

**MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI A
GALATONE
(Maggio 2005)**

D. Contini, F. Belosi, A. Donateo

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



Giugno 2005

INTRODUZIONE

Nel periodo dal 6/05/05 al 22/05/05 sono stati svolti, in collaborazione con l'Ufficio Ambiente dell'Amministrazione Provinciale di Lecce, dei prelievi di PM10 e di PM2.5 a Galatone (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 Galatone sita in via XX Settembre (che ringraziamo per l'ospitalità ed in particolare il Dirigente Scolastico Prof. Enrico Longo).

MATERIALI E METODI

I campionamenti sono stati effettuati utilizzando il Laboratorio Mobile per rilevamenti ambientali dell'Istituto ISAC del CNR equipaggiato con la seguente strumentazione, messa a disposizione dalla Amministrazione Provinciale di Lecce: Campionatore Sequenziale di particolato PM10 (Thermo ESM Andersen) e 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 punto presso la Sezione di Lecce dell'Istituto ISAC-CNR. Il mezzo mobile è stato posto all'interno dell'area della scuola come indicato nella successiva fotografia (Fig. 1).



Fig. 1 – Mezzo mobile a Galatone (Maggio 2005)

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 normativa EN12341). 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 Scaltec – 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.

L'incertezza è stata stimata attraverso l'analisi di filtri bianchi ed i risultati evidenziano che l'incertezza è di tipo essenzialmente casuale ed è stimabile in circa $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

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 (GF-AAS). I metalli ricercati sono stati i seguenti: Cd, V, Ni, Fe, Cu, Mn, As e Zn.

Per quanto riguarda i dati meteorologici, sono stati utilizzati i dati relativi al radiosondaggio di Brindisi alle quote di circa 500 m (958 hPa) e 2000 m (circa 790 hPa), ed i rilevamenti, a bassa quota, dell'aeronautica militare a Galatina e a Brindisi. Altre informazioni meteorologiche, fra cui i dati di precipitazione, sono state ottenute sia presso il Campus Universitario di Lecce (fornite dal Dipartimento di Scienze dei materiali dell'Università del Salento) sia attraverso le centraline di monitoraggio ambientale gestite dalla provincia di Lecce.

RISULTATI

Nella tabella 1 sono riportati i valori medi di concentrazione di PM10 e PM2.5 ottenuti durante il monitoraggio a Galatone. I risultati sono riportati in forma grafica in Figura 2 insieme con i valori di precipitazione rilevati presso il Campus Universitario di Lecce. Si osserva che ci sono due eventi di pioggia significativi in cui la concentrazione di PM10 è inferiore alla media rilevata su tutto il periodo di misura.

	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. $\mu\text{g}/\text{m}^3$
GALATONE	26.2 (16)	11.6 (16)	13.4 (4)	4 (4)

Tabella 1) Confronto dei valori medi di concentrazione rilevati a Galatone. In parentesi il numero di dati su cui è stata valutata la media.

Possiamo notare che i valori medi di PM10 sono simili nelle due campagne di misura ed a Galatone c'è stato un solo superamento della soglia giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed è avvenuto il 20/05/2005. I valori di PM2.5 si attestano in circa il 51% di quelli di PM10, tuttavia si sottolinea che solo 4 dati di PM2.5 sono disponibili in quanto il 1° dato (rilevato in data 6/5/2005) risulta inferiore al LOD. Il valore medio di PM10 è in linea con la media generale di tutti i campionamenti da noi svolti nella Provincia di Lecce a partire dal 2002 (circa $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Nella tabella 2 sono riportati i valori medi dei metalli rilevati nelle polveri di PM10 e PM2.5. 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 e di As sul filtro è sempre inferiore al limite di rilevabilità dell'analisi (1 ng per il Cd e 50 ng per per As) sia per il PM10 che per il PM2.5. Le masse di V e Ni rilevate sui filtri sono molto spesso inferiori al limite di rilevabilità (50 ng per entrambi). Infatti solo 3 giorni presentano concentrazioni misurabili di V, tutti nel PM10, e 4 giorni (2 nel PM10 e 2 nel PM2.5) per il Ni. Per quanto riguarda Cu, Zn e Mn si fa presente che le masse rilevate sui vari filtri sono piuttosto basse ed in alcuni casi confrontabili con le masse presenti sia nei filtri bianchi sia nei filtri tal quali soprattutto per quanto riguarda i filtri utilizzati nei campionamenti di PM2.5. Questa problematica è evidenziata anche da numerosi studi disponibili nella letteratura scientifica (Rizzio et al 1998, Rizzio et al 2001, Aranguiz et al 2002) sia su filtri di esteri di cellulosa sia su filtri in fibra di vetro e di quarzo. I risultati evidenziano che il problema si acuisce utilizzando i filtri in fibra di quarzo come specificato nella normativa per il campionamento delle polveri.

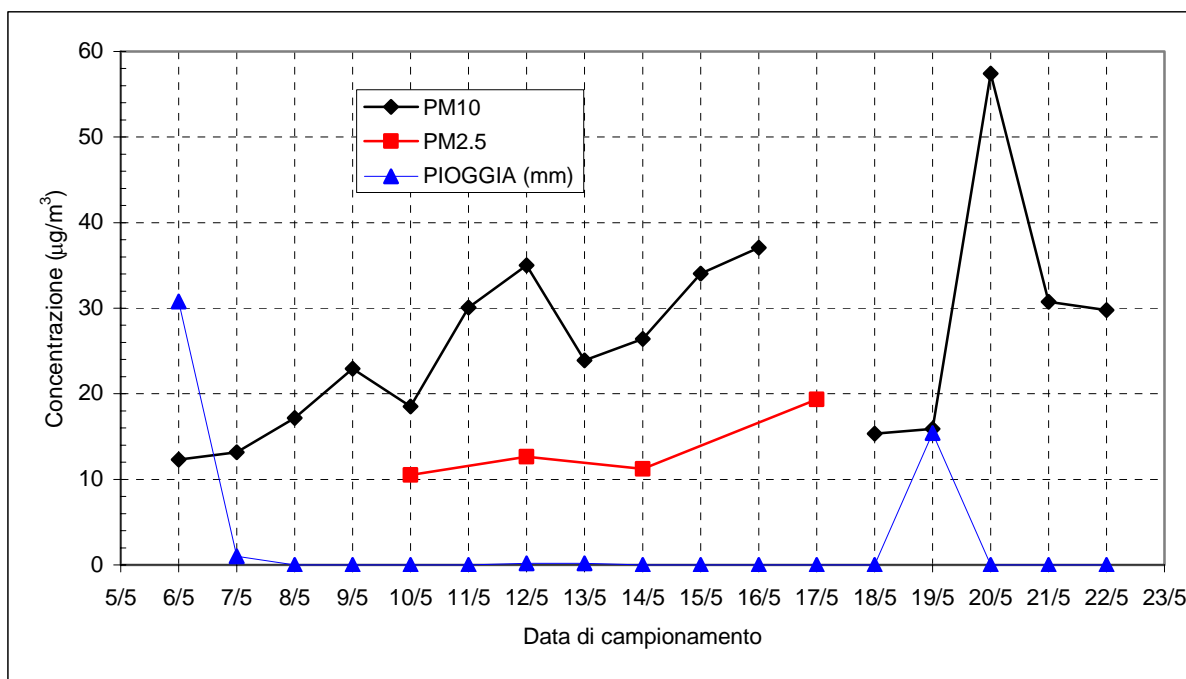


Fig. 2 – Andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e della precipitazione giornaliera in mm H₂O

Si evidenzia inoltre come le concentrazioni di metalli rilevate nel PM2.5 sono significativamente più basse di quelle rilevate nel PM10. In tabella 3 si riportano i valori di concentrazione di metalli pesanti rilevati a Galatone confrontati con i valori massimi ed i valori obiettivo della normativa vigente. Nella tabella 4 la stessa analisi è riportata in termini di concentrazioni relative. Nella tabella 4 si esegue un confronto con i valori limite/obiettivo della Normativa vigente. Si osserva che i livelli misurati sono significativamente al di sotto sia dei valori obiettivo/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 normativa fanno riferimento a medie annuali.

Nella tabella 5 si riporta la matrice dei coefficienti di correlazione fra le concentrazioni dei vari metalli e le concentrazioni di PM10 per tutto il periodo di misura. Le correlazioni evidenti (con valori superiori a 0.5) sono evidenziate in grassetto e sono essenzialmente fra Fe, Mn e PM10. Nella tabella 6 la stessa analisi è riportata escludendo il picco di concentrazione di PM10 del 20/05/2005 ed i risultati mostrano un andamento analogo. La correlazione fra Fe e Mn può essere interpretata con la presenza di polveri con rilevanti componenti minerali di origine crostale come evidenziato in altri casi in letteratura (Ragosta et al 2002, Caggiano et al 2001, Manoli et al 2002, Marcazzan et al 2001).

	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)
Galatone PM10	<0.02	< 1.2	201	4.2	< 0.9	0.3	19.7	< 0.9
Galatone PM2.5	<0.02	< 0.9	58.6	< 0.2	< 0.9	< 0.2	< 9.7	< 0.9

Tabella 2) Riassunto delle concentrazioni medie dei metalli in tracce nel PM10 e 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)
Galatone PM10	< 0.8	< 49.9	7299.2	185.6	< 41.7	11.9	853.5	< 41.7
Galatone PM2.5	< 1.5	< 73.2	4508.4	< 15.7	< 73.2	< 19	< 765.9	< 73.2

Tabella 3) Riassunto delle concentrazioni medie relative dei metalli in tracce nel PM10 e PM2.5.

Elemento	Rilevamenti a Leverano (ng/m ³)	Indicazioni WHO (ng/m ³)		Indicazioni Normative (ng/m ³)		
		Livello di background	Aree urbane	Valore obiettivo/ limite	Soglia di valutazione inferiore	Soglia di valutazione superiore
As	<1.0	1-3	20-30	6	2.4	3.6
Cd	0.1 (0.02 – 0.23)	0.1	1-10	5	2	3
Ni	2.7 (0.4 – 21.8)	1	9-60	20	10	14
Pb	4.8 (2.7 – 10.7)	0.6	5-500	500	200	350

Tabella 4) Tabella dei valori obiettivo 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 (limite per il 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 Leverano 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.

	Fe	Mn	Cu	Zn	PM10
Fe	1	0.95	-0.04	0.15	0.87
Mn	0.95	1	-0.04	0.05	0.89
Cu	-0.04	-0.04	1	0.03	-0.11
Zn	0.15	0.05	0.03	1	0.07
PM10	0.87	0.89	-0.11	0.07	1

Tabella 5) Coefficienti di correlazione fra le concentrazioni dei vari metalli e le concentrazioni di PM10. I dati si riferiscono a tutto il periodo di misura. In grassetto sono evidenziate i coefficienti di correlazione superiori a 0.5.

	Fe	Mn	Cu	Zn	PM10
Fe	1	0.85	0.16	0.39	0.71
Mn	0.85	1	0.12	0.14	0.75
Cu	0.16	0.12	1	0.025	-0.02
Zn	0.39	0.14	0.025	1	0.15
PM10	0.71	0.75	-0.02	0.15	1

Tabella 6) Coefficienti di correlazione fra le concentrazioni dei vari metalli e le concentrazioni di PM10. I dati si riferiscono a tutto il periodo di misura con esclusione del giorno del picco di PM10 (20/05/2005). In grassetto sono evidenziate i coefficienti di correlazione superiori a 0.5.

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 in linea con la media generale di tutti i rilevamenti effettuati a partire dal 2003 (26 µg/m³ rispetto ad un valore medio di 27 µg/m³). Si evidenzia un superamento del limite legislativo di 50 µg/m³ (media giornaliera) previsto a partire dal 2005. Tale superamento avviene il giorno 20/05/2005.
- Si evidenzia comunque che molti valori di concentrazione di metalli (soprattutto nel PM2.5) non sono rilevabili in quanto essenzialmente analoghi a quelli dei filtri bianchi. Si evidenzia comunque come i livelli di concentrazione di metalli in valore assoluto siano inferiori nel PM2.5 rispetto al PM10.

- c) Si evidenzia l'utilità di un dettagliato studio statistico delle concentrazioni di metalli in tracce nei filtri bianchi in modo da limitare l'incertezza di misura della concentrazione di metalli pesanti nelle polveri sospese.
- d) I coefficienti di correlazione fra le concentrazioni dei vari metalli evidenziano una rilevante correlazione fra Fe e Mn che può essere associata a polveri di origine minerale e crostale. Entrambi i metalli sono ben correlati con le concentrazioni di PM10 anche durante il giorno di picco di concentrazione di PM10.
- e) Il giorno del picco massimo di concentrazione di PM10, superiore alla soglia normativa di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, si rilevano anche picchi della concentrazione di Fe e Mn che sono metalli generalmente associati a polveri di origine minerale. Il picco potrebbe originare da sorgenti locali o comunque da un trasporto short-range, tuttavia le mappe TOMS, ICOD e AERONET evidenziano la possibilità di avere un modesto contributo di polveri Africane nel giorno in esame.
- f) 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 con un evidente giorno fuori da questo trend che corrisponde al giorno di massima concentrazione di PM10 (20/05/2005).

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano Gennaro Rispoli del Dipartimento di Scienze Ambientali (Univ. di Lecce), la Scuola Elementare di Galatone e la dott.ssa Silvia Ferrari dell'Istituto ISAC-CNR. Si ringrazia il Dr. S. Francioso dell'Ufficio Ambiente della provincia di Lecce.

BIBLIOGRAFIA

Aranguiz L., Barona A., Gurtubai L., 2002. "Chemical analyses after consecutive extraction of inorganic components in suspended particulate matter in Bilbao (Spain)", *Water Air and Soil Pollution* 134, pp. 41-55.

Caggiano R., D'Emilio M., Macchiato M., Ragosta M., 2001. "Experimental and statistical investigations on atmospheric heavy metals concentrations in an industrial area of Southern Italy", *Il Nuovo Comento* 24 C, n.3, pp. 391-406.

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.

Ragosta M., Caggiano R., D'Emilio M., Macchiato M., 2002. "Source origin and parameters influencing levels of heavy metals in TSP, in an industrial background area of Southern Italy", *Atm. Env.* 36, pp. 3071-3087.

Rizzio E., Cucca L., Profumo A., Rolla A., Gallorini M., 1998. "Studio delle concentrazioni degli elementi in tracce e della loro determinazione granulometrica nel particolato atmosferico di zone urbane ed industrializzate mediante analisi per attivazione neutronica", *Acqua&Aria* giugno-luglio, pp. 75-80.

Rizzio E., Giaveri G., Bergamaschi L., Profumo A., Gallorini M., 2001. "Controllo di qualità nell'analisi degli elementi in traccia contenuti nel particolato atmosferico", *Acqua&Aria* pp. 71-78.