

**MONITORAGGIO DI AEROSOL ATMOSFERICO
PRESSO IL CAMPUS UNIVERSITARIO DI LECCE**

D. Contini, D. Cesari, A. Donateo, F. Belosi

**Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, ISAC-CNR
Unità Operativa di Lecce**



Novembre 2008

INTRODUZIONE

Sono state fatte diverse campagne di misura per rilevamenti ambientali presso il Campus Universitario di Lecce sito sulla strada provinciale Lecce-Monteroni in particolare presso il campo sperimentale di ISAC-CNR (Figura 1). I rilevamenti hanno riguardato il PM10 ed il PM2.5. In particolare, sono stati svolti dei rilevamenti nel periodo 2003-2004 utilizzando la strumentazione disponibile sul Laboratorio Mobile per rilevamenti ambientali, inoltre è stato fatto un anno di rilevamenti di PM10 nel 2007 in collaborazione con il Dipartimento di Scienze dei Materiali dell'Università del Salento utilizzando campionatori portatili (Tecora). Questa ultima campagna di misura è stata oggetto di due Tesi di Laurea:

- C. Rossetti (2007). “Caratterizzazione del PM10 in un sito di fondo della Provincia di Lecce e correlazioni con parametri meteorologici locali”, Tesi di Laurea in Valutazioni di impatto e certificazione ambientale, Università del Salento.
- M. C. Bove (2008). “Caratterizzazione e analisi statistica della composizione del PM10 campionato su di un periodo annuale. Tesi di Laurea in Valutazione di impatto e certificazione ambientale, Università del Salento.

MATERIALI E METODI

I campionamenti di PM10 e di PM2.5 sono stati fatti alla portata di 38.3 lpm (in modo da ottenere 2.3 m³/h in accordo alla normativa D.M. 60/2002). I campionamenti sono eseguiti per l'arco dell'intera giornata (dalle ore 00:00 alle ore 00:00 del giorno successivo), ottenendo quindi una concentrazione media rappresentativa delle 24 ore. Il volume di campionamento è stato normalizzato a 25 °C e 101.3 kPa di pressione come negli altri siti analizzati.

Il particolato atmosferico è stato raccolto su filtri in fibra di quarzo (Sartorius) del diametro di 47 mm. Sui filtri sono state svolte le determinazioni gravimetriche, presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali, mediante pesata (in parte con bilancia analitica Sartorius – sensibilità 6 cifre decimali ed in parte con bilancia analitica Sartorius – sensibilità 5 cifre decimali) prima e dopo il campionamento. Sia i filtri utilizzati per il campionamento di PM10 sia quelli utilizzati per la raccolta di PM2.5 sono stati sottoposti alla stessa procedura di condizionamento. Le pesate pre-campionamento e post-campionamento sono state fatte in analoghe condizioni ambientali, ciò al fine di limitare l'introduzione di fonti di incertezza dovute a differenze nelle condizioni ambientali in cui sono fatte le pesate. In particolare, la procedura di condizionamento, seguita per ridurre l'interferenza dell'umidità sul peso dei filtri, prevede il collocamento delle membrane per 48 ore, prima e dopo il prelievo, in essiccatore nel locale dove si trova la bilancia analitica. Sono state utilizzate tre pesate consecutive ed indipendenti per valutare il peso medio dei filtri sia prima sia dopo l'esposizione limitando quindi l'incertezza di misura.

L'incertezza sulla misura di concentrazione è composta da due contributi il primo legato alla variabilità della concentrazione osservata sui bianchi di campo ed il secondo legato all'incertezza sul volume di campionamento. Le stime mostrano che l'incertezza nelle diverse campagne di misura è variabile fra 1 e 2 µg/m³. I valori più alti di incertezza sono generalmente associati alle concentrazioni maggiori.

Le determinazioni analitiche dei metalli in tracce sono state svolte presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università del Salento. I metalli ricercati sono stati i seguenti: V, Ni, Fe, Cu, Mn, As, Zn e Pb Cr, Al, Te e Sb. In particolare l'antimonio è generalmente di origine antropica (ad esempio contenuto nelle guarnizioni dei freni dei veicoli) ed è un componente di polveri emessi dai freni dei veicoli (break dust) e di polvere risospesa dal traffico stradale (road dust) (Manno et al, 2006; Sternbeck et al, 2002). L'alluminio è invece tipicamente un elemento di origine crostale che unito al Fe può aiutare nell'individuazioni di sorgenti di carattere minerale. Le analisi sono state fatte in parte utilizzando sia la tecnica ICP-AES ed in parte utilizzando la tecnica dell'Assorbimento Atomico con fornetto di grafite. I dati meteorologici sono stati ottenuti al Campus Ecotekne in parte presso il campo sperimentale di ISAC-CNR (www.basesperimentale.le.isac.cnr.it) in parte dal Dipartimento di Scienze dei Materiali dell'Università del Salento.



Fig. 1 – Campo sperimentale di ISAC-CNR presso il Campus Universitario di Lecce.

RISULTATI

Nella Tabella 1 si riporta una analisi delle concentrazioni medie osservate nei diversi periodi di misura e nella Tabella 2 si riporta lo scorporo fra il periodo caldo (aprile-settembre) ed il periodo freddo (ottobre-marzo) per il PM₁₀. I risultati mostrano che la concentrazione media è maggiore nel periodo caldo e questo pattern è opposto a quello osservato nel centro-nord d'Italia (Marcazzan et al 2001, Prodi et al 2008 in press). L'aumento di concentrazione nel periodo caldo è in parte spiegabile tenendo conto della posizione geografica del Salento e della sua meteorologia locale. Infatti, nel Salento sono spesso presenti venti intensi sia d'estate che d'inverno con poca variabilità stagionale. La presenza di masse d'aria trasportate dal mare contribuisce a limitare l'altezza dello strato rimescolato attenuando le differenze stagionali di questo parametro importante ai fini della dispersione degli inquinanti. Infatti analisi recenti mostrano che le variazioni stagionali medie dell'altezza massima diurna dello strato limite sono di circa 20%-25% (Contini et al, 2008).

Durante la campagna di misura del 2007 sono stati identificati 8 eventi di Saharan Dust che coprono 17 giorni dei 115 rilevati (14.8 %) ed avvengono prevalentemente durante la stagione primaverile-estiva. Solo due eventi (3 giorni) sono stati osservati nel periodo freddo. Tali eventi determinano un incremento del PM₁₀ variabile tra il 6 % fino al 120 % rispetto alla concentrazione media annuale. Questa variabilità è legata principalmente alle condizioni meteorologiche che influenzano l'effettiva quantità di polveri depositate al suolo. L'individuazione dei casi di intrusione di polveri Africana è stata fatta utilizzando sia i dati satellitari (Modis e TOMS) sia il contenuto di elementi crostali nel PM₁₀ (Fe, Al, Ti, Ca) sia utilizzando le simulazioni DREAMS disponibili dal sito web del BSC (Barcelona Supercomputing Centre), sia le back-trajectories calcolate con Hysplit (<http://arl.noaa.gov/ready/>).

Il test del chi-quadrato mostra che la distribuzione lognormale è in grado di descrivere ragionevolmente le concentrazioni di PM₁₀ osservate. Se una distribuzione lognormale è fittata ai dati rilevati nel 2007 si ottiene una media annuale di 24.0 µg/m³ (geometrical standard deviation 1.53 µg/m³) con un numero atteso di superamenti della soglia giornaliera di concentrazione (50 µg/m³ DM 60/2002) pari a 15 (ne sono permessi 35 dal DM 60/2002). L'analisi è stata ripetuta escludendo i casi di intrusione di polveri Africane; in questo caso la media annuale attesa è di 22.5 µg/m³ con 9 superamenti della soglia giornaliera. La conclusione è che le intrusioni di polveri Africane sono responsabili di circa il 35% dei superamenti osservati della media giornaliera di PM₁₀. Ovviamente questa statistica è valida per la tipologia di sito analizzata (sito di fondo) e non è estendibile alle aree urbane dove l'influenza del Saharan Dust è inferiore.

I risultati delle determinazioni analitiche, sono stati ottenuti mediante un'analisi statistica che prevede la sottrazione del livello medio di metalli presenti nei filtri bianchi (fondo) alla massa effettiva di metalli contenuta nelle polveri. Nel caso in cui il valore della massa è inferiore al limite di rilevabilità della metodica analitica, è stata assunto come soglia di concentrazione (in via cautelativa) il limite di rilevabilità diviso per il volume di campionamento. Nel caso in cui la massa effettiva dei metalli presente nel particolato sia inferiore alla deviazione standard σ_B delle masse rilevate nei bianchi (od al limite di rilevabilità se non è possibile valutare la σ_B) è stato assunto come massa effettiva di soglia il valore di σ_B (o il limite di rilevabilità) per il metallo in analisi. In pratica nei casi in cui la massa rilevata sul filtro esposto è simile a quella del valore di fondo non è possibile una quantificazione certa ed è quindi stata fatta una stima cautelativa considerando la massa almeno uguale al valore di σ_B . le concentrazioni rilevate sono riportate nella Tabella 3.

Si deve sottolineare che la somma delle masse dei diversi metalli rilevati costituisce in media il 2.5% della massa di polveri depositata nel PM10 e tale percentuale è quasi totalmente relativa al Ferro ed all'Alluminio. Quindi la frazione di metalli che costituisce il particolato atmosferico è piuttosto modesta e le indicazioni che si cerca di ottenere riguardo alle possibili sorgenti sono essenzialmente di carattere qualitativo salvo l'eventuale individuazione di traccianti specifici di una sorgente nota.

Il valore limite per il Pb nel PM10 (unico metallo attualmente normato nella legislazione Italiana) è 500 ng/m³ come media annuale delle medie giornaliere (DM n° 60 del 2 Aprile 2002, allegato IV). Nella Tabella 4, si riportano i valori di concentrazione osservati nel sito di misura, i valori obiettivo e le soglie di valutazione superiore (livello al di sotto del quale i rilevamenti possono essere combinati con tecniche di modellizzazione) ed inferiore indicati dalla Direttiva Europea (2004/107/CE in fase di recepimento in Italia) per i metalli As, Cd e Ni contenuti nel PM10 ed i valori guida indicati World Health Organization (WHO) (WHO, Air Quality Guidelines for Europe, Regional Publications, European Series n. 91, 2000) che sono tipici di aree urbane e aree di background. I valori di concentrazione di metalli pesanti rilevati presso il Campus Ecotekne sono significativamente al di sotto sia dei valori limite sia delle soglie di valutazione superiori. Naturalmente il confronto con le medie ottenute durante le campagne di misura è solo indicativo in quanto i valori indicati nella Direttiva Europea fanno riferimento a medie annuali.

SITO DI MISURA	PM10 µg/Nm ³		PM2.5 µg/Nm ³	
	Campagne di misura 2003-2004	Media	25.2	Media
Dev. Standard		14.9	Dev. Standard	6.4
Minimo		7.0	Minimo	6.0
Massimo		80.0	Massimo	29.4
Numero di dati		55	Numero di dati	24
Campagna di misura 2007	Media	26.3	Media	/
	Dev. Standard	11.9	Dev. Standard	/
	Minimo	6.4	Minimo	/
	Massimo	75.5	Massimo	/
	Numero di dati	115	Numero di dati	/
Tutti i dati disponibili	Media	25.9	Media	/
	Dev. Standard	12.9	Dev. Standard	/
	Minimo	6.4	Minimo	/
	Massimo	80.0	Massimo	/
	Numero di dati	170	Numero di dati	/

Tabella 1. Confronto tra i valori medi, minimi e massimi di concentrazione di PM10 e PM2.5 rilevati presso il Campus Ecotekne a Lecce.

	PM10 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)			
	Media	Minimo	Massimo	Dev. Standard
Periodo intero	25.9 (170)	6.4	80.0	12.9
Periodo freddo (ottobre-marzo)	23.8 (86)	7.0	80.0	12.4
Periodo caldo (aprile-settembre)	28.0 (84)	6.4	75.5	13.1

Tabella 2. Concentrazione media, minima, massima e deviazione standard del PM₁₀ nell'intero periodo di misura, nel periodo invernale e in quello estivo. Tra parentesi è riportato il numero dei dati per ciascun periodo.

Nella tabella 5 si riporta la matrice di correlazione fra i vari elementi rilevati nel PM10 includendo solo i metalli che sono più facilmente rilevabili al di sopra dei valori di fondo. In particolare si osserva un'alta correlazione Fe-Mn-Al spiegabile osservando che i tre metalli presentano una probabile origine comune di tipo crostale.

Sui dati rilevati presso il Campus Ecotekne nel 2007 è stata fatta un'analisi statistica sui metalli pesanti, rilevati nel particolato atmosferico, volta a determinare l'Enrichment Factor (EF), ossia il fattore di arricchimento crostale di ogni metallo pesante rispetto alla sua naturale concentrazione media presente nella crosta terrestre superficiale. In particolare i valori di EF sono stati determinati mediante la formula:

$$EF(X) = ([X]_{\text{air}}/[Ref]_{\text{air}}) / ([X]_{\text{source}}/[Ref]_{\text{source}})$$

dove "X" è il metallo pesante di interesse (espresso come concentrazione media in massa dei singoli valori) e "Ref" è il metallo di riferimento rispetto al quale si calcola l'Enrichment Factor. I calcoli sono fatti con il supporto di tabelle nelle quali si riportano le abbondanze medie dei vari elementi che costituiscono la crosta continentale (Wedepohl, 1995). Nel caso in esame, è stato scelto come metallo di riferimento il Ferro a cui è assegnato un valore unitario di EF. Il metallo di riferimento è generalmente l'Alluminio, tuttavia anche il Fe è spesso utilizzato nella letteratura scientifica come discusso nel rapporto dei rilievi a Copertino (Contini et al, 2006). In particolare, valori di EF inferiori a 10 indicano che il metallo pesante in questione ha un'origine prevalentemente crostale e viene quindi definito "elemento non arricchito"; al contrario, valori maggiori di 40-50 sono indicativi di metalli pesanti di origine antropica e sono definiti "elementi arricchiti". Valori compresi tra le due soglie indicano invece un'origine mista dell'elemento in questione.

Nella Figura 2 si riportano i valori di EF ottenuti nel sito di misura. Si deve sottolineare che nel grafico si riportano solamente i metalli che presentano concentrazioni superiori al limite di rilevabilità della metodica di analisi o confrontabili con il livello medio osservato nei filtri bianchi (fondo). I risultati indicano che i metalli Al, Mn e Ti presentano valori di EF molto bassi (prossimi all'unità) e quindi sono di origine crostale. V e Cr risultano poco arricchiti, il Ni è probabilmente di origine mista mentre Pb, Cu e Zn risultano arricchiti.

	Campagna di misura 2007	
	ng/Nm ³	µg/g
Fe	306.0 (12.0 - 2231.4)	10797.7 (471.5 - 34135.0)
Al	310.5 (20.9 - 3811.7)	10915.5 (669.9 - 51116.6)
V	1.6 (0.1 - 6.3)	62.1 (1.8 - 280.0)
Ni	3.0 (0.2 - 46.7)	125.2 (9.5 - 1674.7)
Cu	12.9 (0.8 - 114.2)	484.5 (36.3 - 2967.4)
Zn	24.8 (2.2 - 215.3)	1073.0 (167.8 - 15072.6)
Mn	8.0 (0.5 - 59.5)	262.1 (19.8 - 1011.7)
As	< 0.9	< 42.7
Pb	7.6 (0.8 - 57.5)	293.2 (45.3 - 1229.4)
Cr	2.2 (0.2 - 41.7)	90.2 (6.8 - 1083.7)
Sb	2.6 (1.5 - 15.3)	106.5 (21.4 - 738.9)
Ti	15.7 (0.1 - 90.1)	548.0 (8.4 - 2049.3)

Tabella 3. Concentrazioni dei metalli in tracce nel PM10 rilevati presso il Campus Ecotekne.

Elemento	Rilevamenti a Cutrofiano (ng/m ³)	Indicazioni WHO (ng/m ³)		Indicazioni Normative (ng/m ³)		
		Livello di background	Aree urbane	Valore limite	Soglia di valutazione inferiore	Soglia di valutazione superiore
	Sito di fondo urbano influenzato da un'area industriale					
As	< 0.9	1-3	20-30	6	2.4	3.6
Cd	N. R.	0.1	1-10	5	2	3
Ni	3.0	1	9-60	20	10	14
Pb	7.6	0.6	5-500	500	200	350

Tabella 4. Tabella dei valori limite e della soglia di valutazione superiore ed inferiore secondo la Direttiva Europea (2004/107/CE) ed il DM n° 60 del 2 Aprile 2002 (relativamente al piombo) per le concentrazioni di metalli nel PM10. Nella tabella sono incluse le indicazioni del WHO per le aree di background e le aree urbane ed i valori riscontrati a Maglie nei due siti di misura nel PM10. Le indicazioni normative sono riferite a medie annuali. I superamenti delle soglie di valutazione superiore ed inferiore vanno determinati sulla base delle concentrazioni del quinquennio precedente. Si considera superata una soglia se, nel quinquennio precedente, è stata superata per almeno tre anni non consecutivi. N. R. indica un dato non rilevato.

	Fe	V	Ni	Cu	Zn	Mn	Pb	Cr	Al	PM10
Fe	1.00	0.41	0.29	0.43	0.07	0.95	0.18	0.35	0.92	0.87
V		1.00	0.36	0.13	0.32	0.42	0.08	0.05	0.38	0.54
Ni			1.00	0.05	-0.10	0.35	0.19	0.35	0.26	0.25
Cu				1.00	-0.01	0.32	0.27	0.17	0.15	0.42
Zn					1.00	0.01	0.03	0.19	0.11	0.08
Mn						1.00	0.16	0.33	0.90	0.84
Pb							1.00	0.09	0.05	0.37
Cr								1.00	0.29	0.22
Al									1.00	0.77
PM10										1.00

Tabella 5) Matrice di correlazione degli elementi rilevati nel PM10 presso il Campus Ecotekne.

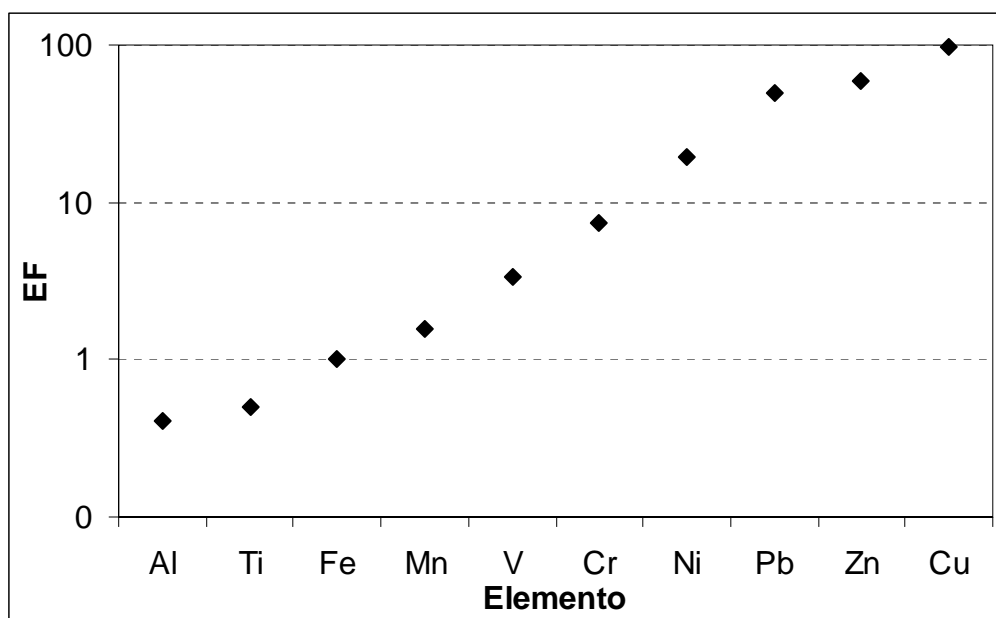


Fig. 2 – Fattore di arricchimento (EF) dei vari metalli rilevati nel PM10 presso il Campus Ecotekne.

CONCLUSIONI

- Il livello medio di concentrazione è $25.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed i superamenti della soglia giornaliera osservati sono 8 su 170 dati corrispondenti a circa il 4.7% del totale.
- L'analisi della distribuzione lognormale (che sembra descrivere adeguatamente i livelli di concentrazione osservati) porta a supporre la presenza di circa 15 superamenti annui della soglia giornaliera del PM10 (ne sono permessi 35 dal DM 60/2002).
- Si osserva un pattern stagionale delle concentrazioni di PM10 con concentrazioni mediamente più elevate nella stagione calda rispetto a quella fredda come conseguenza di diversi fattori: intrusione di polveri Africane (più frequenti nel periodo primavera/estate), delle limitate variazioni dell'altezza dello strato limite fra estate ed inverno e delle limitate variazioni meteorologiche in termini di

velocità e direzioni di vento prevalenti. Questo pattern è opposto a quello osservato nel centro-nord d'Italia.

- Si osservano frequenti casi di intrusione di polveri Africane che sono più frequenti nel periodo caldo e di maggiore durata che causano incrementi di concentrazione, rispetto alla media annuale, variabili fra il 6 ed il 120%. Inoltre l'analisi della distribuzione lognormale porta a concludere che la presenza di queste intrusioni è responsabile di circa 6 superamenti della soglia giornaliera sui 15 previsti. Quindi circa un terzo dei superamenti è associato ad eventi di Saharan Dust. Ovviamente tale conclusione vale per questa tipologia di sito di fondo e può essere molto diversa per le aree urbane in quanto in presenza di significativi contributi da sorgenti locali il peso dei casi di Saharan Dust è inferiore.
- I livelli di concentrazione dei metalli osservati nel PM10 sono entro i limiti normativi. Si osserva comunque la presenza di un contributo antropico evidenziato dall'elevato fattore di arricchimento di alcuni metalli (Pb, Zn, Cu e Ni). La correlazione fra i metalli evidenzia significativi contributi di origine crostale (base minerale) al PM10.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Sig. Gennaro Rispoli del Dipartimento di Scienze dei Materiali (Università di Lecce) per avere fornito alcuni dati meteorologici. Si ringrazia la Dr.ssa A. Genga e la Dr.ssa M. Siciliano del Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università del Salento per lo studio svolto sulla campagna di misura del 2007. Si ringrazia il Dr. C. Rossetti e la Dr.ssa M. C. Bove (Università del salento) per l'aiuto nel campionamento e l'analisi dei dati. Si ringrazia inoltre il Dr. S. Francioso dell'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

BIBLIOGRAFIA

Contini D., Cesari D., Donateo A., Belosi F., 2006. "Monitoraggio di aerosol a Copertino", relazione tecnica per l'ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

Contini D., Cava D., Martano P., Donateo A., Grasso F. M. 2008. Boundary layer height estimation by sodar and sonic anemometer measurements. IOP Conference Series Earth Environ Sci 1, 012034, 1-10.

Manno E., Barrica D., Dongarrà G., 2006. "Metal distribution in road dust samples collected in an urban area closet o a petrolchemical plant at Gela, Sicily", Atmospheric Environment 40, pp. 5929-5941.

Marcazzan G.M., Vaccaro S., Valli G., Vecchi R. 2001. Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). Atmos Environ;35:4639-4650.

Prodi F., Belosi F., Contini D., Santachiara G., Di Matteo L., Gambaro A., Donateo A., Cesari D. (2008). Aerosol fine fraction in the Venice lagoon: particle composition and sources. Atmospheric Research. In press.

Sternbeck J., Sjodin A., Andreasson K., 2002. "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies", Atmospheric Environments 36, pp. 4735-4744.

Wedepohl K.H., 1995. "The composition of the continental crust", Geoch. Et Cosmoch. Acta 59, pp. 1217-1232.

World Health Organization, 2000. "Air quality guidelines for Europe". 2nd ed. Copenhagen: Regional Office for Europe. WHO Regional Publications, European Series, no. 91.