

MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI A CUTROFIANO

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

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



Gennaio 2009

INTRODUZIONE

Nel periodo compreso tra il giorno 10/11/08 ed il giorno 25/11/08 sono stati svolti, in collaborazione con l'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce, dei prelievi di PM10 e PM2.5 a Cutrofiano (LE). Due ulteriori campagne di misura sono state svolte a Cutrofiano nel 2007 (Contini et al 2007) e nel 2004 (Belosi et al 2004). Tali prelievi si inseriscono in una serie di campagne di misura per la determinazione delle concentrazioni di particolato atmosferico e del loro contenuto di metalli in tracce nel territorio Salentino. Si ringrazia il Comune di Cutrofiano ed in particolare il Sindaco Tarantini e l'Architetto Russo per l'aiuto nella logistica della campagna di misura.

In questo studio si analizzerà in dettaglio l'ultima campagna di misura (Novembre 2008) che comprende anche gli inquinanti gassosi e si confronteranno i risultati ottenuti con le misure delle precedenti campagne.

Il monitoraggio è stato realizzato con il Laboratorio Mobile posizionato in Piazza Municipio in prossimità di un incrocio (Fig. 1). In Figura 2a e 2b si riporta la posizione geografica del sito di monitoraggio localizzato esattamente nel centro urbano di Cutrofiano (immagini tratte dal sistema GPS del Laboratorio Mobile e dal sito di Google Earth). Le coordinate del sito di misura erano: LAT 40.12657N, LON 18.20147E. Il sito è classificabile come sito di fondo urbano posto in prossimità di un'area industriale (impianto della ditta Colacem a circa 6 km in direzione N). Si sottolinea che il sito di misura della campagna dell'Aprile 2004 era diverso e posizionato a circa 600m da quello descritto presso l'area della ditta Italfrutta (che ringraziamo per la disponibilità ad ospitare il Laboratorio Mobile).

MATERIALI E METODI

I campionamenti sono stati effettuati utilizzando il Laboratorio Mobile per rilevamenti ambientali, descritto nel portale web www.basesperimentale.le.isac.cnr.it 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 GC855), analizzatore automatico di ossidi di azoto (Teledyne T-API Chemiluminescence Nitrogen Oxides Analyzer Model 200E) e analizzatore automatico di ozono (Teledyne T-API Ozone Analyzer 400E). Il Laboratorio Mobile era anche dotato di una linea manuale di campionamento di PM2.5 (Delta TCR-Tecora) e di una stazione meteorologica (basata su di un data-logger Campbell Scientific CR200) dotata di un sensore per la temperatura e per l'umidità dell'aria (Campbell Scientific CS215), un anemometro sonico bidimensionale (WindSonic) ed un pluviometro (Environmental Measurements ARG100). Sia la linea del PM2.5 sia la centralina meteorologica sono state fornite dall'Unità Operativa di Lecce dell'Istituto ISAC-CNR.

La stazione meteorologica è posta a circa 5-6m di quota non essendo stato possibile in ambiente cittadino innalzare il palo pneumatico di supporto fino alla sua massima estensione. E' possibile che le misure meteorologiche siano influenzate dalla presenza di ostacoli, tuttavia è stato fatto un confronto, con esiti positivi, con una centralina meteorologica di ISAC-CNR posta a Lecce ed è quindi stato deciso di utilizzare il meteo rilevato in loco a Cutrofiano per le analisi dei dati.

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 DM60/2002). I campionamenti si sono svolti 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 nei lavori precedenti. Il controllo della portata dei campionatori è stato svolto all'inizio ed alla fine della campagna di misura con un calibratore digitale (DeltaCal prodotto da TCR Tecora).

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 dell'Università del Salento, mediante pesata (con bilancia analitica Sartorius – sensibilità 6 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.



Fig. 1 – Laboratorio Mobile localizzato nella Piazza Municipio.

L'incertezza sperimentale dovuta alla determinazione della massa depositata di PM10 e PM2.5 è stata stimata attraverso l'analisi di filtri bianchi utilizzati in campo. Tali filtri sono anche stati utilizzati per la correzione degli errori sistematici. L'incertezza sperimentale finale, associata ai valori di concentrazione rilevati di PM10 e di PM2.5 presenta due contributi: il primo associato all'incertezza che accompagna la determinazione della massa depositata (determinata dall'analisi dei bianchi); il secondo contributo, invece, è dovuto all'incertezza associata al valore del volume di aria campionato ogni 24h. Tale incertezza sperimentale e di tipo casuale, è stimabile in circa il 2%. La combinazione delle due fonti di incertezza indipendenti porta ad una incertezza finale sulla misura di concentrazione variabile fra $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Sul particolato raccolto sono state condotte le determinazioni analitiche dei metalli in tracce Cd, V, Ni, Fe, Cu, Mn, As, Zn e Pb come previsto dalla Convenzione fra ISAC-CNR e Provincia di Lecce con l'aggiunta di Al, Cr, Ti, Sb, Mg e K non previsti nella Convenzione. 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) (Sternbeck et al, 2002). Il titanio è un elemento generalmente di origine crostale che può essere utile nell'individuare casi di d'intrusione di polveri Africane, infatti in Querol et al (2001) e in Moreno et al (2006) hanno evidenziato come il Ti presenti significativi incrementi durante i suddetti fenomeni di intrusione. I metalli Mg e K sono stati aggiunti per verificare una loro possibile utilità nell'individuare sorgenti di combustione di biomasse. Le analisi sono state fatte in parte presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università del Salento ed in parte presso il laboratorio Multilab della Camera di Commercio di Lecce. E' stata utilizzata sia la tecnica ICP-AES sia la tecnica GF-AAS.

Le misure di concentrazione dei gas NO_x , NO, NO_2 ed O_3 sono state eseguite su medie di 5 minuti ed il corretto funzionamento dei rilevatori era verificato in media ogni 2-3 giorni facendo lo zero e lo span utilizzando i sistemi di verifica interni ai rilevatori stessi.

I rilevamenti di BTX sono stati fatti alla frequenza di un cromatogramma ogni 15 minuti. Il corretto funzionamento del gascromatografo è stato verificato in media ogni 2-3 giorni utilizzando una bombola di span che conteneva una miscela di azoto, benzene, toluene, etilbenzene, meta-xilene, para-xilene ed orto-xilene a concentrazione nota (fornita da SIAD).

RISULTATI CONCENTRAZIONI DI AEROSOL ATMOSFERICO E METEOROLOGIA LOCALE

Le condizioni meteorologiche medie dei vari periodi di campionamento si caratterizzano per una prevalenza delle direzioni del vento dal settore NO-NNE con venti in genere deboli. I valori medi di umidità relativa e la temperatura non subiscono importanti variazioni sistematiche durante il periodo di monitoraggio. Nel periodo in esame, si osservano alcuni eventi di precipitazione con un picco nel giorno 15/11/2008 (17.7mm).

I risultati dei rilievi condotti nel periodo Novembre 2008 sono riportati in forma grafica in Fig. 3 insieme con il livello di precipitazione giornaliera.

I valori di PM2.5, rilevati a Novembre 2008, si attestano in circa il 74% (deviazione standard 0.07) di quelli di PM10. L'analisi di tutti i dati disponibili indica che il rapporto medio è simile alla media osservata con il Laboratorio Mobile ($R=0.69$, $\sigma_R=0.14$) e leggermente maggiore di quello solitamente indicato nella letteratura scientifica (intorno a 0.65-0.7: Marcazzan et al 2002, Marcazzan et al 2004, Vecchi et al 2004, CAFE – Clean Air For Europe - Working Group on Particulate Matter, dicembre 2004, pag 11).

A Novembre 2008 si osservano **due superamenti** della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, DM n° 60 del 2 Aprile 2002) nei giorni 12/11/2008 e 20/11/2008. Si deve sottolineare però che, negli stessi giorni, sono stati osservati picchi di concentrazione di particolato, sia corse che fine, nelle centraline di monitoraggio della Provincia di Lecce (localizzate a Campi

Salentina, a Lecce, a Galatina e a Maglie) e presso alcune centraline dell'Arpa Puglia (localizzate a Lecce, a San Pancrazio Salentino e a Brindisi, <http://www.arpa.puglia.it/ReteRilevamento/>), come mostrato nella Figura 4. Nei giorni dei superamenti si osservano concentrazioni maggiori a Cutrofiano rispetto alle altre centraline ed è quindi possibile una influenza di sorgenti locali. Il primo superamento è concomitante ad un giorno in cui erano presenti lavori edili di restauro con frequenti passaggi di camion di sabbia proprio davanti al Laboratorio Mobile. Le immagini satellitari TOMS e MODIS (non riportate in questo studio) non evidenziano particolari accumuli di polveri Africane nel periodo di misura, lo stesso dicasi per le simulazioni DREAM ad esclusione di un possibile modesto contributo nei giorni 14 e 15 novembre che risultano comunque dei giorni con precipitazioni significative che hanno abbassato il livello di concentrazione del particolato atmosferico. Si noti che anche nelle precedenti campagne di misura, furono rilevati **cinque superamenti consecutivi** della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, DM n° 60 del 2 Aprile 2002) tra i giorni 23/06/2007 e 27/06/2007. In questo caso, la particolare condizione di inquinamento atmosferico registrata su un'area vasta della Puglia risultò legata ad una situazione meteorologica per la quale i superamenti osservati erano riconducibili a fenomeni di trasporto long-range di polveri Africane (ipotesi confermata dalle mappe dell'Aerosol Index rilevate dal TOMS, dalle simulazioni delle back-trajectories a 7 giorni centrate su Lecce, dalle mappe MODIS Rapid Response Images e dalle simulazioni DREAM-ICOD, non riportate in questa relazione).

SITO DI MISURA	PM10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		PM2.5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		Rapporto PM2.5/PM10	
	Media		Media		Media	
Cutrofiano (Novembre 2008) (sito di fondo urbano in prossimità di un'area industriale)		29.8		24.4	Media	0.74
	Dev. Standard	11.7	Dev. Standard	9.5		
	Minimo	15.3	Minimo	16.2	Dev. Standard	0.07
	Massimo	54.0	Massimo	43.4		
	Numero di dati	14	Numero di dati	7	Numero di dati	7
	Numero superamenti	2				
Cutrofiano (Luglio 2007) (sito di fondo urbano in prossimità di un'area industriale)		45.1		31.2	Media	0.68
	Dev. Standard	18.1	Dev. Standard	11.4		
	Minimo	28.4	Minimo	17.7	Dev. Standard	0.10
	Massimo	77.2	Massimo	46.8		
	Numero di dati	14	Numero di dati	7	Numero di dati	7
	Numero superamenti	5				
Cutrofiano presso Italfrutta (Aprile 2004) (sito di fondo urbano in prossimità di un'area industriale)		31.3		/	Media	/
	Dev. Standard	8.2	Dev. Standard	/		
	Minimo	20.0	Minimo	/	Dev. Standard	/
	Massimo	45.0	Massimo	/		
	Numero di dati	12	Numero di dati	/	Numero di dati	/
	Numero superamenti	0				
Complessivo di tutti i dati disponibili (sito di fondo urbano in prossimità di un'area industriale)		35.6		27.8	Media	0.71
	Dev. Standard	15.0	Dev. Standard	10.6		
	Minimo	15.3	Minimo	16.2	Dev. Standard	0.09
	Massimo	77.3	Massimo	46.8		
	Numero di dati	40	Numero di dati	14	Numero di dati	14
	Numero superamenti	7				

Tabella 2) Valori medi, minimi e massimi di concentrazione di PM10 e PM2.5 e superamenti della soglia del PM10 rilevati nel sito di Cutrofiano.

In tabella 2 si riporta un confronto tra i livelli medi di PM10 e PM2.5 rilevati a Cutrofiano, nella campagna del 2008 ed un'analisi complessiva di tutti i dati disponibili.

Riassumendo dei 7 superamenti osservati della soglia normativa riguardante la concentrazione giornaliera del PM10 4 sono associati a casi di intrusione di polveri Africane.

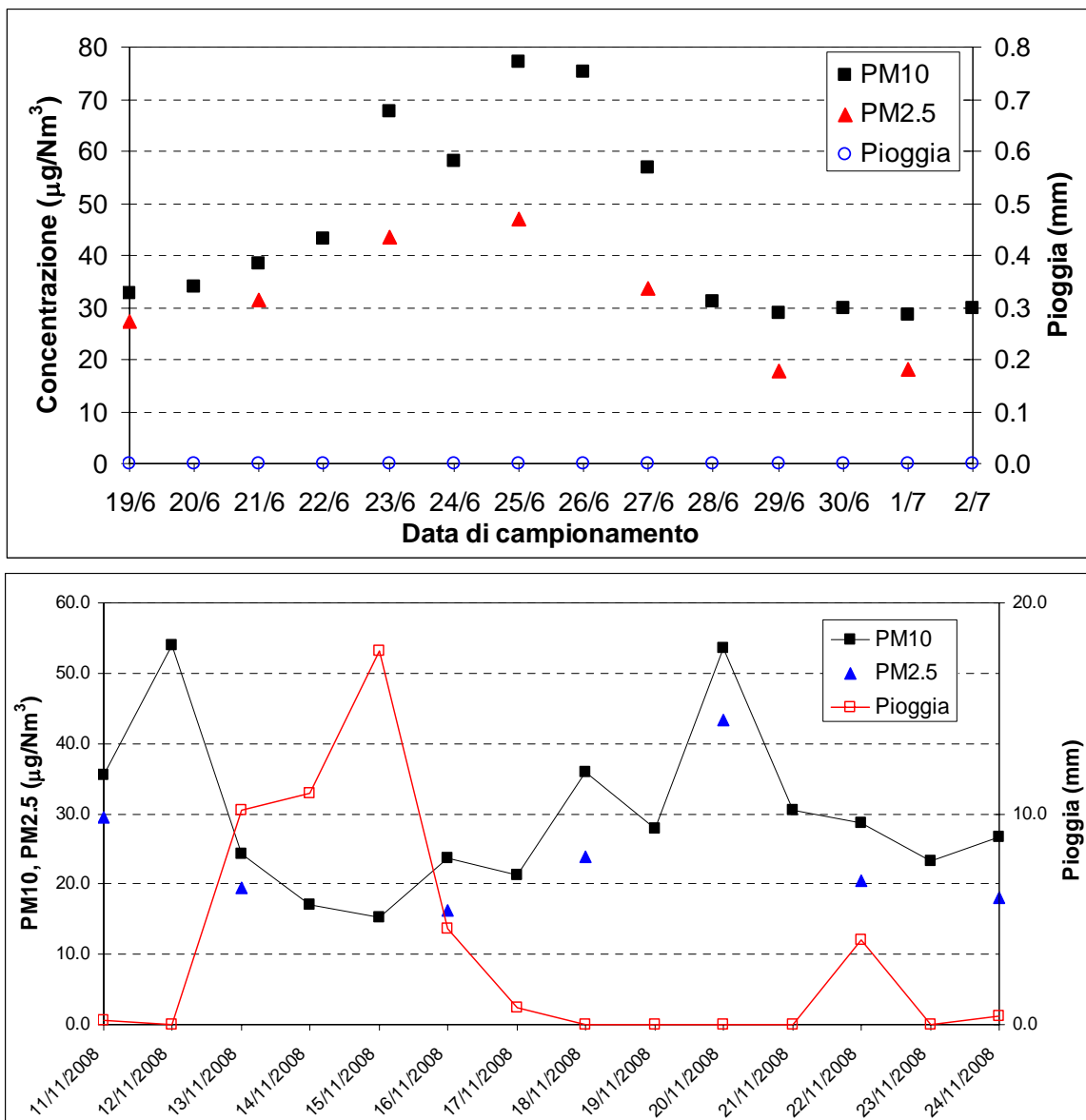


Fig. 3 – Andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e della precipitazione giornaliera in mm H₂O a Cutrofiano (LE) nel 2007 e nel 2008.

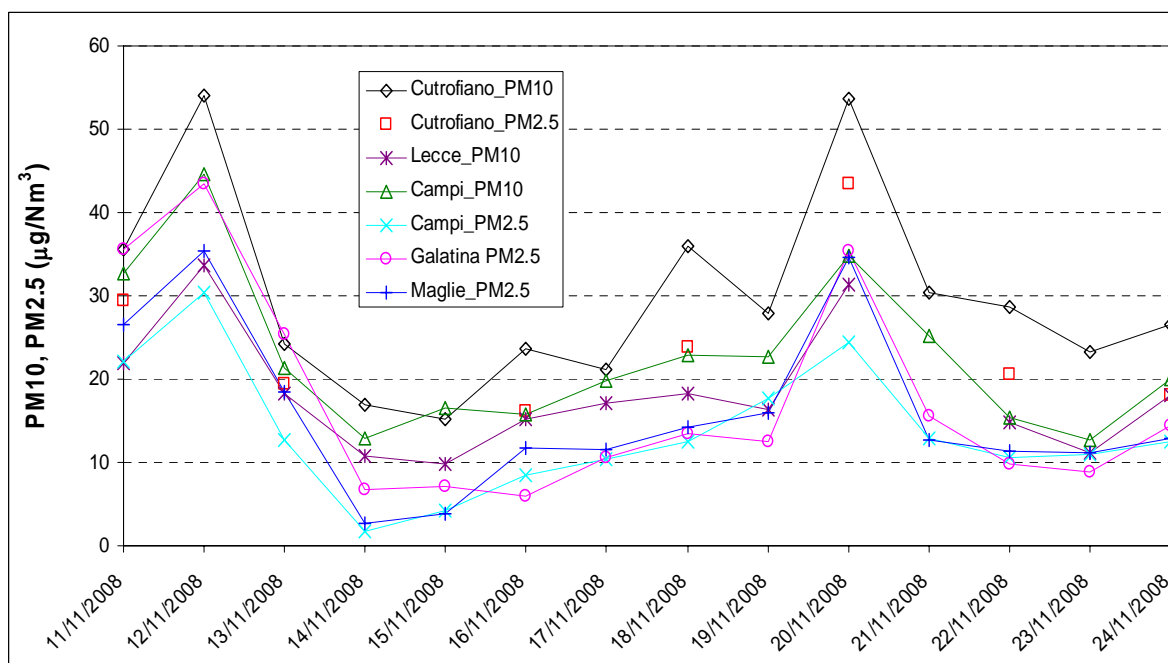
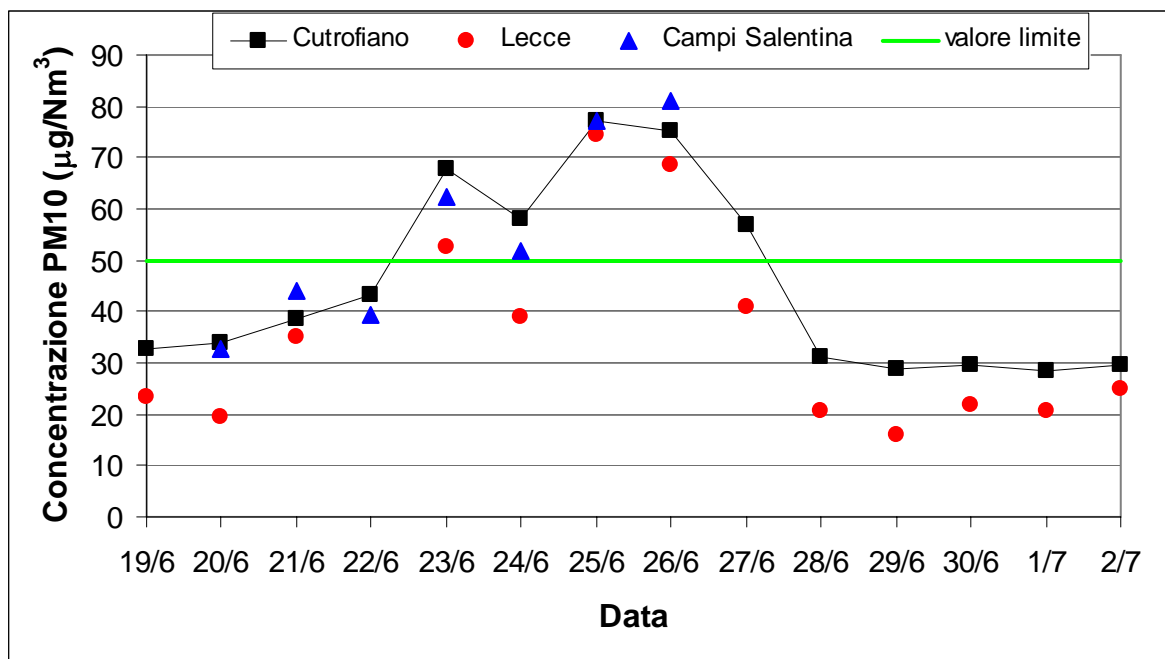


Fig. 4 – Confronto tra le concentrazioni di PM10 rilevate presso il Laboratorio Mobile sito a Cutrofiano e presso le centraline della rete di Monitoraggio della Provincia di Lecce site a Maglie e Campi Salentina nel 2007 (in alto) e nel 2008 (in basso).

RISULTATI CONCENTRAZIONI DI INQUINANTI GASSOSI

Nella campagna di misura di Novembre 2008 sono stati effettuati rilievi sui seguenti gas atmosferici: NO, NO₂, NO_x, O₃, Benzene, Toluene e Xileni (o-Xilene, m-Xilene e p-Xilene). I dati acquisiti sono stati preliminarmente sottoposti ad una validazione, basata sull'eliminazione di valori negativi (o pari a zero) registrati durante le operazioni di taratura e calibrazione degli strumenti (condotte in media ogni 2-3 giorni), sull'analisi della stabilità della calibrazione e dei tempi di ritenzione (per BTX). Successivamente i dati sono stati sottoposti ad una elaborazione statistica volta a determinare le medie giornaliere ed orarie, la media mobile su 8h (come richiesto dalla normativa per l'O₃), nonché i massimi orari al fine di poter evidenziare la presenza di superamenti

delle soglie normative fissate per tali gas. Le concentrazioni degli inquinanti gassosi sono normalizzate a 20 °C come richiesto dalla normativa vigente. Per quanto riguarda le soglie, si fa riferimento alla normativa in vigore (DM n. 60 del 02/04/2002 e DL n. 183 del 21/05/2004), che definisce:

Valori limite orario per la protezione della salute umana (esposizione acuta)

Biossido di Azoto (NO₂): 220 µg/m³ media oraria (comprensivo del margine di tolleranza per il 2008), da non superare più di 18 volte/anno

Ozono : 120 µg/m³ media mobile su 8h, da non superare più di 25 volte/anno come media sui 3 anni

Valori limite annuale per la protezione della salute umana (esposizione cronica)

Biossido di Azoto (NO₂): 44 µg/m³ media anno (comprensivo del margine di tolleranza per il 2008)

Benzene : 7 µg/m³ media anno (comprensivo del margine di tolleranza per il 2008)

Valori limite per la protezione della vegetazione

Ossidi di Azoto (NO_x): 30 µg/m³ media anno

La tabella seguente (Tabella 2) riporta le medie delle concentrazioni per i gas monitorati nel periodo in esame e i valori massimi orari (con l'indicazione dell'ora e del giorno in cui tali massimi sono stati rilevati). Nel caso dell'ozono è indicato il valore massimo della media mobile su 8 ore. In Figura 5, si riportano gli andamenti grafici degli Ossidi di Azoto, del Biossido e del Monossido di Azoto, mentre nelle Figure 6 e 7 si osservano gli andamenti dell'Ozono e degli idrocarburi Benzene, Toluene e Xileni totali (somma di m-xilene, p-xilene e o-xilene). Nella Tabella 3 si riporta la matrice di correlazione fra le concentrazioni a livello orario rilevate con il Laboratorio Mobile. Si osserva la presenza di una anticorrelazione fra ozono e gli altri gas (non solo ossidi di azoto ma anche Benzene, Toluene e Xileni totali).

Gas	Media (µg/Nm³)	Max (µg/Nm³)
O₃	48.8	74.3 (21/11/2008 ore 17)
NO_x	45.4	216.8 (12/11/2008 ore 08)
NO₂	25.5	86.1 (11/11/2008 ore 19)
NO	12.9	95.4 (12/11/2008 ore 08)
Benzene	1.9	7.2 (12/11/2008 ore 08)
Toluene	8.4	70.3 (12/11/2008 ore 08)
Xileni totali	6.1	57.3 (12/11/2008 ore 08)

Tabella 2) Concentrazioni medie e massime orarie rilevate a Cutrofiano nel novembre 2008. Nel caso dell'ozono è indicato il valore massimo della media mobile su 8 ore.

La ragione è che l'ozono è l'unico inquinante di origine secondaria fortemente correlato con la meteorologia e presenta massimi di concentrazione nelle ore centrali della giornata dove gli altri inquinanti presentano, in termini medi dei livelli di bassa concentrazione. Gli altri inquinati gassosi risultano correlati fra loro a diversi livelli di correlazione. Questo porta a concludere la presenza di contributi di inquinamento antropico da sorgenti comuni quali il traffico veicolare e le attività urbane in genere.

In particolare per quanto riguarda il confronto delle concentrazioni osservate di gas inquinanti con i valori di soglia legislativi:

- per il Benzene non ci sono superamenti per l'esposizione cronica (nell'ipotesi che la media del periodo di misura possa essere rappresentativa della media annuale);
- per Biossido di Azoto non ci sono superamenti sia per l'esposizione acuta che cronica (nell'ipotesi che la media del periodo di misura possa essere rappresentativa della media annuale);
- per gli ossidi di azoto (NOx) c'è un superamento della soglia di protezione degli ecosistemi, tuttavia il periodo di misura è molto limitato e quindi il valore medio è essenzialmente indicativo;
- per l'Ozono non ci sono superamenti sia per l'esposizione acuta che cronica (nell'ipotesi che la media del periodo di misura possa essere rappresentativa della media annuale). Infatti sia il massimo delle medie mobili su 8h sia la concentrazione oraria massima sono inferiori al valore bersaglio.

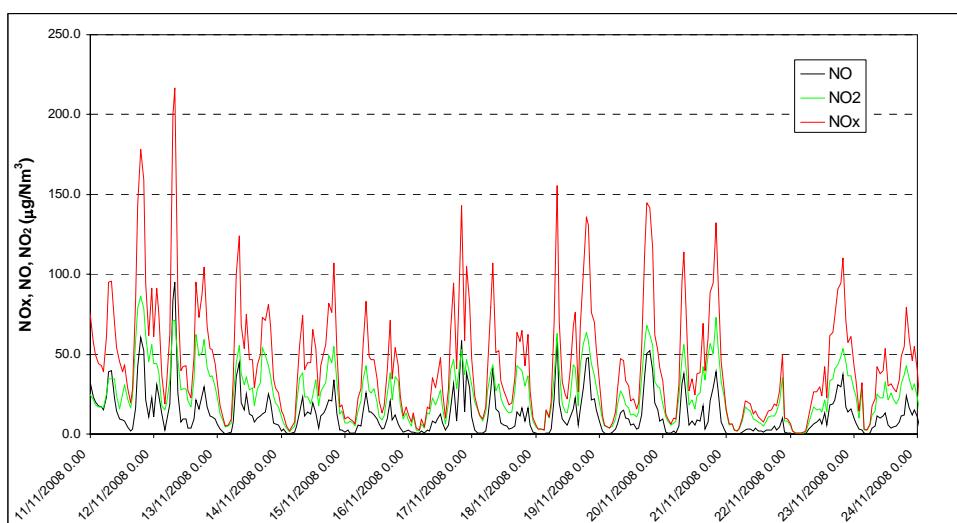


Fig. 5 – Andamento grafico degli Ossidi di Azoto, del Biossido di Azoto e dell'Monossido di Azoto a Cutrofiano (Novembre 2008).

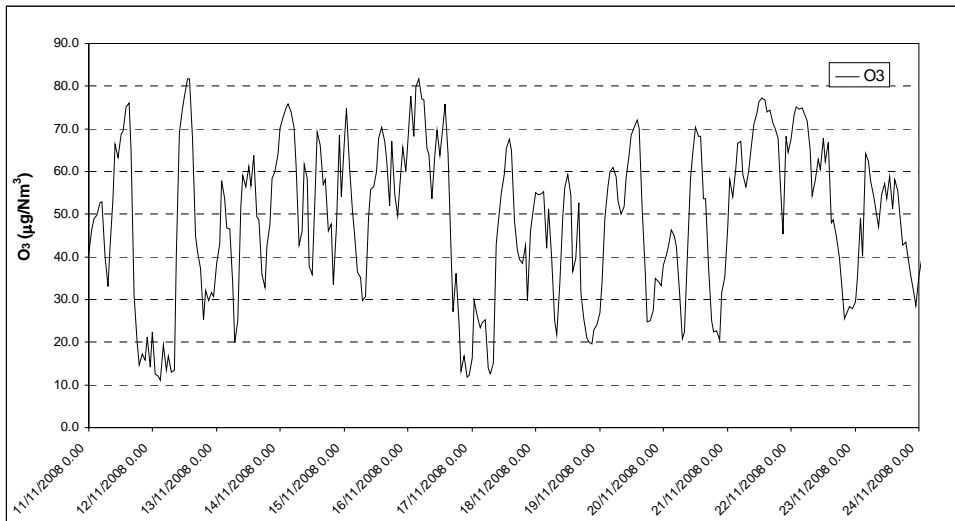


Fig. 6 – Andamento grafico dell'Ozono a Cutrofiano (Novembre 2008).

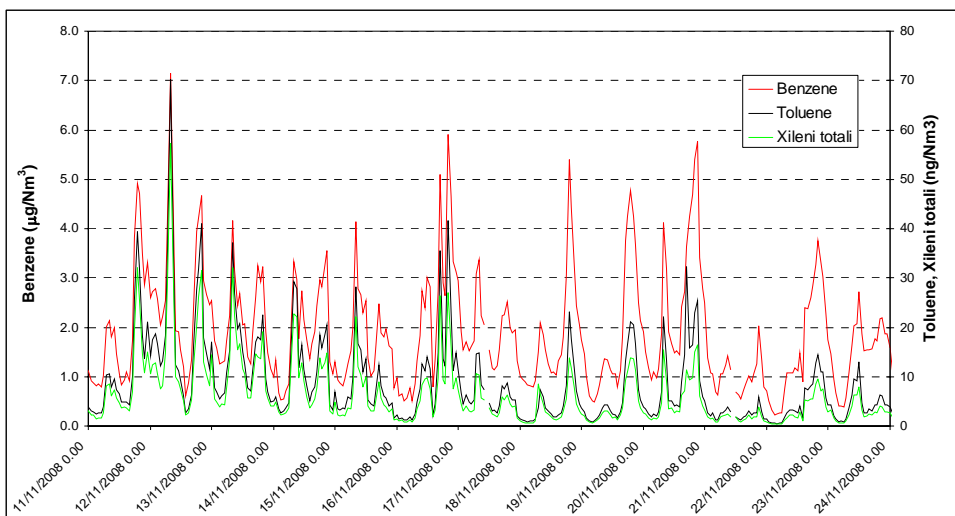


Fig. 7 – Andamento grafico del Benzene, Toluene e Xileni totali a Cutrofiano (Novembre 2008).

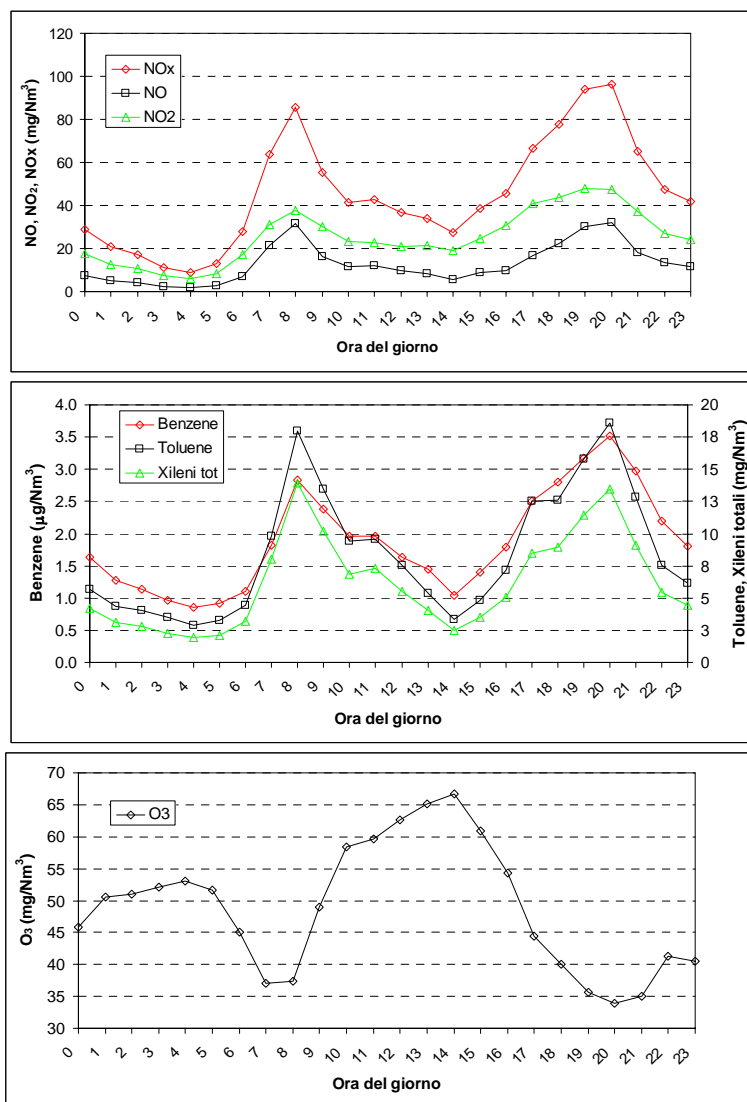


Fig. 8 – Andamento orario tipico dei diversi gas rilevati a Cutrofiano nel 2008.

Nella Figura 8 si riporta l'andamento orario del giorno tipico relativo alle concentrazioni dei diversi gas misurati nella campagna di misura a Cutrofiano di Novembre 2008. Si osserva che i gas di combustione (ossidi di azoto e BTX) presentano due massimi evidenti nelle prime ore del mattino e nella tarda serata. Tali massimi sono associati ad orario compatibili con le attività urbane (in particolare il traffico veicolare). L'ozono è un gas di origine secondaria che presenta invece un massimo di concentrazione nelle ore centrali della giornata associato alla massima radiazione solare incidente.

	NOx	NO	NO₂	O₃	Benzene	Toluene	Xileni tot
NOx	1.00	0.97	0.94	-0.67	0.80	0.74	0.73
NO		1.00	0.82	-0.61	0.73	0.69	0.69
NO₂			1.00	-0.67	0.82	0.73	0.71
O₃				1.00	-0.67	-0.54	-0.50
Benzene					1.00	0.89	0.85
Toluene						1.00	0.98
Xileni tot							1.00

Tabella 3) Correlazione fra le concentrazioni orarie dei gas inquinanti .

RISULTATI CONCENTRAZIONI DI METALLI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Nella Tabella 4 sono riportati i valori medi dei metalli (espressi in termini di ng/Nm^3) rilevati nelle polveri di PM10 e di PM2.5 nelle campagne di misura condotte a Cutrofiano. In particolare si riportano i risultati medi della campagna di misura più recente ed i risultati complessivi ottenuti utilizzando tutti i dati disponibili. Le concentrazioni di metalli sono state valutate in unità di massa per Nm^3 facendo quindi riferimento al volume di campionamento normalizzato. I risultati delle determinazioni analitiche, sono stati ottenuti mediante un'analisi statistica che prevede la sottrazione del livello medio di metalli presenti nel filtro bianco (fondo) alla massa effettiva di metalli contenuta nelle polveri. In particolare, si osserva che le masse di alcuni metalli sono inferiori al limite di rilevabilità della metodica utilizzata o confrontabili con il livello medio osservato nei bianchi. 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 .

In questa campagna di misura, nella frazione PM10, si osserva che il Ni, Sb, Cr e As risultano non rilevabili, o confrontabili con i bianchi, nella maggioranza dei casi. Mentre, per la frazione PM2.5, risultano non rilevabili, o confrontabili con i bianchi, nella maggioranza dei casi i metalli: Ni, Sb, Cr, As e V.

Si osserva che alcuni metalli presentano dei valori più alti all'inizio della campagna di misura (11-12 Novembre e poi al centro in particolare il 17-18 Novembre). Il picco del 17 Novembre è generalmente maggiormente significativo. In particolare questo avviene per Fe, Zn, Al, Ti, Mg, Mn, Pb e Cd. Quindi sia per metalli di carattere minerale (Fe, Mn, Ti, Al) sia per metalli antropici (Cd, Pb, Zn). Si sottolinea che in tali giorni possono essere presenti contributi antropici maggiori in quanto il primo periodo era caratterizzato dai lavori edili di ristrutturazione al palazzo posto in vicinanza del Laboratorio Mobile mentre tra il 17 ed il 18 Novembre c'è stato un lavoro di rifacimento all'asfalto in prossimità della piazza. Per cui risulta possibile avere anche contributi misti (antropici e minerali) da questo tipo di attività.

Si deve sottolineare che la somma delle masse dei diversi metalli rilevati costituisce in media, su tutti i rilevamenti svolti, lo 1.9% della massa di polveri depositata nel PM10 ed il 1.6% nel PM2.5. In particolare, sia nel PM10 che nel PM2.5, la frazione è quasi totalmente relativa ai metalli Ferro, Alluminio, Magnesio e Potassio. 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.

	Cutrofiano (Novembre 2008)		Complessivo	
	PM10 ng/Nm³	PM2.5 ng/Nm³	PM10 ng/Nm³	PM2.5 ng/Nm³
Fe	186.2 Min. 108.1 Max. 383.2	57.3 Min. 29.9 Max. 91.1	254.4 Min. 31.9 Max. 802.8	118.4 Min. 29.9 Max. 333.8
Ti	8.9 Min. 4.2 Max. 16.2	3.3 Min. 1.6 Max. 6.4	8.9 Min. 4.2 Max. 16.2	3.3 Min. 1.6 Max. 6.4
Mg	244.5 Min. 104.5 Max. 478.0	63.2 Min. 29.4 Max. 119.0	244.5 Min. 104.5 Max. 478.0	63.2 Min. 29.4 Max. 119.0
K	276.0 Min. 162.1 Max. 465.3	220.8 Min. 70.8 Max. 473.6	276.0 Min. 162.1 Max. 465.3	220.8 Min. 70.8 Max. 473.6
Cu	5.4 Min. 2.2 Max. 10.1	2.0 Min. 1.2 Max. 3.1	3.9 Min. 0.6 Max. 10.1	3.3 Min. 1.2 Max. 10.7
Ni	3.1 Min. < 1.1 Max. 27.0	<1.1	< 4.2	< 2.9
Mn	4.6 Min. 2.0 Max. 10.4	2.0 Min. 0.4 Max. 4.9	4.4 Min. 0.04 Max. 17.4	3.3 Min. 0.4 Max. 8.4
Pb	5.6 Min. 1.4 Max. 13.7	4.8 Min. 2.2 Max. 10.4	4.5 Min. 1.4 Max. 13.7	3.8 Min. 2.2 Max. 10.4
Cd	0.07 Min. 0.01 Max. 0.2	0.05 Min. 0.01 Max. 0.1	< 0.2	<0.2
Zn	18.9 Min. 2.3 Max. 106.9	14.6 Min. 8.0 Max. 22.1	24.0 Min. 2.3 Max. 173.8	14.6 Min. 8.0 Max. 22.1
As	<0.9	<0.9	< 0.8	< 0.7
V	0.4 Min. < 0.1 Max. 1.2	0.3 Min. < 0.1 Max. 0.9	1.3 Min. < 0.1 Max. 4.1	<1.2
Cr	<5.9	<3.7	< 6.8	< 4.6
Al	158.4 Min. 77.0 Max. 270.9	77.7 Min. < 25.8 Max. 161.2	176.6 Min. 5.2 Max. 521.1	100.0 Min. 25.8 Max. 206.9
Sb	<1.4	<1.4	< 1.0	< 1.1

Tabella 4) Concentrazioni dei metalli in tracce nel PM10 e PM2.5 rilevati nel sito di Cutrofiano nel 2008 e medie complessive di tutte le campagne di misura. Si sottolinea che alcuni elementi (Ti, Mg e K) sono stati misurati solo a partire dal 2008 ed altri (Pb, Cr, Al e Sb) solo a partire dal 2007.

In Tabella 5 si riportano i valori di concentrazione dei metalli normati rilevati a Cutrofiano in confronto con i valori limite ed i valori obiettivo della normativa vigente. Come si osserva, tali valori sono significativamente al di sotto sia dei valori limite sia delle soglie di valutazione

superiori (DL.vo n. 152 del 03 Agosto 2007 e DM n. 60 del 2 Aprile 2002). 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. Tuttavia si osserva come anche i massimi giornalieri siano significativamente al di sotto di tali limiti, ad eccezione del Ni che presenta un picco isolato nel giorno 18/11/2008, visibile unicamente nella frazione PM10 e che andrebbe ulteriormente approfondito con future misure. Si riporta infine un confronto con i valori guida indicati da 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.

Elemento	Rilevamenti a Cutrofiano (ng/m ³)		Indicazioni WHO (ng/m ³)		Indicazioni Normative (ng/m ³)		
	Novembre 2008	Complessivo	Livello di background	Aree urbane	Valore limite	Soglia di valutazione inferiore	Soglia di valutazione superiore
As	<0.9	<0.8	1-3	20-30	6	2.4	3.6
Cd	0.07	<0.2	0.1	1-10	5	2	3
Ni	3.1	<4.2	1	9-60	20	10	14
Pb	5.6	4.5	0.6	5-500	500	200	350

Tabella 5) Tabella dei valori limite e della soglia di valutazione superiore ed inferiore secondo il DL.vo n. 152 del 03 Agosto 2007 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 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.

Nelle Tabella 6 si riporta la matrice di correlazione fra i vari elementi rilevati a Cutrofiano, nel PM10, includendo solo i metalli che sono più facilmente rilevabili al di sopra dei valori di fondo nella campagna di Novembre 2008. In particolare si osserva una correlazione fra i metalli cristallini Fe, Mn e Ti estesa anche a Cu e Cd. Esiste poi una correlazione fra i metalli antropici Pb e Zn ed in misura minore Pb e Cu. I gruppi di metalli di correlazione appena considerati sono caratterizzati dalla presenza di metalli di origine prettamente cristallina (Fe, Ti, Mn) e metalli di origine antropica (Cu, Pb e Cd e Zn). Queste correlazioni sono influenzate dalla presenza di picchi di concentrazione di ciascun metallo osservabile nei periodi 11-12/11/2008 e 17-18-19-20/11/2008. Si noti che in questi periodi sono stati eseguiti sia dei lavori di ristrutturazione di un palazzo sito nei pressi del Laboratorio Mobile, sia un intervento di rifacimento del manto stradale prospiciente il Laboratorio Mobile. Ciò ci porta a concludere che l'alta correlazione tra metalli cristallini ed antropici possa essere dovuta al contributo integrato tra il materiale da costruzione (sabbie in particolare), traffico veicolare e polvere risolleata in seguito al passaggio degli autoveicoli (road dust).

Nella campagna di monitoraggio di Cutrofiano 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 cristallino 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 precedente rapporto di rilievi a Cutrofiano (Contini et al, 2007). 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 20-30 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 9 si riportano i valori di EF ottenuti nel sito di Cutrofiano per la campagna di monitoraggio Novembre 2008 (a) e considerando il complessivo risultante da tutte le campagne condotte nel medesimo sito (b). 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). Dall'analisi della Figura 9a si evince che, sia nella frazione fine che corse, i metalli: Al, Ti, V, Mn, K e Mg presentano valori di EF molto bassi (inferiori a 10) e quindi sono di origine comune e prettamente crostale. Invece, i metalli Pb, Cu, Zn e Cd sono di origine antropica poiché presentano valori di EF superiori alla soglia 30, sia nel PM10 che nel PM2.5. Dall'analisi della Figura 9b si osserva un andamento analogo a quello appena descritto anche per i risultati medi complessivi di tutte le campagne di misura.

PM10	Fe	Zn	Al	Ti	Mg	K	V	Cu	Mn	Pb	Cd	PM10
Fe	1.00	0.21	0.62	0.87	0.45	0.39	0.48	0.80	0.96	0.47	0.76	0.68
Zn		1.00	0.63	0.06	-0.14	0.25	0.09	0.24	0.30	0.81	0.60	-0.02
Al			1.00	0.58	0.36	0.39	0.24	0.42	0.69	0.49	0.62	0.23
Ti				1.00	0.68	0.56	0.42	0.59	0.83	0.18	0.57	0.72
Mg					1.00	0.36	-0.29	-0.01	0.38	-0.20	0.07	0.32
K						1.00	0.30	0.55	0.45	0.35	0.39	0.66
V							1.00	0.74	0.58	0.37	0.61	0.49
Cu								1.00	0.82	0.62	0.74	0.76
Mn									1.00	0.57	0.85	0.61
Pb										1.00	0.79	0.28
Cd											1.00	0.34
PM10												1.00

Tabella 6) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a Cutrofiano nel PM10 nel Novembre 2008.

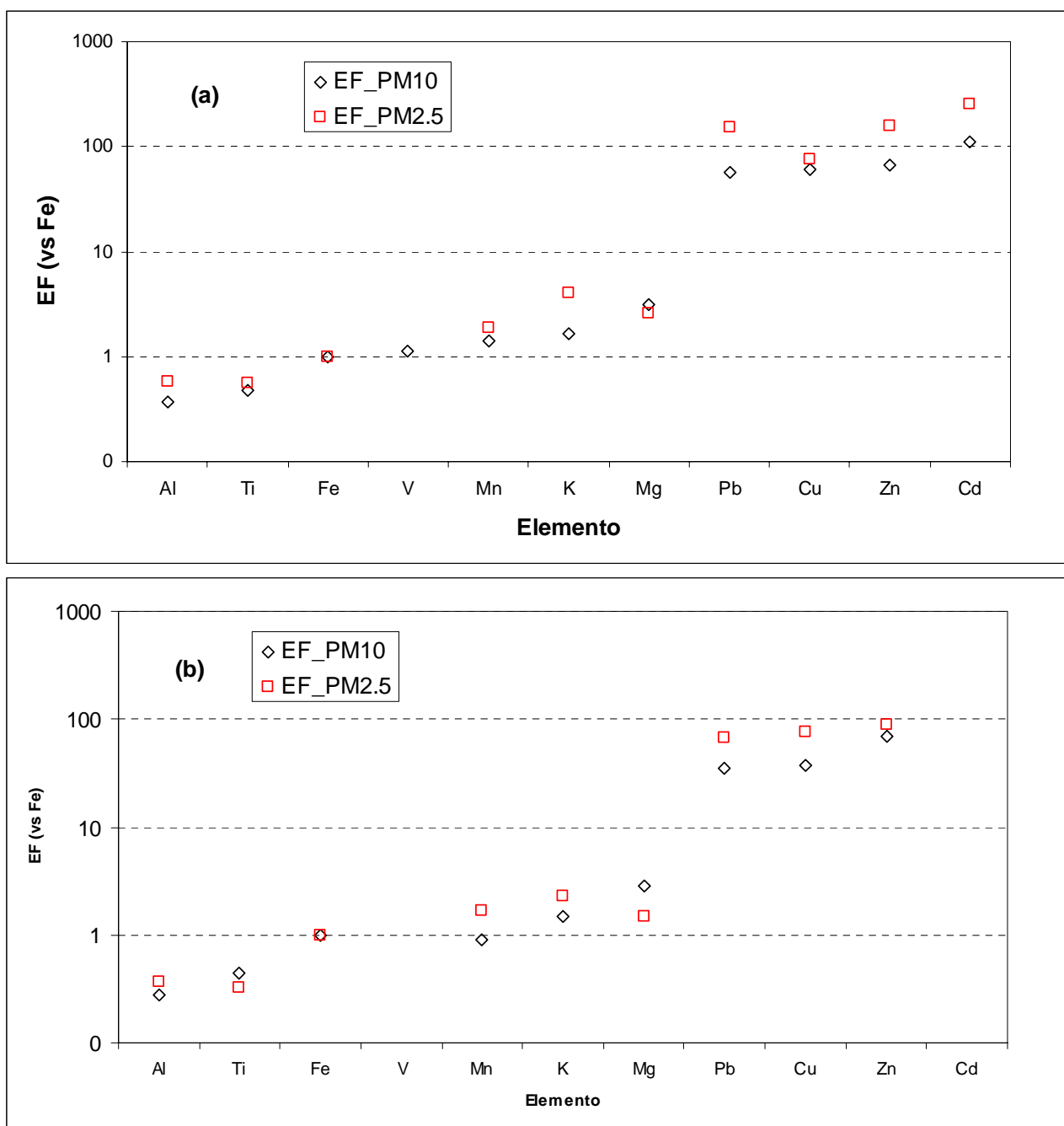


Fig. 9 – (a): Fattore di arricchimento (EF) dei vari metalli rilevati nel PM10 e nel PM2.5 a Cutrofiano (Novembre 2008); (b): Fattore di arricchimento (EF) ottenuto considerando insieme tutti i dati disponibili nel sito di Cutrofiano.

CONCLUSIONI

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

- a) I rilevamenti di aerosol (PM10 e PM2.5), eseguiti nell'abitato di Cutrofiano in Piazza Municipio, in un sito caratterizzabile come sito di fondo urbano influenzato da un'area industriale, hanno evidenziato un livello medio di PM10 di $35.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed un livello medio di PM2.5 di $25.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nei diversi periodi in esame si osservano sette superamenti della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 del limite legislativo di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (media giornaliera). Quattro di questi superamenti avvengono in giorni in cui sono presenti intrusioni di polveri Africane. Due dei superamenti avvengono in condizioni di vento molto debole (calma di vento) sfavorevoli al trasporto ed alla dispersione degli inquinanti. Uno di questi due superamenti è inoltre concomitante con un periodo di lavori edili di ristrutturazione di un palazzo vicino al Laboratorio Mobile.
- b) Il rapporto R fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 su tutti i dati disponibili ha un valore medio pari a 0.71 con una deviazione standard di 0.09. Tale rapporto, tenendo conto delle deviazioni standard, risulta simile al rapporto medio osservato con il Laboratorio Mobile ($R=0.69$, $\sigma_R=0.14$) e leggermente superiore a quello solitamente indicato nella letteratura scientifica.
- c) Le concentrazioni rilevate di metalli pesanti (come medie su tutte le campagne di misura svolte) nel PM10 sono entro i valori limite indicati dalla Legislazione vigente (DL.vo n. 152 del 03 Agosto 2007 e DM n. 60 del 2 Aprile 2002). Si evidenzia che tale informazione è indicativa in quanto non sono stati eseguiti campionamenti di lungo periodo (ad esempio annuali).
- d) L'analisi del fattore di arricchimento caratterizza alcuni metalli (Pb, Cu, Zn e Cd) come di origine prevalentemente antropica. Esistono tuttavia delle correlazioni fra i diversi metalli che indicano la presenza sia di contributi crostali sia di contributi antropici in parte correlati fra loro. Questo può essere spiegato con un contributo dovuto a lavori edili ed anche lavori di rifacimento dell'asfalto nella zona di campionamento che ha portato a contributi correlati fra metalli antropici e minerali.
- e) Le concentrazioni osservate dei gas sono entro i livelli normativi, ad eccezione degli ossidi di azoto (NO_x) per cui il livello medio rilevato è superiore alla soglia di protezione degli ecosistemi (nell'ipotesi che la media del periodo di misura coincida con la media annuale); tuttavia tale conclusione è indicativa in quanto sarebbe necessario avere la media annuale e dovrà quindi essere analizzata con un maggiore numero di dati da acquisire con future campagne di monitoraggio.
- f) L'andamento orario dei gas di combustione (ossidi di azoto e BTX) mostra dei picchi associati a specifiche ore del giorno compatibili con un contributo antropico dovuto alle attività urbane, prevalentemente traffico veicolare. Tuttavia, come già osservato per i metalli, c'è stato anche un contributo anche per i gas di combustione dovuto ai lavori edili e di rifacimento dell'asfalto in prossimità del sito di misura durante la campagna.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Sindaco di Cutrofiano Dr. Tarantini e l'Arch. Russo del Comune di Cutrofiano per la loro disponibilità e l'aiuto nella logistica. Si ringrazia inoltre il Dr. S. Francioso dell'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce. Si ringrazia il Dr. G. Potenza del Multilab e la Dr.ssa A. Genga del Dipartimento di Scienza dei materiali dell'Università del Salento per le analisi chimiche dei campioni di aerosol. Si ringrazia inoltre il Sig. G. Rispoli (Dipartimento di Scienze dei materiali dell'Università del Salento) per avere fornito alcuni dati meteorologici.

BIBLIOGRAFIA

Belosi F., Contini D., Donateo A., 2004. "Monitoraggio del PM10 a Galatina", relazione tecnica per l'ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

Contini D., Cesari D., Donateo A., Belosi F., 2007. "Monitoraggio del PM10 a Cutrofiano", relazione tecnica per l'ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

CAFE Working Group on Particulate Matter, dicembre 2004. "Second Position Paper on Particulate Matter", pag 11.

Marcazzan G.M., Valli G., Vecchi R., 2002. "Factors influencing mass concentration and chemical composition of fine aerosols during a PM high pollution episode", *The Science of the Total Environm.* 298, pp. 65-79.

Marcazzan G.M., Ceriani M., Valli G., Vecchi R., 2004. "Composition, components and sources of fine aerosol fractions using multielemental EDXRF analysis", *X-Ray Spectrom.* 33, pp. 267-272.

Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Salvador P., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., de la Rosa J., Gibbons W., 2006. "Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail", *Atm. Env.* 40, pp. 6791-6803.

Querol X., Alastuey A., Rodriguez S., Plana F., Ruiz C. R., Cots N., Massagué G., Puig O., 2001. "PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona metropolitan area, Catalonia, Spain", *Atm. Env.* 35, pp. 6407-6419.

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.

Vecchi R., Marcazzan G., Valli G., Ceriani M., Antoniazzi C., 2004. "The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM1 and PM2.5 concentration and composition in the urban area of Milan (Italy)". *Atm. Env.* 38, pp. 4437-4446.

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.