

# LE NUOVE METODICHE PER LA VALUTAZIONE DELL'IMPATTO SULLA QUALITA' DELL'ARIA DELLE EMISSIONI DELLE CENTRALI A CARBONE

**D. Contini, A. Donateo, D. Cesari, M. Conte, E. Merico, A. Dinoi**

Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima

Consiglio Nazionale delle Ricerche

CNR-ISAC, U.O.S. di Lecce, Str. Prv. Lecce-Monteroni km 1.2

Contatto: [d.contini@isac.cnr.it](mailto:d.contini@isac.cnr.it)



**Convegno Ambiente e Salute: attualità e prospettive di  
ricerca e di intervento nel territorio di Brindisi**

**14 Settembre 2015**



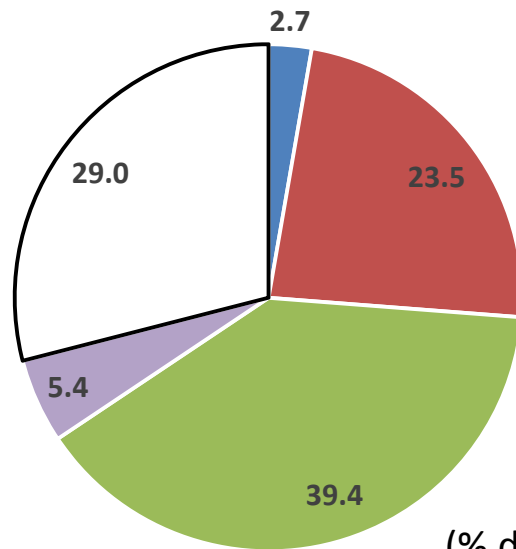
Presentare la **metodologia, allo stato dell'arte, sviluppata specificatamente per l'analisi dell'impatto delle centrali termoelettriche a carbone.**

**Stimare il contributo della centrale a carbone Federico II alle concentrazioni di PM<sub>10</sub> atmosferico** in diversi siti di misura localizzati nella Provincia di Brindisi utilizzando metodologie di valutazione allo stato dell'arte.

E' stato scelto il **PM<sub>10</sub> come inquinante di riferimento** in quanto è un inquinante **normato dalle legislazione vigente** che **presenta spesso delle criticità** in termini di superamenti delle soglie normative in diverse aree urbane Italiane ed Europee. Inoltre il **PM<sub>10</sub> ha una composizione chimica eterogenea** (sali, sostanze carboniose organiche ed inorganiche, metalli) ed è il **veicolo del trasporto di potenziali specie tossiche** e del loro trasferimento tra le diverse matrici (aria, acqua e suolo).

La valutazione del contributo riguarda il **contributo primario** (particelle emesse come tali alla sorgente) ed il **contributo al solfato di origine secondaria** (particelle che si formano in atmosfera). L'analisi è fatta **sul solfato** dove è atteso il **maggiore contributo della centrale rispetto ad altre forme di particolato secondario** (ad esempio nitrato).

95 campioni giornalieri di  $PM_{10}$  raccolti tra luglio 2006 e gennaio 2008 in cinque siti di misura nella **Provincia di Brindisi**.



(% del  $PM_{10}$ )

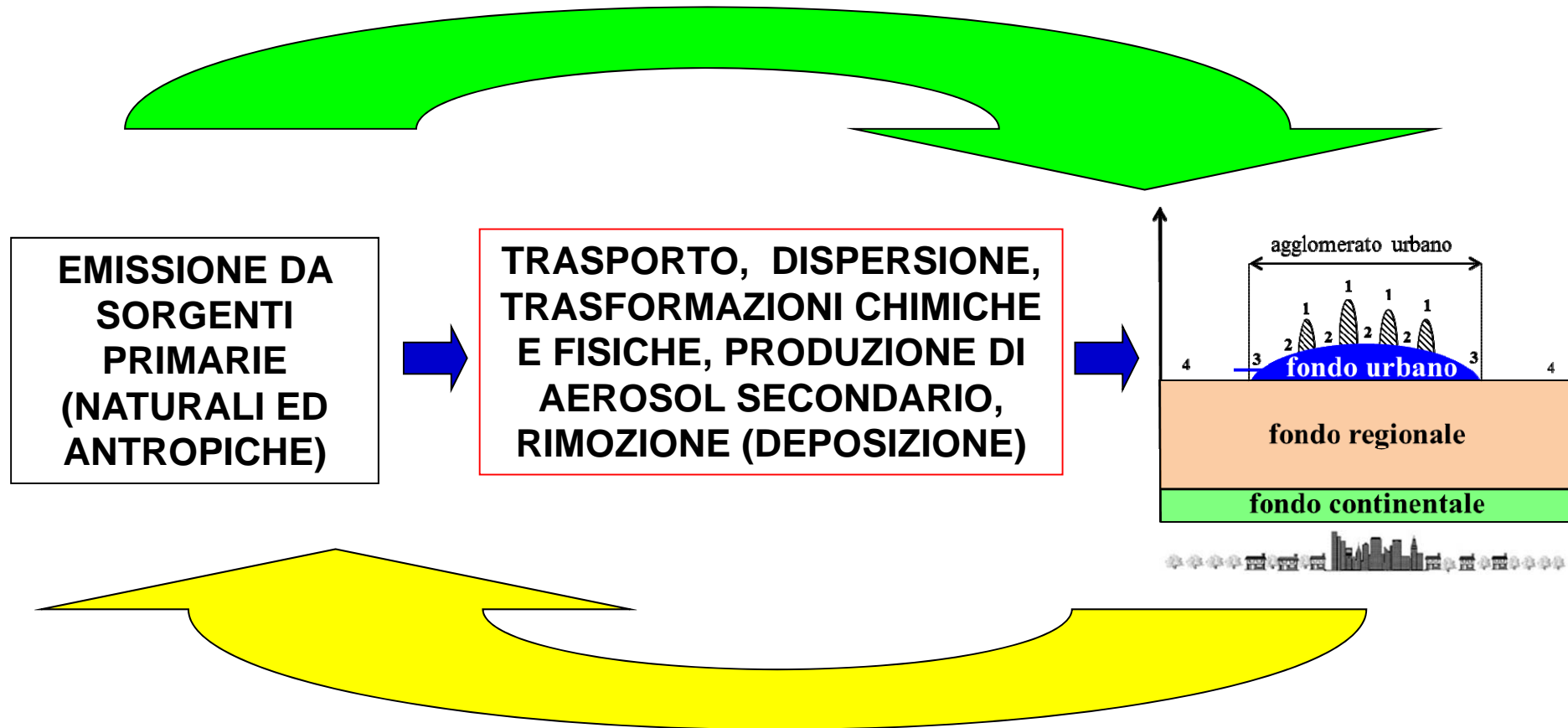
■ EC ■ OC ■ Ioni solubili ■ Metalli □ Indeterminato

Media ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Minimo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Massimo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
26.6	7.1	53.1

La caratterizzazione chimica spiega il **71% del  $PM_{10}$**  e contiene le specie principali → **dataset idoneo all'applicazione dei modelli a recettore.**

Individuazione e la valutazione quantitativa del contributo delle diverse sorgenti (antropiche e naturali) alle concentrazioni in atmosfera – **problema non lineare.**

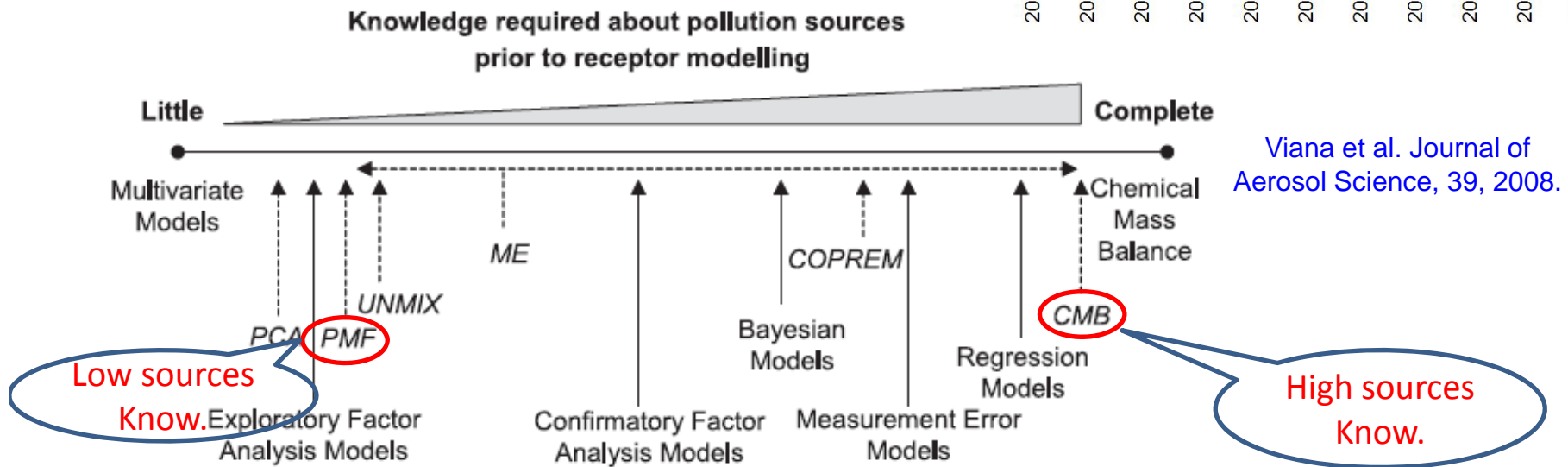
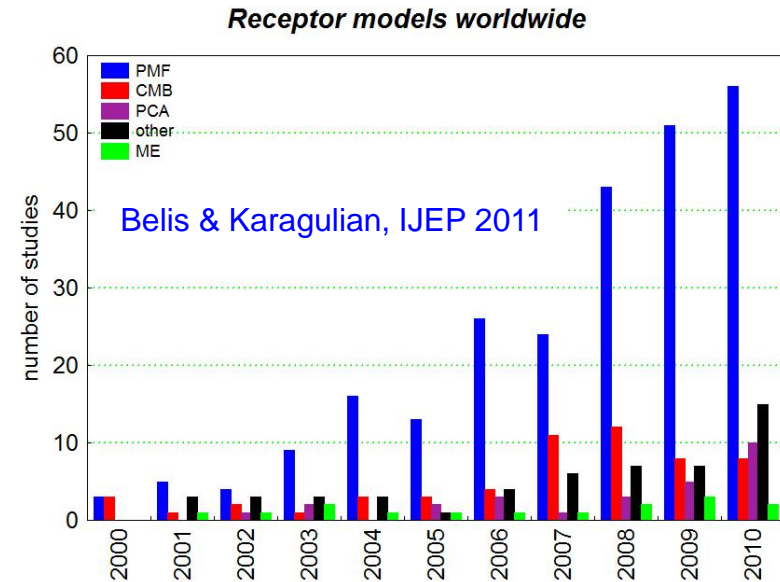
## CTM – Chemical Transport Model



## SOURCE APPORTIONMENT – Receptor Models

I modelli a recettore più utilizzati sono il modello **Chemical Mass Balance (CMB)** ed il modello **Positive Matrix Factorization (PMF)**.

Il particolato da centrale termoelettrica a carbone è **caratterizzato da Al e Si** che lo avvicinano molto alla composizione delle polveri di origine crostale (erosione del suolo e risollevarimento). **Problemi di collinearità.**



La metodologia utilizzata per il source apportionment si basa sull'**integrazione dei modelli a recettore PMF** (Positive Matrix Factorization) e **CMB** (Chemical Mass Balance) che sono i modelli a recettore più utilizzati a livello internazionale per l'analisi del contributo delle centrali termoelettriche (in aggiunta ai Chemical Transport Models).

I modelli a recettore applicati **sono indipendenti** tra loro, pur utilizzando entrambi i markers chimici per caratterizzare le sorgenti che insistono in uno specifico sito di misura. **La loro applicazione simultanea permette di ottenere dati statisticamente più robusti.**

Le informazioni meteorologiche, i risultati di simulazioni con il modello a dispersione CALPUFF, ed il profilo chimico della sorgente misurato al camino sono utilizzati per **limitare i problemi associati alla collinearità della sorgente.**



**Il modello (EPA-PMF 5.0) ha fornito una soluzione ragionevole a 8 fattori che sono stati interpretati come altrettante sorgenti:**

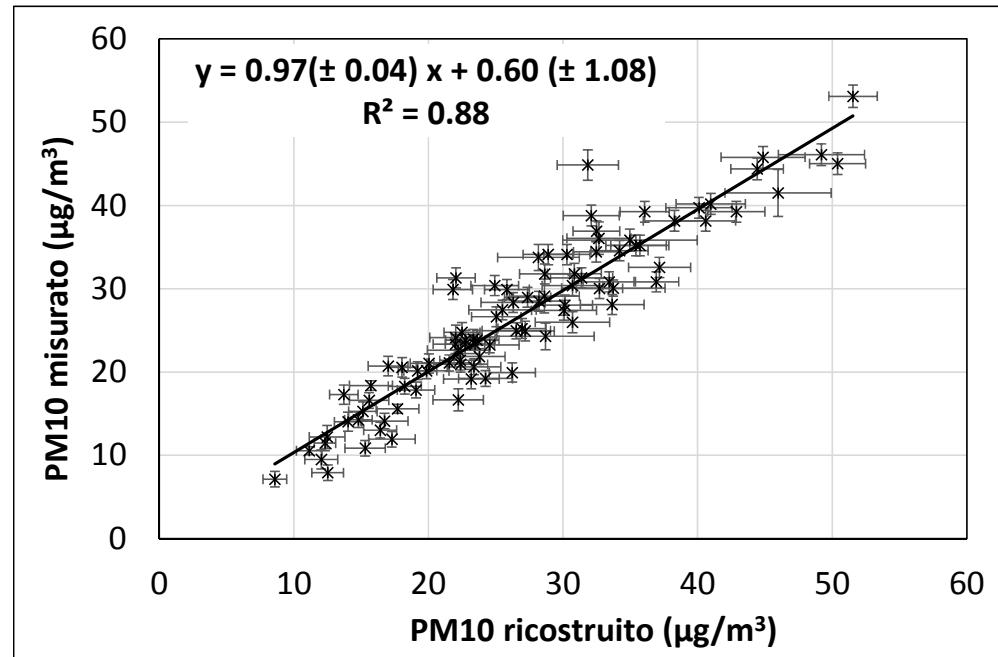
1. **Spray marino**: caratterizzato dalle specie chiave  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ;
2. **Solfato secondario**: caratterizzato dalle specie chiave  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ ;
3. **Nitrato secondario**: caratterizzato dalla specie chiave  $\text{NO}_3^-$ ;
4. **Combustione biomasse**: caratterizzato dalle specie chiave OC,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e Zn.
5. **Traffico veicolare**: caratterizzato dalle specie chiave EC, OC e in misura minore Zn;
6. **Terrigeno+centrale**: caratterizzato da Si, Al, Ti e Fe. Il PMF non separa direttamente i due contributi poiché entrambe le sorgenti sono caratterizzate dalle stesse specie markers. E' stata quindi sviluppata una apposita metodologia per farlo.
7. **Crostale risospeso**: caratterizzato dalla specie chiave  $\text{Ca}^{2+}$  e, in misura minore, Fe, Al e Si.
8. **Industriale 2**: caratterizzato da Sb e, in misura minore, Cr.

**L'incertezza sui contributi è stata valutata con la tecnica del bootstrap.**

## Qualità dei risultati del modello



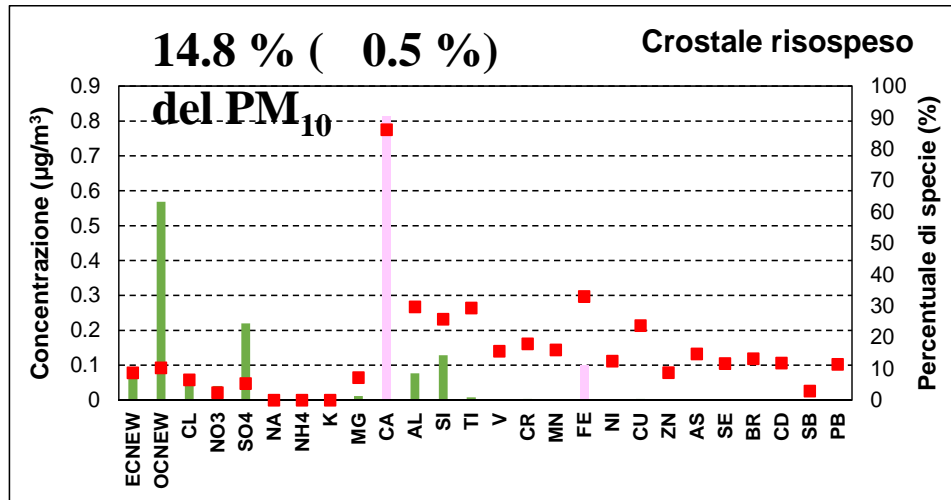
- Buona ricostruzione del PM<sub>10</sub> misurato.
- Massa non spiegata ridotta (circa -0.5%).
- Buon accordo tra sorgenti stimate dal modello e calcoli diretti dal bilancio di massa.



	Risultato source apportionment (%)	Calcolo Diretto (%)
<b>Marino</b> (calcolo da composizione media acqua marina)	<b>10.2 (± 1.3)</b>	<b>9.4 (± 0.6)</b>
<b>Solfato</b> calcolo stechiometrico da nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>19.6 (± 1.7)</b>	<b>19.3 (± 1.4)</b>
<b>Crostale (terrigeno)</b> calcolo da composizione media ossidi di metalli	<b>19.5 (± 1.8)</b>	<b>17.0 (± 1.5)</b>

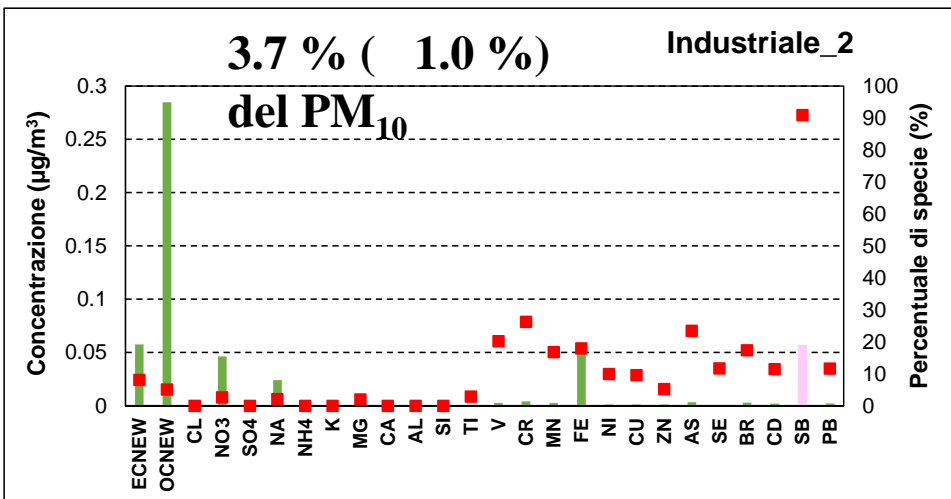


## Qualità dei risultati: confronto con letteratura scientifica riguardante siti di misura nel Salento

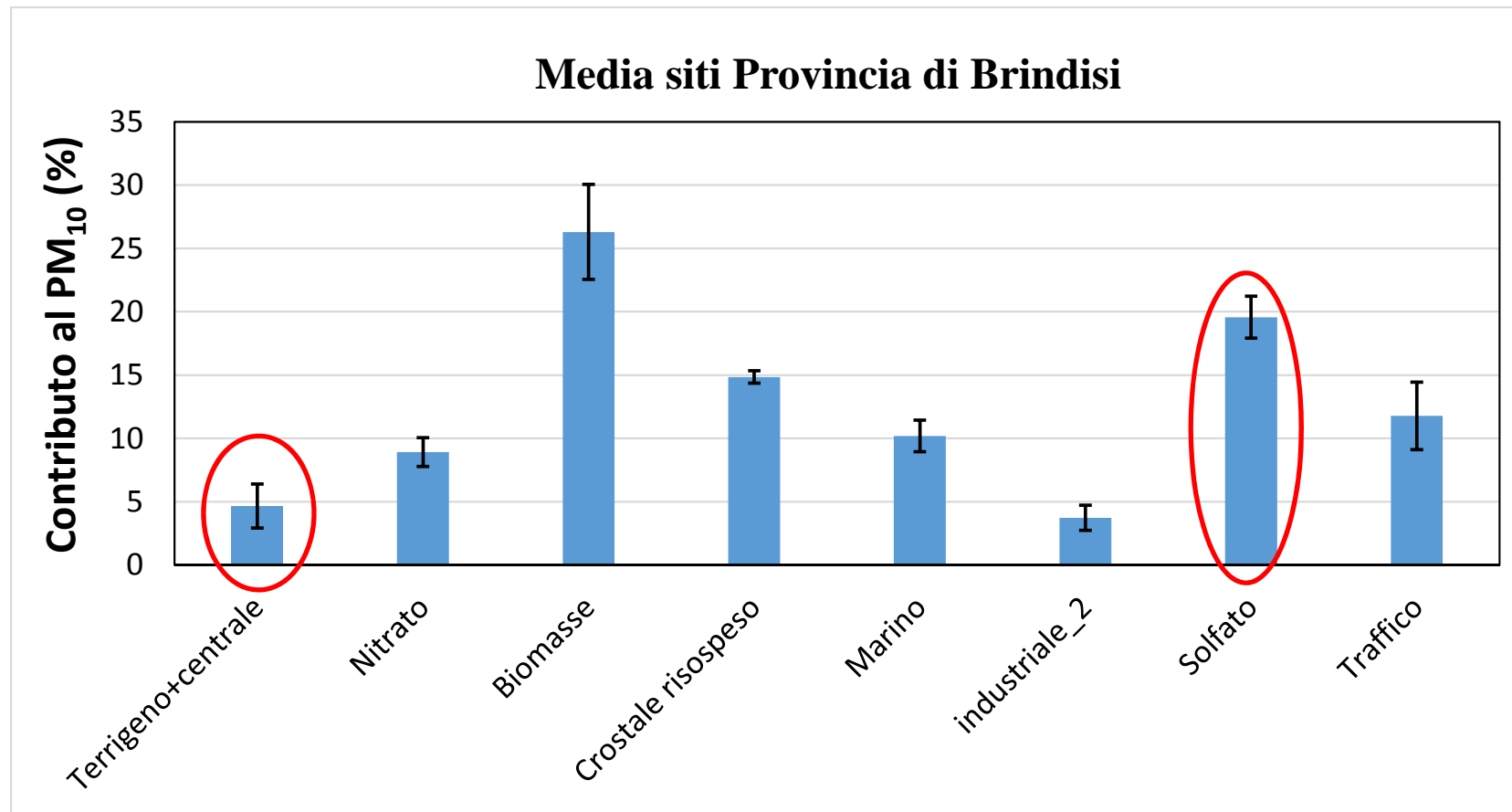


Osservato anche in un precedente studio nel fondo urbano di Lecce (Contini et al, Science of the Total Environment 472, 248-261, 2014).

Osservato in un precedente studio nell'area industriale/portuale di Brindisi (Cesari et al., Science of the Total Environment 497-498, 392-400, 2014).



Osservato anche in un precedente studio nell'area industriale/portuale di Brindisi (Cesari et al., Science of the Total Environment 497-498, 2014).

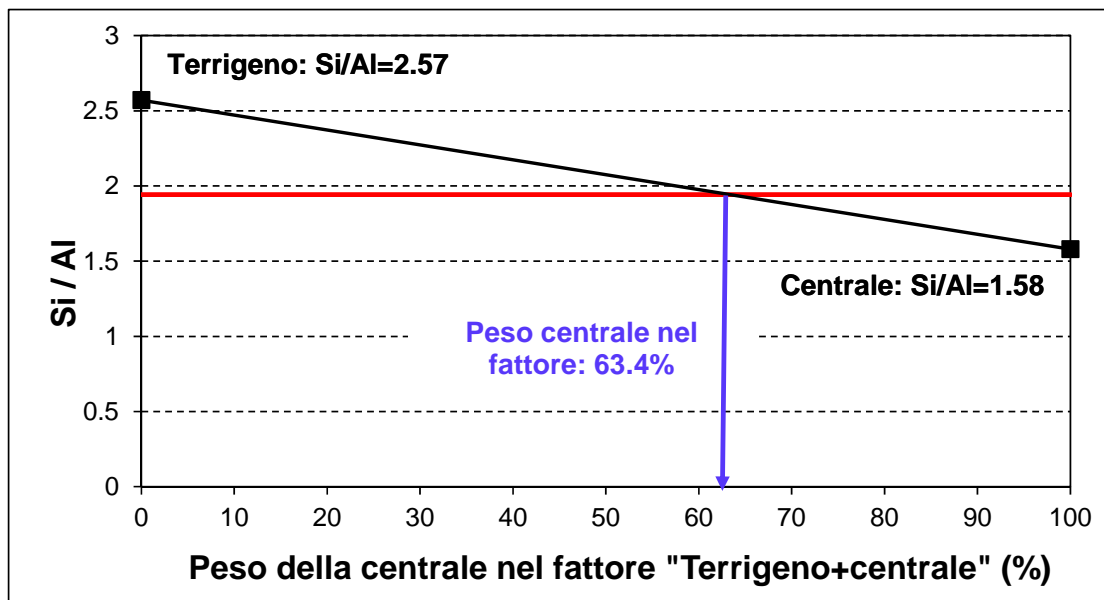


**Il contributo della centrale risulta: nel fattore "Terrigeno+centrale" per aerosol primario e "Solfato" per aerosol secondario.**

Per separare il contributo della centrale da quello terrigeno nel fattore di sorgente "Terrigeno+centrale" identificato dal modello PMF sono stati utilizzati **due approcci indipendenti**:

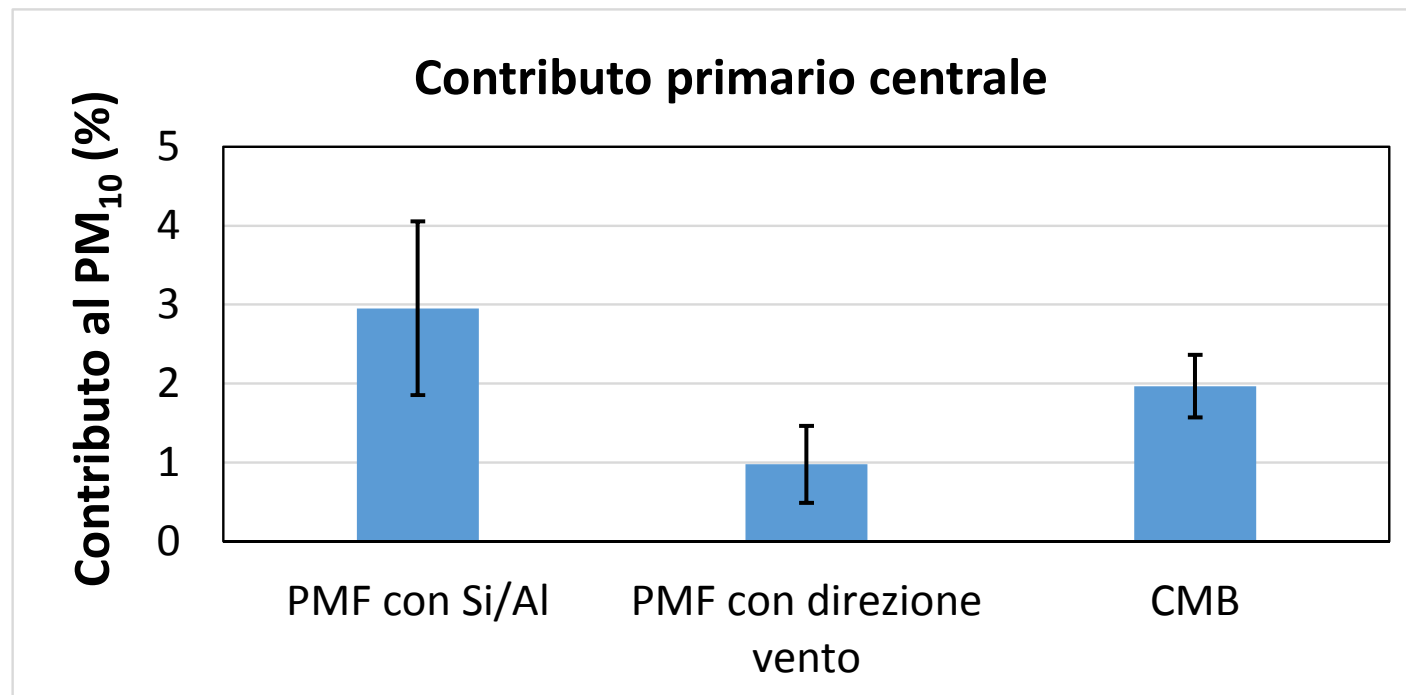
Rapporto diagnostico Si/Al

Analisi direzione del vento e simulazioni CALPUFF



Si individuano i giorni in cui non c'è impatto della centrale, per ogni sito di misura, considerando sia la direzioni prevalenti del vento sia le simulazioni del modello CALPUFF.

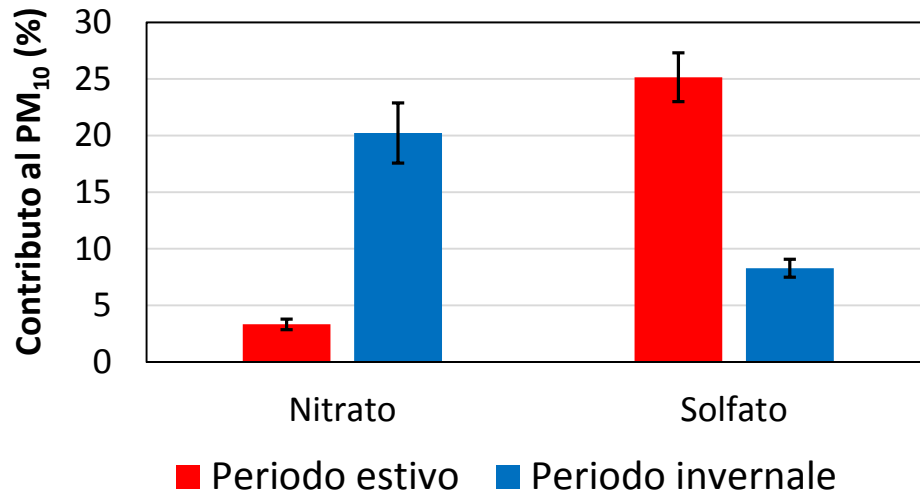
Si stima il contributo medio del terrigeno da questi giorni e lo si sottrae dal valore medio complessivo del fattore "Terrigeno + centrale".



**I diversi metodi sono congruenti** considerando l'incertezza sperimentale. **Il contributo medio al PM<sub>10</sub> risulta tra 1% e 3%.**

Le differenze tra i siti non sono rilevabili in quanto generalmente inferiori all'incertezza sperimentale ad esclusione del **sito di Cerano (centrale) dove il contributo non è essenzialmente rilevabile (0.3% - 0.3%)**. Il sito è vicino alle ciminiere della centrale che emettono ad alta quota e non si ha ancora significativa ricaduta.

## Secondario inorganico

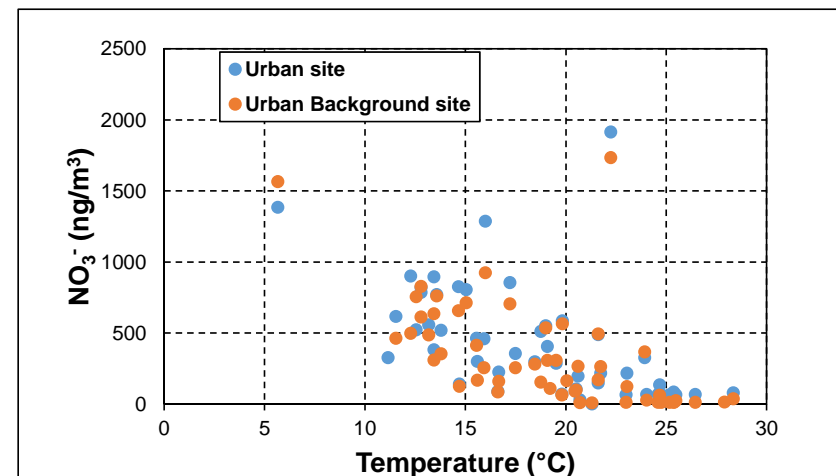
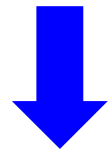


Il nitrato è termicamente instabile ed il suo contributo al  $PM_{10}$  diminuisce nel periodo estivo. Il solfato ha un comportamento inverso con un contributo che aumenta nel periodo estivo.

- Il 93% del solfato è di origine antropica ed è principalmente solfato di ammonio (particelle fini). Il solfato marino è circa 1% del  $PM_{10}$ .
- Interazione spray marino e prodotti degli ossidi di azoto: deplezione di Cl (61%) e formazione di nitrato di sodio nelle particelle coarse. Il nitrato di ammonio è minoritario soprattutto nel periodo estivo.

Confermato da misure effettuate a Lecce (Contini et al., Science of the Total Environment 472, 248–261, 2014).

Compatibile con i risultati del progetto Regionale PROMETEOS a Lecce

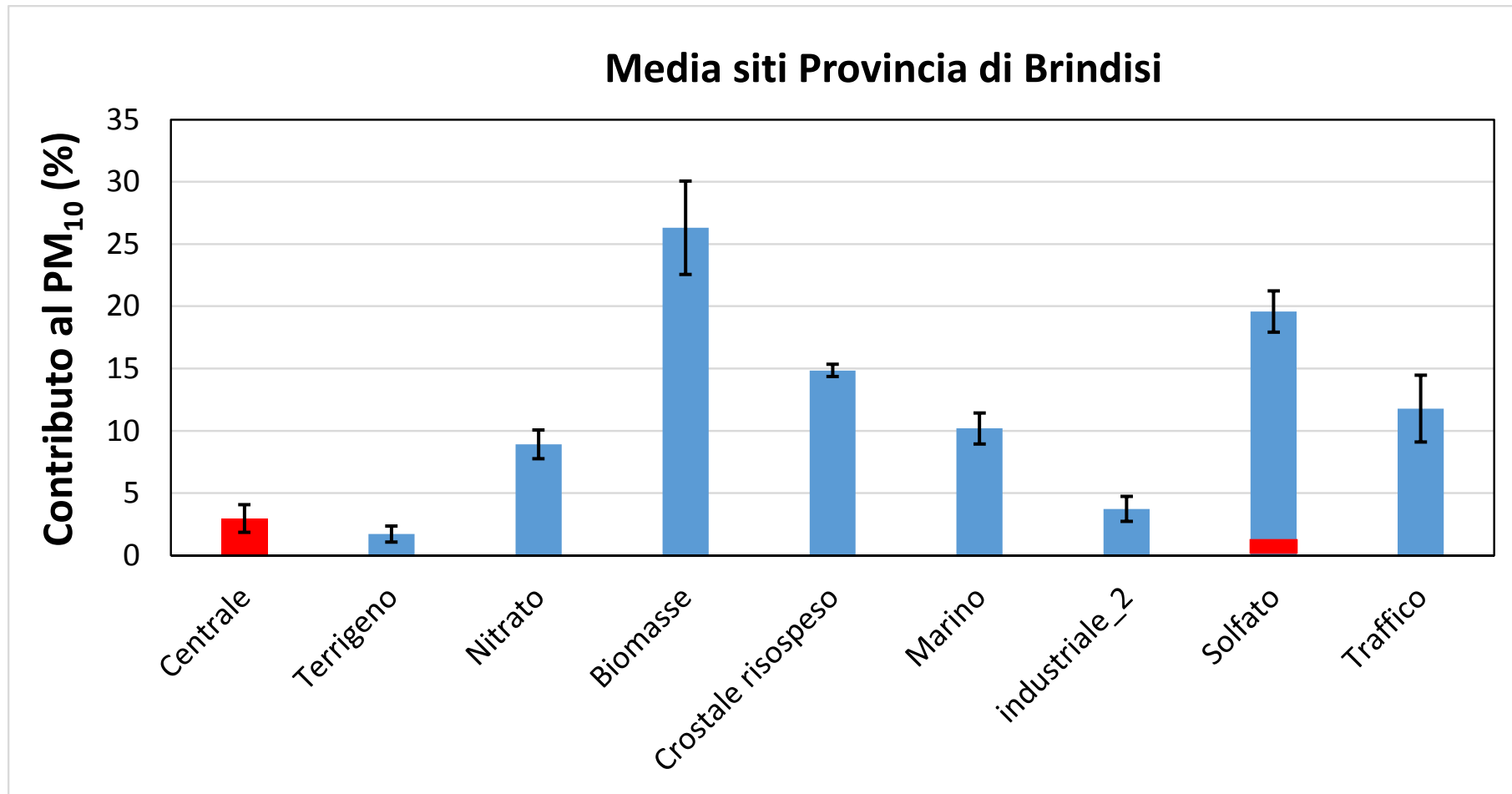


E' stata fatta una prima valutazione del contributo della centrale al solfato di origine secondaria. La metodologia utilizzata prevede i seguenti step:

- 1) valutazione del **rapporto  $\text{SO}_4^{=}/\text{PM}_{10}$ (primario)** medio giornaliero con le simulazioni del CALPUFF per ogni giorno di misura.
- 2) Valutazione della **concentrazione di  $\text{SO}_4^{=}$  associata alla centrale** utilizzando il rapporto del punto (1) e la stima del  $\text{PM}_{10}$ (primario) fatta con il modello a recettore (più conservativa).
- 3) Valutazione della **concentrazione di solfato d'ammonio associata alla centrale** a partire dalle concentrazioni del punto (2). Effetto conservativo rispetto ad altre forme di solfato (ad esempio bisolfato di ammonio).
- 4) Stima del **contributo al  $\text{PM}_{10}$  misurato di solfato secondario associato alla centrale** in termini relativi rispetto e dell'incertezza (intorno al 50% della stima).

**Il contributo medio della centrale al solfato di ammonio secondario risulta circa 1% del  $\text{PM}_{10}$  nel periodo e nei siti in esame.**





- E' stato analizzato un dataset di 95 campioni giornalieri di  $PM_{10}$  raccolti nella Provincia di Brindisi tra luglio 2006 e gennaio 2008.
- E' stato fatto il source apportionment utilizzando il modello a recettore PMF ed il modello a recettore CMB, ed integrando le simulazioni del modello a dispersione CALPUFF, caratterizzando **il contributo di 8 sorgenti di particolato** nell'area in studio. **Si ritrovano molte caratteristiche delle sorgenti osservate in altri studi nel Salento.**
- **Il contributo primario della centrale Federico II al  $PM_{10}$  è risultato tra 1% e 3%** valutato con tre approcci diversi ed indipendenti che hanno dato risultati congruenti. **Il contributo non risulta rilevabile in prossimità delle emissioni** (sito di Cerano).
- E' stata sviluppata una metodologia per una prima stima (conservativa) del contributo della centrale al **solfo secondario che è risultato circa 1% del  $PM_{10}$ .**
- Verranno svolte **campagne di misura nel 2016 in diverse stagioni** simultaneamente su più siti di misura per analizzare le variazioni stagionali del contributo della centrale ed i trends rispetto al periodo analizzato in questo lavoro.
- Sarà **incluso un sito di misura a maggiore distanza: l'Osservatorio Climatico-Ambientale di ISAC-CNR a Lecce** (stazione regionale della rete globale GAW) per migliorare la valutazione dell'impatto al particolato secondario sul  $PM_{10}$  e sul  $PM_{2.5}$ .
- **Confronti dei contributi rilevati in prossimità di altre centrali termoelettriche.**

# GRAZIE PER L'ATTENZIONE

Contact: [d.contini@isac.cnr.it](mailto:d.contini@isac.cnr.it)



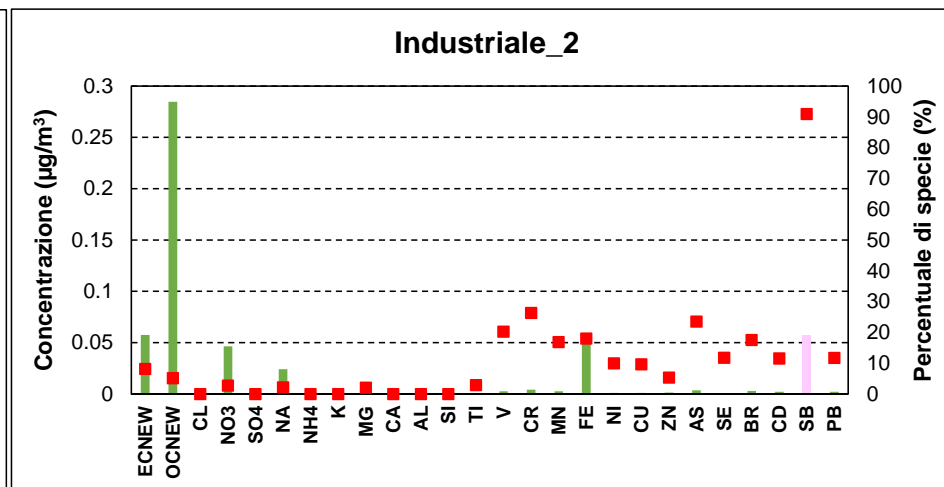
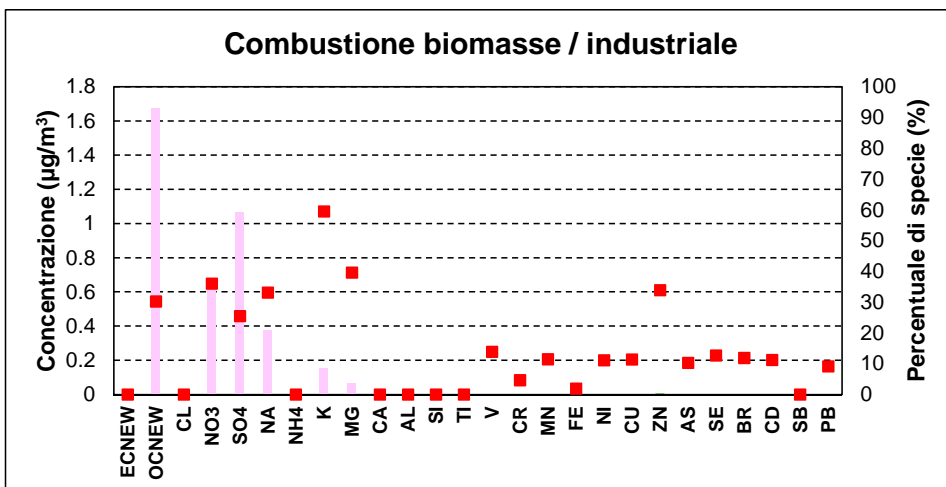
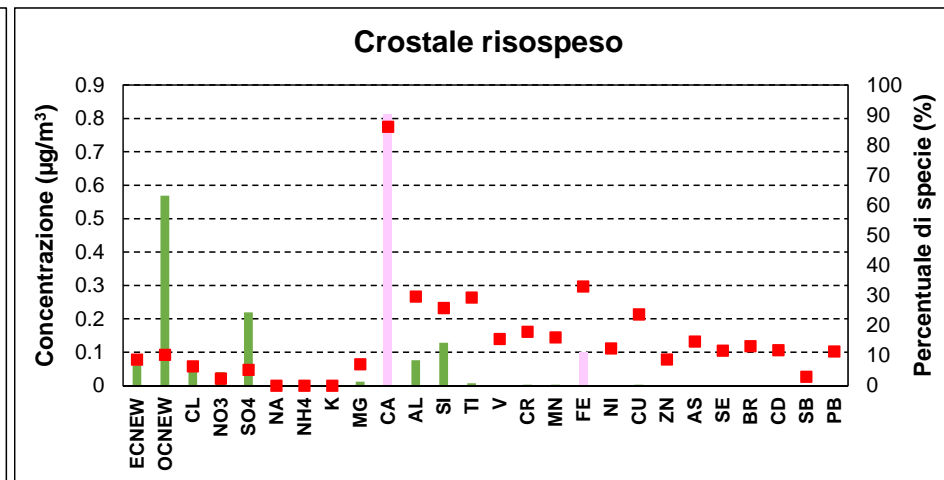
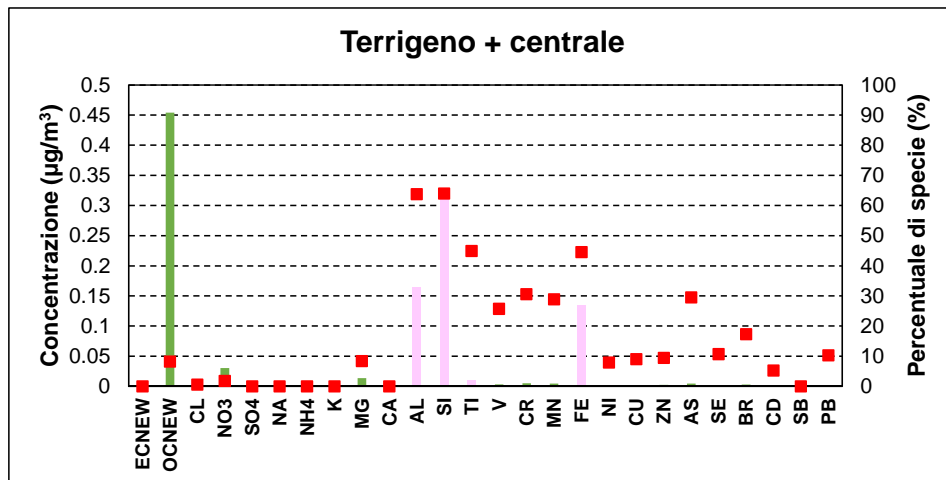
**Convegno Ambiente e Salute: attualità e prospettive di  
ricerca e di intervento nel territorio di Brindisi**

14 Settembre 2015

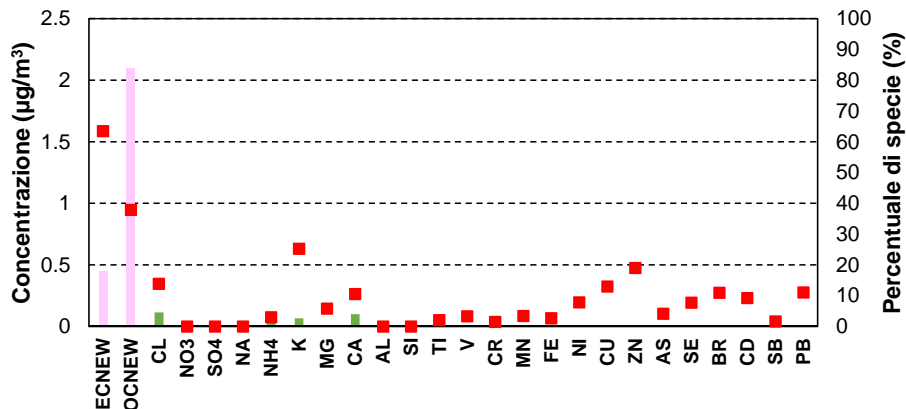


Workshop "Ambiente e Salute", Brindisi 14/09/2015

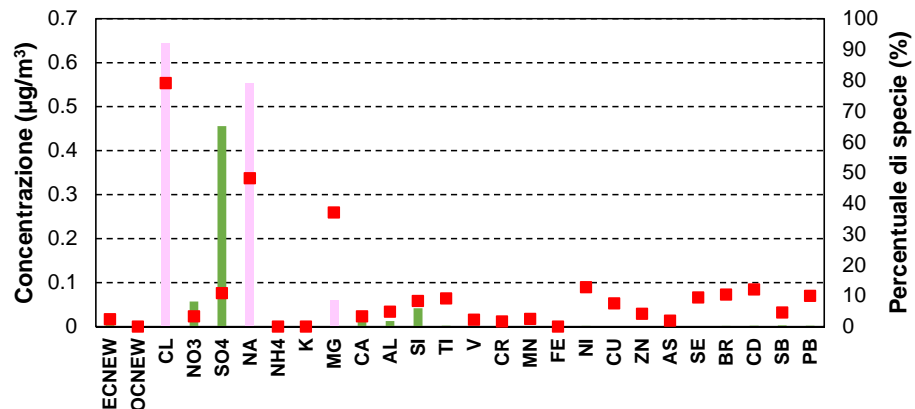
**EXTRA**



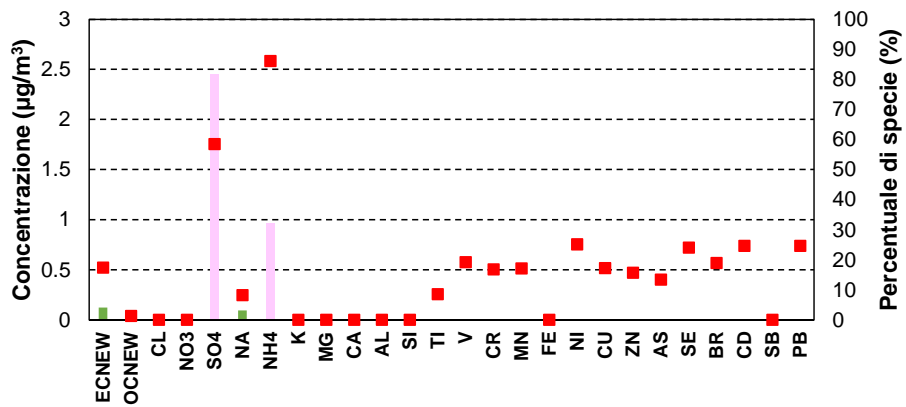
### Traffico veicolare



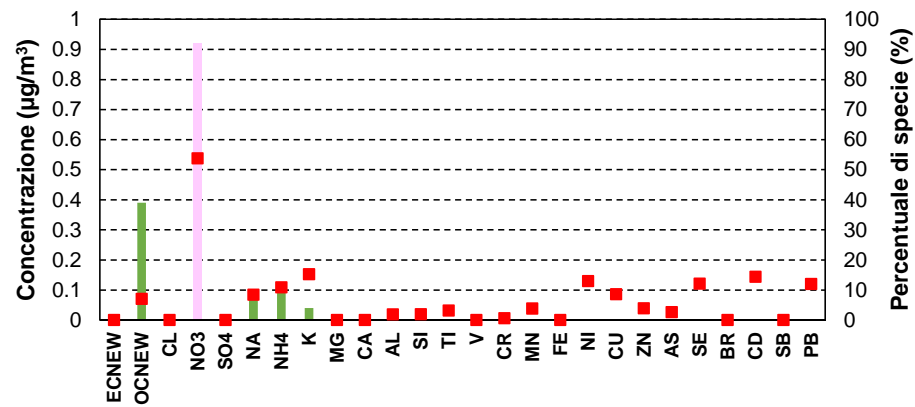
### Marino



### Solfato secondario



### Nitrato





## Comune di Brindisi

Stabilimento	SO2 (t)	NOx (t)	COV (t)	CH4 (t)	CO (t)	CO2 (kt)	N2O (t)	NH3 (t)	PM10 (t)	PTS (t)
Basell Brindisi Srl	ND	ND	1,1%	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0%
EDIPOWER SPA -Centrale Termoelettrica di Brindisi	10,7%	4,7%	0,6%	0,2%	0,7%	7,8%	7,9%	19,9%	6,2%	6,8%
<b>ENEL Produzione SpA - UB Brindisi - Centrale Federico II</b>	<b>74,8%</b>	<b>52,6%</b>	<b>5,1%</b>	<b>1,5%</b>	<b>41,5%</b>	<b>67,3%</b>	<b>70,3%</b>	<b>3,8%</b>	<b>44,5%</b>	<b>48,7%</b>
ENIPOWER SPA	0,2%	9,6%	1,1%	2,1%	0,5%	16,3%	1,9%	10,7%	1,2%	0,0%
EXXONMOBIL CHEMICAL FILMS EUROPE SUD SRL	ND	0,2%	0,1%	ND	ND	ND	ND	11,2%	ND	0,0%
Sanofi-aventis S.p.A	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,7%	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%
VERSALIS SPA (ex Polimeri Europa SPA)	0,2%	1,7%	32,5%	0,4%	0,2%	2,6%	10,9%	ND	0,4%	0,3%

Fonte: Regione Puglia/Arpa Puglia - Centro Regionale Aria - IN.EM.AR. Puglia (Inventario Regionale Emissioni in Atmosfera) - Inventario 2010 public review

**Fonte: ARPA Puglia**

I modelli a recettore (es. CMB e PMF) hanno l'obiettivo di ripartire la concentrazione di un determinato inquinante atmosferico (es. PM10, PM2.5, PM1 ecc.) tra le diverse sorgenti che insistono presso un sito recettore oggetto di studio.

Tali modelli lavorano risolvendo l'algoritmo:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^P g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$$

concentrazione della specie j-esima misurata nel campione i-esimo
contributo della sorgente k-esima al campione i-esimo
concentrazione della specie j-esima nella sorgente k-esima
residuo tra dato reale e ricostruito

Se i termini  $g_{ik}$  e  $f_{kj}$  (contributi e profili di sorgente) sono sconosciuti il modello PMF può essere utilizzato per la ricerca della soluzione; se i profili di sorgente ( $f_{kj}$ ) sono noti, è possibile trovare una soluzione usando l'approccio CMB.

CMB e PMF sono quindi due modelli a recettore indipendenti, poiché utilizzando un differente approccio nella ricerca della soluzione dell'algoritmo. Il CMB può essere applicato a singoli campioni mentre il PMF deve essere applicato simultaneamente ad un dataset con un significativo numero di campioni (giorni di misura).

**E' stata fatta un'elaborazione sul dataset unificando i diversi siti di misura al fine di rafforzare la soluzione del modello con una maggiore statistica.**

## DATA HANDLING

elaborazione preliminare del dataset: il modello tratta le variabili (specie chimiche) come: **“STRONG”** (la specie chimica è trattata così come è), **“WEAK”** (il modello triplica l'incertezza associata alla variabile), **“BAD”** (il modello esclude la specie chimica dal run). **Criteri usati:** “signal-to-noise ratio”; n di campioni, per ciascuna specie chimica, non è quantificato (< LOD della tecnica analitica).

**VARIABILI STRONG:** EC, OC, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Si, Fe.

**VARIABILI WEAK:** Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Cd, Pb.

## SOURCE APPORTIONMENT CON EPA PMF5.0: RUN

Il modello è stato fatto girare diverse volte in funzione del numero di fattori (6, 7, 8, 9 e 10). L'analisi delle soluzioni ha permesso di identificare una soluzione ragionevole a **8 fattori di sorgente**.

**Bootstrap:** utilizzato per stimare l'incertezza della soluzione.

**Constraints:** utilizzati su Fe per migliorare la separazione tra terrigeno e crostale risospeso.