

Studio preliminare di Source Apportionment nelle Marche

A cura di Katuscia Di Biagio, Annamaria Falgiani, Lucia Cellini

Introduzione e obiettivi

Nell'ambito del lavoro di caratterizzazione del particolato atmosferico, è stata individuata la stazione di San Benedetto del Tronto (AP) che fa parte della rete regionale della qualità dell'aria (RRQA) ed è classificata come stazione da traffico in area urbana. Nel Piano di Risanamento e Mantenimento della Qualità dell'Aria ambiente della Regione Marche, la stazione di San Benedetto del Tronto è ubicata nella cosiddetta Zona A in cui il livello del PM₁₀ e del biossido di azoto comporta il rischio di superamento dei valori limite e delle soglie di allarme. Nell'anno 2018 è stata effettuata la determinazione chimica degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nella frazione di particolato atmosferico PM₁₀, al fine di quantificare le concentrazioni degli IPA di rilevanza tossicologica: Benzo(a)Pirene, Benzo(a)antracene, Benzo(b+j+k)fluoranteni, Indeno(1,2,3-cd)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, e di altri IPA come Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Dibenzo(a,h)pirene, Dibenzo(a,e)pirene, Dibenzo(a,i)pirene, Dibenzo(a,l)pirene, Perilene. I dati ottenuti sono stati utilizzati per individuare, mediante una elaborazione statistica, le possibili sorgenti emmissive di inquinanti nell'aria.

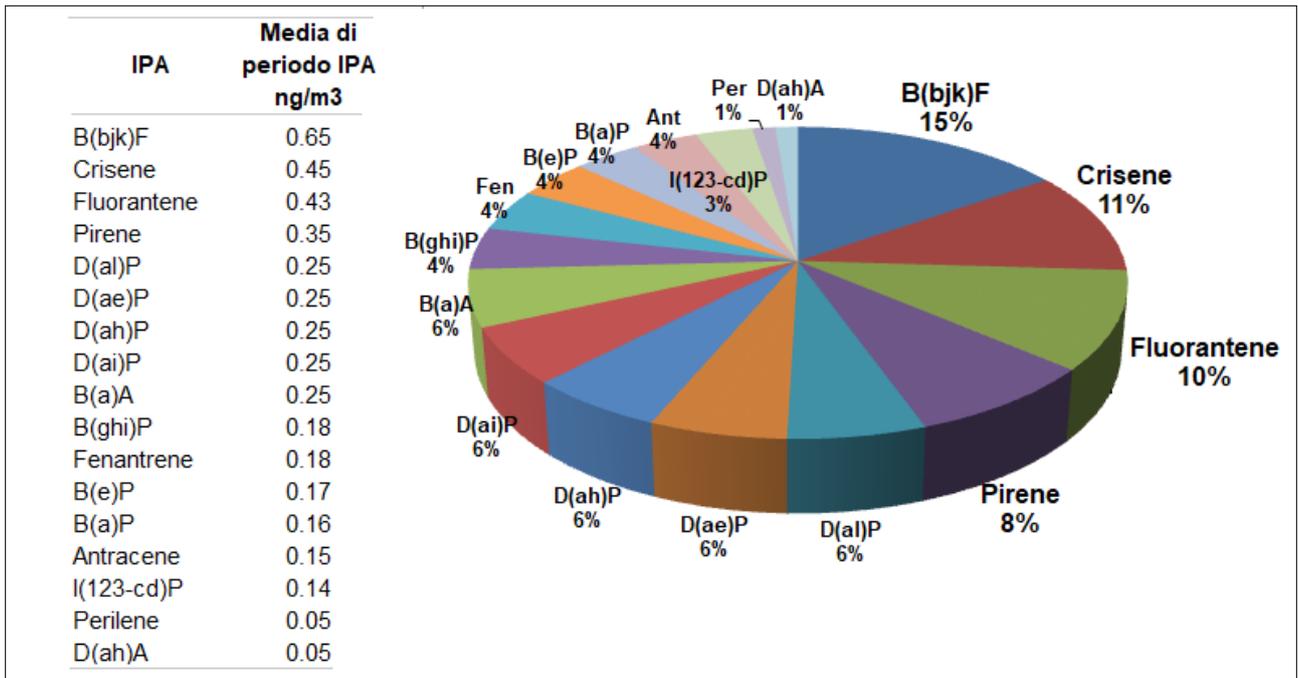
Materiali e risultati

Sono stati analizzati i dati degli Idrocarburi Policiclici Aromatici nel PM₁₀ rilevati nella stazione di monitoraggio della RRQA di San Benedetto del Tronto nel periodo compreso tra febbraio e dicembre 2018. L'analisi del PM₁₀ è stata effettuata a settimane alterne ottenendo un numero di campioni pari a 87.

Sono stati indagati gli IPA di rilevanza tossicologica (Benzo(a)pirene [B(a)P], Benzo(a)antracene [B(a)A], Benzo(b+j+k)fluoranteni [B(bjk)F], Indeno(1,2,3-cd)pirene [I(123-cd)P], Dibenzo(a,h)antracene [D(ah)P] e altri IPA come Fenantrene [Fen], Antracene [Ant], Fluorantene, Pirene, Dibenzo(a,h)pirene [D(ah)P], Dibenzo(a,e)pirene [D(ae)P], Dibenzo(a,i)pirene [D(ai)P], Dibenzo(a,l)pirene [D(al)P], Perilene [Per]. Ai fini della valutazione dei contributi, i valori di concentrazione inferiori al limite di determinazione della metodica analitica sono stati posti pari alla metà del limite di rilevabilità.

Come si evince dalla Figura 1, i componenti che nel periodo in studio rappresentano le percentuali maggiori della concentrazione totale degli IPA analizzati sono Benzo(b+j+k)fluoranteni, Crisene e Fluorantene.

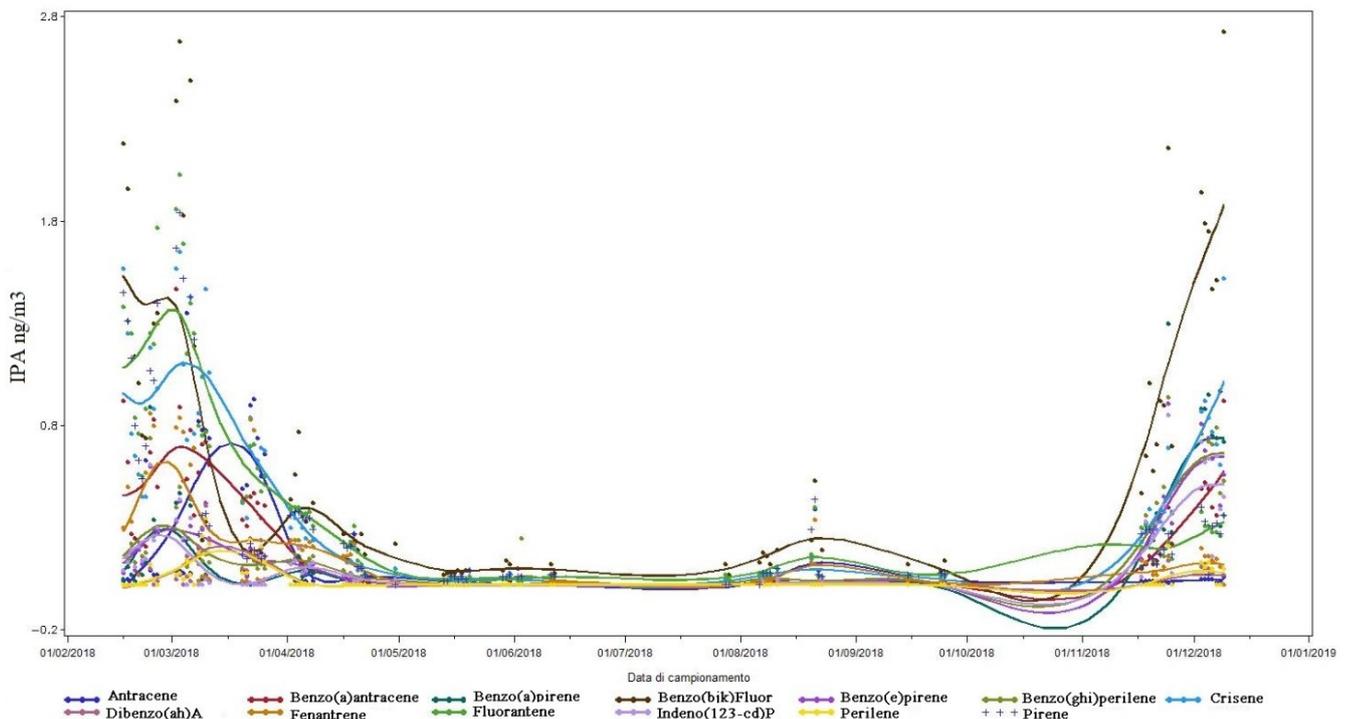
Figura 1. Proporzione degli IPA nel PM₁₀.



Una preliminare indicazione dell'evoluzione temporale delle concentrazioni di IPA è stata ottenuta con una rappresentazione grafica delle misurazioni al variare del tempo, nella quale i punti sono stati interpolati con una funzione polinomiale (Figura 2).

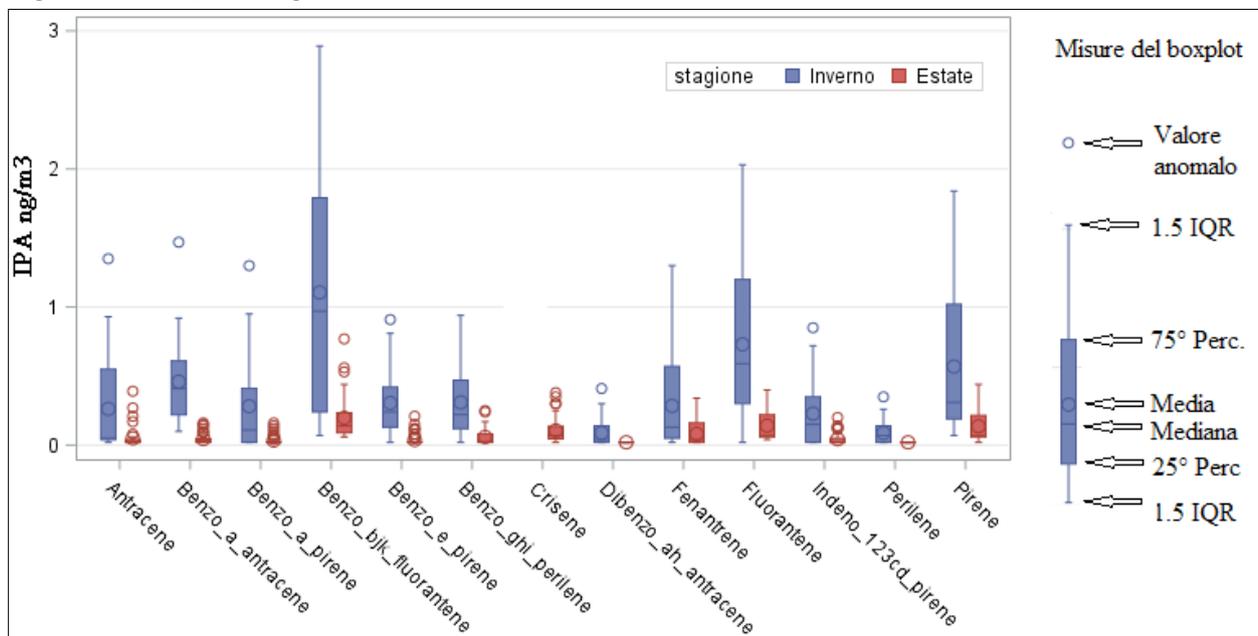
L'altezza dello strato di rimescolamento e l'attività fotochimica di degradazione degli inquinanti determinano variazioni stagionali della concentrazione, con incrementi durante i mesi invernali e valori estremamente bassi nei mesi estivi; da aprile a settembre, infatti, per la quasi totalità degli IPA (ad eccezione del Crisene e del Pirene), più del 45% dei dati sono risultati inferiori al limite di determinazione della metodica analitica.

Figura 2. Andamento temporale degli IPA nel PM₁₀.



Le principali caratteristiche distribuzionali delle concentrazioni di IPA (valore medio, mediano, range interquartile, simmetria e valori anomali) sono mostrate nel boxplot in Figura 3 da cui si evince un differente comportamento delle concentrazioni al variare delle stagioni: nei mesi freddi (ottobre-marzo) i valori medi sono più alti e la distribuzione presenta una maggiore variabilità e simmetria.

Figura 3. Boxplot degli IPA nel PM₁₀.



Note. IQR: Interquartile Range: Range interquartile

L'analisi di regressione lineare multipla, sui dati normalizzati, ha confermato la significatività statistica dell'effetto stagionale ($p\text{-value} < 0,05$) mentre non risultano variazioni significative nei giorni festivi rispetto a quelli feriali ($p\text{-value} > 0,05$).

Dal momento che i contributi agli inquinanti in aria da parte delle sorgenti emissive non sono direttamente quantificabili, occorre pervenire indirettamente ad una loro stima a partire da una moltitudine di potenziali traccianti; l'analisi delle Componenti Principali (Principal Component Analysis, PCA) fornisce una soluzione statistica a questo problema identificando Componenti Principali (C.P.) incorrelate e in ordine decrescente di importanza. Il processo di identificazione della Componente Principale con la sorgente emissiva è realizzato con la valutazione degli inquinanti specifici che concorrono con il loro maggiore contributo informativo alla determinazione della componente.

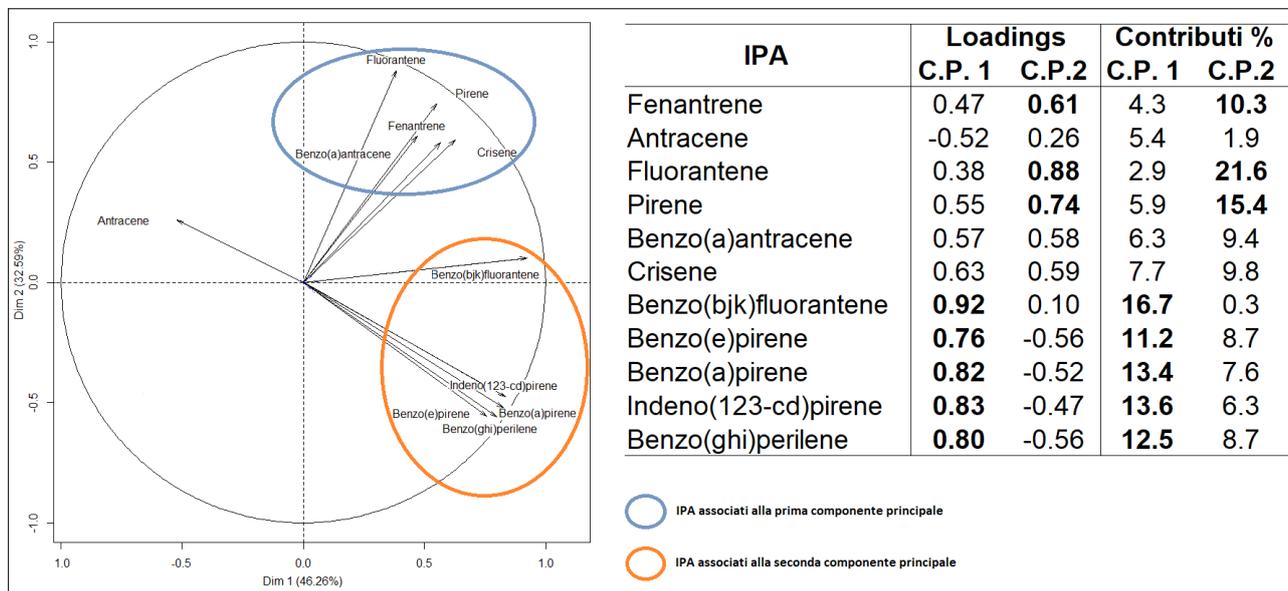
La sub-popolazione delle concentrazioni di IPA nel periodo invernale (n.43), omogenea dal punto di vista delle caratteristiche chimiche e statistiche, è stata quindi analizzata con la PCA.

I risultati per il PM₁₀ mostrano che le prime due componenti principali spiegano l'89% della variabilità totale, rispettivamente il 46% e il 33%. La prima presenta forti correlazioni positive con i Benzo(b+j+k)fluoranteni, il Benzo(e)pirene, il Benzo(a)pirene, l'Indeno(1,2,3-cd)pirene e il Benzo(ghi)perilene (loadings superiori a 0,75); i relativi contributi al contenuto informativo della C.P. sono superiori al 10% (Figura 4). Gli IPA che contribuiscono maggiormente alla prima C.P. sono caratterizzati da un alto peso molecolare tipicamente derivante da emissioni veicolari: motori a diesel e benzina (Shields, 2014, Lakhani, 2012, Larsen and Baker 2003).

La seconda C.P. presenta maggiori correlazioni con il Fluorantene ed il Pirene (loadings superiori a 0,74) e i contributi degli IPA al contenuto informativo della componente sono del 22% e 15% rispettivamente; il Fenanthrene correla con la seconda C.P. con un loading di 0,61 e presenta un contributo del 10% (Figura 4). Il benzo(a)antracene e il Crisene presentano contributi alla seconda C.P. superiori al 9% con loading comparabili in entrambe le componenti. Il Fluorantene, il Pirene, il

Benzo(a)antracene e il Crisene sono caratterizzati da un minor peso molecolare e possono essere considerati da letteratura traccianti di emissioni derivanti da combustione di gas naturale (Shields, 2014, Lakhani, 2012, Simcik, 1997, Daisey 1986).

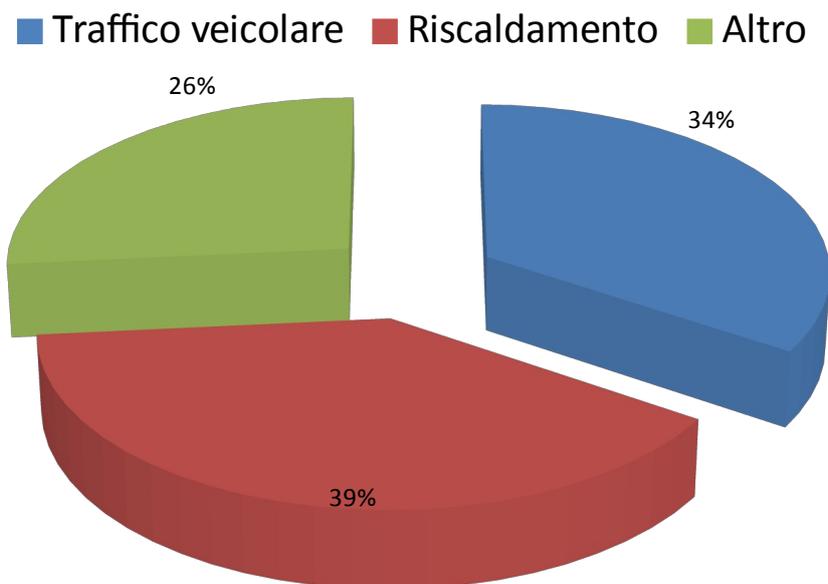
Figura 4. Risultati della PCA degli IPA nel PM₁₀.



Conclusioni.

L'elaborazione statistica dei dati ha permesso di individuare due sorgenti emmissive principali. Dall'analisi risulta che il traffico veicolare contribuisce mediamente per il 34% alle concentrazioni di IPA sul PM₁₀ rilevate nel periodo invernale presso la stazione di San Benedetto del Tronto, mentre il riscaldamento da gas naturale contribuisce per il 39% (Figura 5).

Figura 5. Contributi delle sorgenti alle concentrazioni di IPA nel periodo invernale.



Bibliografia

Lakhani A, Source Apportionment of Particle Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Industrial Location in Agra, India, *The ScientificWorld Journal*, Volume 2012, Apr 19, pp 1-10.

M. F. Simcik, H. Zhang, S. J. Eisenreich, and T. P. Franz, "Urban contamination of the Chicago/Coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS," *Environmental Science and Technology*, vol. 31, no. 7, pp. 2141–2147, 1997.

J. M. Daisey, J. L. Cheney, and P. J. Liroy, "Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modeling," *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 36, no. 1, pp. 17–33, 1986.

W.J.Shields, S. Ahn. J.Pietari, K. Robrock, L. Royer, Chapter 6 - Atmospheric Fate and Behavior of POPsm, *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*, 2014, Pages 199-289

Larsen, R.K., Baker, J.E., 2003. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods. *Environmental Science & Technology*, 37(9):1873-1881.