

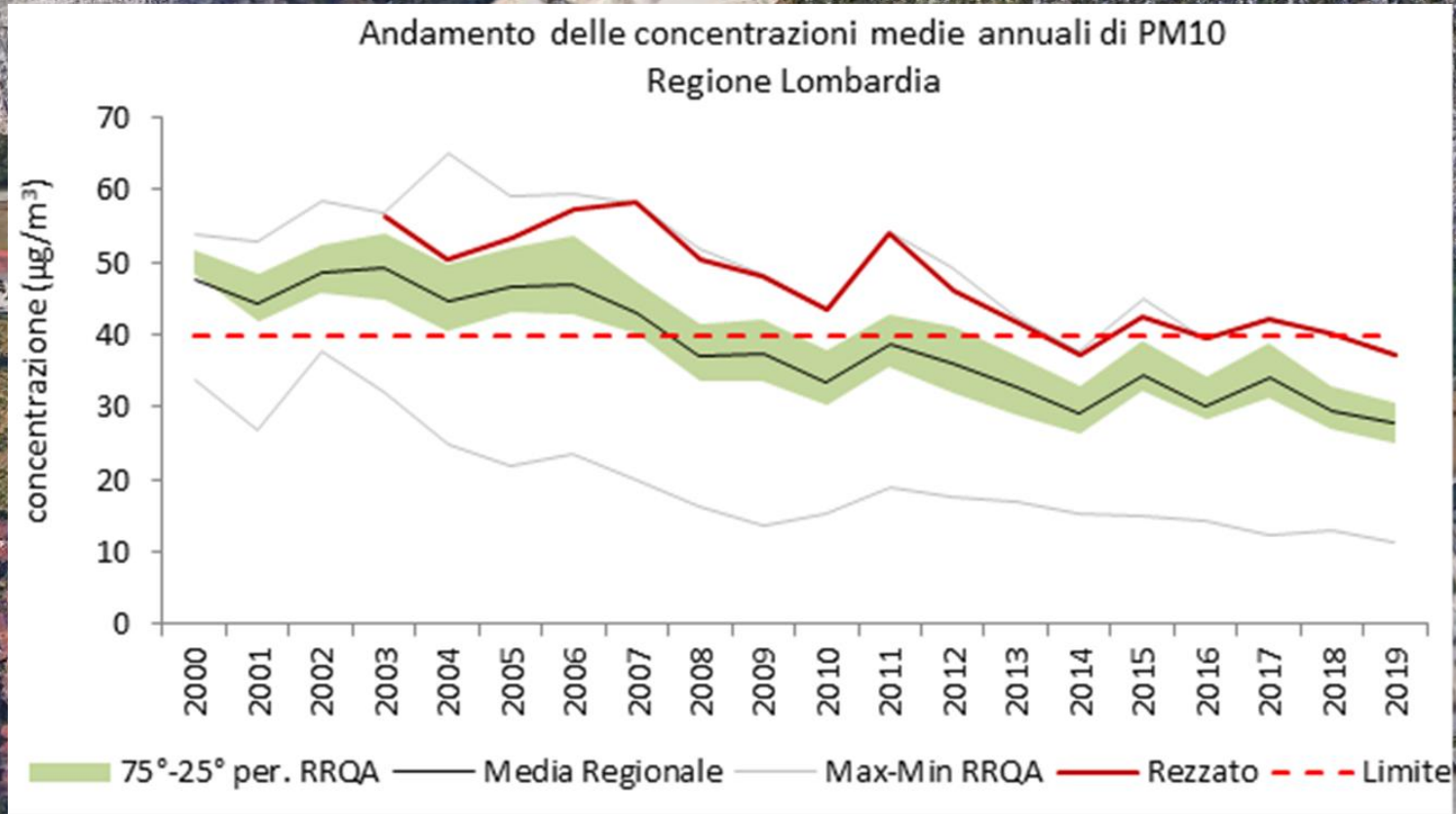
# L'analisi termo ottica del particolato atmosferico per la determinazione del OC/EC: un'applicazione particolare ai problemi di cava

**Cuccia Eleonora, Colombi Cristina, Umberto Dal Santo, Vorne Gianelle, Giorgio Siliprandi**

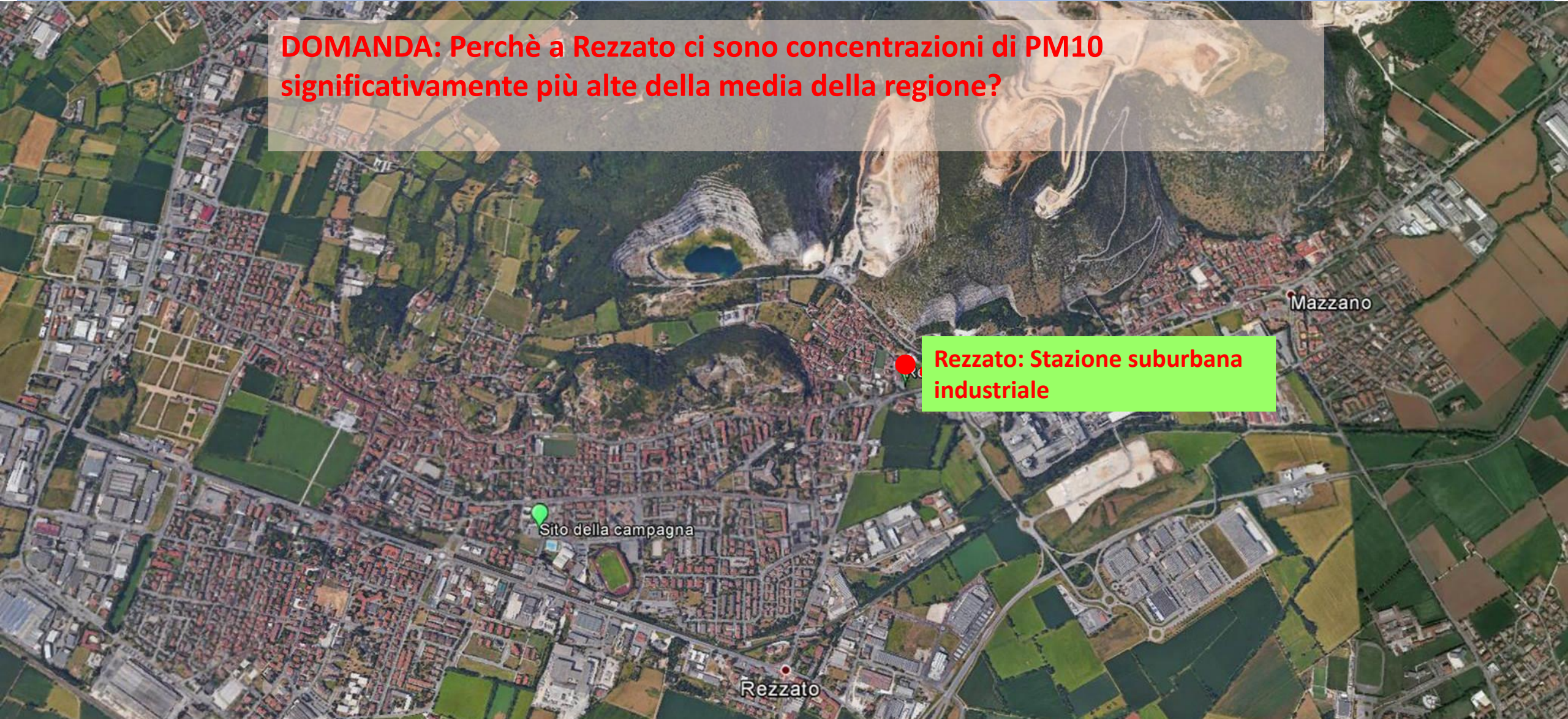
**Settore Monitoraggi Ambientali**

**ARPA Lombardia**

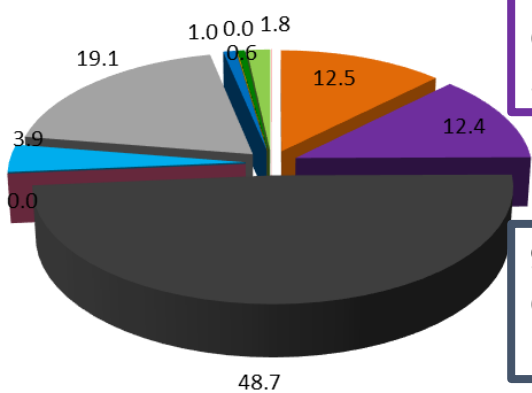
**DOMANDA: Perché a Rezzato ci sono concentrazioni di PM10 significativamente più alte della media della regione?**



**DOMANDA: Perché a Rezzato ci sono concentrazioni di PM10 significativamente più alte della media della regione?**



**DOMANDA: Perché a Rezzato ci sono concentrazioni di PM10 significativamente più alte della media della regione?**



Rezzato

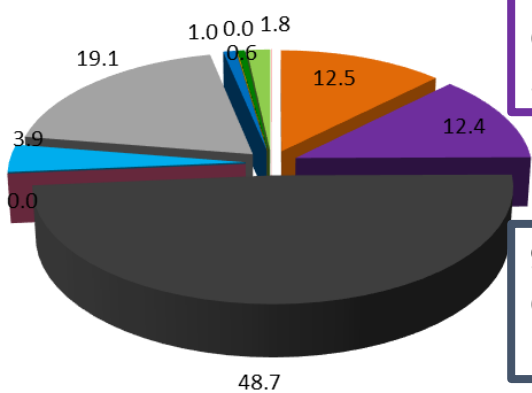
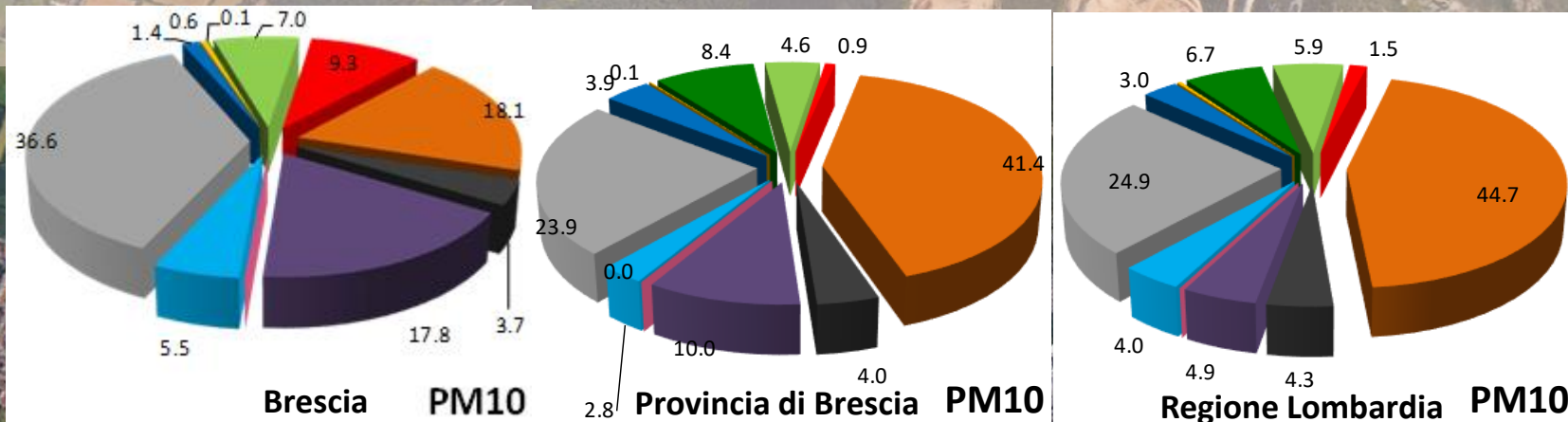
Valori %  
 PM10

74% Cementifici e calcifici: frantumazione trasporto e deposito  
 25% Estrazione di materiali da cava

98% cementificio. 10% del contributo da combustione dell'industria nella provincia di Brescia

- Produzione energia e trasform. combustibili
- Combustione nell'industria
- Estrazione e distribuzione combustibili
- Trasporto su strada
- Trattamento e smaltimento rifiuti
- Altre sorgenti e assorbimenti
- Combustione non industriale
- Processi produttivi
- Uso di solventi
- Altre sorgenti mobili e macchinari
- Agricoltura

**DOMANDA: Perché a Rezzato ci sono concentrazioni di PM10 significativamente più alte della media della regione?**



74% Cementifici e calcifici: frantumazione trasporto e deposito  
 25% Estrazione di materiali da cava

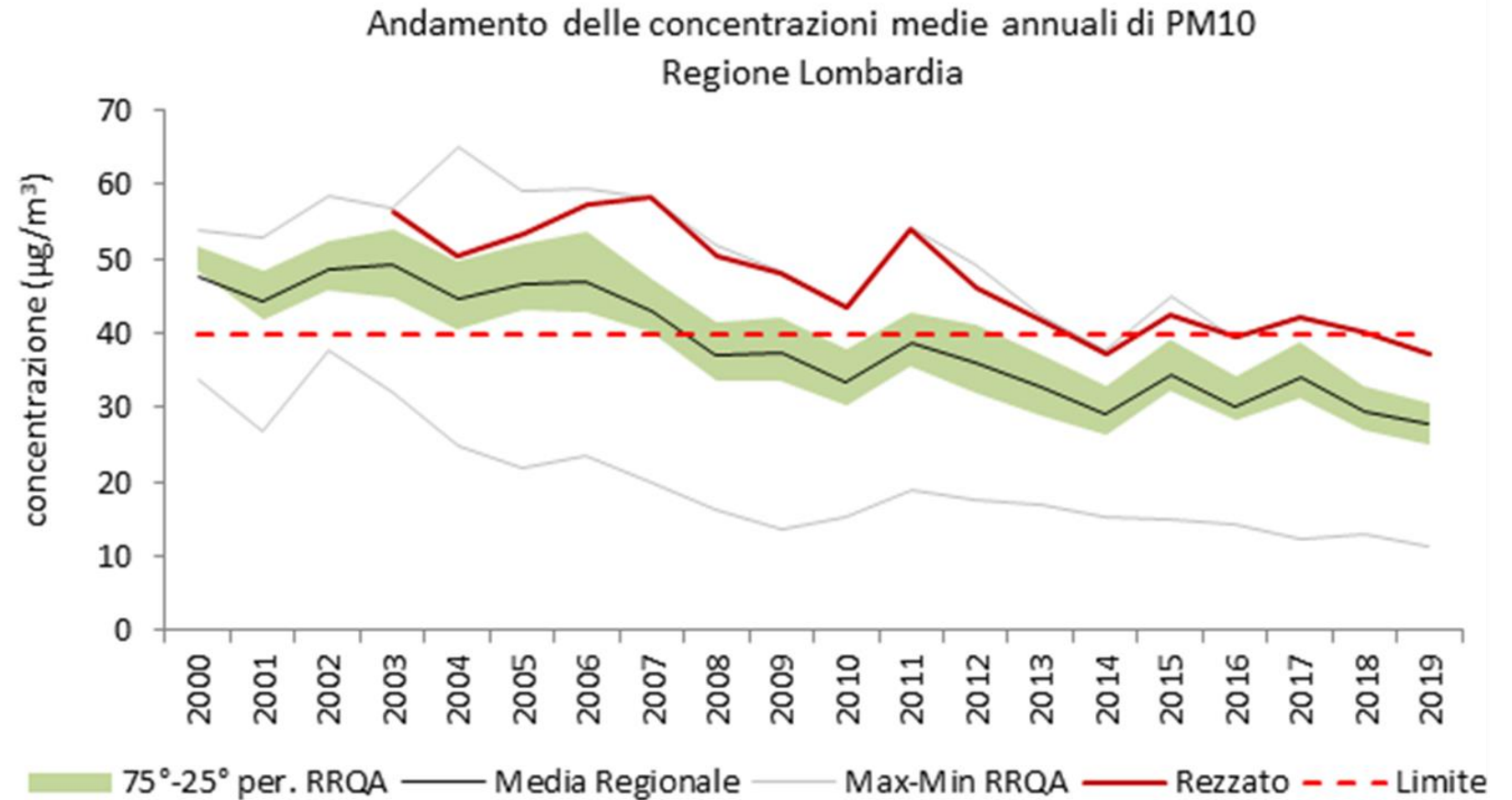
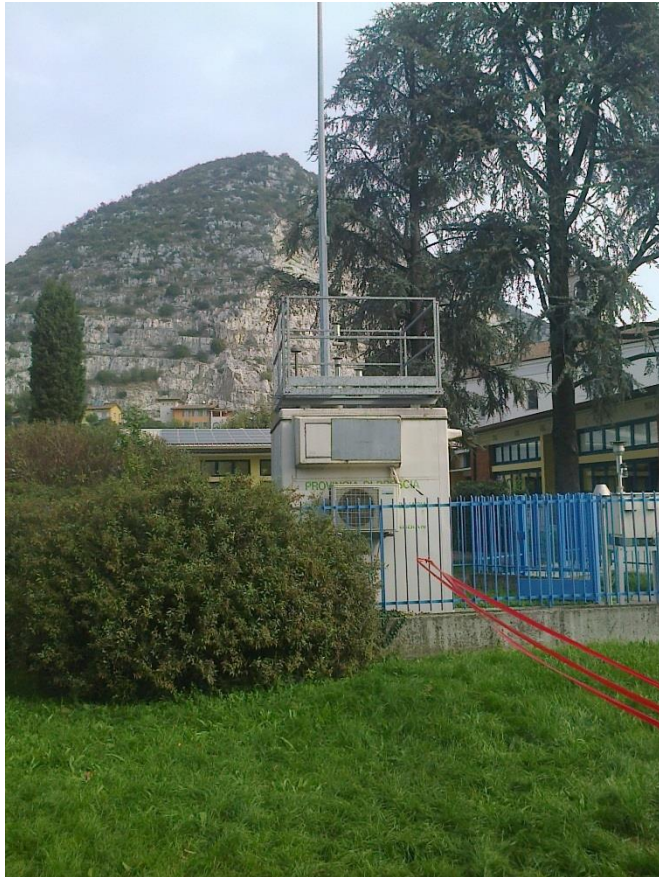
98% cementificio. 10% del contributo da combustione dell'industria nella provincia di Brescia

Sito della campagna

Rezzato

- Produzione energia e trasform. combustibili
- Combustione non industriale
- Combustione nell'industria
- Processi produttivi
- Estrazione e distribuzione combustibili
- Uso di solventi
- Trasporto su strada
- Altre sorgenti mobili e macchinari
- Trattamento e smaltimento rifiuti
- Agricoltura
- Altre sorgenti e assorbimenti

1° Monitoraggio: La cabina è rappresentativa della QA del comune o è la fotografia di una situazione locale??

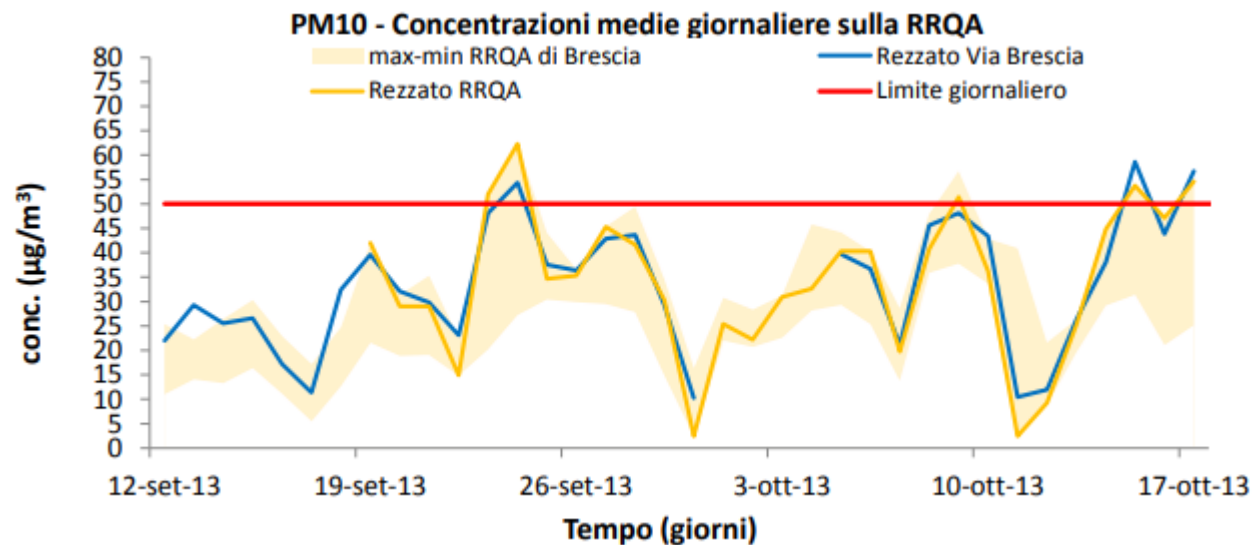


1° Monitoraggio: La cabina è rappresentativa della QA del comune o è la fotografia di una situazione locale??

Campagna con Laboratorio mobile sito in Via Brescia:



Campagna con Laboratorio mobile sito in Via Brescia:



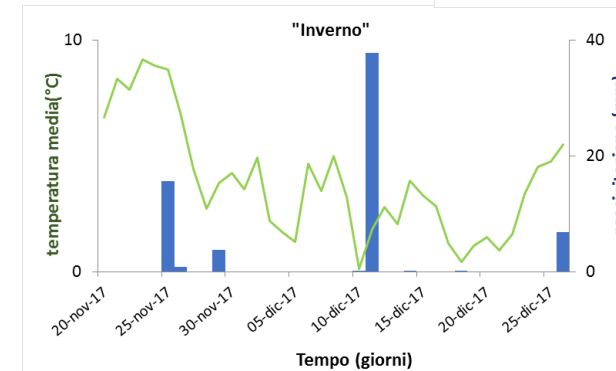
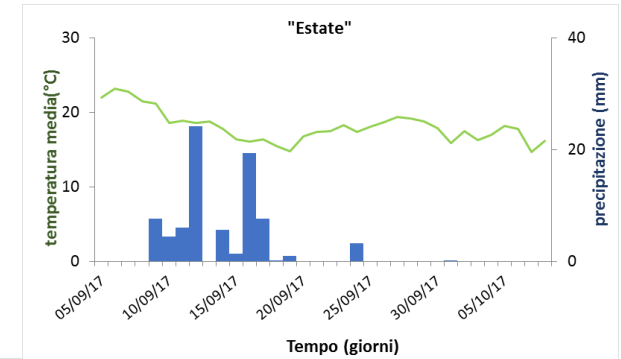
non sussistono sostanziali differenze tra i dati di particolato rilevati presso la postazione fissa ed il laboratorio mobile



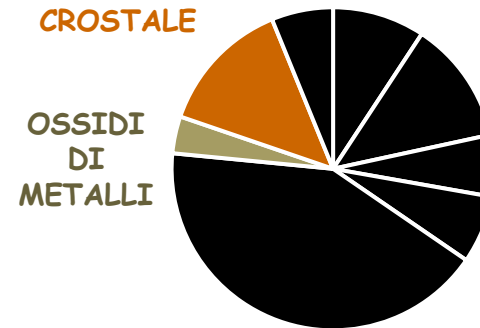
La centralina è rappresentativa quantomeno dell'abitato del comune



- Sito di misura: cabina RRQA di Rezzato
- Campagna «estiva»: 5 settembre ÷ 6 ottobre 2017
- Campagna «invernale»: 21 novembre 2017 ÷ 26 dicembre 2017
- Composizione giornaliera del PM10:



- Sito di misura: cabina RRQA di Rezzato
- Campagna «estiva»: 5 settembre ÷ 6 ottobre 2017
- Campagna «invernale»: 21 novembre 2017 ÷ 26 dicembre 2017
- Composizione giornaliera del PM10:
  - ❖ Composizione elementale (Z>11)
    - Spettrometria a Raggi X (ED-XRF)



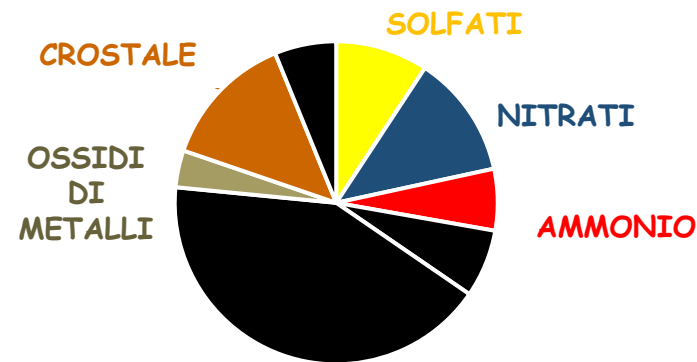
- Sito di misura: cabina RRQA di Rezzato
- Campagna «estiva»: 5 settembre ÷ 6 ottobre 2017
- Campagna «invernale»: 21 novembre 2017 ÷ 26 dicembre 2017
- Composizione giornaliera del PM10:

- ❖ Composizione elementale (Z>11)

- Spettrometria a Raggi X (ED-XRF)

- ❖ Componente ionica (cloruri, fosfati, fluoruri, nitrati, solfati, ammonio, sodio, calcio potassio magnesio) e Levoglucosano

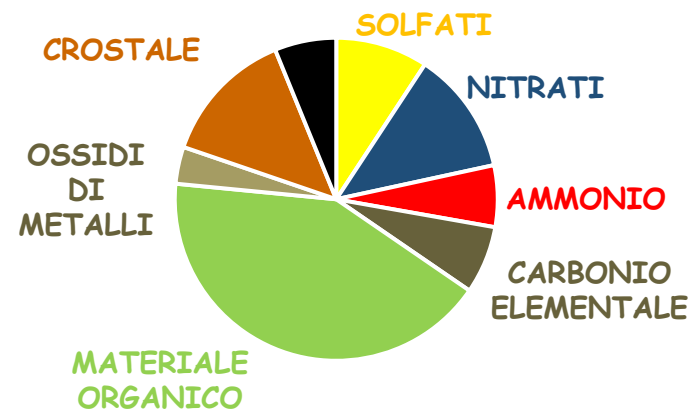
- Cromatografia Ionica (IC)



- Sito di misura: cabina RRQA di Rezzato
- Campagna «estiva»: 5 settembre ÷ 6 ottobre 2017
- Campagna «invernale»: 21 novembre 2017 ÷ 26 dicembre 2017

- Composizione giornaliera del PM10:

- ❖ Composizione elementale (Z>11)
  - Spettrometria a Raggi X (ED-XRF)
- ❖ Componente ionica (cloruri, fosfati, fluoruri, nitrati, solfati, ammonio, sodio, calcio potassio magnesio) e Levoglucosano
  - Cromatografia Ionica (IC)
- ❖ Carbonio Organico ed Elementare (OC-EC)
  - TOT/TOR Thermal-Optical Transmittance/Reflectance (TOR/TOT) - protocollo NIOSH-Like (CEN/TR 16243:2011)



- Sito di misura: cabina RRQA di Rezzato
- Campagna «estiva»: 5 settembre ÷ 6 ottobre 2017
- Campagna «invernale»: 21 novembre 2017 ÷ 26 dicembre 2017

- Composizione giornaliera del PM10:

- ❖ Composizione elementale (Z>11)

- Spettrometria a Raggi X (ED-XRF)

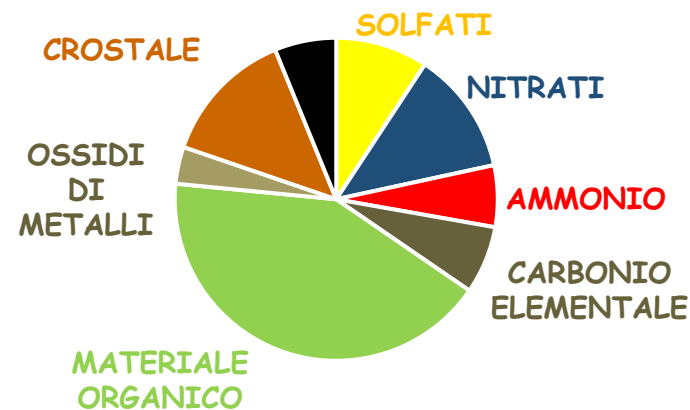
- ❖ Componente ionica (cloruri, fosfati, fluoruri, nitrati, solfati, ammonio, sodio, calcio potassio magnesio) e Levoglucosano

- Cromatografia Ionica (IC)

- ❖ Carbonio Organico ed Elementare (OC-EC), con particolare attenzione al **carbonio**

- carbonatico (CC)**

- TOT/TOR Thermal-Optical Transmittance/Reflectance (TOR/TOT) - protocollo NIOSH-Like (CEN/TR 16243:2011)

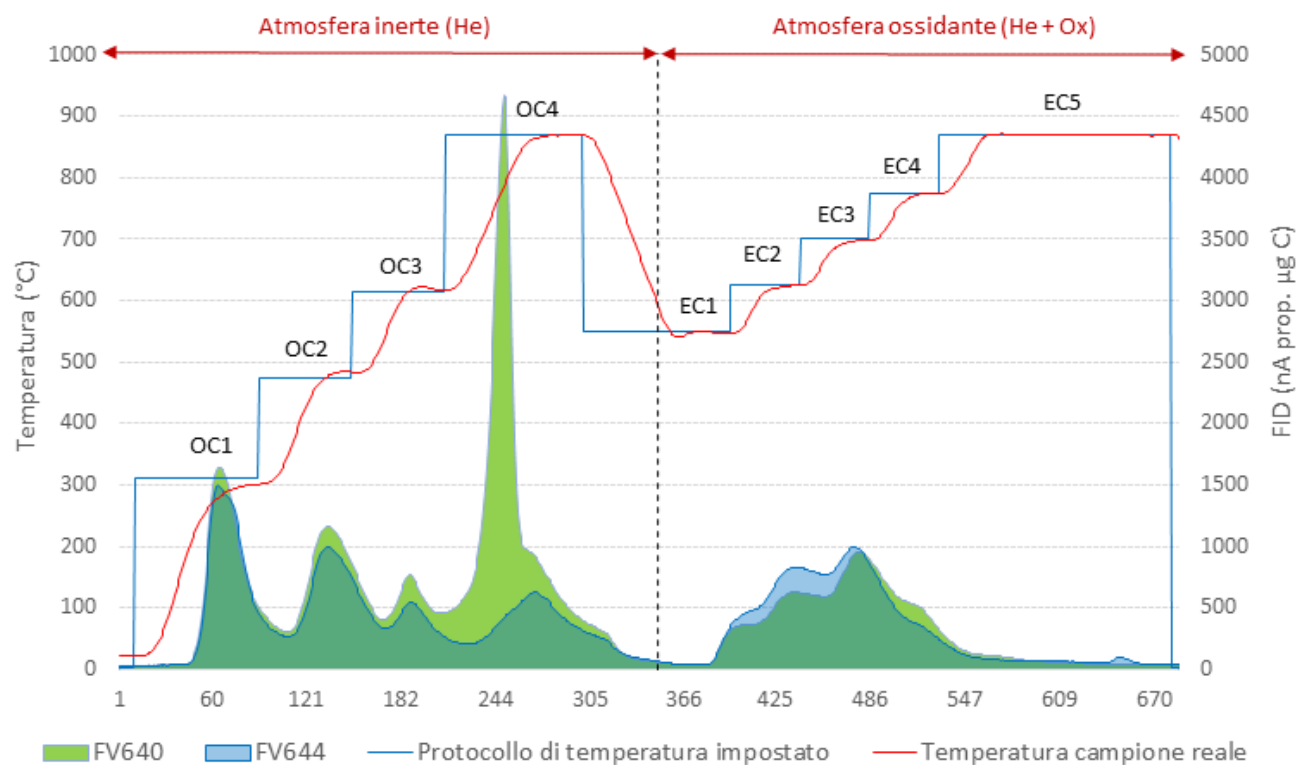


## ➤ Carbonio Carbonatico

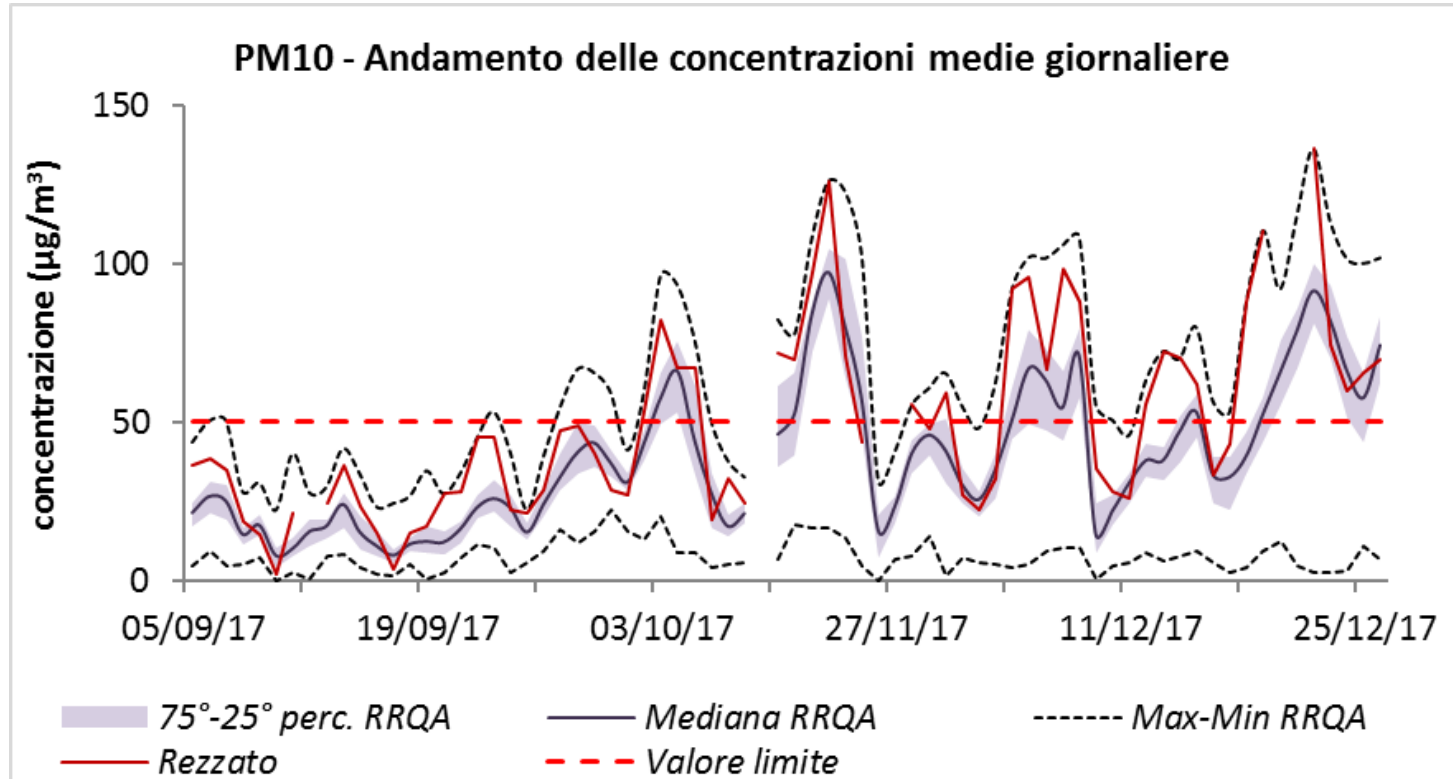
Il carbonio carbonatico (CC) evolve tra 650°C e 850°C (Bich and Cary, 1996; Miyazaki et al, 2007). La temperatura di fusione dipende da diversi fattori tra cui la composizione chimica dei composti carbonatici, il mix con altri elementi, e la dimensione delle particelle (Chow et al., 2001 e Cavalli et al., 2010).

## ➤ Carbonio Carbonatico

Il carbonio carbonatico (CC) evolve tra 650°C e 850°C (Bich and Cary, 1996; Miyazaki et al, 2007). La temperatura di fusione dipende da diversi fattori tra cui la composizione chimica dei composti carbonatici, il mix con altri elementi, e la dimensione delle particelle (Chow et al., 2001 e Cavalli et al., 2010). Protocollo utilizzato: Niosh-like -> CC evolve durante il 4°step di temperatura della fase inerte

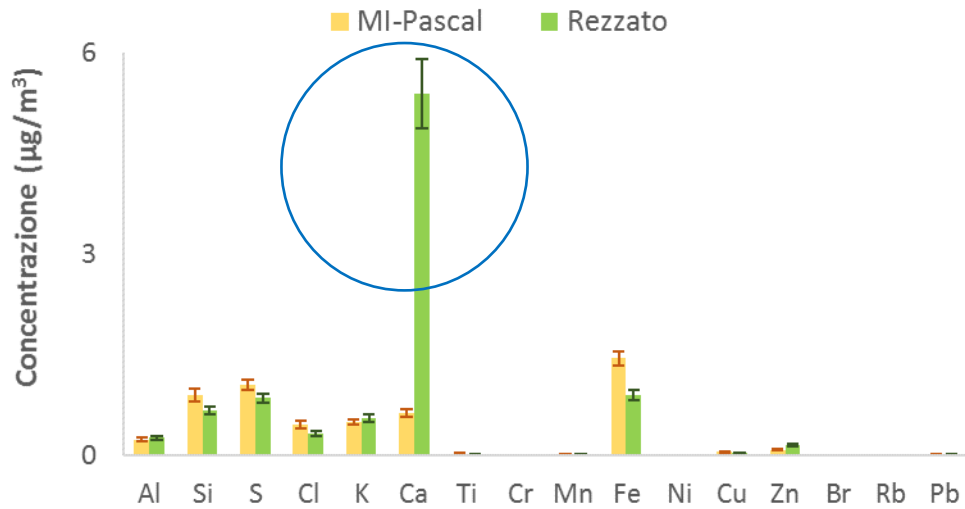


FV640: campione raccolto a Rezzato – giorno feriale    FV644: campione raccolto a Rezzato – giorno festivo

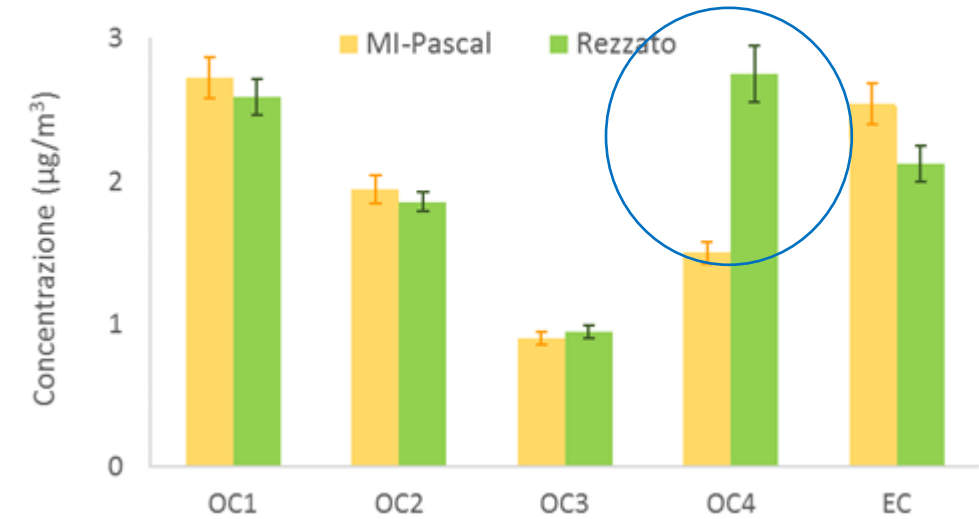




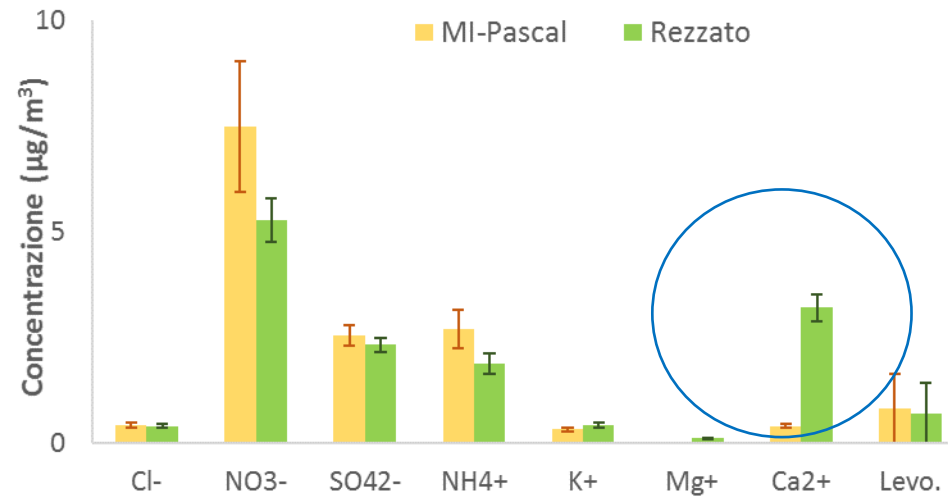
Confronto con MI-Pascal



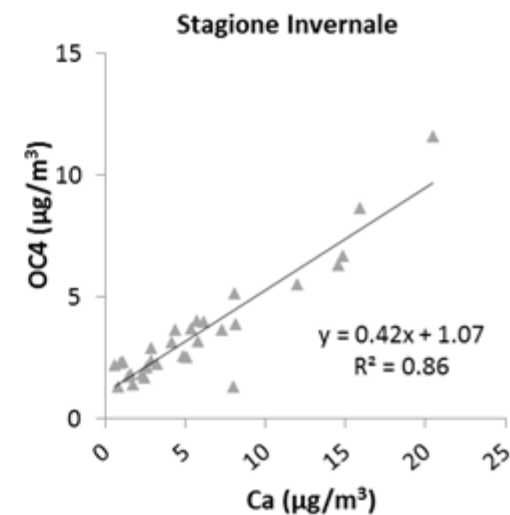
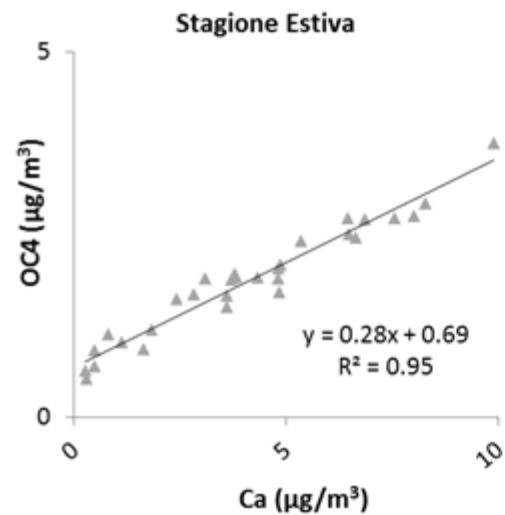
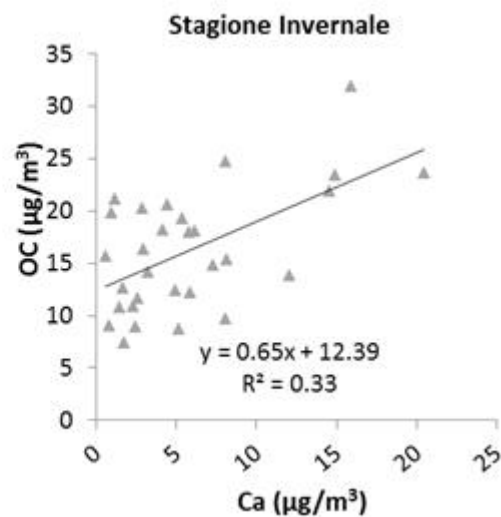
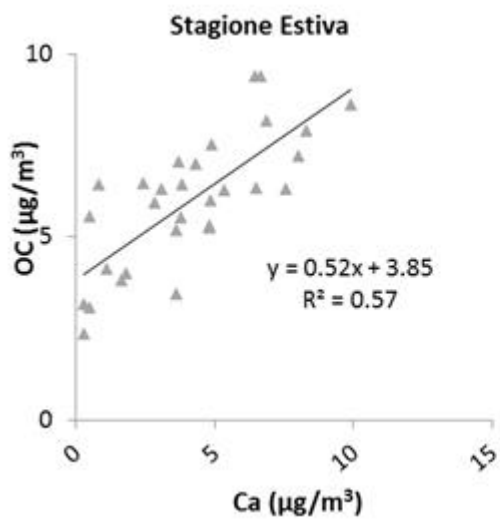
Confronto con MI-Pascal

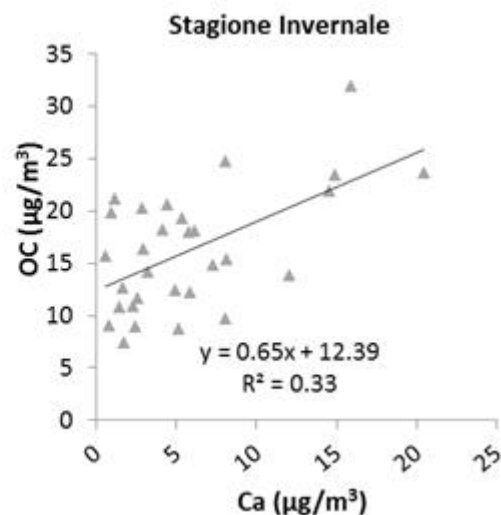
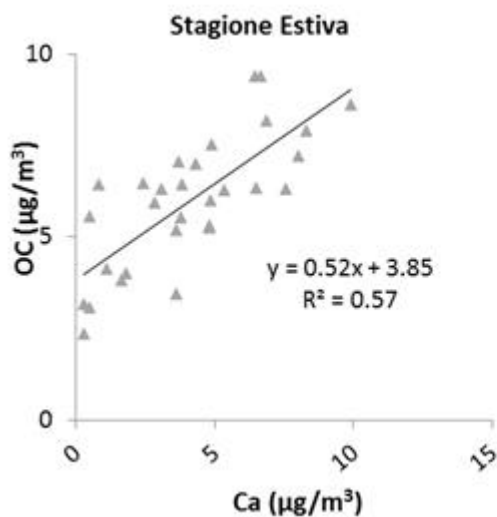


Confronto con MI-Pascal

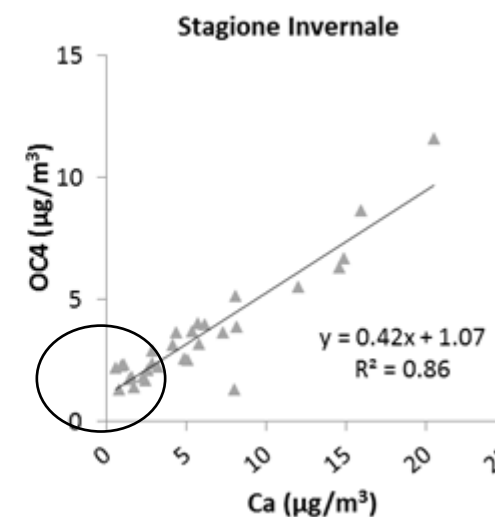
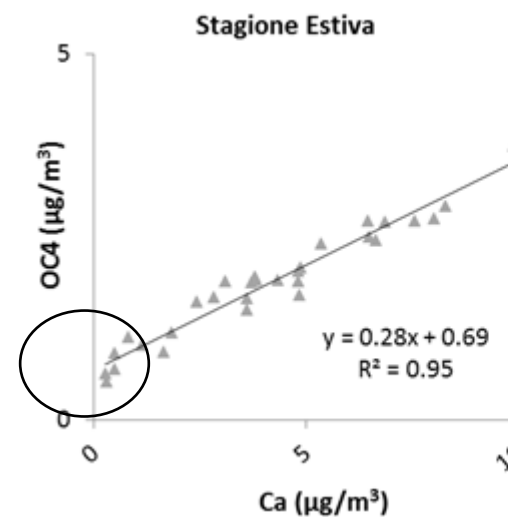


OC4 ed il Ca a Rezzato risultano maggiori rispetto a MI-Pascal





Non tutto il carbonio che evolve nel 4°step è CC e non tutto il calcio è presente in forma di carbonato di calcio

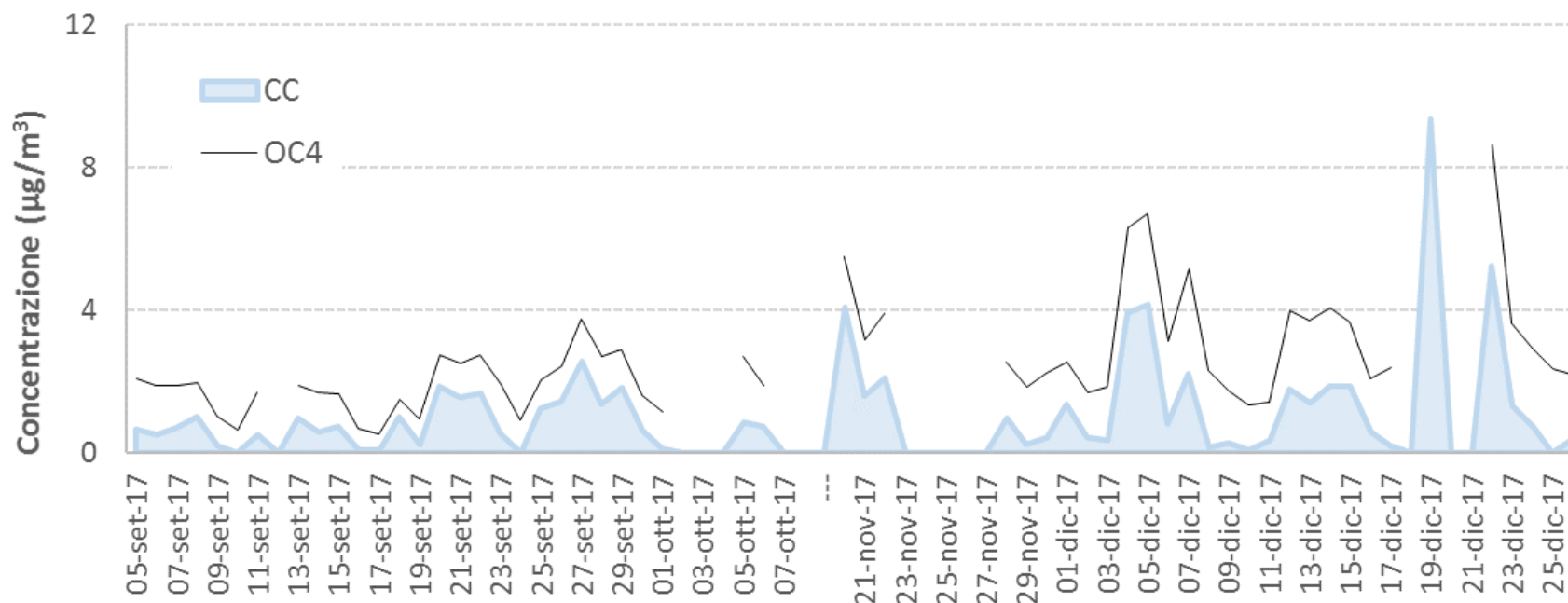


## Non tutto l'OC4 è CC.

Determinazione del **CC** effettuata attraverso uno studio delle correlazioni tra le diverse frazioni di OC nei due siti Rezzato e MI-Pascal (HP: CC trascurabile)

$$OC4_{altro_R} = \alpha * OC1_R + \beta * OC2_R + \gamma * OC3_R$$

I parametri **alfa**, **beta** e **gamma** stimati mediante regressione lineare multipla tra la concentrazione di OC4 e le concentrazioni di OC1, OC2 ed OC3 misurati a Milano Pascal

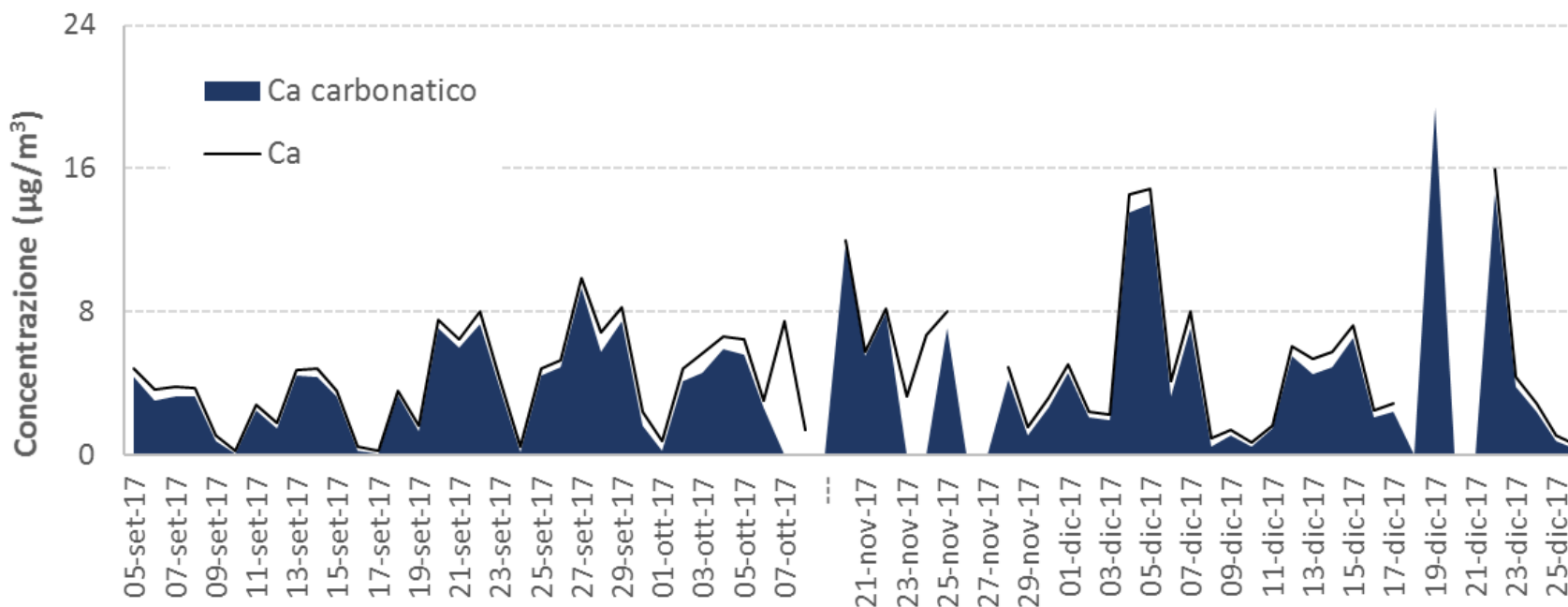


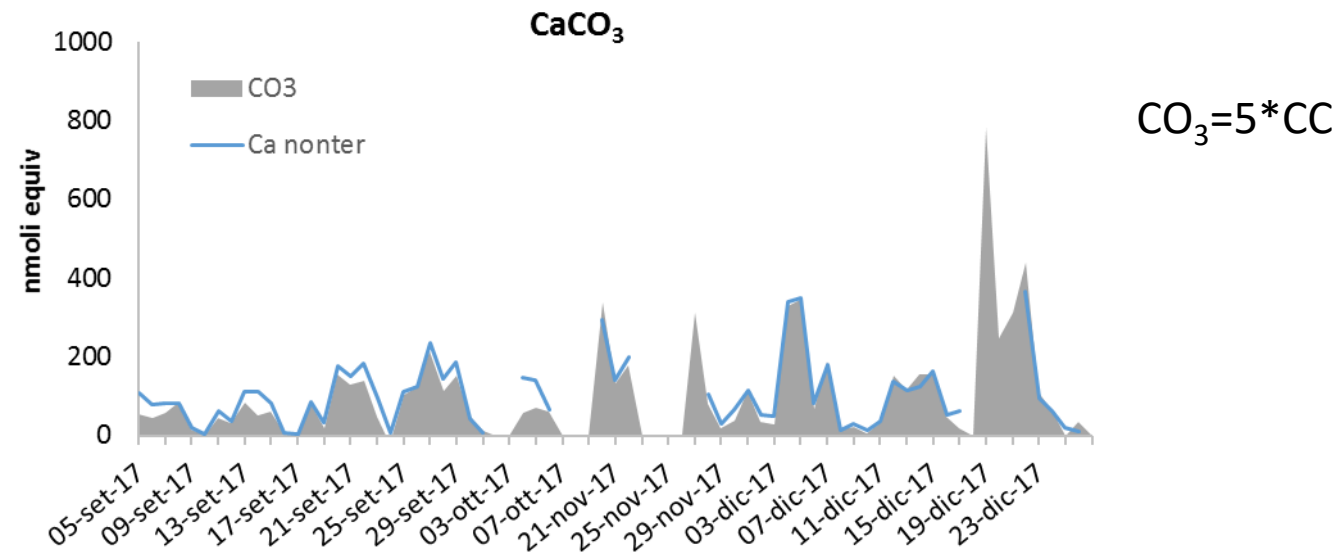
## Non tutto Ca è Ca<sub>carb</sub>

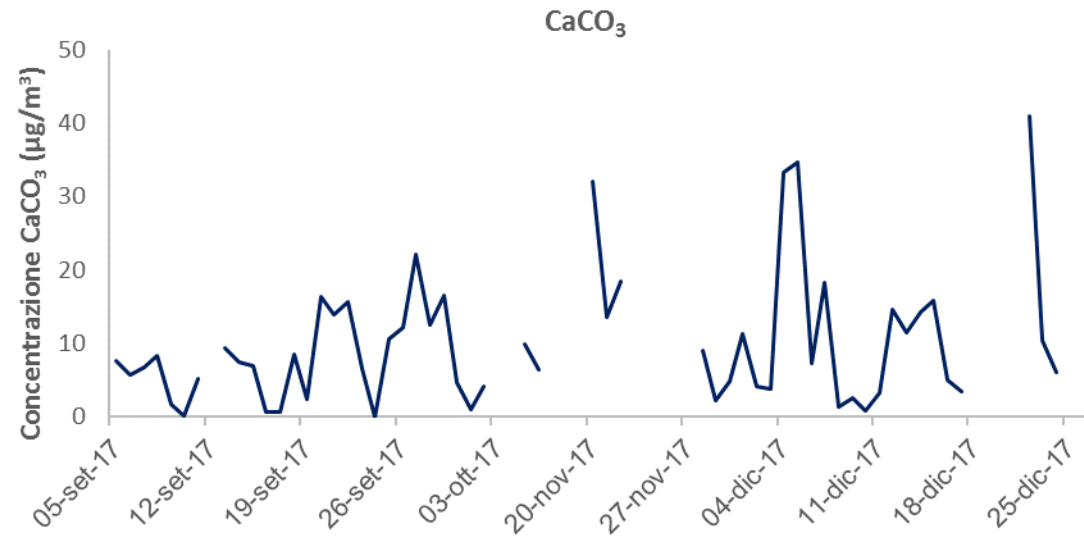
Determinazione del Ca carbonatico effettuata attraverso lo studio della correlazione tra Ca, Ti e Si nei due siti Rezzato e MI-Pascal.

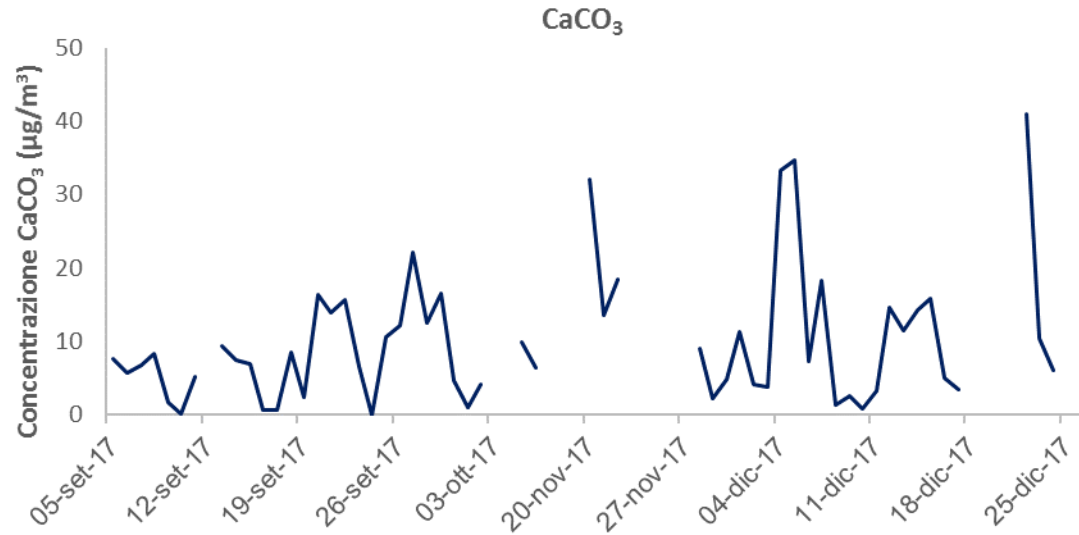
$$Caterr_R = \alpha * Si_R + \beta * Ti_R$$

I parametri **alfa e beta** sono calcolati mediante regressione lineare multipla tra la concentrazione di Ca e le concentrazioni di Si e Ti misurati a Milano Pascal

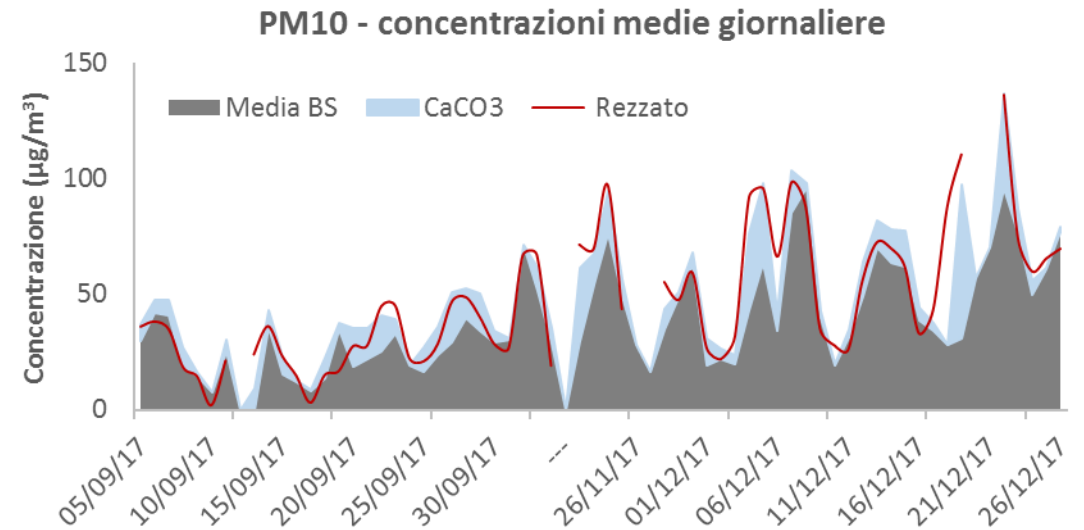








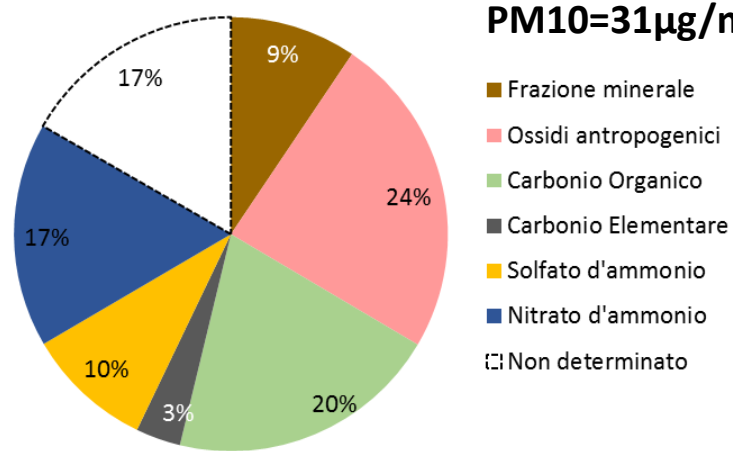
Le concentrazioni di carbonato di calcio spiegano le differenze tra il PM10 misurato a Rezzato ed il PM10 misurato nelle altre centraline della provincia



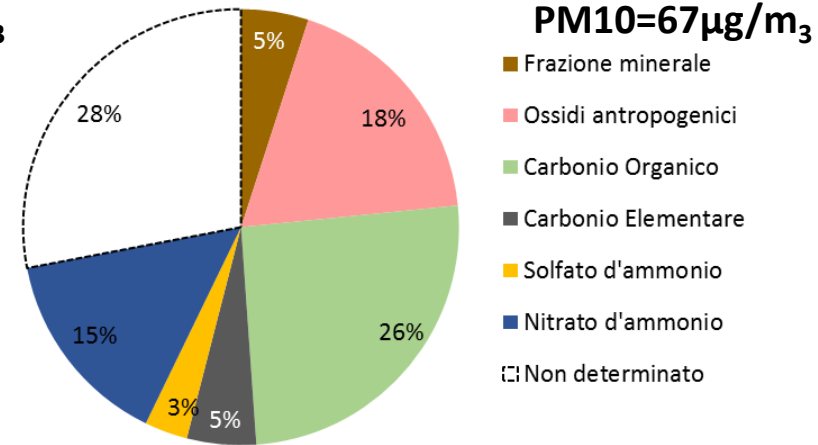


# Composizione del PM10

Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Summer: 05.09÷08.10.17

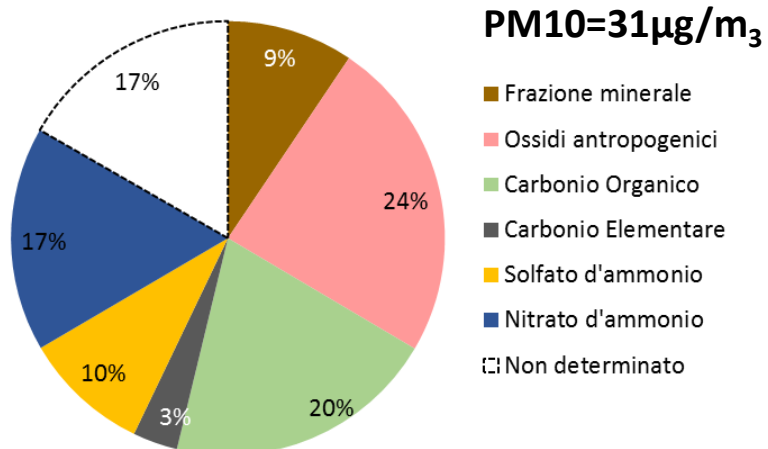


Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Winter: 20.11÷26.12.2017

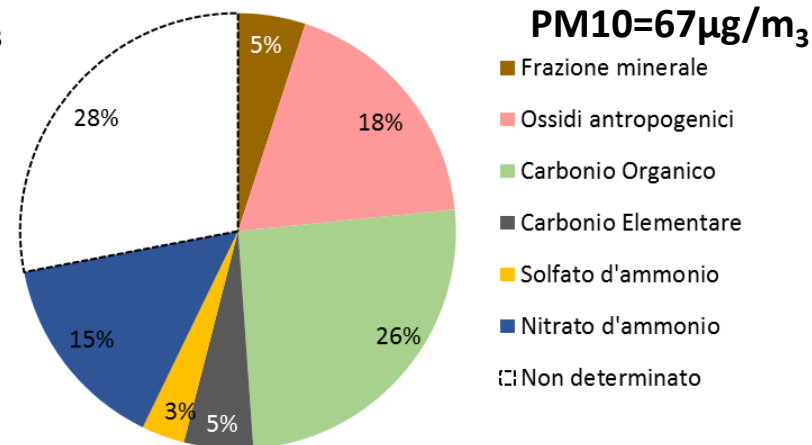


# Composizione del PM10

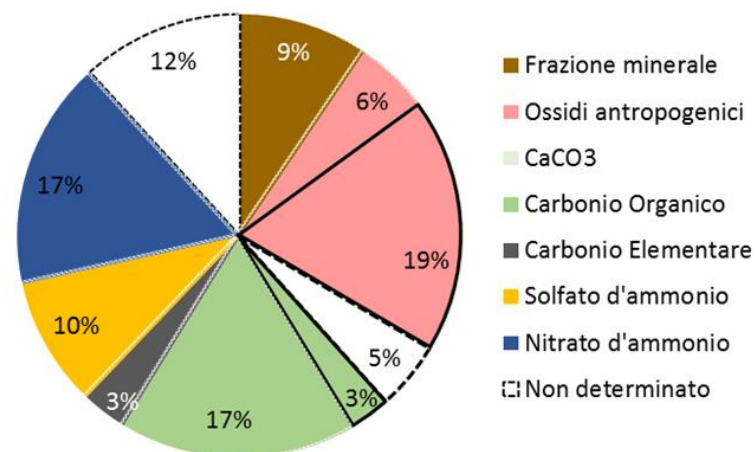
Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Summer: 05.09÷08.10.17



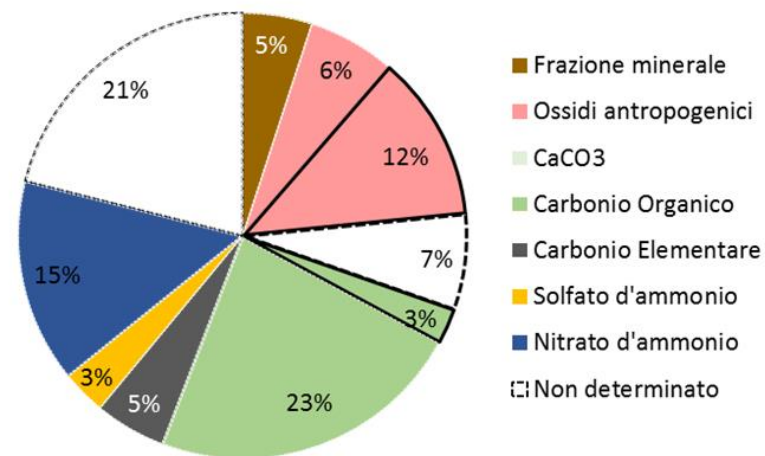
Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Winter: 20.11÷26.12.2017



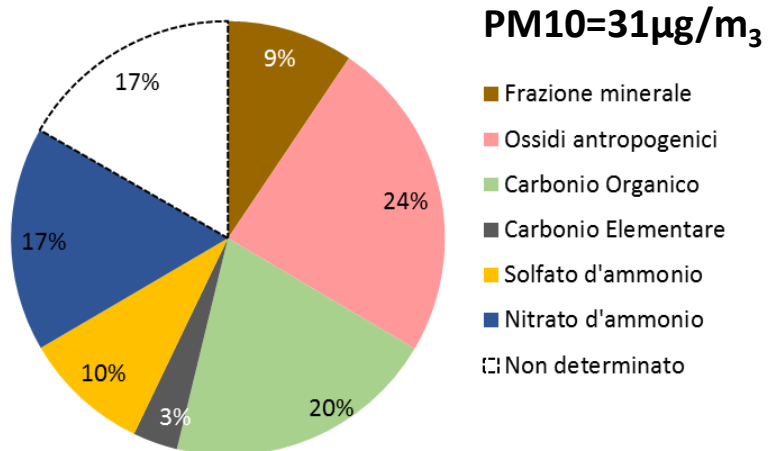
Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Summer: 05.09÷08.10.17



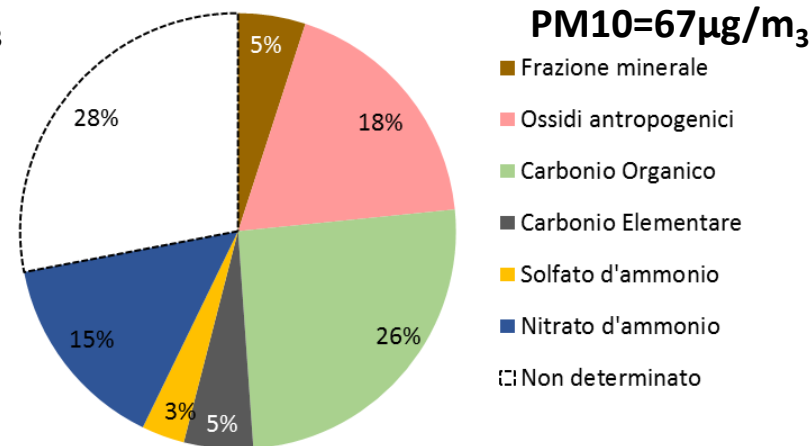
Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Winter: 20.11÷26.12.2017



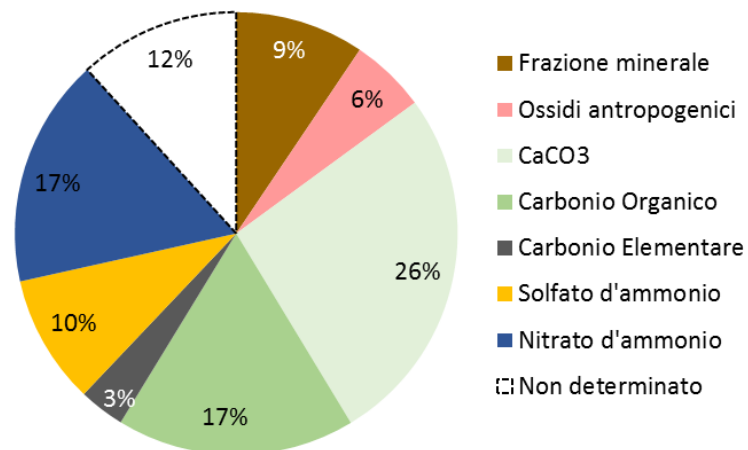
Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Summer: 05.09÷08.10.17



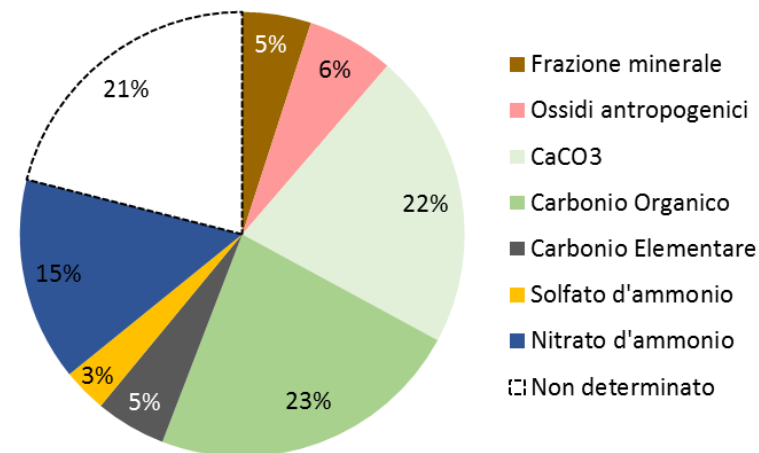
Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Winter: 20.11÷26.12.2017



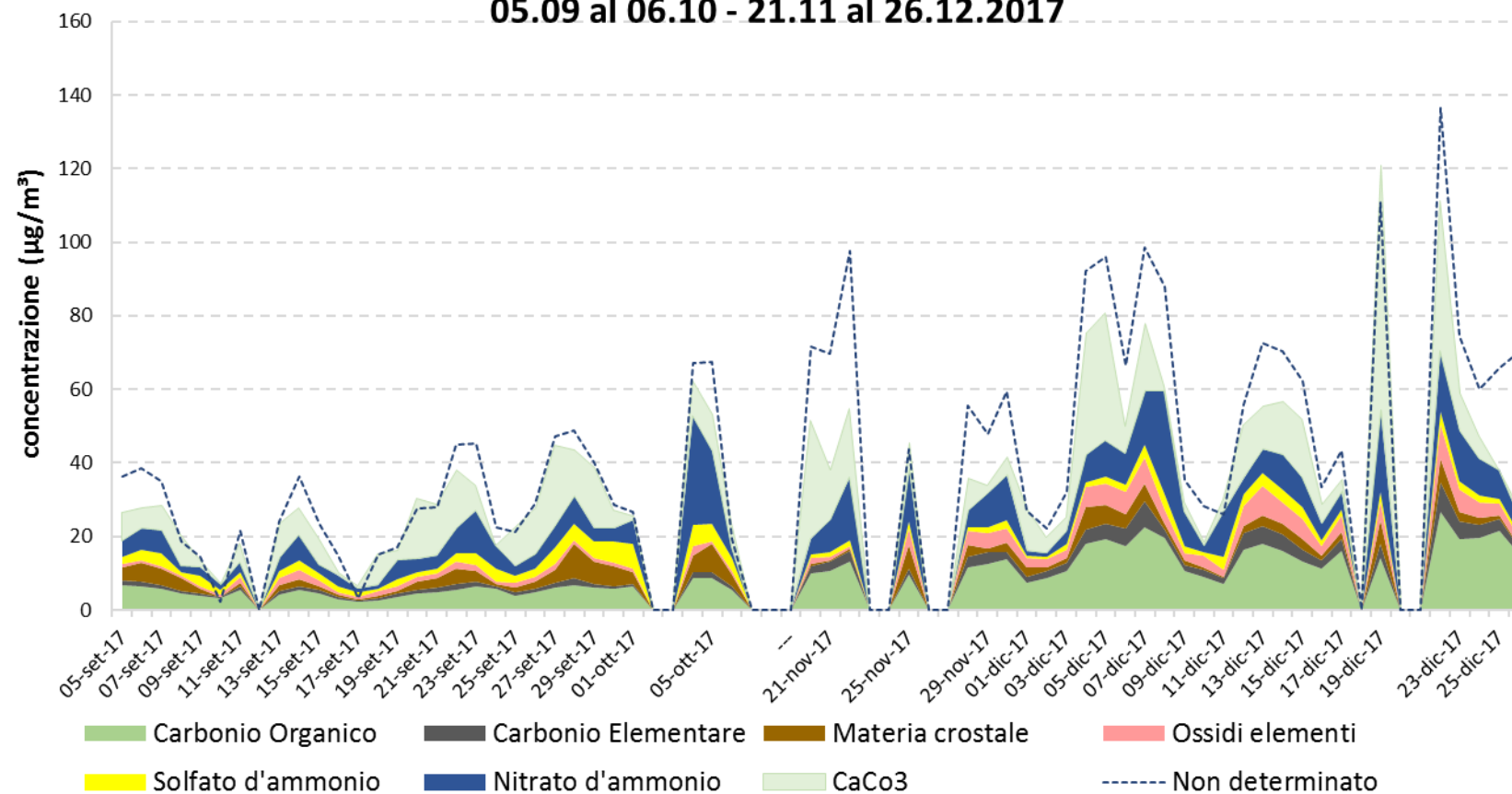
Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Summer: 05.09÷08.10.17

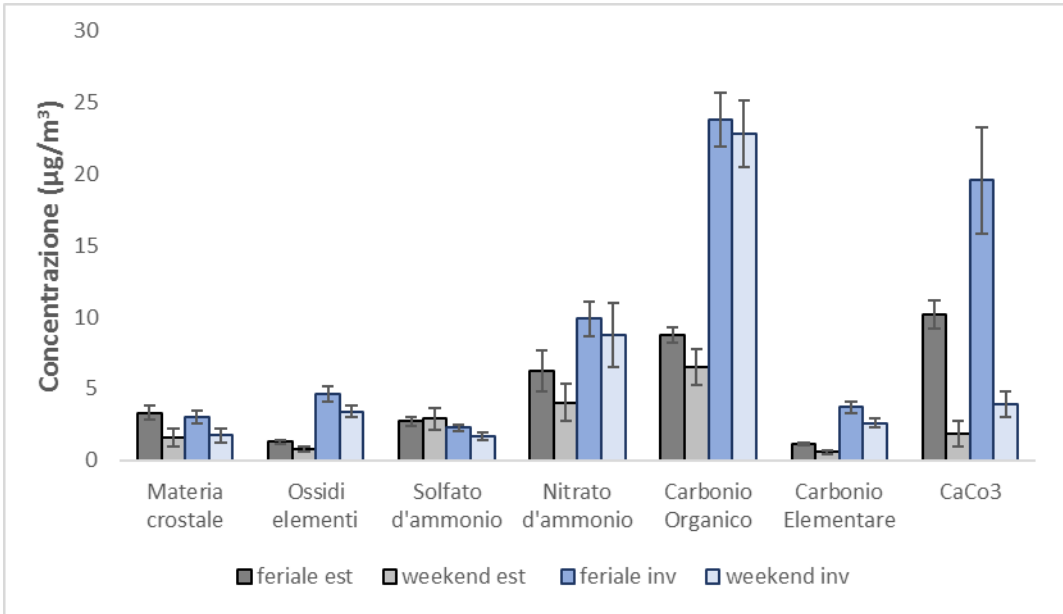


Composizione chimica del PM10 - Rezzato  
 Winter: 20.11÷26.12.2017

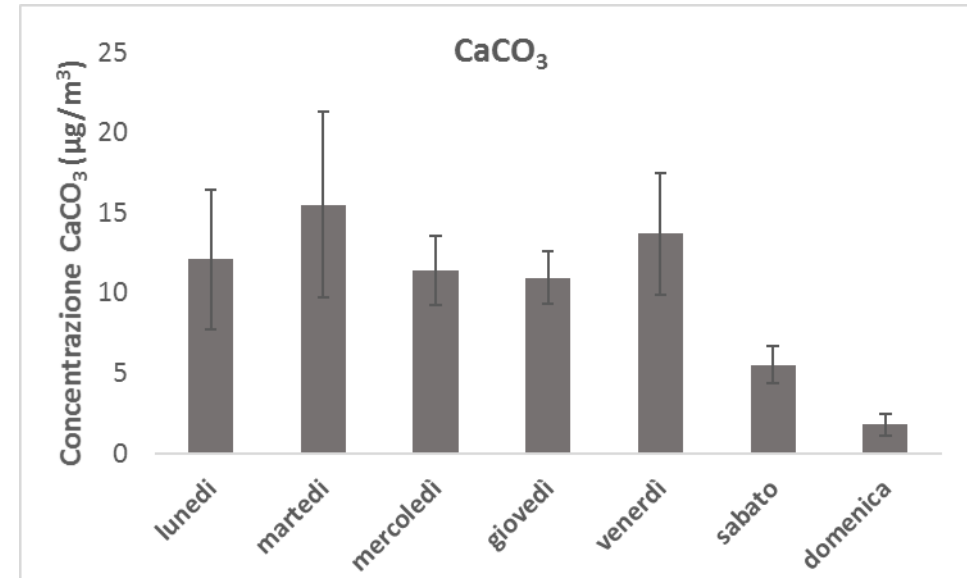


**Composizione chimica del PM10 di Rezzato**  
 05.09 al 06.10 - 21.11 al 26.12.2017





La presenza di carbonato di calcio è da collegarsi alle attività di estrazione e di movimentazione dei materiali di cava nei giorni lavorativi.



Quanto contribuisce ciascuna delle possibili sorgenti emissive presenti nella zona alle concentrazioni che si misurano in atmosfera?

## **SOURCE APPORTIONMENT**

**Lo scopo di un modello a recettore è quello di assegnare il particolato misurato in ambiente alle diverse sorgenti da cui proviene, applicando opportune tecniche statistiche ai dati raccolti in un certo sito di misura.**

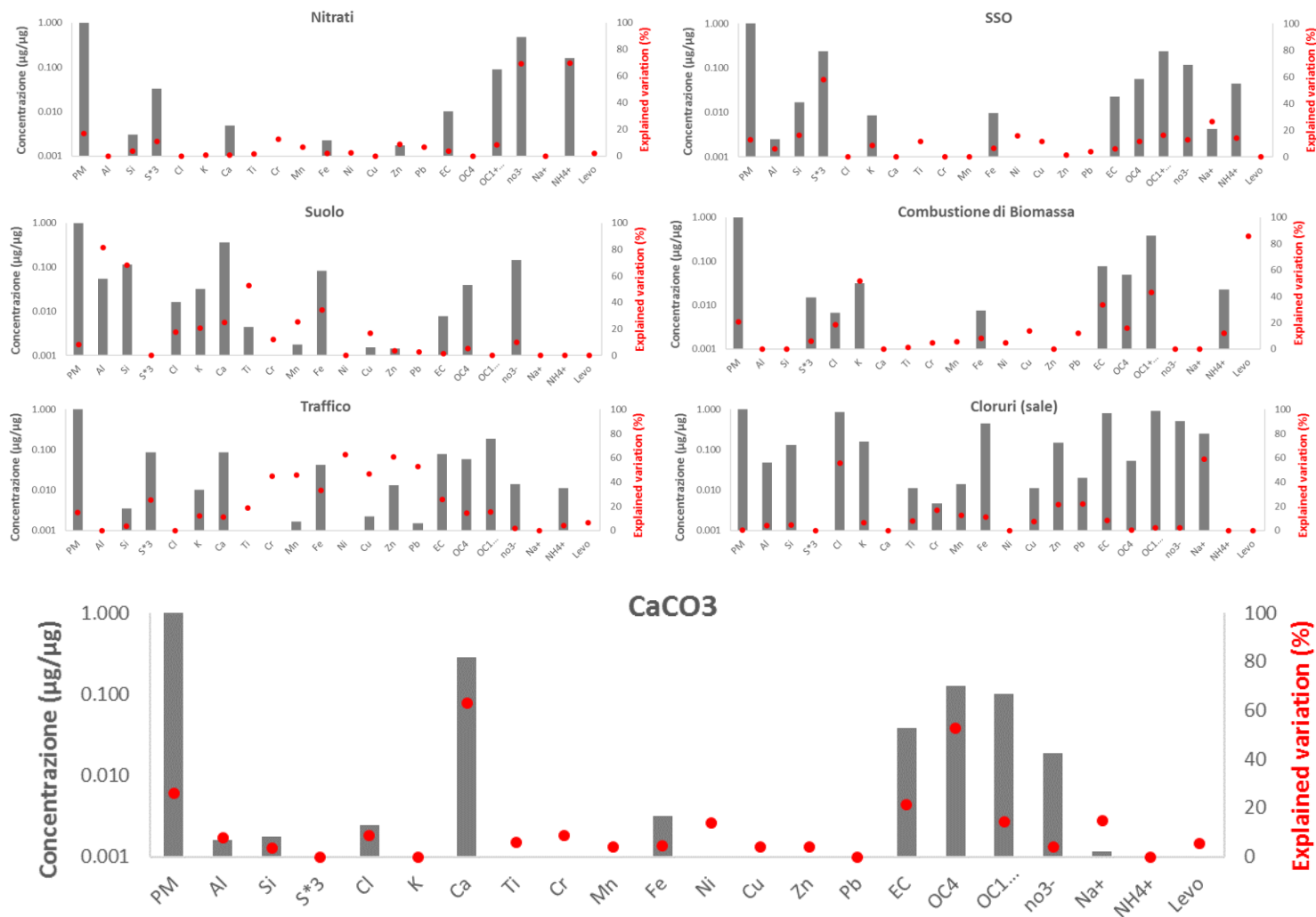
Quanto contribuisce ciascuna delle possibili sorgenti emissive presenti nella zona alle concentrazioni che si misurano in atmosfera?

## **SOURCE APPORTIONMENT**

**In particolare determinare il contributo della sorgente CaCO<sub>3</sub>.**

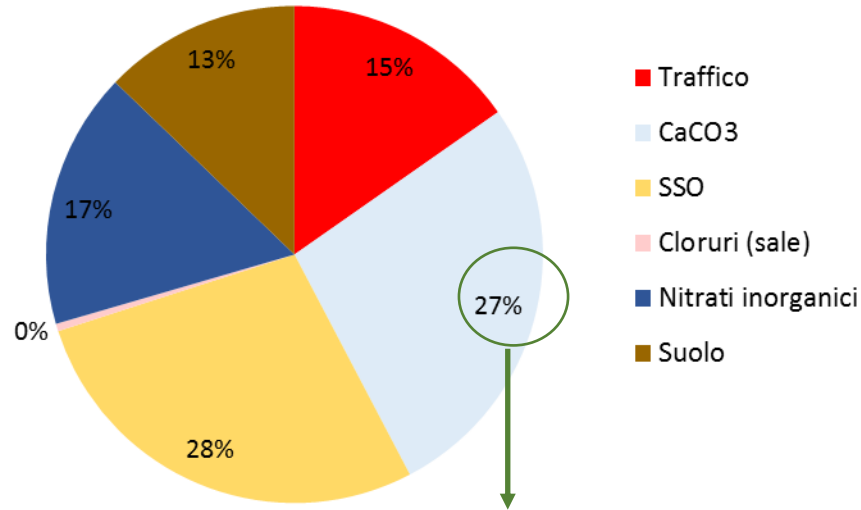
**N.B.: 66 giorni**

## Impronte chimiche dei fattori individuati



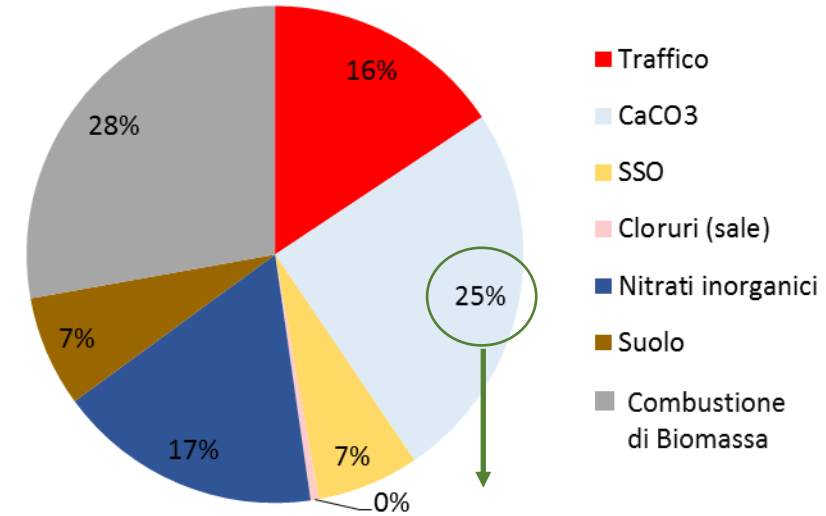


Apporzionamento del PM10 - Rezzato  
 Estate: 05.09÷8.10.17



**CaCO<sub>3</sub>=8.5µg/m<sub>3</sub>**

Apporzionamento del PM10 - Rezzato  
 Inverno: 20.11.17÷26.12.2017



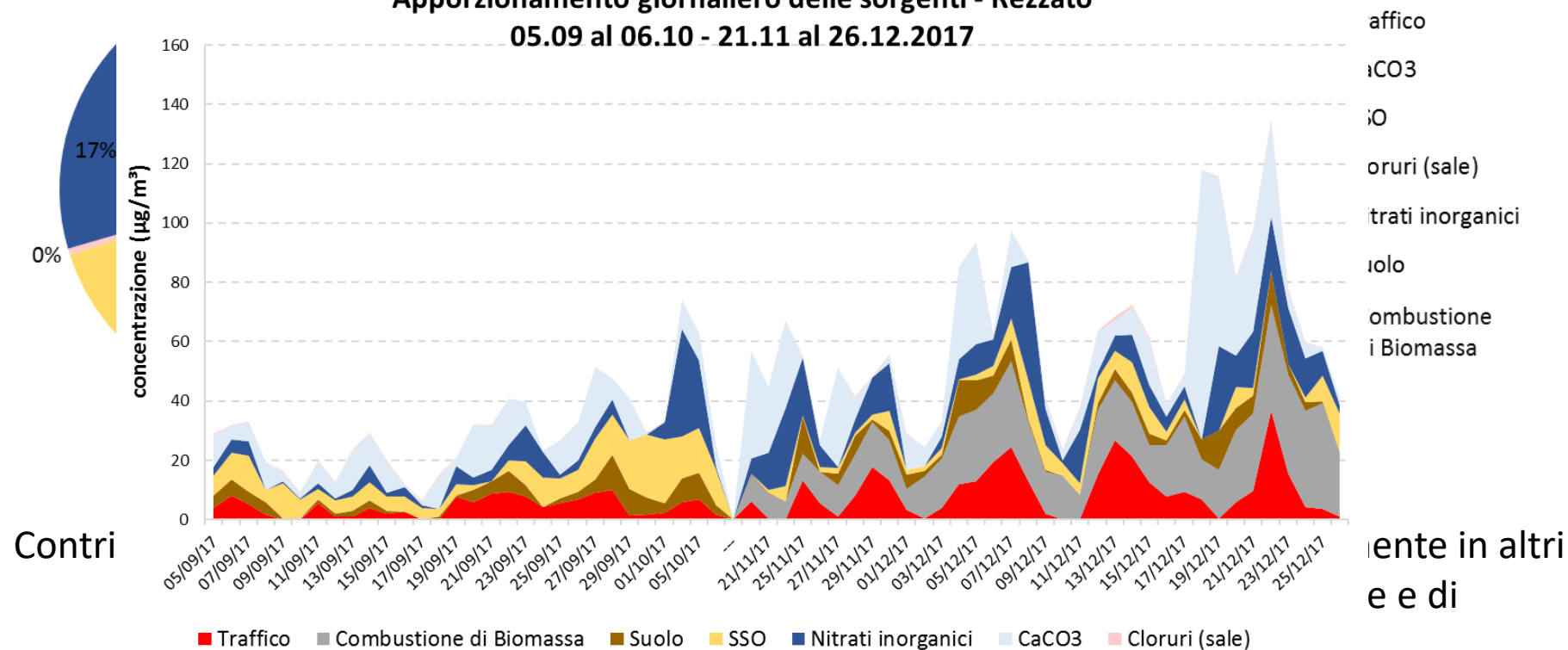
**CaCO<sub>3</sub>=16.7µg/m<sub>3</sub>**

Contributo delle diverse sorgenti in proporzioni simili a quanto si trova comunemente in altri centri urbani, con l'aggiunta di una sorgente legata alle attività di estrazione e di movimentazione dei materiali di cava.

Apporzionamento del PM10 - Rezzato  
 Estate: 05.09÷8.10.17

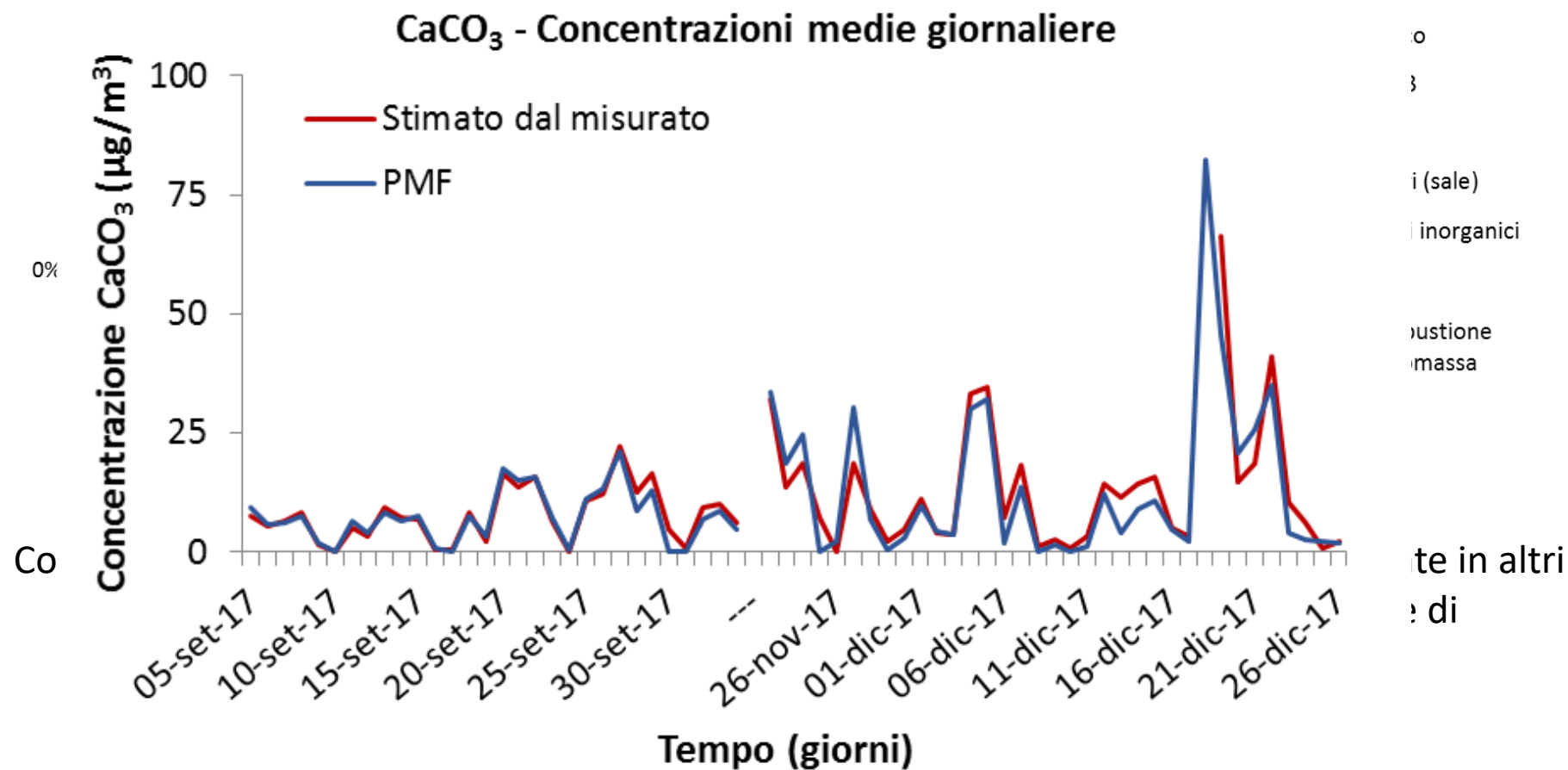
Apporzionamento del PM10 - Rezzato  
 Inverno: 20.11.17÷26.12.2017

Apporzionamento giornaliero delle sorgenti - Rezzato  
 05.09 al 06.10 - 21.11 al 26.12.2017



Apporzionamento del PM10 - Rezzato  
 Estate: 05.09÷8.10.17

Apporzionamento del PM10 - Rezzato  
 Inverno: 20.11.17÷26.12.2017



A livello regionale i valori di concentrazione media giornaliera del PM10 di Rezzato risultano tra i maggiori delle stazioni della RRQA.

La possibilità di separare il CC dall'OC4, quando presente in concentrazioni apprezzabili, ha permesso di far emergere la presenza del carbonato di calcio che spiega le differenze di concentrazione tra il PM10 misurato a Rezzato e misurato nella provincia di Brescia. **Il carbonato di calcio spiega in media il 24% del PM10 di Rezzato.**

Il carbonato di calcio è da collegarsi alla movimentazione del materiale proveniente da alcune specifiche attività della zona. Non ci sono evidenze di correlazione con emissioni da camini di impianti industriali.

Il dataset di speciazione chimica è stato elaborato attraverso l'applicazione di PMF5 dell'US-EPA che consente ripartizione quantitativa del PM10 tra varie categorie di sorgenti (Source Apportionment). Questa analisi conferma il contributo di diverse categorie di sorgenti in proporzioni simili a quanto si trova comunemente in altri centri urbani, con l'aggiunta di una categoria di sorgente specifica legata alle attività di estrazione e di movimentazione dei materiali di cava.

Utilizzo della PMF per risolvere la sorgente CaCO<sub>3</sub> e confronto dei due approcci.

# Grazie per l'attenzione

