

Preg.mi

- **Comune della Spezia**
Dipartimento Territorio e politiche ambientali -
Servizio Ambiente
protocollo.comune.laspezia@legalmail.it

OGGETTO: studio di Source Apportionment di PM10 presso i siti di Fossamastra e Maggiolina (attività prevista nell'ambito dello svolgimento delle rispettive Convenzioni con ARPAL relativamente alle annualità 2017÷2021). Risultati definitivi

In osservanza a quanto previsto si trasmette, in allegato, il rapporto relativo alla attività in oggetto.

Rimanendo a disposizione per ulteriori chiarimenti, si porgono cordiali saluti.

Il Direttore del Dipartimento
Stato dell'Ambiente e Tutela dai Rischi Naturali

D.ssa Fabrizia Colonna

Firmato digitalmente
da

Fabrizia Colonna

T = Dirigente

C = IT

Responsabile del procedimento: dott.ssa F. Colonna

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**
Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107



Studio di Source Apportionment di PM10

effettuato nell'ambito degli accordi di collaborazione anni 2017 ÷ 2021 tra
ARPAL ed ENEL e tra ARPAL e Comune della Spezia



Marzo 2023

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**
Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

1. INTRODUZIONE

L'identificazione delle sorgenti, ovvero l'individuazione delle attività e dei processi che immettono il particolato in atmosfera e la valutazione del contributo nelle diverse frazioni dimensionali (PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_1) è uno degli obiettivi principali dello studio del particolato atmosferico. Importanti osservazioni possono essere effettuate dall'analisi comparativa degli andamenti temporali delle concentrazioni giornaliere (o eventualmente orarie) degli elementi presenti nel particolato raccolto in un sito specifico. In particolare, laddove si individuino andamenti temporali correlati per due o più elementi si può supporre che questi siano il risultato degli stessi processi di produzione e/o siano coinvolti nello stesso fenomeno di dispersione/trasporto in atmosfera. In altre parole, questi elementi sono verosimilmente emessi dalla stessa "sorgente" (ad esempio: un'industria, il traffico veicolare, un incendio, etc.) oppure da sorgenti diverse che risultano però allineate sulla direzione dei venti prevalenti. I modelli matematici utilizzati per questi studi sono chiamati "Modelli a recettore": a partire dalle concentrazioni misurate nel sito di campionamento (il "recettore") si risale alla composizione ed alla quantità di particolato prodotto da una data sorgente. Sono stati sviluppati diversi modelli a recettore tutti basati sulla medesima ipotesi: i profili delle sorgenti, ovvero i rapporti tra le concentrazioni degli elementi emessi da ciascuna sorgente, sono costanti nel tempo. Questa approssimazione contribuisce al margine di incertezza dei risultati. Si ricorda che i modelli a recettore definiscono come "sorgenti" gruppi di elementi (singoli atomi e/o molecole) le cui concentrazioni hanno andamento temporale correlato: l'associazione di questi gruppi a reali processi fisico-chimici in atto sul territorio avviene attraverso il confronto con dati di letteratura e tramite valutazioni di contesto effettuate sui risultati del modello matematico.

2. ATTIVITÀ ARPAL

Questo documento riporta i risultati definitivi dallo studio trasmesso con prot. ARPAL n° 11955 del 27-04-2022 circa le attività di individuazione delle principali sorgenti emissive e la caratterizzazione della composizione del PM_{10} nell'area urbana della Spezia. Nel documento si riportano i risultati delle analisi effettuate su campioni di PM_{10} raccolti su base giornaliera nei siti di Fossamastra e di Maggiolina. La determinazione sui filtri di PM_{10} delle concentrazioni di Carbonio Elementale e Carbonio Organico sono state effettuate mediante analisi termo-ottica utilizzando l'analizzatore SUNSET EC/OC Analyzer del Laboratorio di Fisica Ambientale dell'Università di Genova. Le determinazioni analitiche dei metalli e gli ioni, invece sono stati analizzati da ARPAL, i primi utilizzando il metodo UNI EN 14902:2005 mentre i secondi con metodo FprEN 16913:2016.

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

3. RISULTATI DEL CAMPIONAMENTO DI PM₁₀ NEL 2017-2021

Nel seguito si riportano brevemente solo i dati di concentrazione del particolato atmosferico con una valutazione dell'incertezza e/o della distribuzione statistica del dato (valore medio e deviazione standard).

Fossamastra

A partire dal 2017, sono stati analizzati 389 campioni giornalieri di PM₁₀ raccolti nel periodo estivo e invernale, per più di 12 mesi complessivi (**Tabella 1**):

PM ₁₀				
STAGIONE	PERIODO	N. CAMPIONI	A ± S.D. (µg/m ³)	N. > limite
INVERNO17	19/01/17 → 12/03/17	52	25 ± 9	0
ESTATE17	19/06/17 → 06/08/17	49	23 ± 8	0
INVERNO18	04/12/17 → 21/01/18	46	24 ± 7	0
ESTATE18	02/07/18 → 19/08/18	48	20 ± 4	0
ESTATE19	01/07/19 → 01/09/19	54	20 ± 5	0
INVERNO19	03/12/19 → 19/01/20	46	22 ± 7	0
ESTATE20	07/07/20 → 23/08/20	45	17 ± 5	0
INVERNO20	07/12/20 → 24/01/21	49	12 ± 7	0

Tabella 1: Campioni di PM₁₀ raccolti nel 2017-2021. A ± S.D. equivale a valore medio ± deviazione standard di periodo. L'ultima colonna riporta il numero di giorni in cui è stato superato il valore soglia di 50 µg/m³ per la concentrazione giornaliera di PM₁₀.

Parco della Maggiolina

A partire dal 2019, sono stati analizzati 195 campioni giornalieri di PM₁₀ raccolti nel periodo estivo e invernale (**Tabella 2**):

PM ₁₀				
STAGIONE	PERIODO	N. CAMPIONI	A ± S.D. (µg/m ³)	N. > limite
ESTATE19	01/07/19 → 01/09/19	56	19 ± 6	0
INVERNO19	03/12/19 → 19/01/20	45	21 ± 7	0
ESTATE20	07/07/20 → 23/08/20	48	19 ± 5	0
INVERNO20	07/12/20 → 24/01/21	46	13 ± 7	0

Tabella 2: Campioni di PM₁₀ raccolti a Maggiolina nel 2019-2021. A ± S.D. equivale a valore medio ± deviazione standard di periodo. L'ultima colonna riporta il numero di giorni in cui è stato superato il valore soglia di 50 µg/m³ per la concentrazione giornaliera di PM₁₀.

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
 Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
 C.F. e P.IVA 01305930107

4. IDENTIFICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE SORGENTI

L'analisi di “*source apportionment*” ovvero della valutazione quantitativa del contributo di ciascuna “*sorgente*” alla concentrazione totale di PM₁₀ è stata effettuata con il modello a recettore denominato “*Positive Matrix Factorization*” (Paatero e Tapper, 1994; Paatero, 1997) che è oggi lo strumento di riferimento per questo tipo di valutazioni (Bove et al., 2014.; Belis et al., 2015). Lo scopo di questa attività è la valutazione del contributo delle varie sorgenti alla costituzione del particolato PM10 presso i siti di Fossamastra e Maggiolina. Un dataset più ampio e distribuito su più stagionalità e condizioni metereologiche permette di meglio approfondire le caratteristiche emissive e l'impatto delle principali sorgenti che insistono nell'area urbana della Spezia. La peculiare topografia dell'area di studio (una zona relativamente piccola, con pressione antropica e delimitata da un golfo stretto e contornato da rilievi significativi) porta inevitabilmente ad una miscelazione delle emissioni delle diverse sorgenti, antropiche e naturali, specie in periodi di stabilità atmosferica.

L'analisi mediante software EPA PMF 5.0 (Paatero, 2010) è stata applicata al dataset ottenuto dall'analisi composizionale di tutti i campioni di PM₁₀. In questo studio, dato l'elevato numero di campioni disponibili, sono stati soddisfatti i parametri di significatività statistica (Thurston and Spengler, 1985) e inoltre scelti/adottati i seguenti criteri (aspetti tecnici che non si commentano ulteriormente):

- le concentrazioni e incertezze delle variabili in input sono state inserite in accordo col criterio segnale-rumore (Paatero and Hopke, 2003);
- la massa gravimetrica di PM₁₀ è stata inclusa nel dataset in input e trattata come “variabile debole”, aumentandone l'errore del 100%.

4.1 Analisi delle sorgenti di PM10

Il dataset in input al modello PMF è stato preparato per ciascun sito sia mantenendo separate le stagioni che considerando tutti i dati raccolti come riferibili allo stesso dataset. Nonostante nell'anno 2020 si siano avute una serie di restrizioni legate all'emergenza COVID 19, i dati sono stati elaborati effettuando test con e senza l'anno affetto da questa singolarità senza aver riscontrato particolari differenze: di seguito quindi si riportano i risultati avuti dal database completo, risultato molto più robusto. Questo approccio è spesso utilizzato nelle applicazioni delle tecniche PMF in cui vengono aggregati i dati relativi a campioni di particelle di diversa taglia (Amato et al., 2009; Contini et al., 2014) o particelle

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

raccolte in differenti siti o stagioni (Pandolfi et al., 2011; Cesari et al., 2016) per aumentare appunto la significatività statistica dell'analisi.

Fossamastra

L'analisi separata dei dati raccolti nelle stagioni estive e invernali ha messo in luce un quadro (i.e. numero e profili delle sorgenti emissive) sufficientemente stabile e si è come detto sopra, analizzato il database nella sua interezza in input al modello. La correlazione tra i valori di PM₁₀ misurati gravimetricamente e ricostruiti dalla PMF è riportata in **Figura 6** e mostra che la procedura di calcolo è in grado di "ricostruire" il PM₁₀ abbastanza bene.

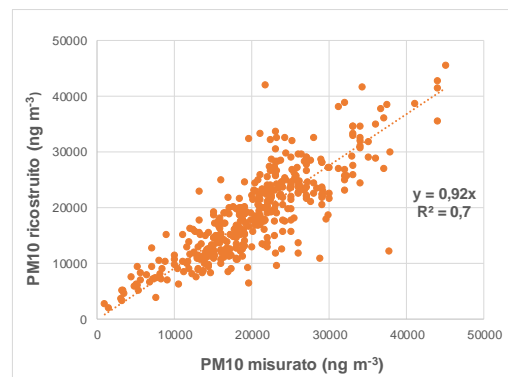


Figura 6: Retta di regressione tra massa misurata e ricostruita tramite PMF. Fossamastra - intero periodo.

Le otto sorgenti individuate per il PM₁₀ (fattori, nella terminologia PMF) sono le seguenti (traccianti indicati nelle parentesi): "Aerosol marino" (Na⁺, Cl⁻ e Mg²⁺), "Risospensione" (Al, Ti, Mn, Ca²⁺), "Emissioni navale" (V, Ni), "Combustione di biomassa" (OC, K⁺), "Traffico esausto" (EC, Pb, Cr), e un fattore denominato "Traffico non esausto" (OC, EC, Zn) che comprende il contributo urbano come anche il riscaldamento diverso dalla combustione di biomassa e due sorgenti di tipo secondario: "Solfati" (SO₄²⁻, NH₄⁺) e "Nitrati" (NO₃⁻, NH₄⁺).

In **Figura 7** sono riportati in scala logaritmica i profili chimici (concentrazioni relativi in massa degli elementi rispetto alla concentrazione di PM₁₀ misurata) delle sorgenti di PM₁₀ per il sito di Fossamastra: in rosso sono indicati gli elementi assunti come traccianti.

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

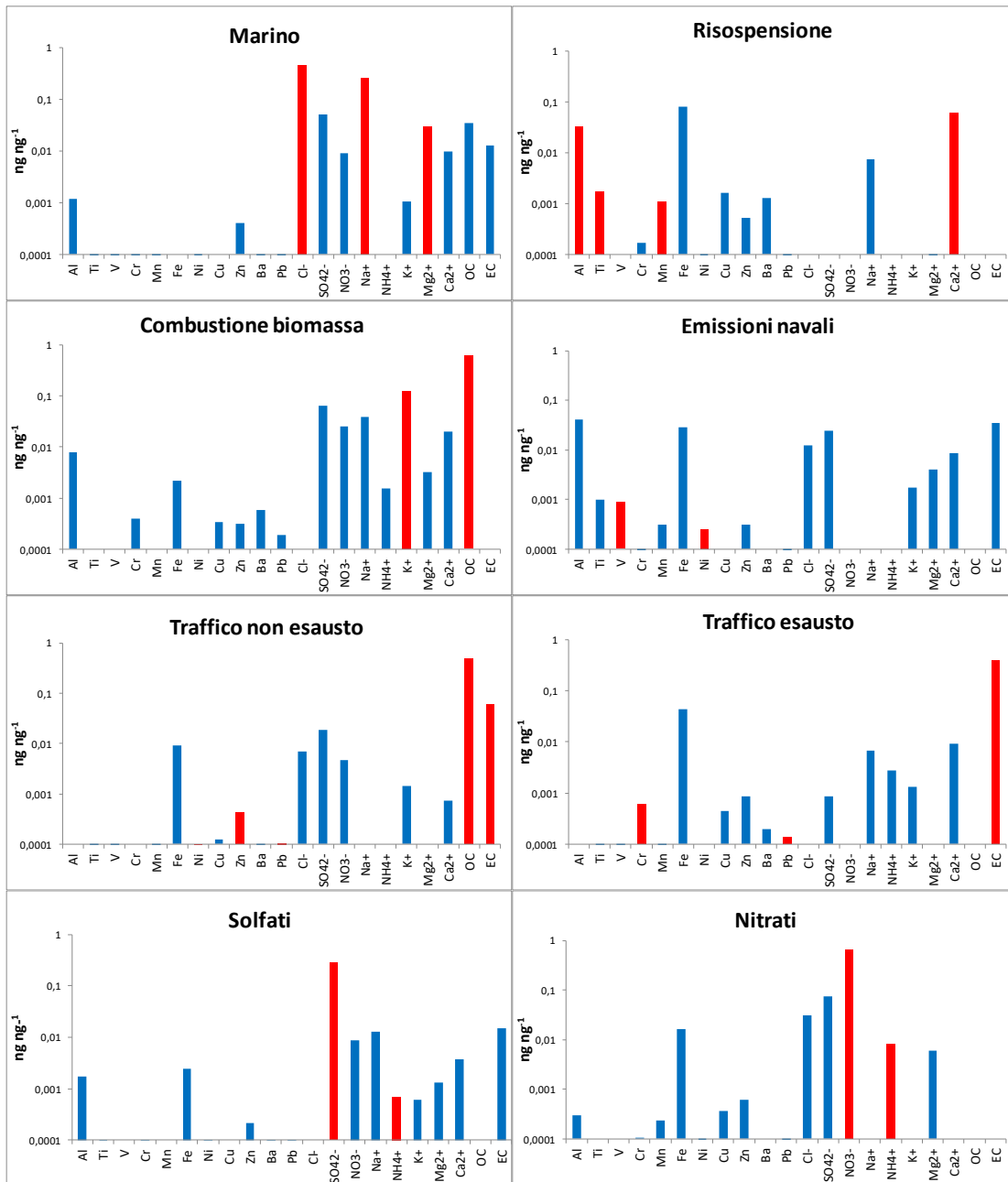


Figura 7: Profili di sorgente individuati dalla PMF. Fossamastra – (ng/ng di PM_{10}).

Nella tabella seguente sono riassunti i contributi medi di ciascuna sorgente alla concentrazione del PM_{10} in termini assoluti e percentuali, nell'intero periodo del campionamento (in alto) e nello stesso periodo di Maggiolina (in basso).

Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria

Via Bombrini 8, 16149 Genova
 Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
 C.F. e P.IVA 01305930107

Member of CISQ Federation



Media 2017-2021 (ng/m ³)	Marino	Risospensione	Traffico non esausto urbano	Traffico esausto	Emissioni navali	Combustione biomassa	Solfati	Nitrati
(%)	1590 ± 350	1950 ± 960	6240 ± 2400	1240 ± 760	830 ± 700	640 ± 420	4910 ± 1120	1310 ± 970
	9 ± 2	10 ± 5	33 ± 13	7 ± 4	5 ± 3	3 ± 2	26 ± 6	7 ± 5

Media 2019-2021 (ng/m ³)	Marino	Risospensione	Traffico non esausto urbano	Traffico esausto	Emissioni navali	Combustione biomassa	Solfati	Nitrati
(%)	1060 ± 230	2040 ± 1010	6810 ± 2620	1030 ± 630	690 ± 580	710 ± 470	3800 ± 870	420 ± 320
	6 ± 1	11 ± 5	36 ± 14	6 ± 3	4 ± 3	4 ± 3	20 ± 5	3 ± 2

Tabella 7: Contributo medio al PM₁₀ di ciascuna sorgente individuata. Fossamastra-periodo 2017-2021 (in alto), periodo 2019-2021 (in basso).

Nella **Figura 8** sono riportati in formato grafico le concentrazioni medie delle sorgenti individuate a Fossamastra nei diversi anni di monitoraggio suddivisi nelle due stagioni (estiva e invernale) in cui è stato effettuato il campionamento.

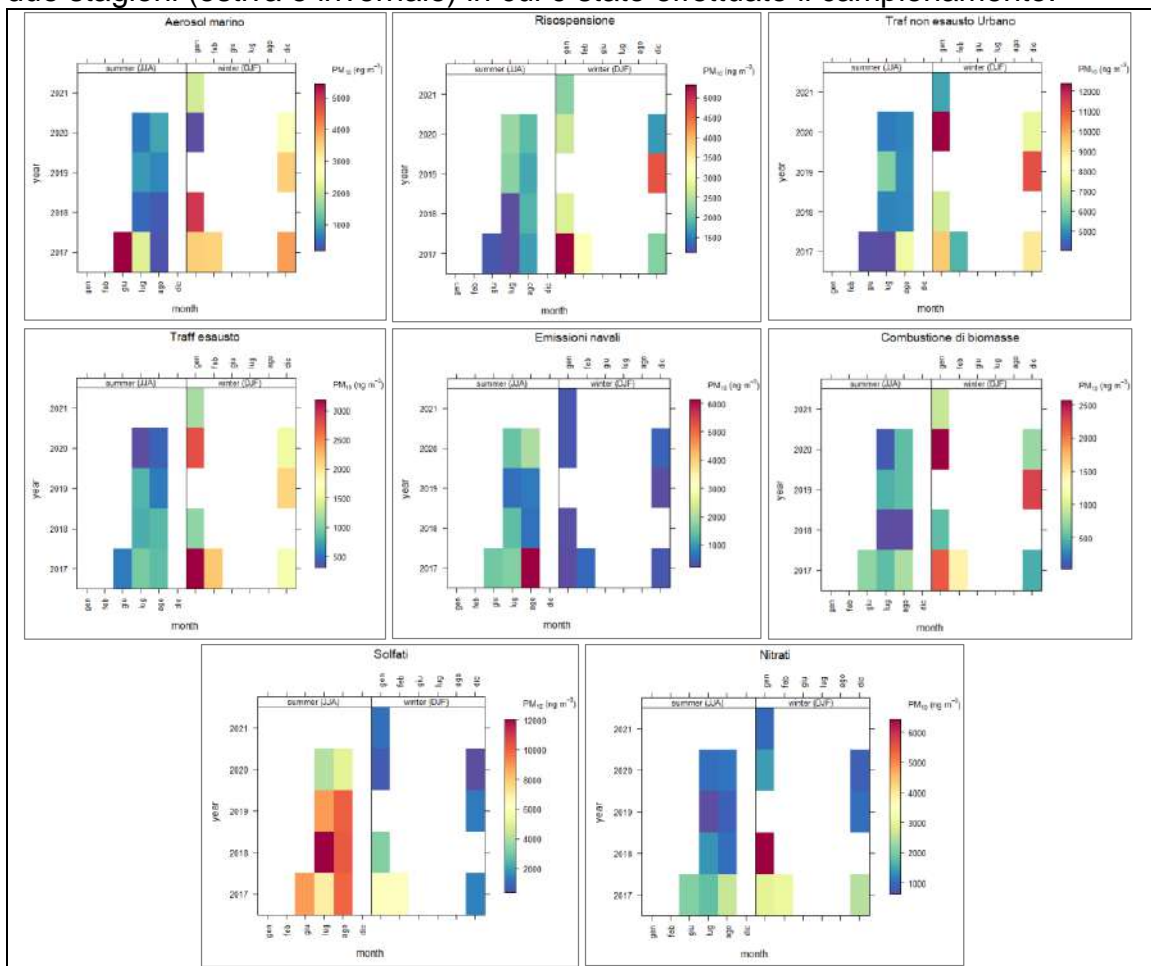


Figura 8: Contributo medio al PM₁₀ di ciascuna sorgente a Fossamastra nelle stagioni estive e invernali degli anni 2017-2021 (anni e mesi riportati sugli assi).

Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

Member of CISQ Federation



Maggiolina

Lo stesso approccio è stato eseguito sul database di Maggiolina presso cui si avevano a disposizione i dati a partire dal 2019. Anche in questo caso si riportano i risultati ottenuti dal modello a recettore con il dataset di input, inclusivo di tutti i dati ottenuti dalle campagne condotte. La correlazione tra i valori di PM₁₀ misurati gravimetricamente e ricostruiti dalla PMF è riportata in **Figura 9** e mostra che la procedura di calcolo è in grado di “ricostruire” il PM₁₀ con qualche differenza puntuale.

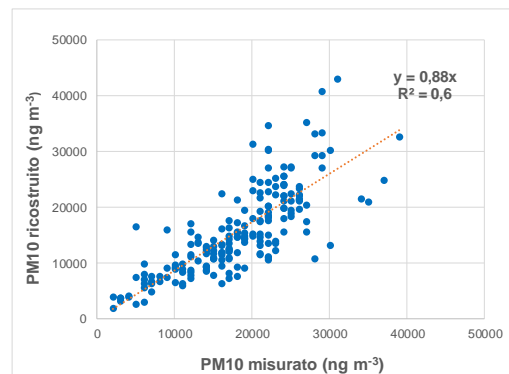


Figura 9: Retta di regressione tra massa misurata e ricostruita tramite PMF. Maggiolina-intero periodo.

Le otto sorgenti individuate per il PM₁₀ (fattori, nella terminologia PMF) sono le seguenti (traccianti indicati nelle parentesi): “*Aerosol marino*” (Na⁺, Cl⁻ e Mg²⁺), “*Risospensione*” (Al, Ti, Mn), “*Emissioni navale*” (V, Ni), “*Traffico esausto*” (EC, Ba, Cu, Fe), un fattore “*Traffico non esausto+Combustione di biomassa*” (OC, EC, K⁺, Cr) che comprende il contributo urbano nel totale, due sorgenti di tipo secondario: “*Solfati*” (SO₄²⁻, NH₄⁺) e “*Nitrati*” (NO₃⁻, NH₄⁺) e un fattore denominato “*Locale Suolo*” (Ca²⁺, Mg²⁺) molto probabilmente dovuto alla componente molto marcata di carbonati di calcio e magnesio presente vicino alla postazione di campionamento. In **Figura 10** sono riportati in scala logaritmica i profili chimici (concentrazioni relative in massa rispetto alla concentrazione di PM₁₀ misurata) delle sorgenti di PM₁₀ per il sito di Maggiolina: in rosso sono indicati gli elementi assunti come traccianti.

**Dipartimento Stato dell’Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell’Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

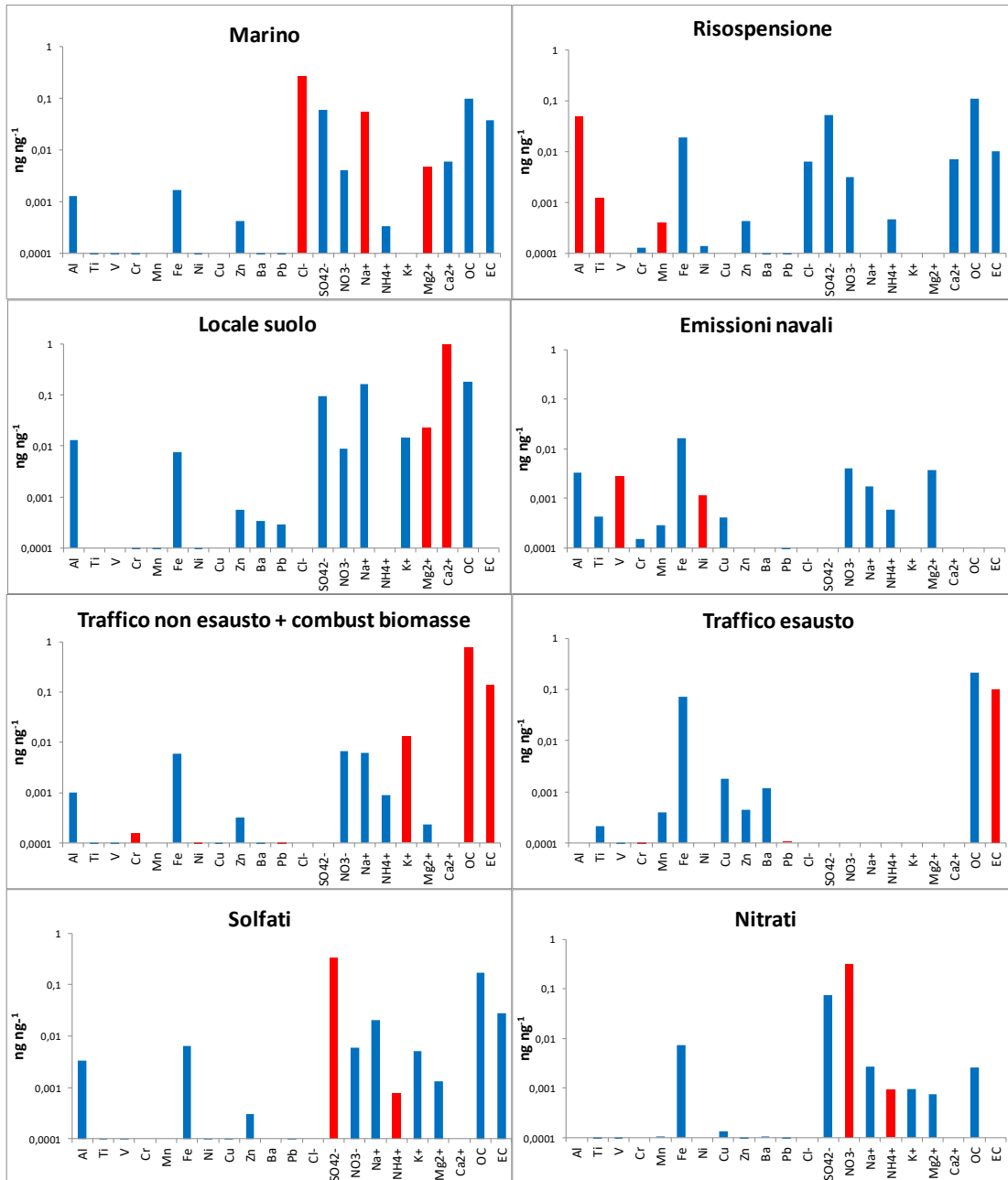


Figura 10: Profili di sorgente individuati dalla PMF. Maggiolina – (ng/ng di PM₁₀).

In **Tabella 8** sono riassunti i contributi medi di ciascuna sorgente alla concentrazione del PM₁₀ nell'intero periodo del campionamento in termini assoluti

Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

Member of CISQ Federation



e percentuali mentre nella **Figura 11** sono riportati in formato grafico le concentrazioni medie delle sorgenti individuate a Maggiolina dal 2019 suddivisi nelle due stagioni (estiva e invernale) in cui è stato effettuato il campionamento.

Media 2019-2021 (ng/m ³)	Marino	Risospensione	Traffico non esausto + comb biomassa	Traffico esausto	Emissioni navali	Locale suolo	Solfati	Nitrati
(ng/m ³)	1460 ± 310	2310 ± 950	3510 ± 2030	2800 ± 1040	420 ± 170	360 ± 300	3460 ± 2190	1350 ± 380
(%)	9 ± 2	15 ± 6	22 ± 13	18 ± 7	3 ± 1	2 ± 1	22 ± 14	9 ± 2

Tabella 8: Contributo medio al PM₁₀ di ciascuna sorgente individuata. Maggiolina – intero periodo. Le incertezze sono state tutte arrotondate all'intero più vicino e comunque con un valore minimo dell'1%.

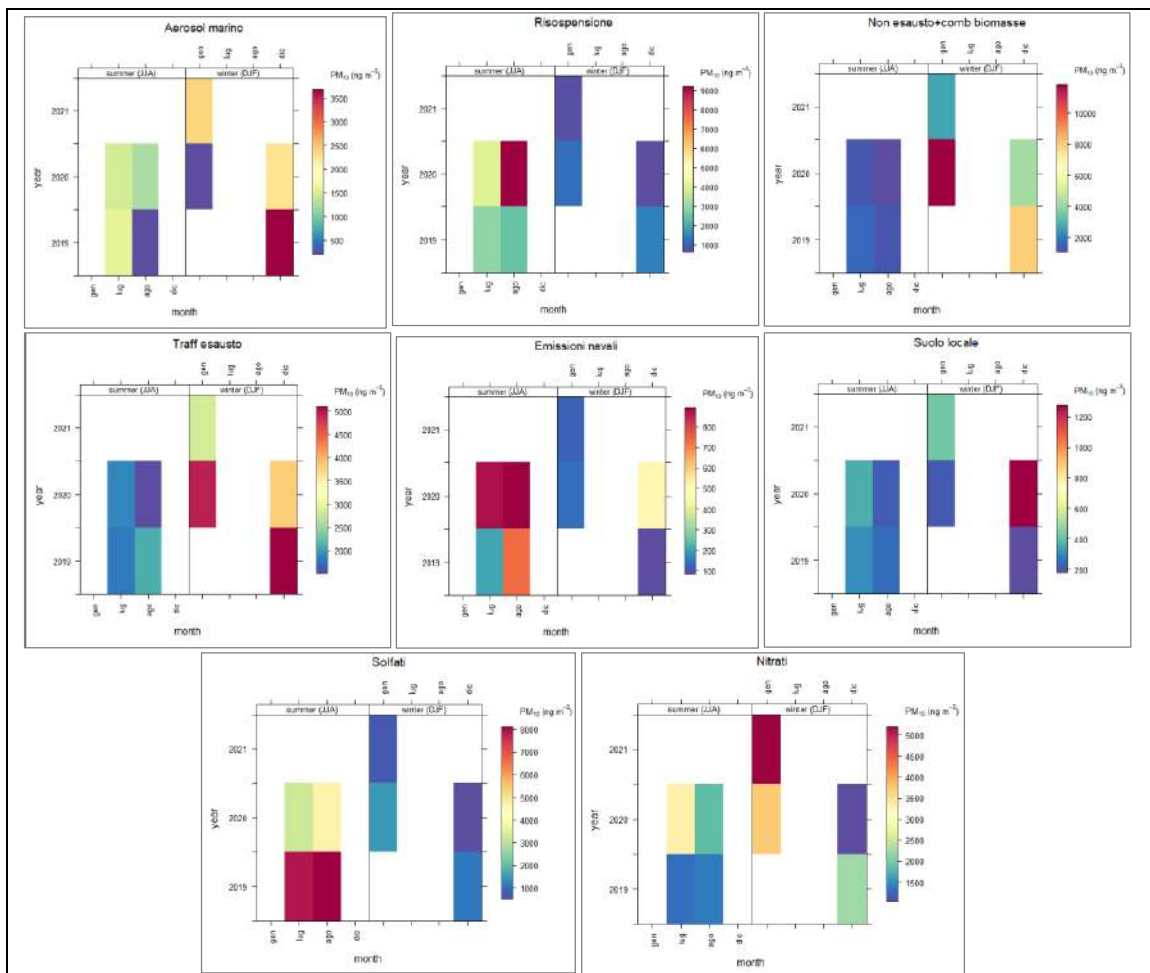


Figura 11: Contributo medio al PM₁₀ di ciascuna sorgente a Maggiolina nelle stagioni estive e invernali degli anni 2019-2021 (anni e mesi di campionamento sugli assi)

Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

Member of CISQ Federation



Le **Figure 8 e 11** evidenziano che i fattori identificati dall'analisi PMF che hanno contribuito alla concentrazione di PM10 misurata nei due siti, nel corso degli anni presentano una stagionalità lievemente differente tra loro: *Aerosol marino*, *Nitrati*, *Risospensione e Combustione di biomassa* presentano il contributo maggiore durante la stagione invernale mentre *Solfati e Emissioni navali* durante la stagione estiva. Si noti come il fattore *Emissioni navali* ha il contributo più alto generalmente in estate, soprattutto nel mese di agosto caratterizzato da traffico navale più intenso e da assenza di altre sorgenti insistenti l'area. Il *Traffico esausto* risulta abbastanza omogeneamente distribuito mentre il *Traffico non esausto* che rappresenta anche più fonti comprese il riscaldamento domestico, risulta maggiore nelle stagioni invernali anche a causa delle maggiori sorgenti presenti e dalle condizioni meteorologiche più favorevoli all'accumulo di inquinanti. Inoltre, il confronto effettuato tra i due siti per gli stessi anni (2019-2021) riportato in **Tabella 7 e 8**, evidenzia per Fossamastra un maggiore contributo da *Traffico non esausto* probabilmente dovuto a più mezzi pesanti e da *Emissioni navali* rispetto alla postazione di Maggiolina, caratterizzata da un traffico più propriamente urbano.

4.2 Commenti e confronti tra modelli

La PMF, come qualunque modello a recettore, è uno strumento "descrittivo" che si propone di ridurre la complessità della composizione del particolato atmosferico alla somma discreta di alcuni fattori emissivi denominati appunto sorgenti. Questo esercizio, inevitabilmente approssimativo, richiede una serie di verifiche che si basano su confronti con i profili emissivi delle sorgenti naturali, spesso noti a priori con buona precisione, e con i dati disponibili in letteratura da studi precedenti. In questo senso si collocano le considerazioni seguenti.

Il rapporto di concentrazione Na^+/Cl^- nella sorgente "*Aerosol marino*" in entrambe le postazioni risulta essere $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0.6 \pm 0.3$, valore in linea con quello stechiometrico dell' NaCl disciolto nell'acqua marina.

La sorgente "*Risospensione*" è parzialmente "naturale" in quanto i suoi componenti caratteristici (Ca, Fe, e gli altri elementi tipici della composizione della crosta terrestre) ricevono, in area urbana, contributi anche da sorgenti antropiche; per questo motivo nel profilo ci sono elementi caratteristici del *Traffico* (Zn, Cu e Pb). Inoltre, per la somiglianza delle composizioni, questa sorgente potrebbe rappresentare una miscela della polvere crostale e delle emissioni della Centrale ENEL (Contini et al., 2016), quest'ultima con contributo trascurabile. In altri studi (Perrone et al., 2011) la risospensione del suolo è stata identificata anche dalla presenza di carbonato di calcio: il calcio è presente infatti nel fattore "*Risospensione*" a Fossamastra e a Maggiolina nel fattore identificato

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

separatamente come “*Locale suolo*”, tracciato esclusivamente da Ca e Mg, a causa verosimilmente della postazione sottoposta a passaggio di cani e pedoni.

Sono stati poi identificate due sorgenti di traffico ma più prettamente urbane. Nel fattore “*Traffico esausto*”, l'analisi PMF estrae per gli elementi traccianti il rapporto medio di concentrazione: $\langle \text{Cu/Zn} \rangle = 0.5 \pm 0.4$ per entrambi i siti, valore in abbastanza in linea con quello misurato nel PM₁₀ in altri siti di Genova (in media $\langle \text{Cu/Zn} \rangle = 1.0 \pm 0.2$; Mazzei et al., 2008). Nel profilo del “*Traffico non esausto*” invece si notano elementi terrigeni (Fe) dovuti al risollevarimento della polvere di suolo per usura del manto stradale ma soprattutto di metalli (Cr, Zn) dovuti ad abrasione di freni e di pneumatici a causa anche del volume maggiore dei veicoli circolanti negli ultimi anni. A Maggiolina in questo fattore è compresa la combustione di biomasse difficilmente separabile dal modello (traccianti più deboli); quest'ultima, caratterizzata dai traccianti K e OC (Zhang et al., 2008) è invece stata identificata a Fossamastra. La sorgente nominata “*Emissione navali*” tracciata da V e Ni è associata alla combustione di oli pesanti del traffico navale (Cesari et al., 2016; Gregoris et al., 2015). In questo studio, il rapporto medio $\langle \text{V/Ni} \rangle = 3.0 \pm 0.5$ è simile alla media cittadina relativa ad altri siti italiani e a diverse stazioni di Genova negli anni passati, $\langle \text{V/Ni} \rangle = 2.7 \pm 0.7$ (Mazzei et al., 2008; Bove et al., 2016; Cesari et al., 2016). Le sorgenti caratterizzate dai traccianti NO₃⁻ e NH₄⁺ e quella da SO₄²⁻ e NH₄⁺ rappresentano i nitrati e i solfati di origine secondaria, i cui contributi risultano molto rilevanti.

Uno studio commissionato da ENEL acquisito con prot. ARPAL n. 3548 del 09/02/2022, mediante l'applicazione di un sistema basato sul modello di chimica e trasporto CAMx, ha riguardato anche la valutazione quantitativa del contributo delle sorgenti emmissive relativo a specifici recettori nel territorio della Spezia tra cui i due siti indagati nelle campagne sperimentali qui descritte. Lo studio ha permesso di quantificare il contributo delle principali categorie emmissive che insistono sull'area e che sono maggiormente coinvolte nei processi di formazione e dispersione degli inquinanti considerati, tra cui fonti antropiche (trasporto su strada, riscaldamento domestico, attività portuali, industriali) e fonti naturali (es. sale marino). I metodi utilizzati nei due approcci sono completamente diversi, in quanto con il modello al recettore (PMF) un "fattore" è essenzialmente un gruppo di componenti di PM per i quali i valori di concentrazione rimangono costanti nel tempo o, alternativamente, mostrano andamenti temporali correlati, con i modelli di chimica e trasporto (CAMx), l'identificazione delle sorgenti è basata sulla struttura delle categorie dell'inventario delle emissioni, definita attraverso un approccio dal basso verso l'alto con ciascuna attività associata a uno specifico modello di emissione. Ciò nonostante, si è potuto valutare il contributo per alcune sorgenti a Fossamastra calcolato per lo stesso periodo delle campagne effettuate

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

nell'anno 2017. Dato che le emissioni naturali sono stimate con approcci totalmente indipendenti da quelle antropiche, nel caso specifico del sale marino nel PM10, il confronto evidenzia valori molto simili dai due modelli così come per le fonti individuate in modo sostanzialmente omogeneo dai due approcci (es. solfato più nitrato $8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in inverno e $8.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in estate per la PMF e trasporto a lunga distanza $8.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in inverno e $8.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in estate per CAMx).

5. CONCLUSIONI

Il campionamento e le analisi effettuate a La Spezia durante gli anni 2017-2021, hanno consentito di ottenere un quadro compositivo abbastanza completo del particolato atmosferico che include le componenti organiche, ioniche ed elementari. Infatti, il dataset ampio e distribuito su più stagionalità e condizioni meteorologiche ha permesso di meglio approfondire le caratteristiche emissive e l'impatto delle principali sorgenti che insistono nell'area urbana della Spezia, consentendo così di tratteggiare un quadro abbastanza definito.

I risultati ottenuti mostrano concentrazioni di PM₁₀ e di alcuni suoi componenti (in particolare ioni, OC ed EC) non trascurabili.

I risultati dell'analisi del modello a recettore (PMF) hanno evidenziato la presenza di 6 sorgenti primarie e di 2 sorgenti secondarie di PM₁₀ con un apportionamento che vede le sorgenti antropiche (*Solfati secondari, Nitrati secondari, Traffico esausto e non esausto, Emissioni navali, Combustione di biomasse*) contribuire per più dell'80% di questo valore.

Infine, va notato che uno dei contributi più rilevanti relativo al particolato secondario individuato dalla PMF, potrebbe essere dovuto sia alle sorgenti delle regioni confinanti, che ai contributi di origine naturale e antropica che reagiscono in atmosfera o si producono su scale spaziali più ampie. Fra i settori antropici locali, il traffico urbano e l'attività navale e portuale contribuiscono in modo significativo alle concentrazioni di PM10 misurate.

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107

6. BIBLIOGRAFIA

Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Peya, J., et al., 2009. Quantify in road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2. *Atmos. Environ.*, 43, 2770–2780.

Bove, M.C., Brotto, P., Cassola, F., Cuccia, E., Massabò, D., Mazzino, A., Piazzalunga, A., Prati, P., 2014. An integrated PM2.5 source apportionment study: Positive Matrix Factorisation vs. the Chemical Transport Model CAMx. *Atmos. Environ.*, 94, 274–286.

Bove, M.C., Brotto, P., Calzolari, G., Cassola, F., Cavalli, F., Fermo, P., Hjorth, J., Massabò, D., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., 2016. PM10 source apportionment applying PMF and chemical tracer analysis to ship-borne measurements in the Western Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 125, 140–151.

Belis, C.A., F. Karagulian, F. Amato, M. Almeida, P. Artaxo, D.C.S. Beddows, V. Bernardoni, M.C. Bove, S. Carbone, D. Cesari, (.), P. Prati, A.S.H. Prevôt, U. Quass, X. Querol, D. Saraga, J. Sciare, A. Sfetsos, G. Valli, R. Vecchi, M. Vestenius, E. Yubero, P.K.Hopke. 2015. A new methodology to assess the performance and uncertainty of source apportionment models II: The results of two European intercomparison exercises. *Atmos. Environ.*, 123, 240-250.

Cesari, D., Donateo, A., Conte, M., Merico, E., Giangreco, A., Giangreco, F., et al., 2016. An inter-comparison of PM2.5 at urban and urban background sites: chemical characterization and source apportionment. *Atmos. Res.*, 174–175, 106–119.

Contini, D., Cesari, D., Genga, A., Siciliano, M., Ielpo, P., Guascito, M.R., et al., 2014. Source apportionment of size-segregated atmospheric particles based on the major watersoluble components in Lecce (Italy). *Sci. Total Environ.*, 472, 248–261.

Contini, D., Cesari, D., Conte, M., Donateo, A., 2016. Application of PMF and CMB receptor models for the evaluation of the contribution of a large coal-fired power plant to PM10 concentrations. *Sci. Total Environ.*, 560–561, 131–140.

Gregoris, E., Barbaro, E., Morabito, E., Toscano, G., Donateo, A., Cesari, D., Contini, D., Gambaro, A., 2015. Impact of maritime traffic on polycyclic aromatic

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107



hydrocarbons, metals and particulate matter in Venice air. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 6951–6959.

Mazzei, F., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Sci. Total Environ.*, 401, 81–89.

Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111–126.

Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust, non-negative factor analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 37, 23–35.

Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Anal. Chim. Acta.*, 490, 277–289.

Paatero, P., 2010. User's Guide for Positive Matrix Factorization Programs PMF2 and PMF3, 22 Part1: Tutorial. University of Helsinki, Finland.

Pandolfi, M., Gonzalez Castanedo, Y., Alastuey, A., Rosa, J.d.I., Mantilla, E., Campa, A.S.d.I., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18, 260–269.

Perrone, M.R., Piazzalunga, A., Prato, M., Carofalo, I., 2011. Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: carbonaceous species contributions. *Atmos. Environ.*, 45, 7470–7477.

Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmos. Environ.*, 19, 9–25.

Zhang, L., Vet, R., Wiebe, A., Mihele, C., Sukloff, B., Chan, E., Moran, M.D., Iqbal, S., 2008. Characterisation of the size-segregated water-soluble inorganic ions at eight Canadian rural sites. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7133–7151.

**Dipartimento Stato dell'Ambiente e Tutela
dai Rischi Naturali – U.O. Qualità dell'Aria**

Via Bombrini 8, 16149 Genova
Tel. +39 010 64371 PEC: arpal@pec.arpal.liguria.it
C.F. e P.IVA 01305930107