

**MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI A
COLLEMETO
(Ottobre 2005)**

D. Contini, A. Donateo, F. Belosi

**Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima ISAC-CNR
Sezione di Lecce**



Dicembre 2005

INTRODUZIONE

Nel periodo dal 12/10/05 al 31/10/05 sono stati svolti, in collaborazione con l'Ufficio Ambiente dell'Amministrazione Provinciale di Lecce, dei prelievi di PM10 e di PM2.5 a Collemeto (LE). Tali prelievi si inseriscono in una serie di campagne di misura per la determinazione delle concentrazioni del particolato atmosferico nel territorio Salentino. Il monitoraggio è stato realizzato presso la Scuola Elementare di Collemeto sita in Piazza Italia 1. Ringraziamo tutto lo staff della Scuola ed in particolare la responsabile Prof.ssa Pellegrino per l'ospitalità.

MATERIALI E METODI

I campionamenti sono stati effettuati utilizzando il Laboratorio Mobile per rilevamenti ambientali dell'Istituto ISAC del CNR, gestito in collaborazione con la Provincia di Lecce, equipaggiato con la seguente strumentazione, messa a disposizione dalla Provincia di Lecce: Campionatore Sequenziale di particolato PM10 (Thermo ESM Andersen), analizzatore di Benzene, Toluene e Xilene (BTX, Syntech Spectras), linea di campionamento sequenziale di PTS (Zambelli Explorer). Il Laboratorio Mobile è anche dotato di una linea manuale di campionamento di PM2.5 messa a disposizione dalla Sezione di Lecce dell'Istituto ISAC-CNR.

In questa campagna di misure il sistema di rilevazione del BTX ed il campionatore del PTS non erano attivi per cui i campionamenti sono stati svolti esclusivamente per la determinazione delle concentrazioni di PM10 e di PM2.5 ed il relativo contenuto di metalli pesanti.

Il Laboratorio Mobile è stato posto all'interno dell'area della scuola come indicato in Figura 1, mentre in Figura 2 è rappresentato un particolare delle linee di campionamento di particolato, ovvero le teste di campionamento.

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 con la normativa Nazionale (DM 60/02). I campionamenti si sono svolti per l'arco dell'intera giornata (dalle ore 0:0 alle ore 0:0 del giorno successivo), ottenendo quindi una concentrazione media rappresentativa delle 24 ore. Il particolato è stato raccolto su filtri in fibra di quarzo (Sartorius) del diametro di 47 mm. Sui filtri sono state svolte le determinazioni gravimetriche, presso l'Istituto ISAC del CNR, mediante pesata (con bilancia analitica Gilbertini – sensibilità 5 cifre decimali) prima e dopo il campionamento. La procedura di condizionamento, seguita per ridurre l'interferenza dell'umidità sul peso dei filtri, prevede il collocamento delle membrane per 24 ore, prima e dopo il prelievo, in essiccatore con gel di silice. Tre pesate consecutive ed indipendenti sono utilizzate sia prima sia dopo l'esposizione dei filtri per limitare l'incertezza di misura.

Sei filtri bianchi e due filtri tal quali (non esposti e non manipolati) sono stati utilizzati per determinare eventuali incertezze sistematiche e casuali nella misura delle concentrazioni sia di aerosol sia di metalli pesanti in tracce nelle polveri campionate. Le concentrazioni riportate in questa relazione sono quindi state corrette utilizzando il risultato ottenuto dai bianchi. L'analisi dei filtri bianchi permette di valutare il LOD (Limit Of Detection) ed il LOQ (Limit Of Quantification) che nella presente serie di misure sono essenzialmente gli stessi per entrambe le linee di campionamento: LOD=2.7 µg/m³ e LOQ=9 µg/m³. L'incertezza nella misura di concentrazione, stimata attraverso l'analisi di filtri bianchi ad un livello di 2 deviazioni standard, è circa 1.8 µg/m³.

Le determinazioni analitiche dei metalli in tracce sono state svolte presso il Laboratorio di Chimica della Cooperativa Bruno Buozzi con sede a Ravenna, accreditato SINAL e certificato UNI 9001, mediante Assorbimento Atomico in fiamma (AA-F) per Fe e Zn ed in fornetto di grafite (AA-GF) per gli altri metalli. I metalli ricercati sono stati i seguenti: Cd, V, Ni, Fe, Cu, Mn, As e Zn.

I dati meteorologici in quota (velocità e direzione del vento), sono stati ottenuti dai radiosondaggi di Brindisi alle quote di circa 500 m (958 hPa) e circa 2000 m (790 hPa) mentre i rilevamenti a bassa quota (circa 30 m) sono stati fatti dal Dipartimento di Scienza dei Materiali (Università degli Studi di Lecce), che ringraziamo, presso il centro Ecotekne a Lecce. Le precipitazioni sono state valutate come medie fra i dati ottenuti presso il Campus Universitario di Lecce (Ecotekne) ed i dati ottenuti dalle centraline di monitoraggio di Maglie e Lecce (di proprietà della Provincia di Lecce). Questo perché non sono disponibili dati di precipitazione a Collemeto.



Fig. 1 – Mezzo mobile posizionato a Collemeto (Ottobre 2005)



Fig. 2 – Teste di campionamento del particolato PM10 e PM2.5 (Ottobre 2005)

RISULTATI

Nella Figura 3 si riporta l'andamento temporale delle medie giornaliere di concentrazione di PM10 e PM2.5 rilevate a Collemeto insieme con i dati di precipitazione. Si evidenzia come le concentrazioni siano significativamente più basse nei giorni in cui avvengono le precipitazioni. Si evidenzia inoltre un lento andamento mensile avvenuto in Ottobre. Infatti le concentrazioni di PM10 (ed anche di PM2.5 quando disponibili) sono più elevate nella prima parte del periodo di misura e nella parte finale mentre risultano più basse nella zona centrale fra il 19 ed il 25 Ottobre. Questo andamento è stato osservato anche sui valori di PM10 rilevati dalla centralina di Lecce sita in Piazza Palio e di proprietà della Provincia di Lecce (Figura 4). Questo andamento non sembra quindi dovuto ad un fenomeno localizzato a Collemeto ma piuttosto a variazioni della situazione meteorologica (ed eventualmente delle emissioni e del trasporto) che influenzano un'area più vasta della Provincia di Lecce.

Nella Figura 5 si riporta l'andamento del rapporto fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 ($R=PM2.5/PM10$) nei giorni in cui tali misure sono simultanee. Il valore medio di R è 0.55 con una deviazione standard di 0.07 ed è leggermente più basso del valore medio ottenuto su tutti i rilevamenti svolti con il laboratorio mobile (0.70 +/- 0.14). A titolo di esempio si riporta in letteratura, CAFE – Clean Air For Europe - (CAFE Working Group on Particulate Matter, dicembre 2004, pag 11), un valore caratteristico (su medie annuali) di R pari a circa 0.66 anche se con sostanziali variazioni dovute al posizionamento delle centraline di monitoraggio. In Marcazzan et al (2001) si riporta, per la città di Milano, un valore medio di R pari a 0.61 +/- 0.11. In Vega et al (2002) è riportato uno studio in diversi siti di misura a Mexico City dove si osservano valori di R fra 0.45 e 0.6. Il valore riscontrato a Collemeto è quindi da ritenersi in linea con quanto ci si aspetta in zone urbane/residenziali.

Nella tabella 1 sono riportati i valori medi di concentrazione di PM10 e PM2.5 ottenuti durante il monitoraggio a Collemeto con i relativi valori delle standard deviation di concentrazione e l'indicazione (in parentesi) del numeri di filtri (giorni) su cui è stata valutata la statistica in questione.

	PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	DEV.STAND. $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	DEV.STAND. $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PERIODO DI MISURA
COLLEMETO	38.2 (19)	8.8 (19)	21.3 (7)	5.4 (7)	Ottobre

Tabella 1) Valori medi di concentrazione rilevati a Collemeto. In parentesi il numero di dati su cui è stata valutata la media.

Durante la campagna di misura a Collemeto sono stati individuati due superamenti della soglia giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, avvenuti il 30/10/2005 ed il 31/10/2005. Tali superamenti sono in ogni caso modesti e le discrepanze fra le concentrazioni rilevate e la soglia dei $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sono confrontabili con l'incertezza di misura.

Le mappe dell'Aerosol Index rilevate dal TOMS (dati satellitari) nel periodo di campionamento non evidenziano particolari accumuli di aerosol sulla Puglia e quindi i superamenti evidenziati non sembrano dovuti a fenomeni di trasporto di polveri Africane o di grandi masse di aerosol come confermato anche dall'analisi delle "back-tjectories" a 7 giorni centrate su Lecce.

Si nota una prevalenza di direzioni di provenienza del vento dal settore NO-NE nel periodo di campionamento. In due giorni (14/10/2005 e 23/10/2005) la direzione del vento è molto variabile nel corso della giornata e questo può avere portato ad una diversificazione dei contributi di inquinamento dovuti a trasporto da sorgenti distribuite.

Si osserva anche che le concentrazioni sono più basse alle elevate velocità del vento a causa della maggiore avvezione e dell'aumentata capacità dispersiva dell'atmosfera. Questo è stato notato soprattutto per il PM2.5. Nella tabella 2 sono riportati i valori medi delle concentrazioni dei metalli in tracce rilevati nelle polveri di PM10 e PM2.5. Nella tabella 3 una simile analisi è riportata per le concentrazioni relative. Le concentrazioni di metalli pesanti sono state valutate in unità di massa per Nm^3 facendo quindi riferimento al volume di campionamento normalizzato e sono state ottenute sottraendo i valori di fondo ottenuti dall'analisi di filtri bianchi.

I risultati delle determinazioni analitiche dei metalli pesanti evidenziano che la massa di Cd, di As e di V sul filtro è spesso inferiore al limite di rilevabilità dell'analisi (1 ng per il Cd, 1 ng per As e 10 ng per V) inoltre in vari casi le masse rilevate di tali metalli sono essenzialmente confrontabili con i valori di fondo rilevati nei filtri bianchi.

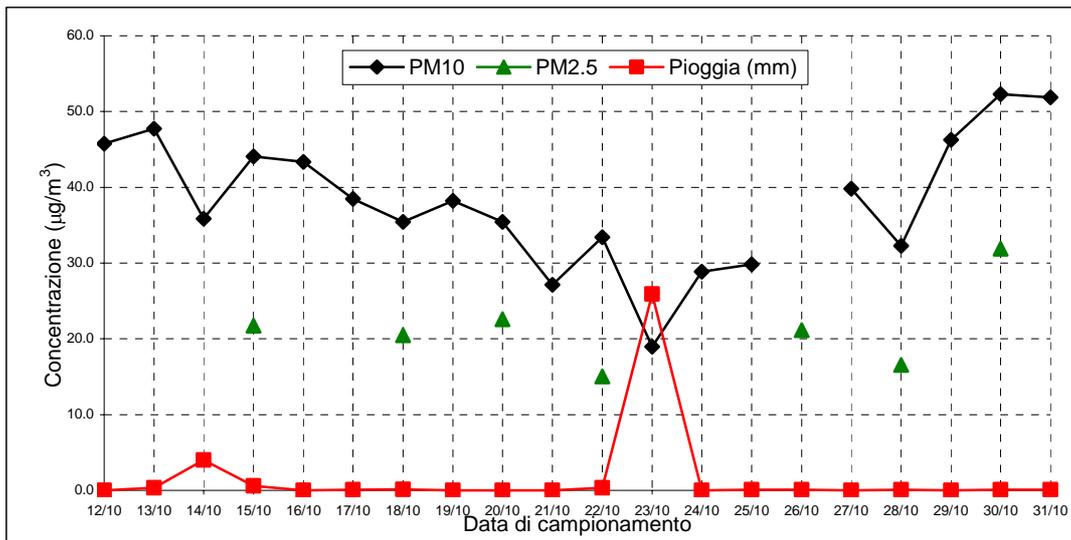


Fig. 3 – Andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e della precipitazione giornaliera in mm di H₂O

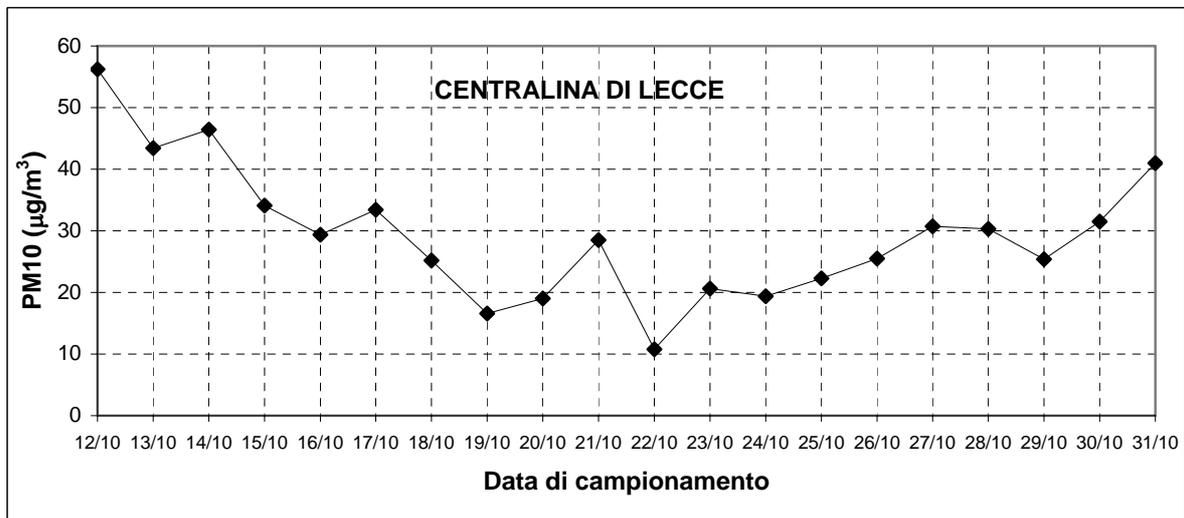


Fig. 4 - Andamento delle concentrazioni di PM10 rilevati dalla centralina di monitoraggio di Lecce, sita in Piazza Palio, di proprietà della provincia di Lecce.

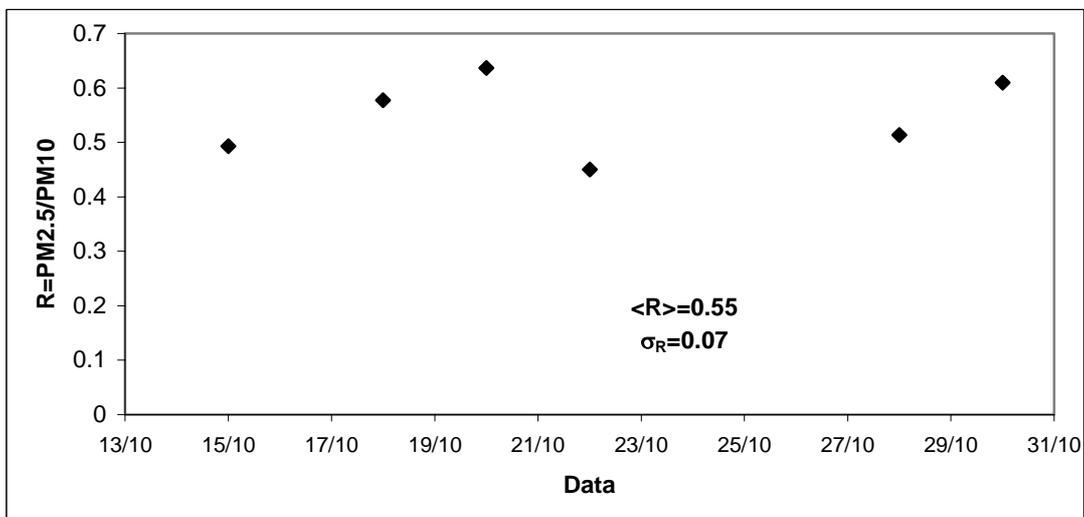


Fig. 5 – Rapporto R fra le concentrazioni giornaliere di PM2.5 e di PM10 con indicazione del valore medio $\langle R \rangle$ e della deviazione standard σ_R .

Un problema di contaminazione ha impedito una corretta quantificazione dei livelli di Cu durante la prima fase dei campionamenti ed è stato quindi possibile solo identificare dei livelli di soglia. Tale livello di soglia è stato utilizzato nel calcolo della media della concentrazione di Cu nel PM10 riportata nelle tabelle che risulta quindi essere una media per eccesso. I risultati riportati nelle tabelle 2 e 3 evidenziano che i livelli di concentrazione media dei metalli nel PM10 sono generalmente più elevati di quelli rilevati nel PM2.5. Il livello di concentrazione del Cu e dello Zn è superiore rispetto alle campagne di misura di Galatone e Cutrofiano. Questo è compatibile con un contributo di origine antropica da traffico veicolare (Manalis et al 2005, Manoli et al 2002) (emissione di motori diesel, abrasione di pneumatici e di guarnizioni di freni) agli aerosol tenuto anche conto che ci sono stati diversi periodi di campionamento con direzioni di provenienza del vento da N-NO e quindi sottovento alla superstrada Lecce-Gallipoli.

I livelli di Ni sono essenzialmente compatibili con quelli rilevati nelle altre campagne di misure, è però presente un picco di concentrazione il giorno 15/10/2005 nel PM10 non visibile nelle misure di PM2.5. Tuttavia il dato non è molto significativo essendo un caso isolato. Nei giorni in cui il Cd è stato rilevato il vento proviene dal settore N. Si sottolinea che anche il Cd, come il Cu e lo Zn, può essere associato ad emissioni da traffico veicolare (Manalis et al 2005).

I risultati indicano che alcuni metalli fra cui il Fe, il V ed in una certa misura anche il Cu mostrano un andamento analogo a quello delle concentrazioni di aerosol con un aumento nella seconda parte del periodo di campionamento mentre altri metalli fra cui il Mn e lo Zn non mostrano tale andamento. Lo Zn in particolare mostra picchi di concentrazione distribuiti nel periodo di campionamento senza essere particolarmente correlati con gli altri metalli.

Le concentrazioni di Ni, ad esclusione del picco già menzionato, mostrano valori leggermente più elevati di concentrazione con venti provenienti dal settore S (in particolare fra SE e SO) soprattutto nel PM2.5. Considerato che le origini del Ni sono generalmente di origine industriali (Manalis et al 2005, Manoli et al 2002) si tende a concludere che ci sono delle indicazioni di contributi antropici, di origine industriale, dal settore S.

Le concentrazioni dei vari metalli non mostrano particolari correlazioni, neanche la correlazione fra Fe e Mn. Si osserva solo una moderata correlazione fra Fe e V nel PM10 ed una moderata correlazione fra Fe e Mn nel PM2.5. Questo sarebbe compatibile con contributi antropici di diversa natura che agiscono contemporaneamente nella zona di rilevamento (traffico veicolare ed emissioni industriali).

	Cd (ng/m ³)	V (ng/m ³)	Fe (ng/m ³)	Cu (ng/m ³)	Ni (ng/m ³)	Mn (ng/m ³)	Zn (ng/m ³)	As (ng/m ³)
PM10 19 campioni	< 0.6	1.6	105.1	10.9	1.5	< 0.4	58.2	< 0.1
PM2.5 7 campioni	< 0.4	1.6	67.4	7.4	0.7	< 0.3	42.5	< 0.1

Tabella 2) Concentrazioni medie dei metalli in tracce nel PM10 e nel PM2.5.

	Cd (µg/g)	V (µg/g)	Fe (µg/g)	Cu (µg/g)	Ni (µg/g)	Mn (µg/g)	Zn (µg/g)	As (µg/g)
PM10 19 campioni	< 16.9	41.8	2713.3	290.1	38.5	< 9.9	1551.1	< 1.1
PM2.5 7 campioni	< 19.6	78.6	3307.8	378.4	36.9	< 12.8	2062.5	< 1.6

Tabella 3) Concentrazioni medie relative dei metalli in tracce nel PM10 e nel PM2.5.

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 a Cutrofiano, 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 a Cutrofiano 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.

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	< 0.1	1-3	20-30	6	2.4	3.6
Cd	< 0.6	0.1	1-10	5	2	3
Ni	1.5	1	9-60	20	10	14
Pb	N. R.	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.

Nella campagna di monitoraggio di Collemeto 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:

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

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 6 si riportano i valori di EF ottenuti nel sito di Collemeto. Si deve sottolineare che nel grafico si riportano solamente i metalli che presentano concentrazioni superiori al limite di rilevanza della metodica di analisi o confrontabili con il livello medio osservato nei filtri bianchi (fondo). I risultati indicano che, sia nel PM10 che nel PM2.5, i metalli Cu e Zn risultano arricchiti e quindi con un probabile contributo antropico.

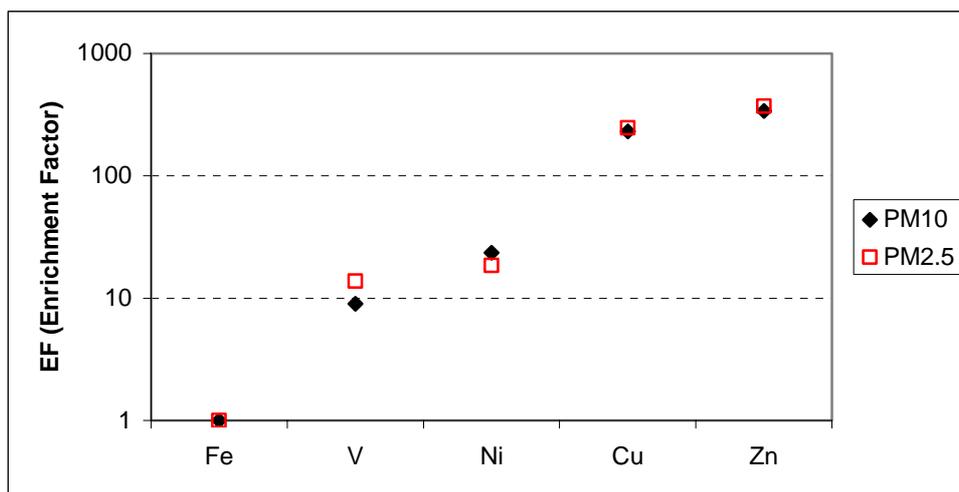


Fig. 6 – fattore di arricchimento crostale rilevato a Collemeto.

CONCLUSIONI

Le principali conclusioni del presente studio possono essere di seguito riassunte:

- la media delle concentrazioni di PM10 durante il periodo di monitoraggio è risultata $38.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con una deviazione standard di $8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tale valore è in linea con quanto rilevato nella campagna di misura a Cutrofiano ma è maggiore di quanto rilevato a Galatone. Si deve tuttavia sottolineare che ci possono essere variazioni stagionali dovute al periodo di misura molto diverso fra le due campagne. Si evidenziano due superamenti del limite legislativo di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (media giornaliera).
- Le concentrazioni di aerosol (PM10 e PM2.5) e le concentrazioni di alcuni metalli in tracce (Fe, V, Cu) mostrano valori più alti nel periodo finale del campionamento (fine ottobre). Questo sembra essere un andamento non localizzato solo a Collemeto ma che coinvolge un'area più ampia della Provincia di Lecce.
- Le correlazioni dei livelli di concentrazione di PM10 con la direzione e la velocità del vento (misurate a varie quote) evidenzia una leggera diminuzione dei livelli di concentrazione alle alte velocità del vento. I valori massimi di concentrazione, anche i due superamenti della soglia di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sono osservati in corrispondenza di direzioni di vento prevalenti dal settore N.
- I valori di concentrazione dei metalli in tracce nel PM10 evidenziano dei livelli di Zn e Cu superiori a quanto rilevato a Galatone e Cutrofiano e questo potrebbe essere compatibile con un contributo antropico da traffico veicolare dovuto alla presenza di superstrade vicino al sito di campionamento.
- Le concentrazioni di Ni, generalmente considerato di origine industriale (o di grossi impianti di incenerimento e di centrali per la produzione di energia elettrica) risultano più evidenti con venti provenienti dal settore S (da SE a SO) soprattutto nelle particelle fini (PM2.5).

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il Sig. Gennaro Rispoli del Dipartimento di Scienze dei Materiali (Università degli Studi di Lecce) per avere fornito una parte dei dati meteorologici, la Scuola Elementare di Collemeto ed in particolare la Prof.ssa Pellegrino per l'ospitalità e la disponibilità. Si ringrazia inoltre la dott.ssa Silvia Ferrari e la dott.ssa Daniela Cesari, dell'Istituto ISAC-CNR, per il prezioso aiuto nelle analisi gravimetriche e nelle analisi dei dati. Si ringrazia inoltre il Dr. S. Francioso dell'Ufficio Ambiente della provincia di Lecce.

BIBLIOGRAFIA

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

Manalis N., Grivas G., Protonotarios V., Moutsatsou A., Samara C., Chaloulakou A., 2005. "Toxic metal content of particulate matter (PM10), within the Greater Area of Athens", *Chemosphere* 60, pp. 557-566.

Manoli E., Voutsas D., Samara C., 2002. "Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece", *Atm. Env.* 36, pp. 949-961.

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)", *Atm. Env.* 35, pp. 4639-4650.

Vega E, Reyes E, Sanchez G, Ortiz E, Ruiz M, Chow J, Watson J, Edgerton S, 2002. "Basic statistics of PM2.5 and PM10 in the atmosphere of Mexico City". *The Science of Total Environment*. 2002; 287: 167-176.

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.