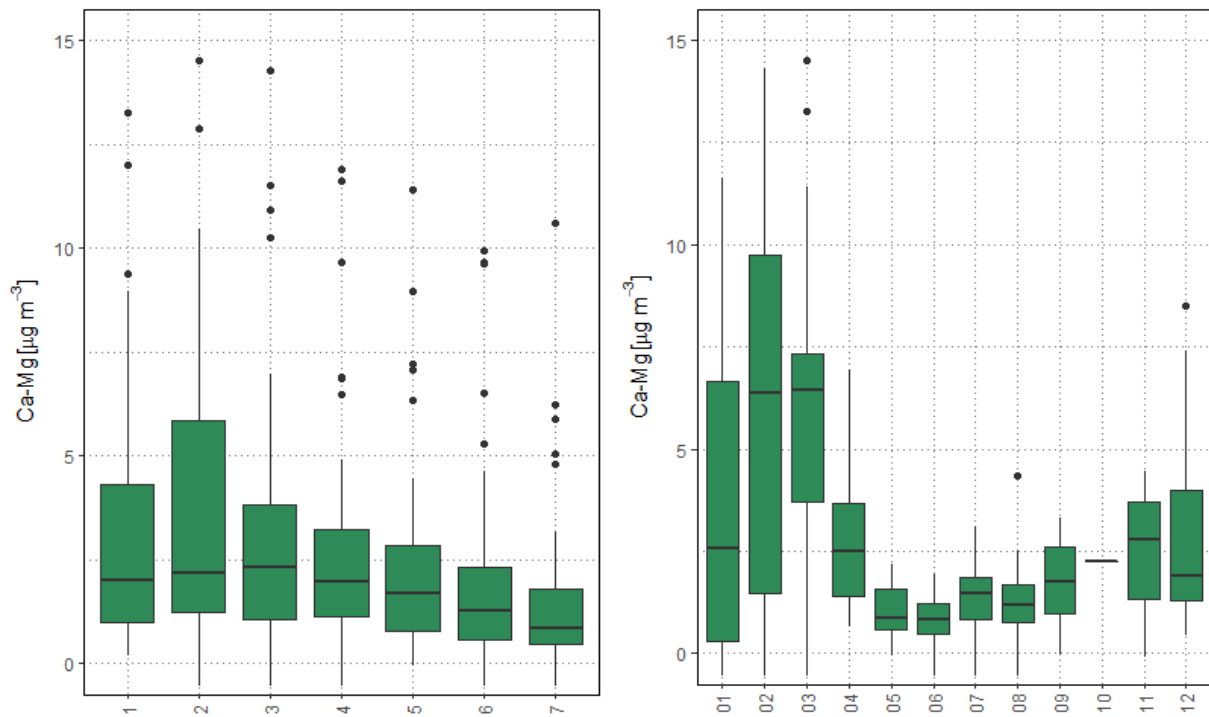


Figura 30: boxplot contributo “Calcio-Magnesio” a Borgo Valsugana, dati prima campagna. A sx aggregazione su base

Sulla scorta di queste evidenze, si ipotizza che il fattore “Calcio-Magnesio” caratterizzi una sorgente emissiva locale, di tipo antropico, che possa essere riconducibile ad emissioni diffuse di polveri di “scoria bianca” generate in fase di svuotamento della siviera. Nel corso del processo di produzione di acciaio condotto all’interno dello stabilimento si fa infatti massivo uso di calce. La calce è aggiunta, dopo spillaggio, all’acciaio fuso per scopi di isolamento termico e per favorire processi di scorificazione. La presenza di polveri contenenti anche Mg e Ca all’interno dello stabilimento è peraltro confermata da analisi condotte in anni precedenti da APPA Trento.

Questa tesi è supportata dalla presenza di diversi metalli di transizione nel profilo emissivo relativo a questa sorgente. Inoltre, buona parte degli eventi evidenziati dall’analisi PMF coincide temporalmente con le segnalazioni di fuoriuscita fumi dallo stabilimento siderurgico. Per contro, va però osservato che i risultati relativi alla seconda campagna di studio evidenziano ancora una sorgente con profilo emissivo (mostrato in fig. 31) sostanzialmente equivalente a quello che caratterizza il

fattore “Calcio-Magnesio”, a cui sono riconducibili contributi al PM₁₀ totale particolarmente significativi anche nel corso del periodo durante il quale l’impianto siderurgico non era operativo.

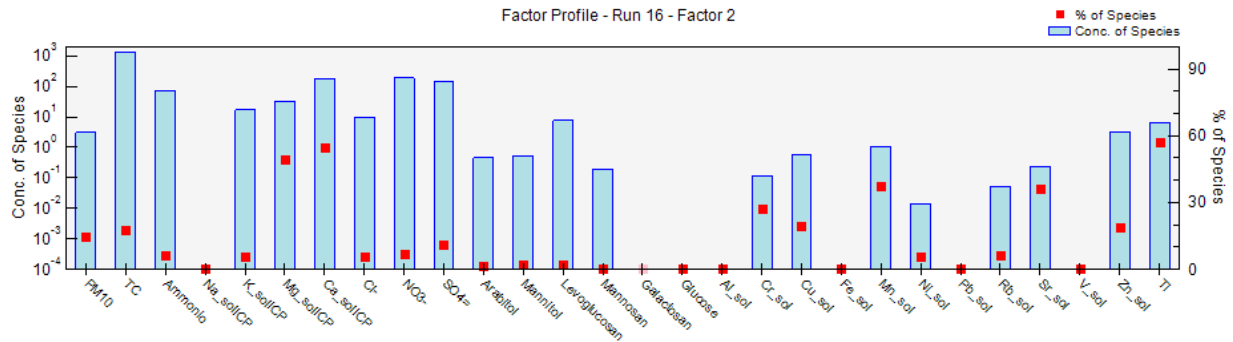


Figura 31: risultati PMF, fattore “Calcio-Magnesio”, dati seconda campagna. Concentrazione nel profilo emissivo (alto) in ng/m³ ad esclusione di PM₁₀ (µg m⁻³).

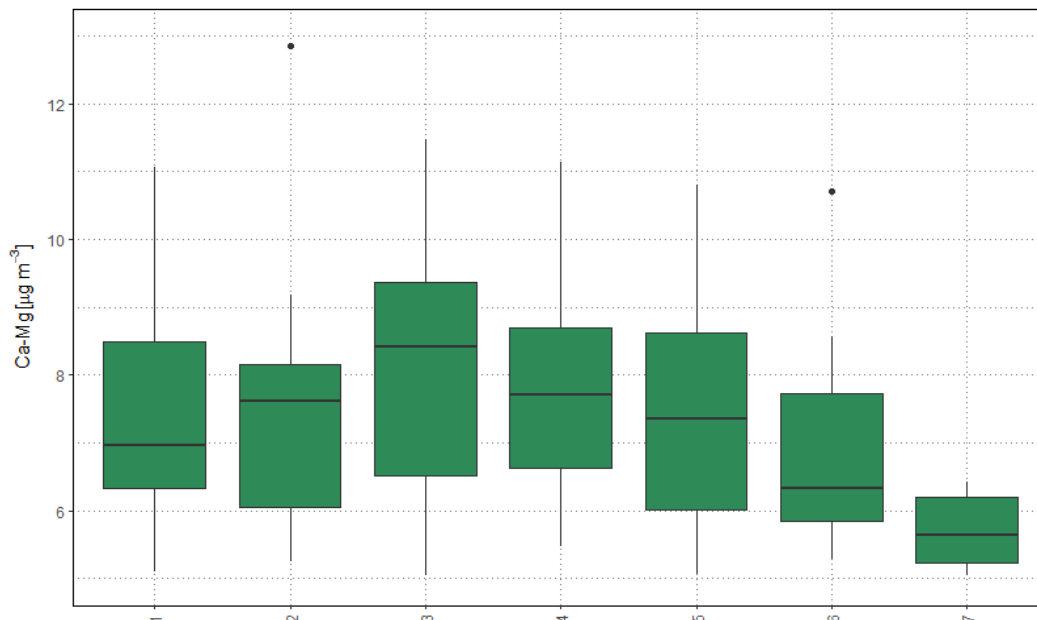


Figura 32: boxplot contributo “Calcio-Magnesio” a Borgo Valsugana, dati seconda campagna. Aggregazione su base giornaliera (1 = lunedì, 7 = domenica).

I dati aggregati su base giornaliera, riportati in fig. 32, evidenziano ancora per questo fattore un andamento marcatamente feriale, soprattutto nel caso degli eventi più intensi, confermando che la sorgente emissiva è di tipo antropico.

Il confronto delle concentrazioni rilevate a Borgo e Novaledo per il *pool* di traccianti associati a questo fattore, di cui si riporta a titolo esemplificativo l'andamento di Fe insolubile in figura 33, ne evidenzia chiaramente la natura "locale".

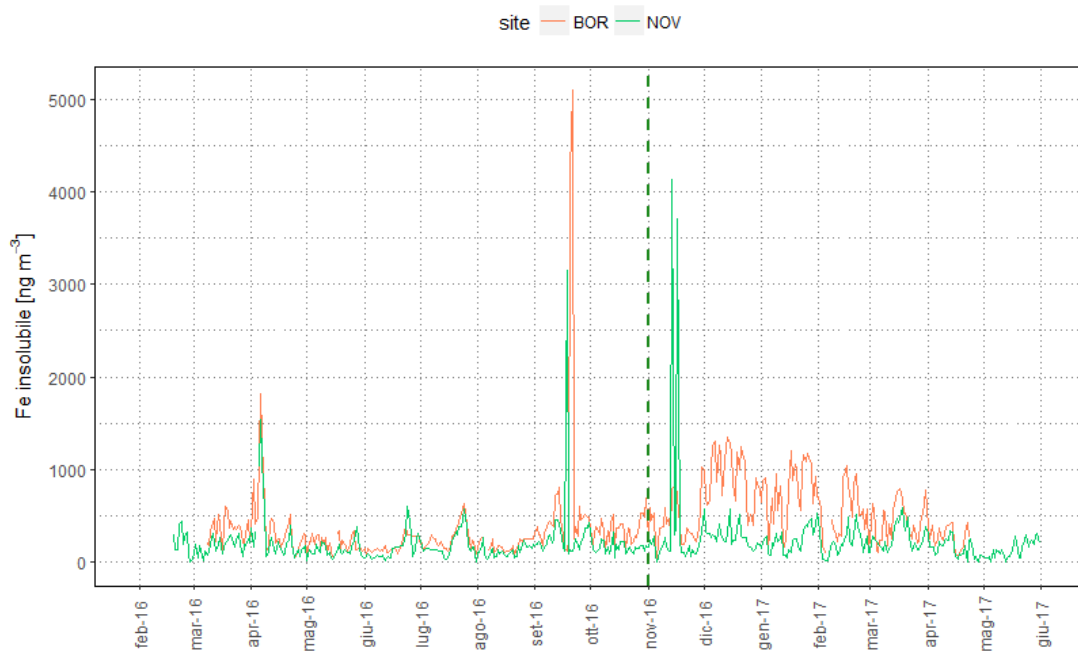


Figura 33: concentrazione media giornaliera di Fe insolubile a Borgo Valsugana e Novaledo. Dati relativi alla seconda campagna di studio (PM_{10}). La linea tratteggiata verde demarca il periodo di sospensione dell'attività produttiva.

Essendo il fattore emissivo "Calcio-Magnesio" caratteristico di Borgo Valsugana, si conclude che esso descriva una sorgente emissiva antropica non convenzionale, ovvero una sorgente industriale locale. L'andamento temporale rappresentato in fig. 33 evidenzia significativi contributi associati a questo fattore anche nel periodo di sospensione dell'attività produttiva.

Data la presenza dei traccianti associati a questo fattore in periodi in cui la produzione nell'impianto siderurgico è stata sospesa, non è dunque chiaro se il fattore emissivo "Calcio-Magnesio" sia comunque e unicamente riconducibile a polveri di scoria bianca emesse in fase di produzione, o piuttosto anche o ad una **seconda sorgente antropica sita nell'intorno di Borgo Valsugana.**

4 Conclusioni

I risultati delle campagne di caratterizzazione delle fonti emissive a Borgo Valsugana individuate tramite modello a recettore evidenziano diverse sorgenti di particolato aerodisperso. Due di queste due sono di origine naturale (“polveri crostali” e “aerosol biogenico”), due di tipo secondario (nitrato e solfato di ammonio) e diverse altre di tipo antropico.

Fra queste ultime, alcune hanno origine remota (“Vanadio-Nickel”, aerosol marino), mentre il particolato associato al risollevarimento del sale, al traffico veicolare, alla combustione di biomassa ed alle attività industriali sono fortemente legate ad attività locali.

Dai risultati sperimentali e di *source apportionment* emerge che la principale sorgente di particolato a Borgo Valsugana nel periodo invernale, durante il quale si registrano i picchi di concentrazione di particolato aerodisperso, sia rappresentata dall’uso della legna per il riscaldamento domestico.

Questa conclusione è comprovata dai risultati riportati in figura 21, che mostrano come i contributi associati al fattore “combustione biomassa” giustifichino più del 50% del particolato aerodisperso nel periodo invernale.

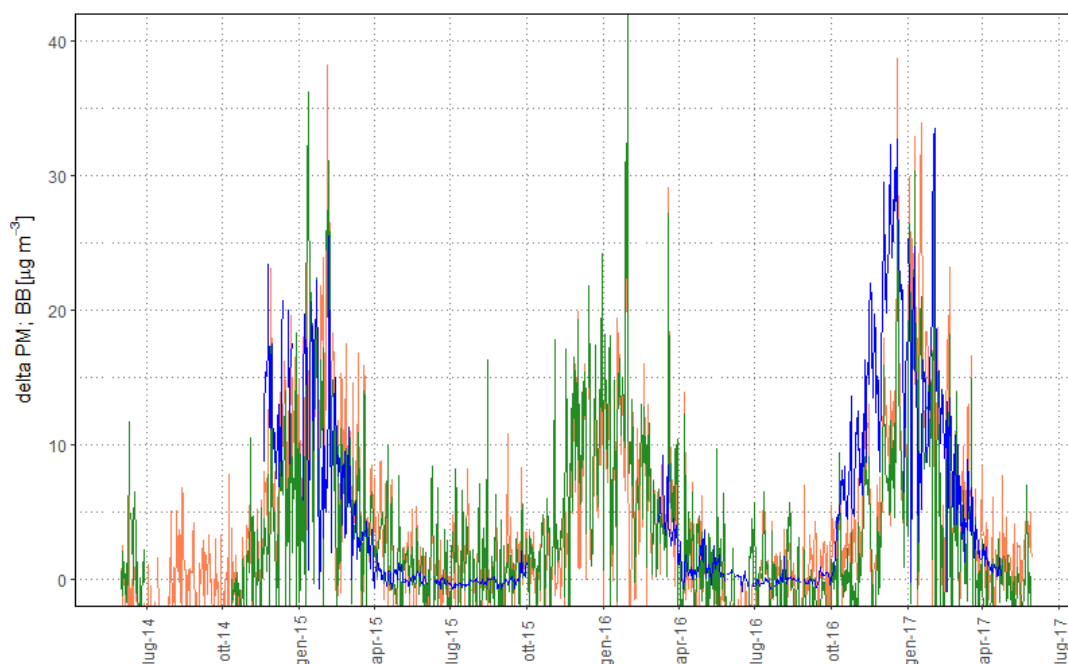


Figura 34: differenza di concentrazione media giornaliera di PM_{10} (arancione), $PM_{2.5}$ (verde) fra Borgo Valsugana e Trento PSC. In blu apporto assoluto del fattore “combustione di biomassa” a Borgo Valsugana.

L’importanza dell’apporto associato alla combustione di biomassa in termini di peggioramento degli indici di qualità dell’aria è anche evidente dagli andamenti riportati in fig. 34, dove si osserva

che la differenza di concentrazione di $PM_{10}/PM_{2.5}$ misurata fra Borgo Valsugana e ad esempio Trento PSC è sostanzialmente giustificabile sulla base del contributo associato a questa specifica fonte emissiva.

Per quanto attiene le sorgenti industriali locali, queste sono caratterizzate dai traccianti nei profili di fig. 22 e 28 e corrispondono alle forme insolubili di Zn e Pb, Ca e Mg solubili e in parte ad alcuni metalli di transizione.

Un fattore è associato ad emissioni fugitive che si verificano in fase di caricamento del rottame nel forno di fusione dell'impianto siderurgico (fattore "Zinco-Piombo"). Un secondo fattore (*Calcio-Magnesio*) potrebbe essere associato a emissioni di polveri di scoria bianca in fase di sversamento o conseguenti alla sua movimentazione.

La presenza dei traccianti caratteristici di questo fattore in periodi di fermo impianto non è tuttavia compatibile con questa ipotesi. Questa sorgente non è quindi riconducibile in maniera certa ad attività condotte nell'impianto siderurgico.

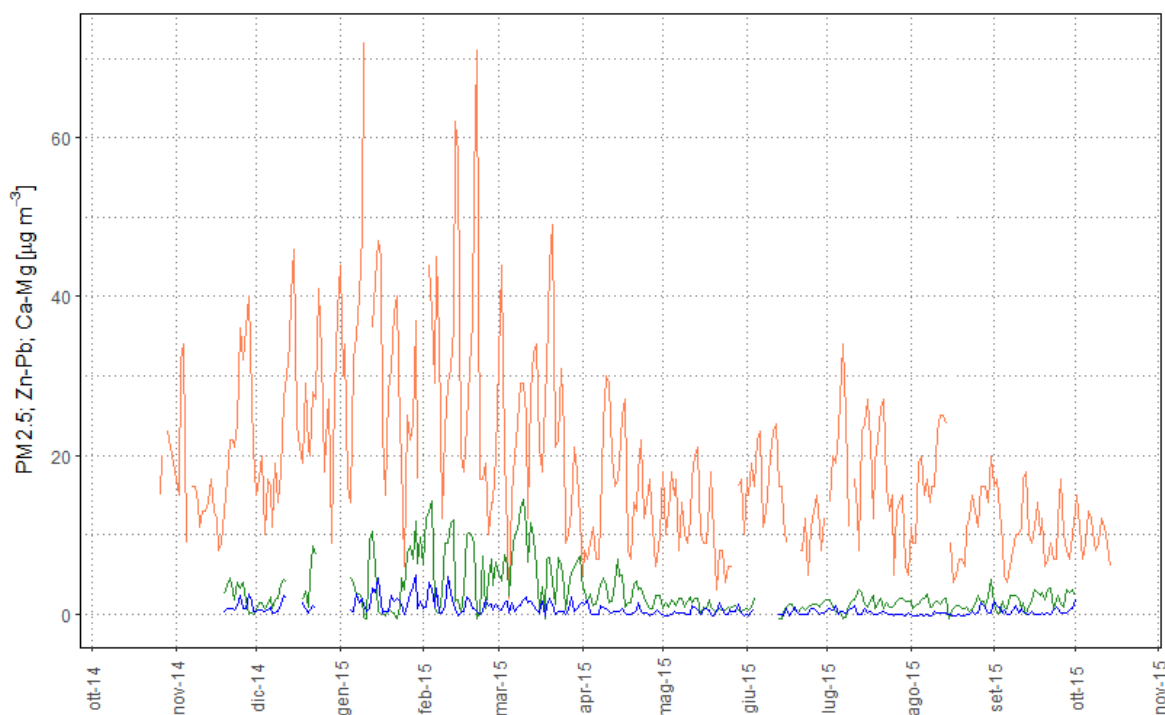


Figura 35: concentrazione media giornaliera di $PM_{2.5}$ (arancione) e contributi dei fattori "Zinco-Piombo" (blu) e "Calcio-Magnesio" (verde) a Borgo Valsugana. Dati relativi alla prima campagna di studio

In fig. 35 sono rappresentati gli andamenti temporale della concentrazione di $PM_{2.5}$ a Borgo Valsugana e gli apporti associati ai fattori emissivi "Zinco-Piombo" e "Calcio-Magnesio", da cui

emerge l'evidenza del contributo dato da ciascuno di essi alla concentrazione totale di particolato aerodisperso.

Dal punto di vista quantitativo, sul totale del particolato rilevato, per quanto attiene le sorgenti industriali si stima che il contributo associato alla sorgente "Zinco-Piombo", sicuramente riconducibile all'impianto siderurgico, nel periodo invernale sia pari al 4,8%. Nel corso del periodo estivo tale percentuale si riduce al 2,1% (figure 36 e 37).

La sorgente "Calcio-Magnesio", sempre di origine antropica locale - industriale ancorché di dubbia attribuzione, evidenzia un contributo maggiore in termini di particolato totale con una percentuale del 19% nel periodo invernale e dell'11,9 nel periodo estivo.

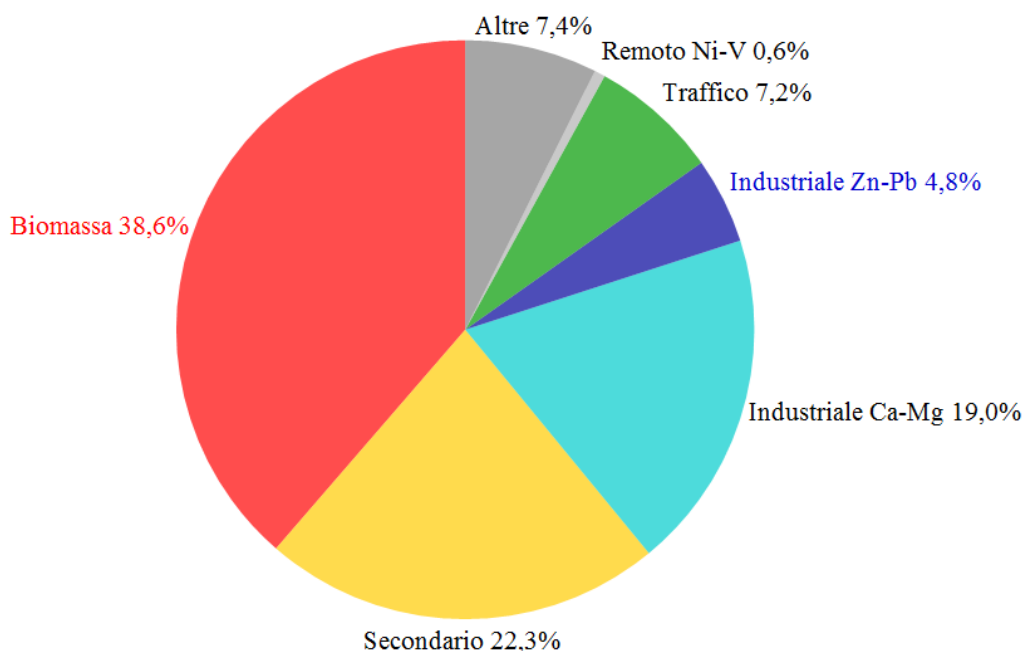


Figura 36: contributo % delle sorgenti di particolato a Borgo Valsugana - dati invernali prima campagna (PM_{2.5})

Va osservato quindi che la qualità dell'aria a Borgo Valsugana, per quanto riguarda nello specifico il particolato atmosferico risulta essere compromessa da queste due sorgenti emissive in misura contenuta, ancorché non trascurabile, rispetto al complesso delle altre sorgenti di inquinamento.

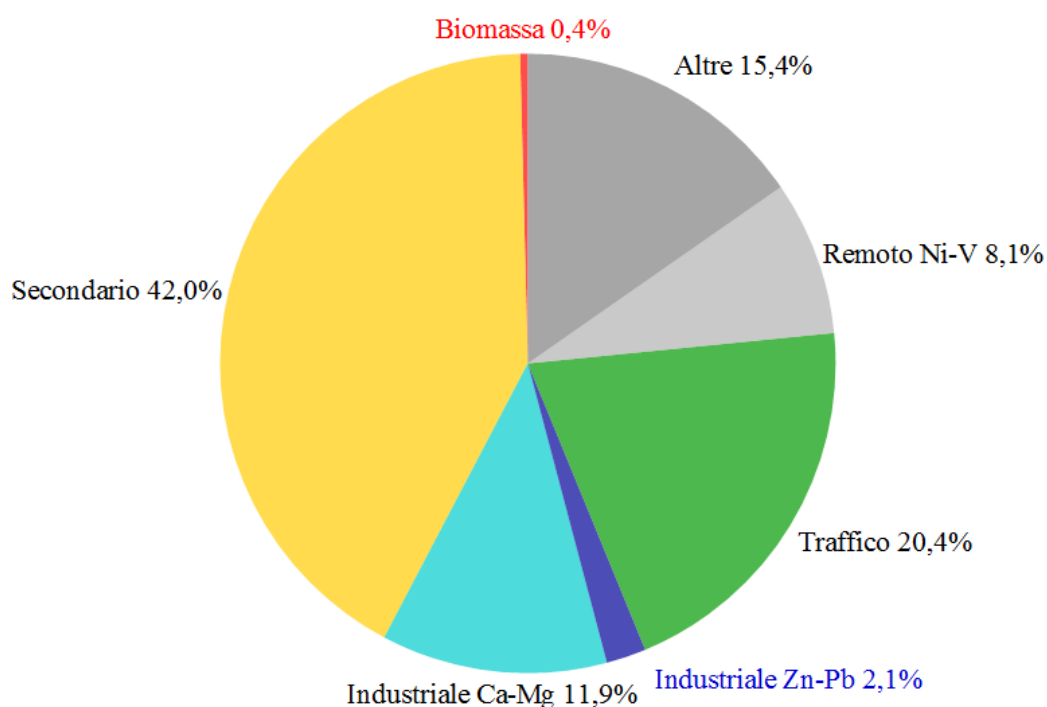


Figura 37: contributo % delle sorgenti di particolato a Borgo Valsugana - dati estivi prima campagna (PM_{2,5})

Per concludere, si ritiene utile sottolineare che la valutazione della qualità dell'aria, sia che si tratti di presenza di traccianti o composti nocivi (es. Nickel) o di valutazioni comparate relative a concentrazioni di particolato, deve necessariamente contemplare l'insieme delle fenomenologie (es. formazione particolato secondario o inversioni termiche) e delle dinamiche (trasporto a lunga distanza) che determinano fenomeni di inquinamento dell'aria e che giustificano variazioni considerevoli delle grandezze sperimentali misurabili, a prescindere dalla presenza di sorgenti emissive locali. -

5 Referenze

- [1] *Approfondimenti sull'incidenza ambientale dell'acciaieria di Borgo Valsugana*;
http://www.appa.provincia.tn.it/news/-Ultime_notizie/pagina199.html, accessed 24/11/2017
- [2] *Approfondimenti sull'incidenza ambientale dell'acciaieria di Borgo Valsugana, all. 6 Relazione Istituto Mario Negri*;
http://www.appa.provincia.tn.it/binary/pat_appa/news/6_Relazione_Istituto_Mario_Negri.1373474172.1374071389.pdf;
accessed 24/11/2017
- [3] U.S. Environmental Protection Agency; <https://www3.epa.gov/scram001/receptorindex.htm>; accessed 24/11/2017
- [4] Claudio A. Belis, Bo R. Larsen, Fulvio Amato, Imad El Haddad, Olivier Favez, Roy M. Harrison, Philip K. Hopke, Silvia Nava, Pentti Paatero, André Prévôt, Ulrich Quass, Roberta Vecchi, Mar Viana, European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models, JRC Reference Report (2014)
- [5] Philip K. Hopke, A Guide to Positive Matrix Factorization;
<https://www3.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/workshop/laymen.pdf>, accessed 24/11/2017
- [6] *Rapporto qualità dell'aria 2015*, Agenzia Provinciale Protezione Ambiente Trento
http://www.appa.provincia.tn.it/binary/pat_appa_restyle/rapporti_annuali_aria/Rapporto_QA_2015.1475227283.pdf;
accessed 24/11/2017
- [7] Chow, J. C., Watson J. G., Chen L. W. A., Chang M. C. O., Robinson N. F., Trimble D., Kohl S., The IMPROVE_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: Maintaining consistency with a long-term database, Journal of the Air and Waste Management Association 57(9), 1014-1023 (2007)
- [8] Polissar, A. V., Hopke P. K., Paatero P., Malm W. C., and Sisler J. F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources, Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, 103(D15), 19045-19057
- [9] Positive Matrix Factorization Model for environmental data analyses, U.S. EPA, <https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>; accessed 24/11/2017
- [10] R Core Team, R Foundation for Statistical Computing, <http://www.R-project.org>; accessed 24/11/2017
- [11] Carslaw, D.C. and K. Ropkins, openair — an R package for air quality data analysis, Environmental Modelling & Software. Volume 27-28, 52–61 (2012)
- [12] B.R.T. Simoneit et al., Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, Atmos. Environ. 33 (1999) 173-182
- [13] <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-14.pdf>; accessed 24/11/2017
- [14] Amato, F., Pandolfi M., Escrig A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Perez N., Hopke P., Viana M., Moreno A., Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2, Atmospheric Environment, 43, 2770-2780 (2009)
- [15] Bauer H., Claeys M., Vermeylen R., Schüller E., Weinke G., Berger A., Puxbaum H., Arabitol and mannitol as tracers for a quantification of airborne fungal spores, Atmospheric Environment, 42, 588-593 (2008)
- [16] Di Filippo P., Pomata D., Riccardi C., Buiarelli F., Perrino C., Fungal contribution to size-segregated aerosol measured through biomarkers, Atmospheric Environment, 64, 132-140 (2013)
- [17] CLEAN-ROADS Addressing the environmental impact of salt use on the roads; <http://clean-roads.eu/>
- [18] F. Moimas (ARPA-FVG), D. Panont (ARPA VdA), comunicazioni private

- [19] Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Dos Santos, S.G., Herce, M.D., Fernández-Patier, R., Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping, *Environmental Science and Technology* 43, 7472-7477 (2009)
- [20] U.S. Geochemical, Nickel and Vanadium Ratios, <http://www.geotech.org/geochemical-pathways.html>; accessed 24/11/2017
- [21] Pallavi Pant, Roy M. Harrison, Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review, *Atmospheric Environment*, 77, 78-97 (2013)
- [22] Airuse (LIFE11/ENV/ES/584), Biomass Burning in southern Europe, Report 8 (2016); http://airuse.eu/wp-content/uploads/2013/11/R08_AIRUSE-Biomass-Burning-SE-ATH-TR.pdf; accessed 24/11/2017
- [23] Commission for Environmental Cooperation (Montreal – Canada), Burning Agricultural Waste: A Source of Dioxins, <http://www3.cec.org/islandora/en/item/11405-la-quema-de-residuos-agr-colas-es-una-fuente-de-dioxinas-en.pdf>; accessed 24/11/2017
- [24] Zhang M., Buekens A., Li X., Dioxins from Biomass Combustion: An Overview, *Waste and Biomass Valorization*. 8 (1), 1-20 (2017)
- [25] B. Schatowitz, G. Brandt, F. Gafner, E. Schlumpf, R. Bühler, P. Hasler, T. Nussbaumer, Dioxin emissions from wood combustion, *Chemosphere* 29 (9-11), 2005-2013 (1994)
- [26] Dioxin levels in wood combustion—a review, E. D. Lavric et al., *Biomass and Bioenergy*, 26 (2) (2004) 115-145
Lavric E. D., Konnov A. A., De Ruyck J., Dioxin levels in wood combustion—a review, *Biomass and Bioenergy*, Volume 26 (2), 115-145 (2004)
- [27] Monitoraggio della qualità dell'aria – campagne di misura APPA Trento, http://www.appa.provincia.tn.it/aria/qualita_aria_sezione/campagne_misura_aria/; accessed 24/11/2017
- [28] Inventario Provinciale delle emissioni in atmosfera, APPA Trento, http://www.appa.provincia.tn.it/pianificazione/Piano_tutela_aria/-Inventario_emissioni_atmosfera%20/; accessed 21/11/2017