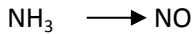
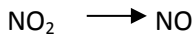


## Valutazione degli andamenti di ammoniaca in Lombardia nel 2012

Gli analizzatori per la misura dell'ammoniaca installati nella RRQA di ARPA Lombardia utilizzano la tecnica della chemiluminescenza, ovvero la luce prodotta dalla reazione dell'NO con l'ozono:



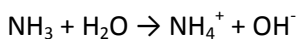
Il campione di aria, prelevato tramite una pompa di aspirazione, viene condotto nella camera di reazione, dove viene miscelato con ozono prodotto attraverso un opportuno ozonizzatore. In questo modo si verifica la reazione sopra riportata, con l'emissione di luce caratteristica di intensità proporzionale alla concentrazione di NO. La luce emessa viene letta da un fotomoltiplicatore che produce un segnale elettrico proporzionale poi convertito in concentrazione di NO.

In particolare, la misura della concentrazione di  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) avviene secondo il processo: trasformazione dell' $\text{NO}_2$  in NO mediante un convertitore al molibdeno prima dell'ingresso del campione d'aria nella camera di reazione; raggiunta la camera, l'NO reagisce con l' $\text{O}_3$  emettendo la luce caratteristica e quindi viene quindi letto come segnale di  $\text{NO}_x$ .

Analogamente, sia l' $\text{NO}_2$  che l' $\text{NH}_3$  nel campione di aria vengono trasformate in NO in un secondo convertitore che lavora ad alte temperature (da 750°C a 825°C, in base al modello di strumento), favorendo la reazione dell'NO con l' $\text{O}_3$  e la conseguente formazione di molecole di azoto totale  $\text{N}_t$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NH}_3$ ). La concentrazione di  $\text{NH}_3$  è quindi determinata dalla sottrazione  $\text{N}_t - \text{NO}_x = \text{NH}_3$ .

Gli analizzatori installati nella Rete di Rilevamento della QA in Lombardia consentono la misura di ammoniaca con risoluzione oraria, consentendo così di valutare l'andamento delle concentrazioni all'interno della giornata, elemento utile per cercare di discriminare quanto emesso localmente rispetto a quanto trasportato dall'intorno del sito di misura.

L'ammoniaca è anche un importante precursore della formazione di particolato secondario attraverso la reazione:



Lo ione ammonio si associa poi principalmente agli ioni solfato e nitrato, prodotti da precursori gassosi quali il biossido di zolfo e gli ossidi di azoto, con la formazione rispettivamente di solfato e nitrato di ammonio in fase particolato.

In Lombardia la misura dell'ammoniaca è iniziata dal 2007, dapprima in 4 postazioni significative sia dal punto di vista emissivo che geografico: Bertinico (LO), Corte de Cortesi (CR), Milano-Pascal e Moggio (LC). Nel 2011 si sono aggiunte altre 2 postazioni: Cremona-Fatebenefratelli e Cremona-Gerre Borghi. Quest'anno la rete dell'ammoniaca è stata ulteriormente potenziata con l'aggiunta di altri 5 punti di misura: Piadena (CR), Schivenoglia (MN), Colico (LC), Pavia-Folperti e Monza-Parco, per un totale di 12 postazioni.

Verranno qui discusse le elaborazioni effettuate a partire dalle misure di ammoniaca nel corso del 2012, comparate con la media di dati storici 2007-2011.

Dal punto di vista emissivo, in Lombardia i macrosettori che contribuiscono alle emissioni di NH<sub>3</sub> sono le attività agricole in genere, compresa la movimentazione di macchinari, le attività di trattamento e smaltimento dei rifiuti, il trasporto su strada e le combustioni in genere (industriali e riscaldamento). I contributi percentuali possono variare sul territorio a seconda dell'intensità delle fonti sorgenti presenti, con valori in generale più elevati in aree a vocazione rurale-agricola.

La tabella 1 mostra le elaborazioni per i macrosettori coinvolti nell'emissione di ammoniaca dei 5 comuni ove sono presenti al 2012 misure continue.

INEMAR 2010	Bertonico	Corte de Cortesi	Cremona	Milano	Moggio
Emissioni NH <sub>3</sub>	(t/y)	(t/y)	(t/y)	(t/y)	(t/y)
Sperficie comunale (km <sup>2</sup> )	20.22	12.79	70.39	182.07	13.41
Combustioni	0.03	0.05	3.56	4.08	0.12
Trasporto su strada	0.64	0.26	8.35	53.32	0.17
Altre sorgenti mobili e macchinari	0.003	0.002	0.01	0.05	0
Trattamento e smaltimento rifiuti	0	0	1.55	14.23	0
Agricoltura	247	261	1005	96	0.04
<b>TOTALE (t/y)</b>	<b>248</b>	<b>262</b>	<b>1019</b>	<b>168</b>	<b>0.33</b>
Rispetto provincia (%)	3.6	1.3	5.2	2.9	0.1
Rispetto totale RL (100060 t/y) (%)	0.25	0.26	1.02	0.17	0.0003
Emissione NH <sub>3</sub> per unità di superficie (t/y/km <sup>2</sup> )	12.25	20.46	14.48	0.92	0.02

Tabella 1 – Emissioni di NH<sub>3</sub> dai macrosettori coinvolti espresse in tonnellate all'anno (t/y), per i comuni ove è presente il dato ambientale continuo per questo inquinante (fonte INEMAR - ARPA Lombardia (2013), Inventario Emissioni in Atmosfera: emissioni in Regione Lombardia nell'anno 2010 - dati per revisione pubblica).

Trattandosi di dati accorpate per confini comunali amministrativi, si è scelto di calcolare anche l'emissione di NH<sub>3</sub> per unità di superficie comunale, per avere un indice di confronto normalizzato. Da ciò emerge che, nonostante l'emissione di NH<sub>3</sub> dal comune di Cremona (1019 t/anno, 1% del totale regionale) sia maggiore di quella degli altri comuni in tabella (Bertonico 248 t/anno, 0.3% del totale regionale; Corte de Cortesi 262 t/anno, 0.3% del totale regionale; Milano 168 t/anno, 0.2% del totale regionale; Moggio 0.3 t/anno, 0.02% del totale regionale), utilizzando la superficie comunale quale indice di normalizzazione, appare evidente il forte contributo delle attività agricole in generale e di Corte de Cortesi in particolare.

Con questo criterio, i comuni della parte meridionale della Lombardia, caratterizzati appunto da intense attività agricole, appaiono correlati rispetto ai comuni posti in area centrale (Milano) e settentrionale (Moggio) della regione. Ciò è confermato dall'analisi a cluster effettuata sulle serie storiche delle concentrazioni misurate. L'analisi a cluster è una tecnica di raggruppamento delle serie temporali basata sulla similitudine degli andamenti (analisi gerarchica sulle serie auto scalate, indice di similarità coefficiente di Pearson R, rappresentante di classe centroide). In figura 1 si mostra l'elaborazione effettuata sui dati medi giornalieri di tutto il 2012 nelle 6 postazioni (Bertonico, Corte de Cortesi, CR-Fatebenefratelli, CR-Gerre, MI-Pascal e Moggio).

**Analisi a cluster NH3 2012**

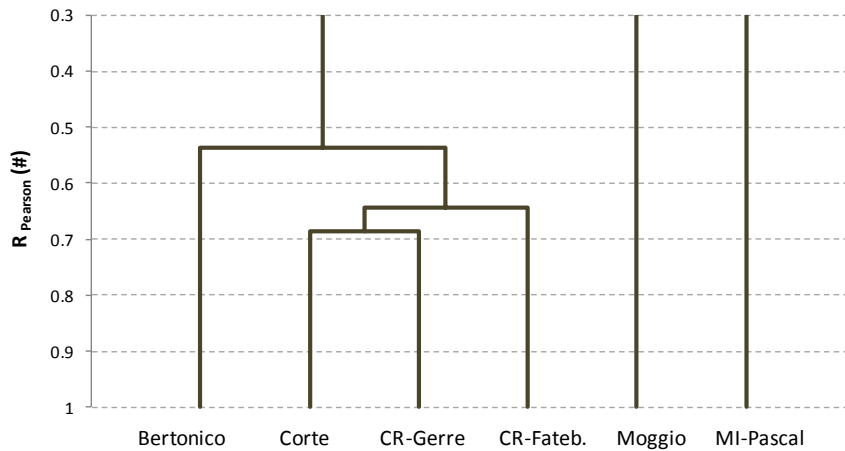


Figura 1 – Analisi a cluster effettuata sui dati medi giornalieri del 2012 nei 6 siti.

Soffermandosi sui due siti meno impattati dal punto di vista delle attività agricole, ovvero MI-Pascal e Moggio, analizzando la torta di ripartizione dei macrosettori emissivi (Figura 2) appare evidente che nel caso di Moggio il 51% dovuto al Trasporto su strada non rappresenta in realtà una sorgente così significativa nell'analisi dei dati ambientali come di seguito mostrato. Nel caso di Milano, invece, dove la situazione dei trasporti ha un impatto significativo, il traffico non risulta la sorgente principale in quanto anche le attività agricole nell'intorno hanno un ruolo rilevante che potrà essere discusso nell'osservazione degli andamenti orari.

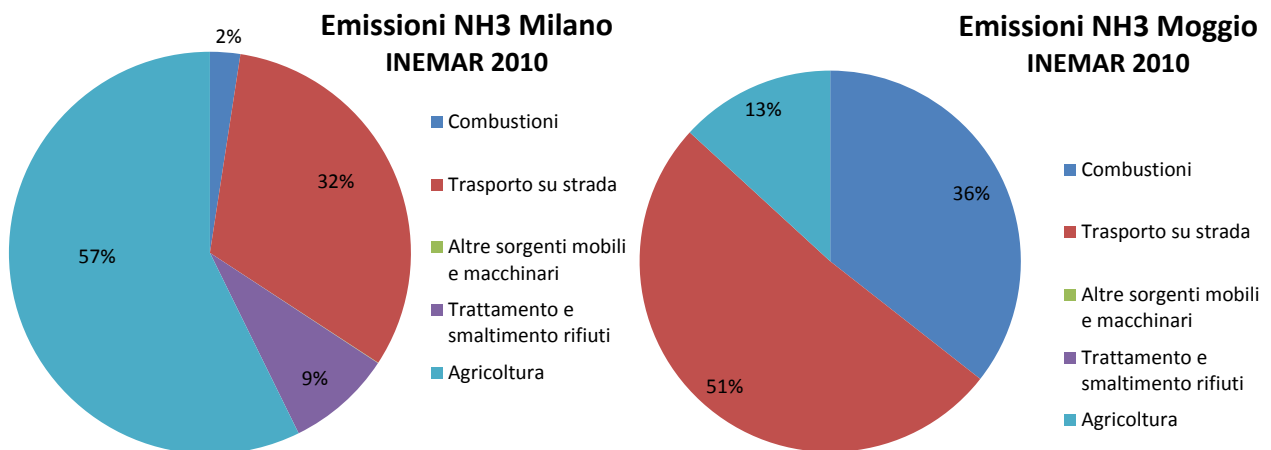


Figura 2 – Contributo delle sorgenti emissive alla produzione di ammoniaca.

Di seguito la Figura 3 mostra l'andamento delle medie mensili (con relativa deviazione standard) di ammoniaca per il 2012, comparata con l'analoga elaborazione effettuata sulla media degli anni precedenti

2007-2011. Tale elaborazione è stata ovviamente effettuata per le stazioni con adeguate serie storiche (Bertonico, Corte de Cortesi, MI-Pascal e Moggio); per le due stazioni inserite a fine 2011 è stata effettuata la medesima elaborazione ma comparata con le medie della stazione di Bertonico, di simile collocazione emissiva (Figura 4).

L'analisi dei grafici mostra l'analogia dei siti meridionali, con *fingerprint* stagionali simili anche nel confronto con gli anni precedenti, seppur con concentrazioni notevolmente diverse. I mesi che risentono maggiormente della formazione di ammoniaca sono marzo ed ottobre, probabilmente a causa dell'intensificarsi o del determinarsi delle tipiche attività agricole della zona. Ciò è confermato nella Figura 4, dove la postazione di Cremona-Fatebenefratelli, di entità più urbana, registra valori minori rispetto alle due postazioni in grafico. In generale si è osservata una diminuzione delle concentrazioni di ammoniaca a Bertonico mentre un aumento a Corte de Cortesi. Nei primi mesi del 2012 è stato necessario sottoporre a manutenzione correttiva lo strumento di MI-Pascal. In generale comunque, anche dall'analisi dei dati degli anni precedenti, non si osserva una netta stagionalità come nei casi precedenti; nel 2012 si osserva la massima media mensile ad ottobre, come negli analoghi semestri degli anni precedenti. Viceversa a Moggio, la media mensile degli anni 2007-2011 è sottoposta ad un incremento delle concentrazioni nella stagione calda rispetto ai mesi più freddi; nel 2012 si è osservato un forte calo delle concentrazioni, già comunque piuttosto basse rispetto agli altri siti, a causa della mancanza di sorgenti emissive fortemente impattanti e probabilmente alla meteorologia che ha sfavorito il trasporto di ammoniaca dai settori meridionali.

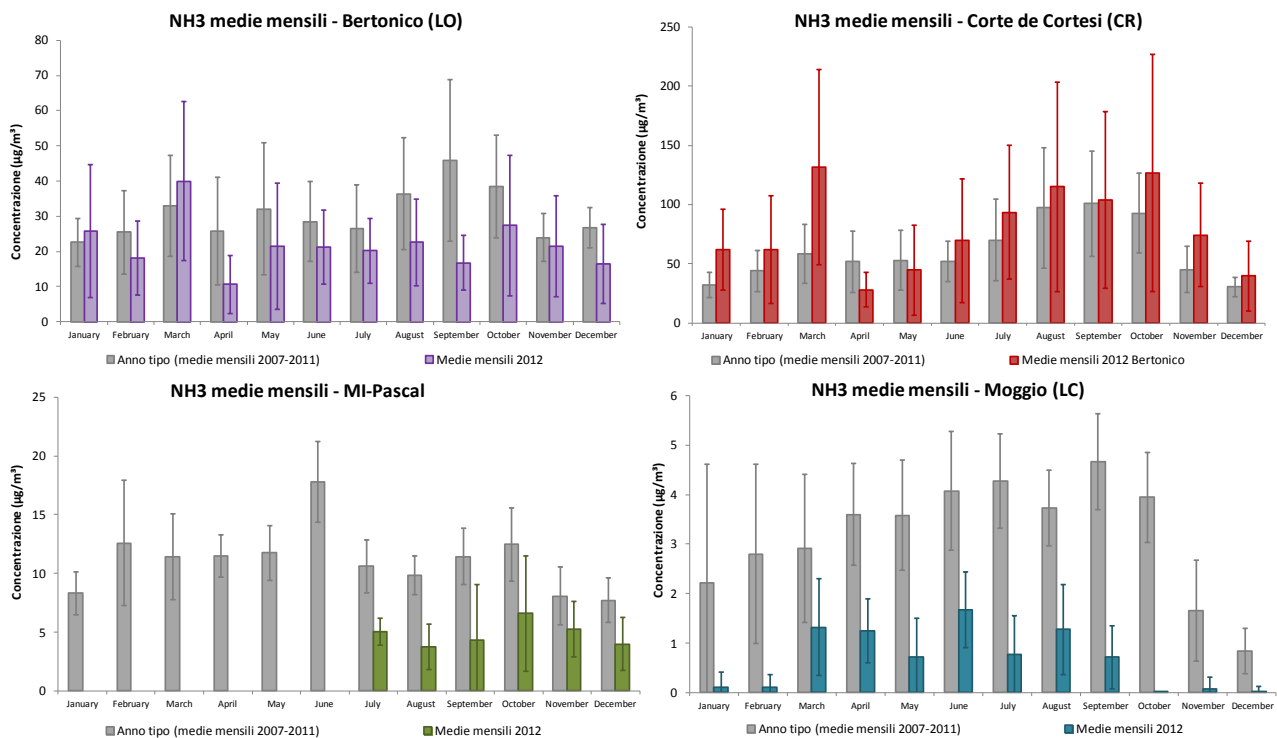


Figura 3 – Trend delle medie mensili: confronto tra l'anno tipo 2007-2011 e il 2012.

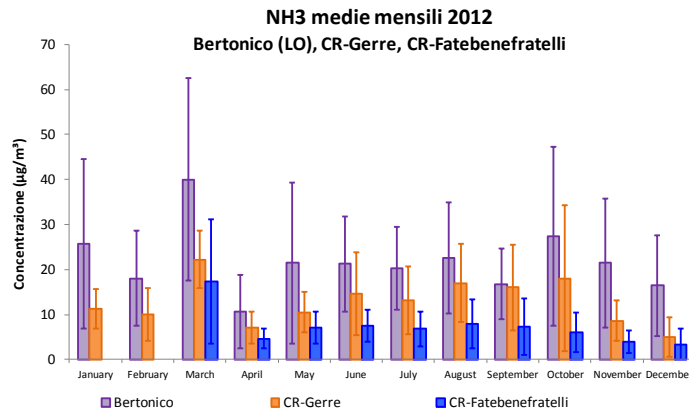


Figura 4 – Trend delle medie mensili del 2012 per CR-Gerre e CR-Fatebenefratelli, a confronto con Bertonico.

A partire dai dati orari è stata elaborata la settimana tipo per l'anno 2012 per ciascun sito (Figura 5). Per quanto riguarda le stazioni nel grafico a sinistra, il trend settimanale ha lo stesso comportamento, con concentrazioni medie più elevate nel sito in area rurale. Le concentrazioni maggiori vengono misurate da giovedì a sabato, coerentemente con l'ipotesi dell'influenza delle attività agricole e di allevamento, meno intense nei fine settimana. Nel grafico a destra invece non si rileva una ciclicità settimanale, anche a causa di una minor variabilità dei valori di concentrazione.

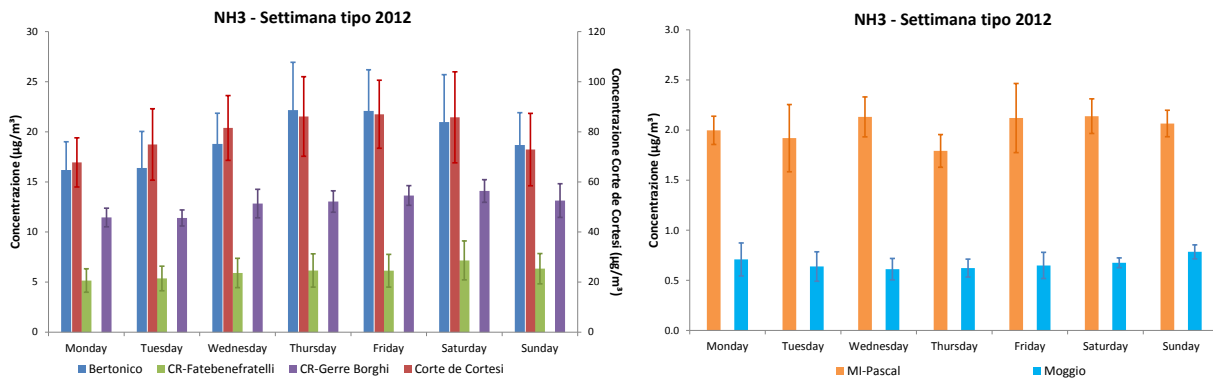


Figura 5 – Settimana tipo dell'ammoniaca per le stazioni di Bertonico, CR-Fatebenefratelli, CR-Borghi e Corte de Cortesi a sinistra; MI-Pascal e Moggio a destra.

Per poter osservare il comportamento dell'ammoniaca all'interno della giornata, tenendo conto dell'influenza della stagione sia sui livelli emissivi che sulle trasformazioni chimico-fisiche cui è sottoposto il composto, sono stati elaborati i giorni tipo suddivisi nelle 4 stagioni del 2012 e confrontati con la stessa elaborazione effettuata sulla media degli anni precedenti (Figure 6-10).

Si osserva, in generale, che il giorno tipo nella stazione di Corte de Cortesi (Figura 6) mantiene lo stesso *fingerprint* nel corso degli anni, evidenziando un comportamento conservativo nella variabilità emissiva dell'ammoniaca. In particolare si osserva un picco relativo alle 9 del mattino con successiva deposizione nel

corso della giornata, ad eccezione della stagione autunnale caratterizzata da un'attività emissiva pressoché uniforme nel corso della giornata, con valori di concentrazione più elevati.

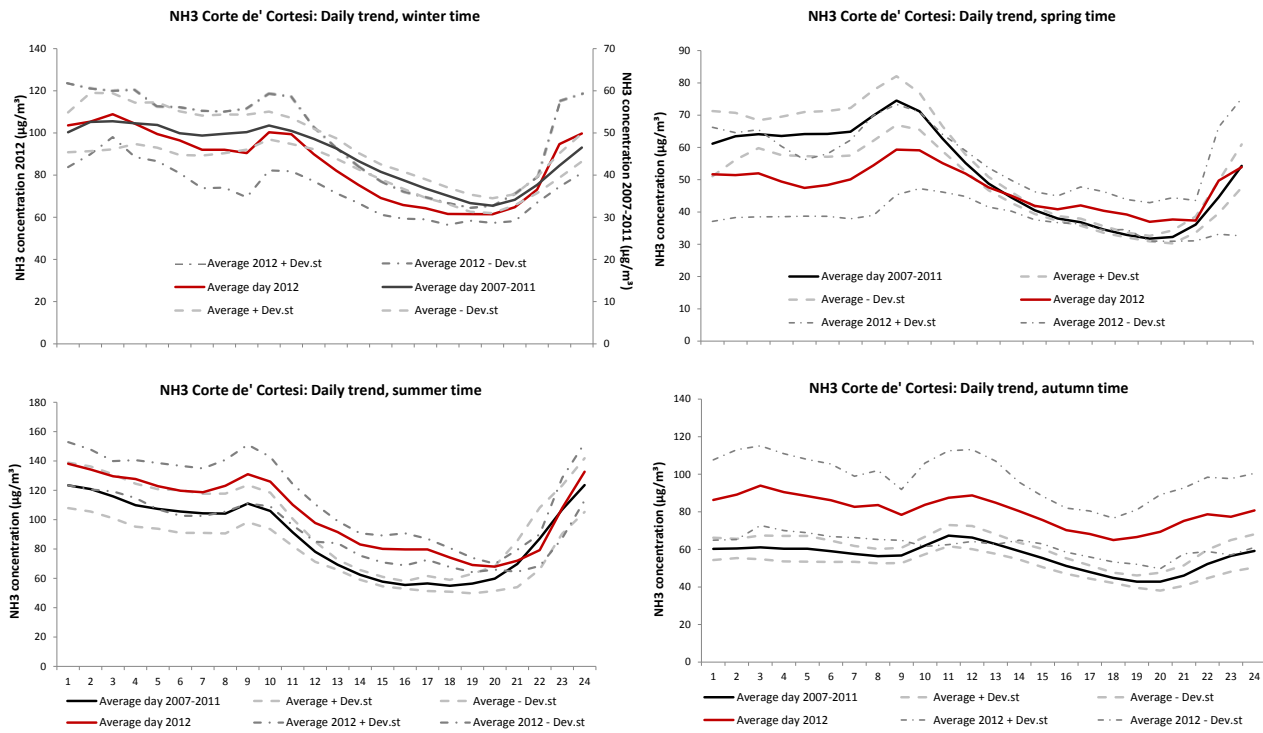


Figura 6 – Giorno tipo dell’ammoniaca per la stazione di Corte de Cortesi per stagione con deviazione standard; in rosso il 2012, in nero la media 2007-2011.

Diversa appare invece l'impronta a Bertonico (Figura 7) nelle diverse stagioni, ad eccezione dell'autunno. In particolare si osserva un diverso comportamento tra il 2012 e gli anni precedenti, manifestando il picco relativo giornaliero durante il pomeriggio. In autunno, invece il comportamento torna ad essere omogeneo sia all'interno della giornata che comparato agli anni precedenti.

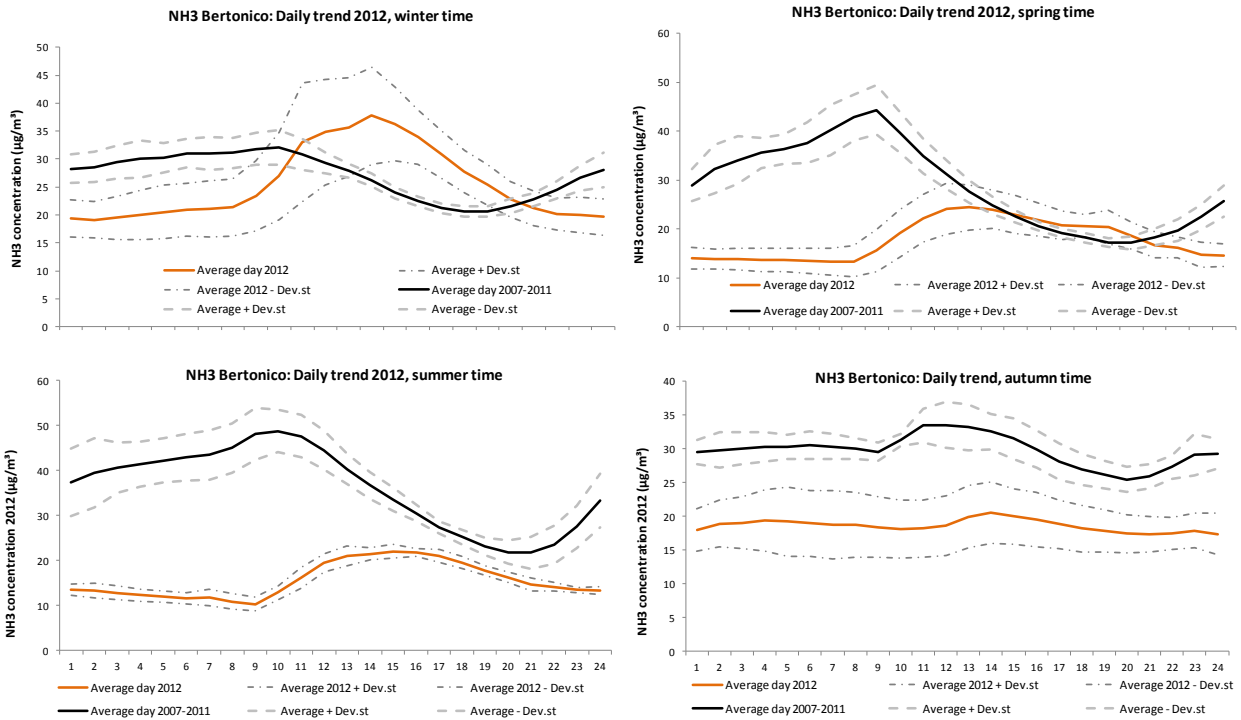


Figura 7 – Giorno tipo dell’ammoniaca per la stazione di Bertonico per stagione, con deviazione standard; in arancio il 2012, in nero la media 2007-2011.

Per le stazioni di CR-Fatebenefratelli (fucsia) e CR-Gerre Borghi (viola) nella Figura 8 si sono rappresentati i giorni tipo per il periodo a disposizione, ovvero il 2012. A meno di variazioni nelle concentrazioni puntuali, l'impronta giornaliera appare confrontabile tra i due siti, confermando la buona correlazione individuata.

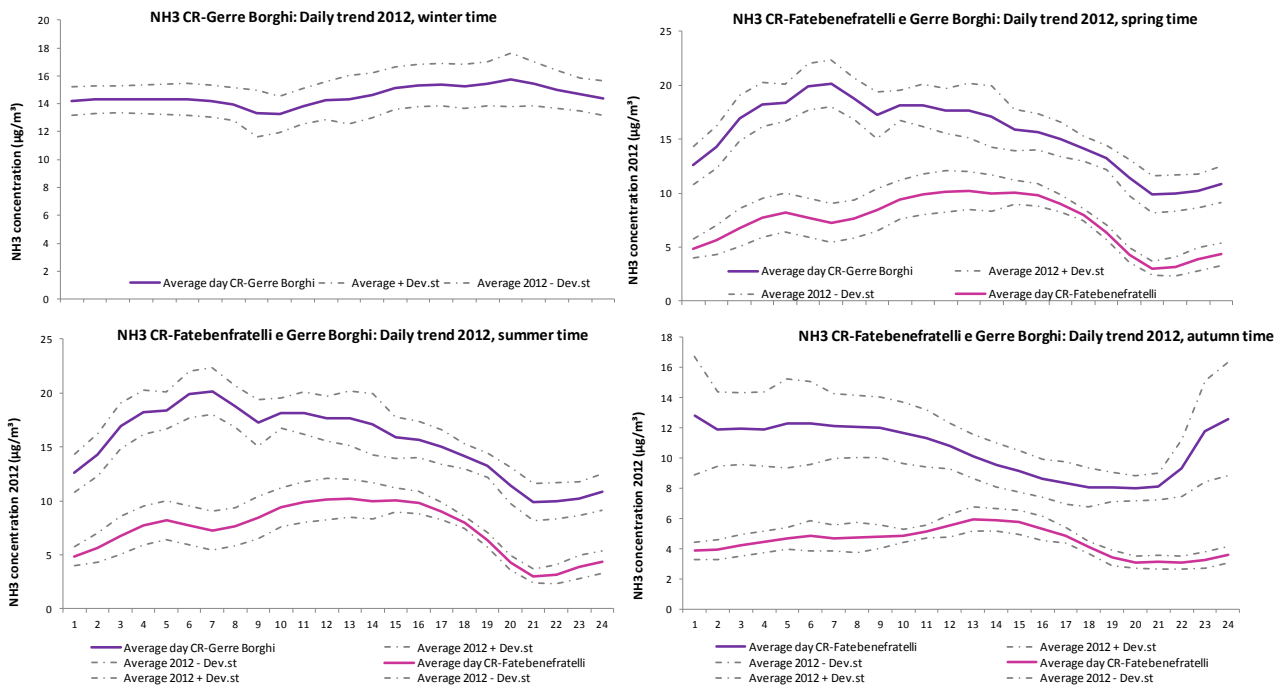


Figura 8 – Giorno tipo dell’ammoniaca per le stazioni di CR-Gerre Borghi (viola) e CR-Fatebenefratelli (fucsia) per stagione, con deviazione standard.

Per MI-Pascal (Figura 9) si sono elaborati i giorni tipo per le stagioni a disposizione, ovvero estate ed autunno. Ad eccezione dei valori di concentrazione puntali, i trend orari restano del tutto invariati nel passaggio dalla media 2007-2011 al 2012.

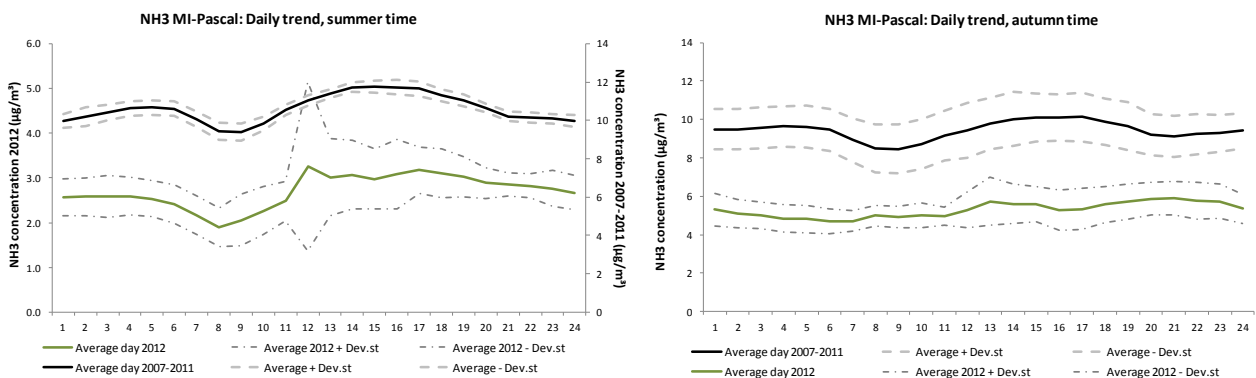


Figura 9 – Giorno tipo dell’ammoniaca per la stazione di MI-Pascal per la stagione estiva ed autunnale, con deviazione standard; in verde il 2012, in nero la media 2007-2011.

Analogamente a Bertonico e come osservato in precedenza, anche a Moggio (Figura 10) l'impronta del giorno tipo appare differente nel 2012 rispetto agli anni precedenti. Tuttavia la concentrazione si avvicina ai limiti di rilevabilità strumentali e risultando quindi quantitativamente poco significativa.



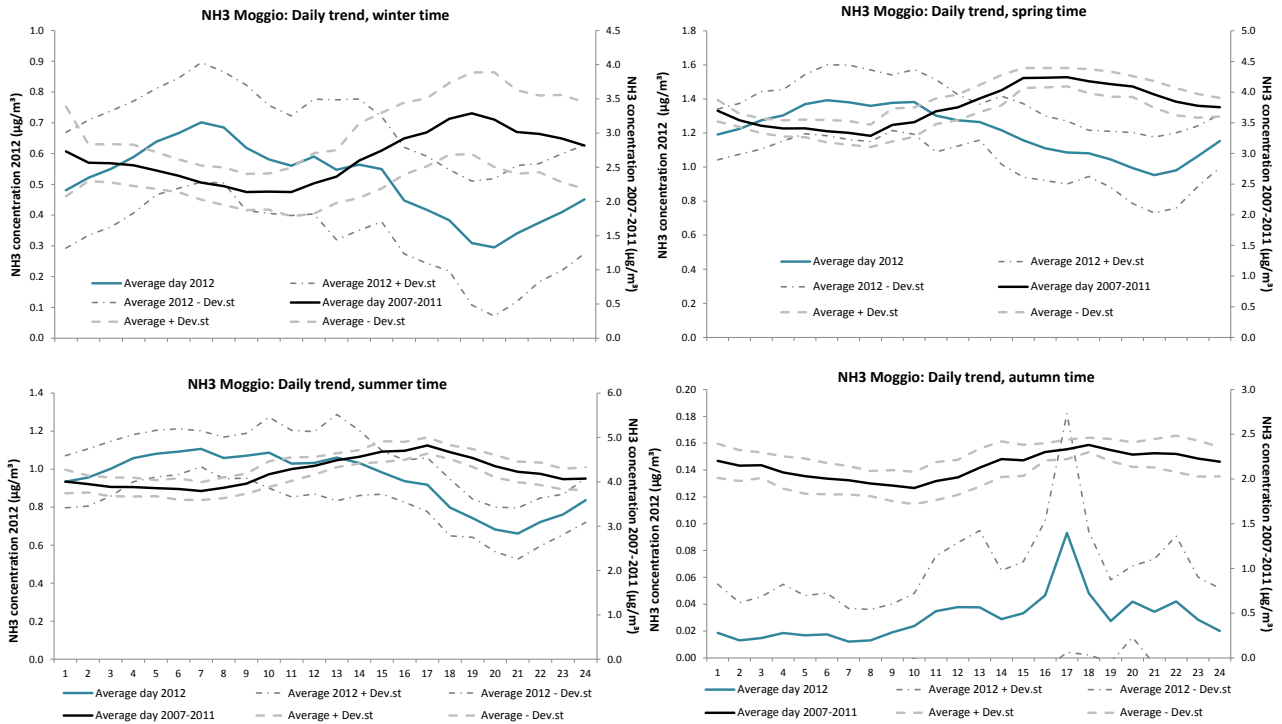


Figura 10 – Giorno tipo dell’ammoniaca per la stazione di Moggio per stagione, con deviazione standard; in blu il 2012, in nero la media 2007-2011.

L’analisi dei differenti *fingerprint* fin qui osservati ha suggerito la possibilità di indagare il fenomeno ai fini di una discriminazione tra quanto emesso localmente e quanto trasportato dall’intorno e/o trasformato. A questo scopo sono state elaborate le rose di ammoniaca, a partire dalle concentrazioni orarie misurate e dai dati di direzione e velocità del vento locali per le 4 stagioni del 2012 e per ciascun sito (Figura 11), normalizzate al il valore massimo per ragioni di rappresentazione.

La rosa per MI-Pascal in particolare, mostra che le concentrazioni estive ed autunnali sono prevalentemente provenienti dai settori meridionali suggerendo la sovrapposizione all’emissione locale della componente trasportata da zone più agricole.

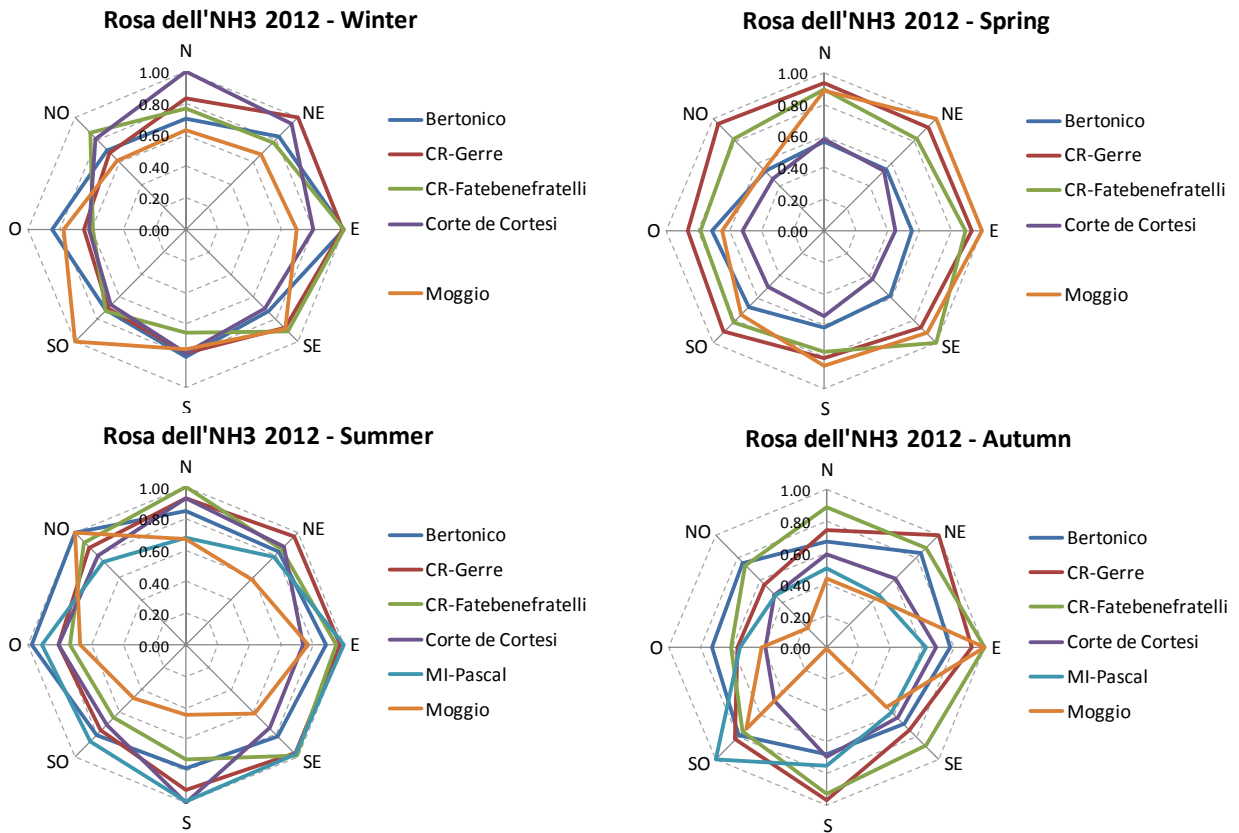


Figura 11 – Rose dell'ammoniaca per sito e per stagione del 2012.

Come ultima elaborazione (Figura 12) si propone per ciascun sito la rosa dell'ammoniaca nel giorno tipo, elaborata per 4 ore rappresentative, ovvero 6:00, 12:00, 16:00 e 21:00.

Le stazioni poste a sud della regione manifestano rosa orarie di ammoniaca pressoché omogenee all'interno della giornata, seppure con differenze legate alla localizzazione del sito. A MI-Pascal, invece la rosa delle concentrazioni non è di immediata interpretazione; tuttavia si osserva che le concentrazioni maggiori di ammoniaca nelle ore diurne (12:00 e 16:00) non si misurano quando il sito è sottovento rispetto all'area più densamente urbanizzata della città. Tale comportamento induce a pensare che il contributo del traffico non sia primario rispetto ad altri fenomeni quali il trasporto di masse d'aria dai settori meridionali piuttosto che ad altri fenomeni chimico-fisici ancora da indagare.

In generale si è osservato che in molti dei siti rurali l'andamento delle concentrazioni nel corso della giornata appare modulato essenzialmente dall'altezza dello strato rimescolato, come accade per molti degli inquinanti emessi con continuità nei bassi strati. Differente da questo comportamento appare Bertonico, sito dove le attività legate all'allevamento dei maiali sono particolarmente intense. Tali differenze saranno oggetto di studio tenendo conto non solo dell'ammoniaca in fase gassosa ma anche delle specie che si vanno da essa a formare in fase particolato.

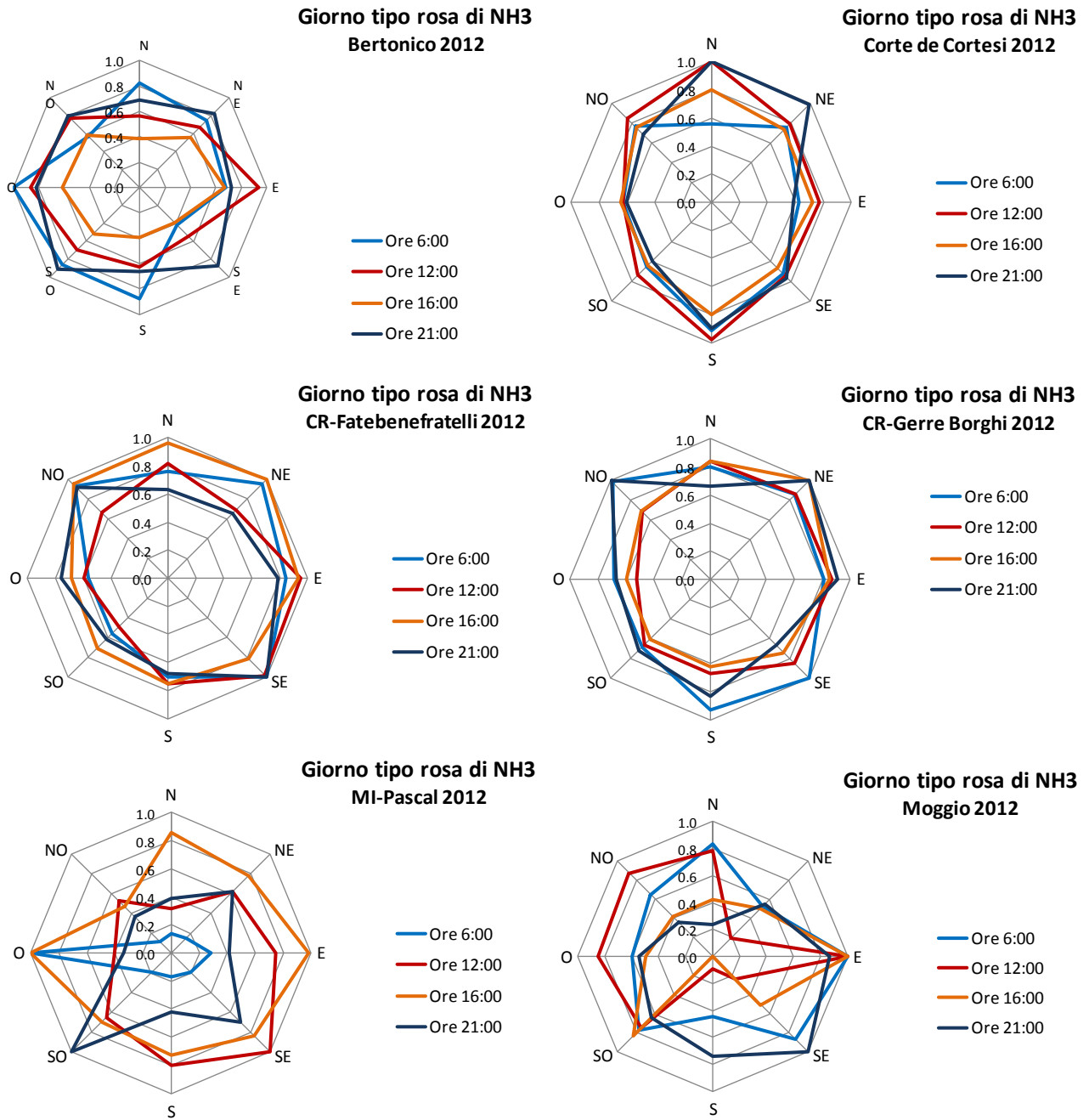


Figura 12 – Rose orarie dell'ammoniaca per sito.

Centro Regionale Monitoraggio della Qualità dell'Aria  
 Ufficio Progetti Speciali

Cristina Colombi