

MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI A LEQUILE

(Marzo 2008)

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

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



Maggio 2008

INTRODUZIONE

Nel periodo compreso tra il giorno 27/02/08 ed il giorno 13/03/08 sono stati svolti a Lequile (LE), in collaborazione con l'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce, dei prelievi di particolato PM10 e PM2.5 e di alcuni gas atmosferici, misurando in particolare le concentrazioni di: Ossidi di Azoto (NO, NO₂ e NO_x), Ozono (O₃) e idrocarburi (BTX). Tali prelievi si inseriscono in una serie di campagne di misura per la determinazione delle concentrazioni, nel territorio Salentino, di inquinanti atmosferici e del contenuto di metalli in tracce nel particolato atmosferico.

Il monitoraggio è stato realizzato mediante il Laboratorio Mobile per rilevamenti ambientali situato in Via San Pietro in Lama nei pressi della Strada Statale 101, in una piazzetta circondata da case e palazzine abitate (Figura 1a e 1b) ed in particolare accanto al condominio "Il Ponte" che ha fornito l'alimentazione elettrica. Si ringrazia il condominio ed in particolare il Sig. Colapietro per il supporto logistico alla campagna di misura. In Figura 2a e b si riporta la posizione geografica del sito di monitoraggio (immagini tratte dal sito di Google Earth e dal sistema GPS del Laboratorio Mobile). Le coordinate del sito di misura erano: LAT 40.30769 N, LON 18.13541 E).

Come si può osservare dalle fotografie il Laboratorio Mobile era posizionato a pochi metri (5-6 m) dalla superstrada che si trova nelle direzioni comprese fra NE e SE. Tale superstrada è piuttosto trafficata, come si è potuto osservare durante i sopralluoghi ed è una importante fonte di rumore acustico. In particolare, il sito di misura è classificabile come sito di fondo urbano influenzato dalle emissioni provenienti dal traffico automobilistico.

MATERIALI E METODI

I campionamenti sono stati effettuati utilizzando il Laboratorio Mobile dell'Istituto ISAC del CNR 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). In Figura 3 è visibile un particolare degli strumenti citati ed il computer di controllo e gestione delle strumentazione.

Il laboratorio mobile era anche dotato di una linea manuale di campionamento di PM2.5 (Campionatore Delta-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). Entrambe le strumentazioni sono fornite da ISAC-CNR. Sul palo telescopico a circa 6m di quota è stato installato l'anemometro sonico bidimensionale e il termoigrometro opportunamente schermato.

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 nel resto delle analisi svolte con il Laboratorio Mobile. 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, cioè 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 – a: Laboratorio mobile localizzato in Via San Pietro in Lama a Lequile; b: sullo sfondo è visibile il ponte della S.S. 101 (Marzo 2008).

L'incertezza sperimentale dovuta alla determinazione della massa depositata di PM₁₀ e PM_{2.5} è stata stimata attraverso l'analisi di filtri bianchi utilizzati in campo, utilizzati per la correzione degli errori sistematici. I risultati evidenziano che l'incertezza è stimabile, al livello di due deviazioni standard dei bianchi sul campo, in circa 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. L'incertezza sperimentale finale, associata ai valori di concentrazione rilevati di PM₁₀ e di PM_{2.5} presenta due contributi: il primo associato all'incertezza che accompagna la determinazione della massa depositata (incertezza assoluta costante di circa 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 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 stata stimata in circa il 3%.

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 2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ con i valori più alti di incertezza associati ai giorni in cui la concentrazione rilevata è più alta. I risultati dell'analisi dell'incertezza sperimentale sono riportati nella tabella 1 dove si riportano anche i valori dell'incertezza relativa.

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 e Sb 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 e

l'alluminio sono elementi generalmente di origine crostale che possono essere utili 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. Le analisi sono state fatte utilizzando la tecnica ICP-AES. I campioni da analizzare sono stati trattati preliminarmente mediante la tecnica degli idruri (normalmente utilizzata nei metodi AAS), che permette di ridurre le interferenze legate alla matrice del campione aumentando di conseguenza la sensibilità della tecnica analitica. Tali analisi sono state effettuate presso il Laboratorio Chimico Merceologico della Camera di Commercio di Lecce, denominato Multilab.

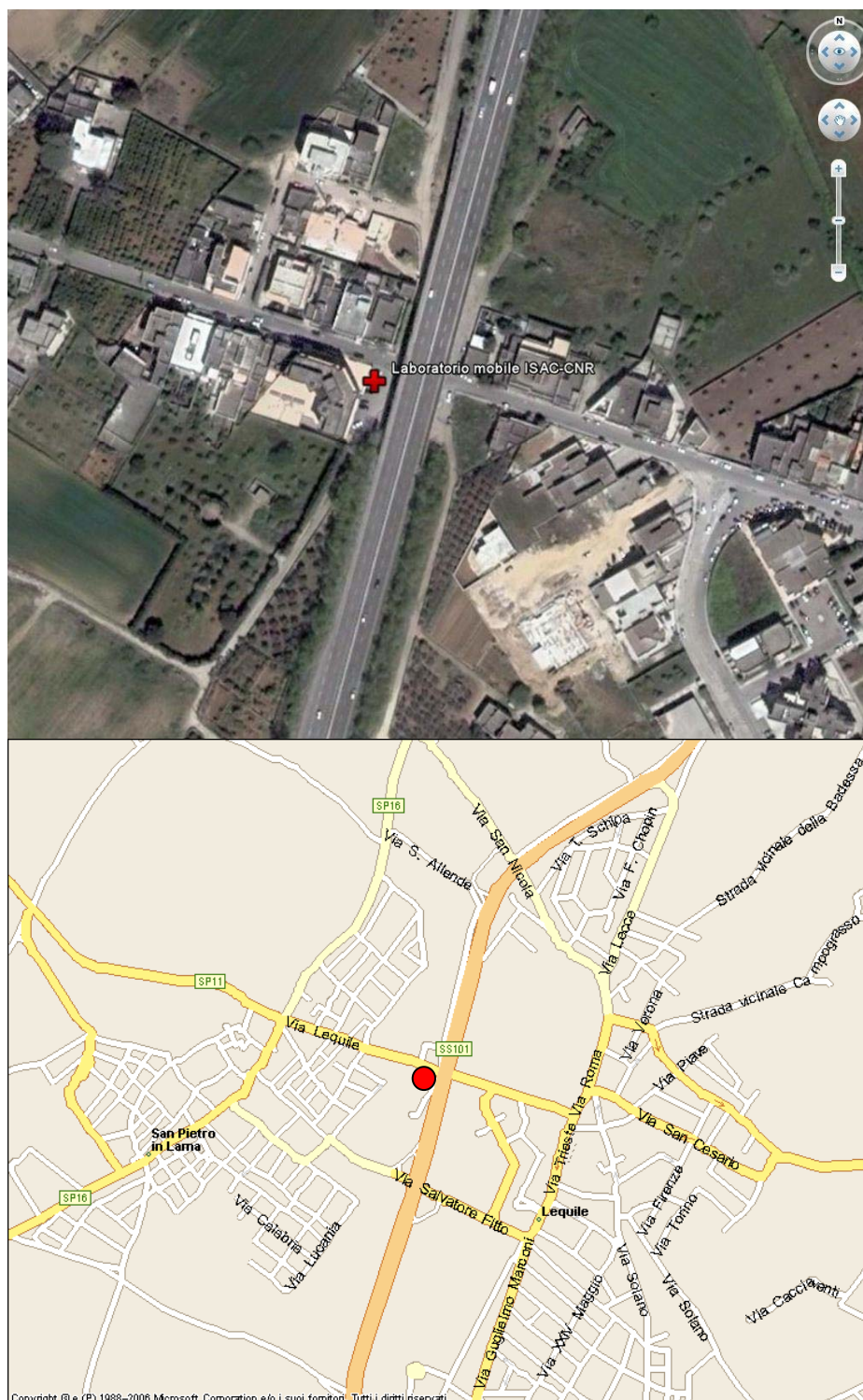


Fig. 2 –Posizione del sito di misura (in rosso). In alto immagine tratta da Google Earth (Marzo 2008) ed in basso la mappa fornita dal sistema GPS del Laboratorio Mobile (Coordinate: LAT 40.30769 N, LON 18.13541 E).

La centralina meteorologica del laboratorio mobile è posta ad un'altezza di 6 m dal suolo, in un ambiente circondato da ostacoli (palazzi più alti della centralina e ponte della S.S. 101). Pertanto, gli unici dati forniti dalla stazione meteorologica ed utilizzati nell'elaborazione statistica, sono stati quelli di pioggia, temperatura e umidità relativa dell'aria. Invece, per l'elaborazione statistica dei dati di velocità e direzione del vento sono stati utilizzati quelli forniti da una centralina di ISAC-CNR a bassa quota (3 m) posta al campus Ecotekne.

Gli strumenti di misura dei gas NO, NO₂, NO_x e O₃ sono stati sottoposti a verifica di zero e di span in media ogni 2 giorni utilizzando i sistemi di controllo interni agli strumenti. Con la stessa frequenza è stato verificato lo span del gascromatografo utilizzando una bombola di gas certificata a concentrazioni note di benzene, toluene, orto-xilene, para-xilene, meta-xilene ed etilbenzene.

STRATEGIA ED EFFICIENZA DEI RILEVAMENTI

Le misure di concentrazione dei gas NO_x, NO, NO₂ ed O₃ sono state eseguite su medie di 5 minuti e successivamente elaborate in termini di medie orarie e medie giornaliere. Durante la campagna di misura si è verificata una interruzione dell'alimentazione elettrica per circa 20 ore che ha impedito, in tale periodo la raccolta dei dati.

I rilevamenti di BTX sono stati fatti alla frequenza di un cromatogramma ogni 15 minuti e successivamente i livelli di concentrazione sono stati elaborati per ottenere le medie orarie e le medie giornaliere. Durante la campagna di misura si è verificata una interruzione dell'alimentazione elettrica per circa 20 ore che ha impedito, in tale periodo la raccolta dei dati.

Il campionatore del particolato atmosferico PM10 ha avuto un malfunzionamento nel cambio del filtro il 29/2/2008 e tale giorno non è stato campionato. Il campionatore del PM2.5 non ha avuto problemi di misura.

RISULTATI CONCENTRAZIONI DI AEROSOL ATMOSFERICO E METEOROLOGIA LOCALE

Si evidenzia una prevalenza della direzione del vento con provenienza dal settore SO-SE. I venti sono in genere deboli con alcuni picchi di intensità nei giorni 04 e 06/03/2008. Si osserva che i venti provenienti dal settore SO-SE portano sul sito di misura un aumento della temperatura media evidente a partire dal giorno 01/03/2008. I valori medi di umidità relativa, invece, non subiscono importanti variazioni sistematiche durante il periodo di monitoraggio. Nel periodo in esame, infine, si osservano alcuni eventi di precipitazione con un massimo misurato il giorno 07/03/2008 (19.4 mm).

Nella tabella 1 sono riportati i valori medi di concentrazione di PM10 e PM2.5 ottenuti durante il monitoraggio a Lequile. I risultati dei rilievi condotti sono riportati in forma grafica in Figura 3 insieme con il livello di precipitazione giornaliera.

PM10 µg/Nm ³	PM10 DEV.STAND. µg/Nm ³	PM2.5 µg/Nm ³	PM2.5 DEV.STAND. µg/Nm ³	Rapporto PM2.5/PM10
31.9 (14)	11.8 (14)	24.9 (7)	14.9 (7)	0.66 (7)

Tabella 1) Valori medi di concentrazione rilevati a Lequile nel PM10 e nel PM2.5 nella campagna di misura di Marzo 2008. In parentesi il numero di dati su cui è stata valutata la media e la deviazione standard.

Nel periodo dei rilevamenti, si osserva un unico superamento (64.2 µg/m³) della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 (50 µg/m³, DM n° 60 del 2 Aprile 2002) nel giorno 28/02/2008. Tale giorno risulta l'ultimo di un periodo (fra il 23/2/2008 ed il 28/2/2008) in cui si registrano elevate concentrazioni di PM10 nella Provincia di Lecce. La situazione è illustrata in Figura 5 dove si confrontano i rilevamenti svolti a Lequile con il Laboratorio Mobile con le misure medie delle centraline del Comune di Lecce e della Regione Puglia (disponibili sul sito www.arpa.puglia.it) e con le misure della rete di monitoraggio della Provincia di Lecce. Una analisi relativa ai dati disponibili in provincia di Brindisi e di Taranto mostra che questo fenomeno è esteso anche a tali province interessando quindi tutto il Salento. Nel periodo indicato (23/2-29/2 2008) si hanno venti provenienti del settore N-NO con estesi periodi di calme di vento. Ne consegue che il superamento osservato a Lequile non è

dovuto a sorgenti locali nell'area di Lequile ma ad una situazione sfavorevole alla dispersione di inquinanti che ha portato ad un periodo di significativo inquinamento da PM10 nel Salento.

I valori di PM2.5, rilevati in questa campagna, si attestano in circa il 66% (deviazione standard 0.16) di quelli di PM10. Nella Figura 4 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. L'analisi di tale rapporto indica che a Lequile R è confrontabile sia con il valore medio osservato con il Laboratorio Mobile (nella Provincia di Lecce) sia con quello solitamente indicato nella letteratura scientifica per altri siti di misura (intorno a 0.65-0.7) (Marcazzan et al 2002, Marcazzan et al 2004, Vecchi et al 2004). A titolo di esempio si riporta in letteratura, CAFE – Clean Air For Europe - (CAFE Working Group on Particulate Matter, dicembre 2004), un valore caratteristico (su medie annuali) di R pari a circa 0.66 anche se con esistono variazioni dovute alle caratteristiche del sito di misura in cui sono posizionate le centraline di monitoraggio. Si osserva che i primi due giorni di campionamento presentano un significativo contributo di polveri fini al PM10 (maggiore della media). Questi giorni (in particolare il 28/2/2007) fanno parte del periodo (già descritto) con significativo inquinamento da polveri nel Salento. Questa presenza di polveri fini è compatibile con un trasporto di emissioni antropiche ed anche con un la formazione di aerosol secondario (a partire dai precursori gassosi antropici).

L'analisi delle immagini satellitari (MODIS), dell'Aerosol Index del TOMS (riportate in Appendice B) e le indicazioni ottenute dalle analisi del contenuto dei metalli pesanti crostali nel PM10 portano a concludere che nel periodo in esame non ci sono particolari eventi di trasporto di polveri Africane.

Si osserva che, ad esclusione del già citato massimo del 28/2/2008, non si hanno particolari andamenti con la velocità del vento. Tuttavia i valori del PM10 in direzione S-SE sono leggermente più alti della media mentre quelli di PM2.5 non lo sono. Questo potrebbe indicare la presenza di un contributo di polveri di dimensioni grossolane dovute alla risospensione nella superstrada adiacente al sito di misura.

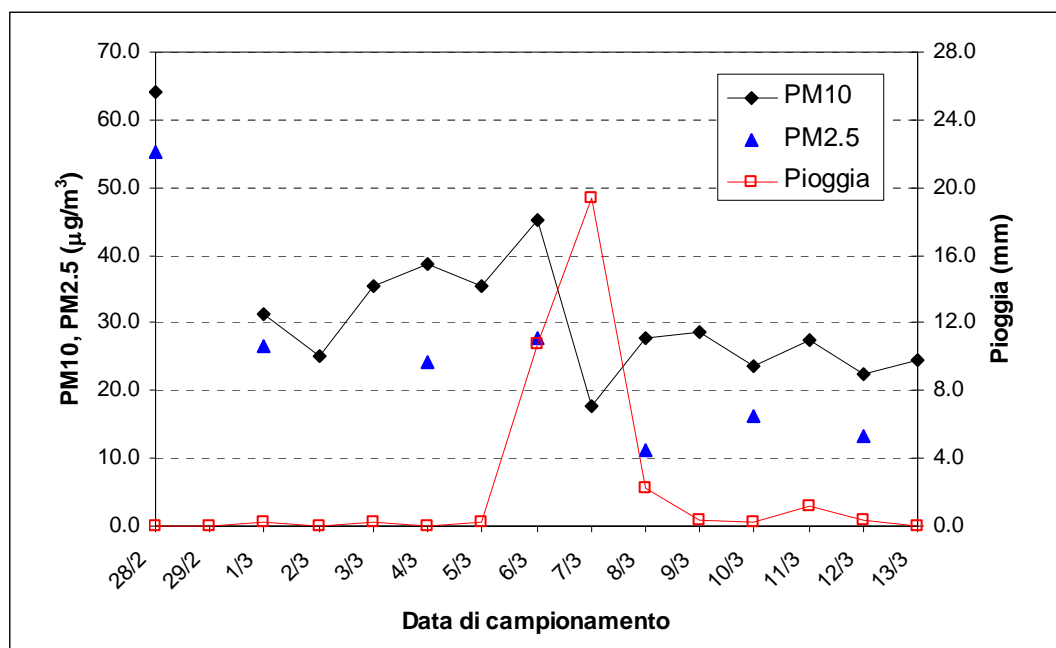


Fig. 3 – Andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e della precipitazione giornaliera in mm H₂O a Lequile (LE).

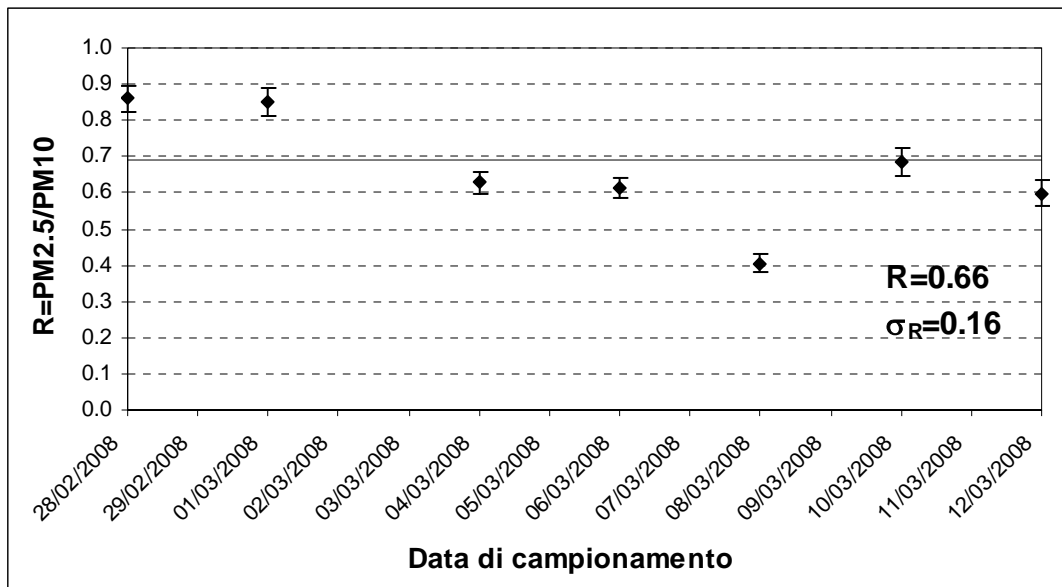


Fig. 4 – Andamento temporale del rapporto R fra le concentrazioni di PM_{2.5} e PM₁₀ con indicazione del valore medio $\langle R \rangle$ e della sua deviazione standard σ_R .

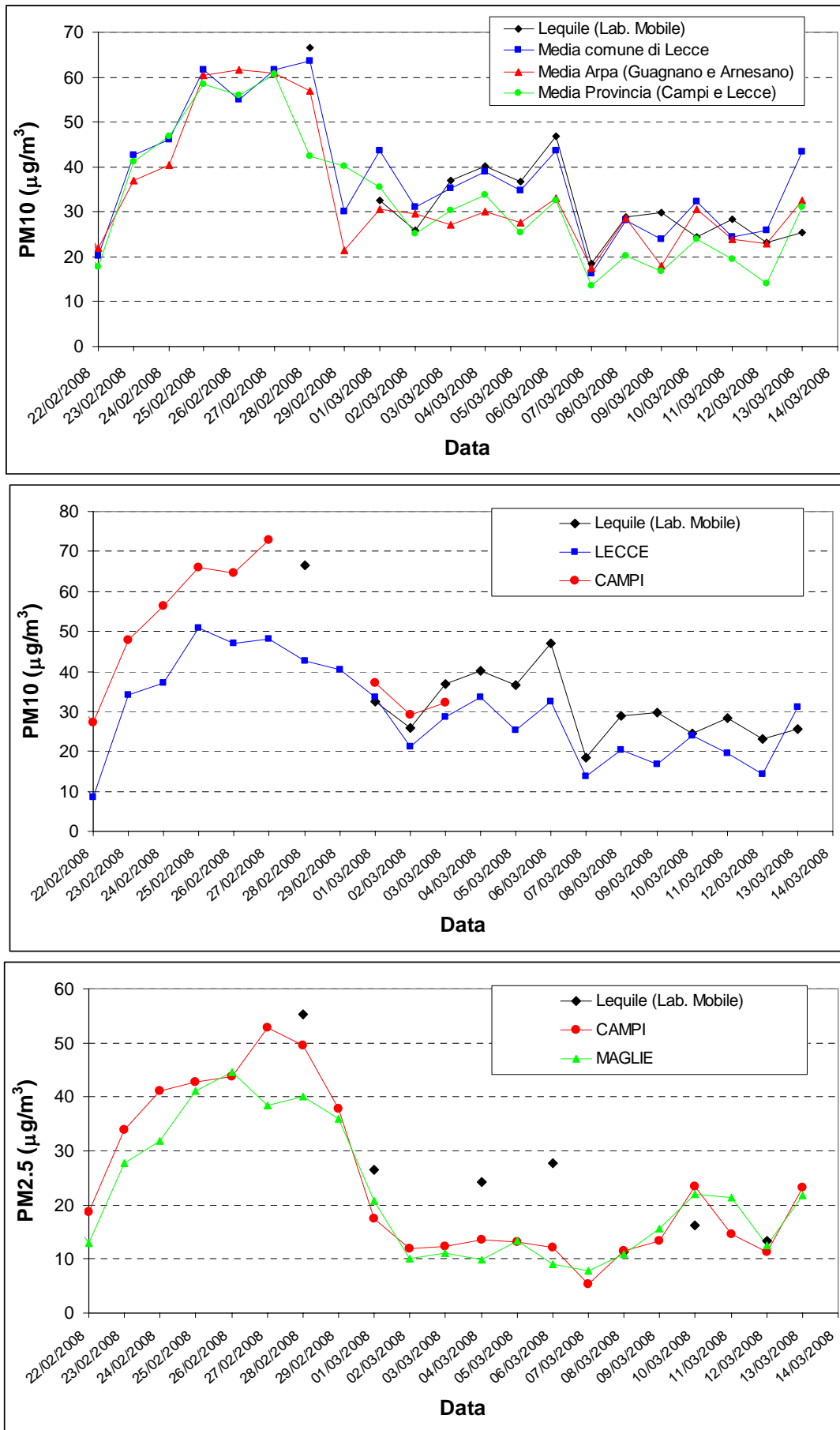


Fig. 5. In alto confronto del PM10 a Lequile con la media delle centraline della Provincia di Lecce dell'ARPA Puglia (Guagnano ed Arnesano) e del Comune di Lecce (V. Grassi, P. De Santis, V. Garigliano). Al centro confronto del PM10 rilevato a tequile con i valori rilevati dalla rete di monitoraggio della Provincia di Lecce. In basso la stessa analisi è fatta per il PM2.5.

RISULTATI CONCENTRAZIONI DI INQUINANTI GASSOSI

In questa campagna di misure 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 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). In Figura 6, si riportano gli andamenti grafici degli Ossidi di Azoto, del Biossido e del Monossido di Azoto, mentre nelle Figure 7 e 8 si osservano gli andamenti dell'Ozono e degli idrocarburi Benzene, Toluene e Xileni totali (somma di m-xilene, p-xilene e o-xilene).

Gas	Media (µg/m ³)	Max (µg/m ³)
O ₃	58.0	104.4 (08/03/2008 h12)
NO _x	55.9	209.1 (11/03/2008 h21)
NO ₂	39.0	120.6 (12/03/2008 h18)
NO	16.9	126.1 (11/03/2008 h21)
Benzene	0.8	2.9 (11/03/2008 h22)
Toluene	2.1	11.5 (29/02/2008 h18)
Xileni totali	1.8	10.4 (29/02/2008 h18)

Tab. 2 – Concentrazioni medie (di tutto il periodo di misura) e massime orarie rilevate a Lequile .

I risultati dei rilevamenti di gas inquinanti a Lequile evidenziano la presenza di diversi episodi di picchi di concentrazione atmosferica degli inquinanti associati a combustione (in particolare ossidi di azoto, benzene, toluene e xileni totali), osservati, in particolare, nei giorni 29/02/2008, 4-5-9-11-12/03/2008. In corrispondenza di tali picchi le concentrazioni di ozono sono minime. Si noti che la maggior parte degli episodi di picco sono visibili anche in altre centraline della provincia (soprattutto nella centralina di Campi Salentina e Lecce) ad eccezione del picco del 12/03/2008 il quale sembra maggiormente associato allo specifico sito di misura di Lequile ed avviene con direzioni del vento ed orari compatibili con un contributo di emissioni locali dalla superstrada.

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

- 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) il livello medio rilevato è superiore alla soglia di protezione degli ecosistemi; tuttavia, tale conclusione dovrà essere analizzata con un maggiore numero di dati poiché essa è solo di carattere indicativo in quanto i valori indicati nella Normativa fanno riferimento a medie annuali mentre il periodo analizzato è molto più breve.
- 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.

Per quanto riguarda la soglia relativa agli ecosistemi, la normativa precisa "che la stazione di misura deve essere posizionata a più di 20 km dagli agglomerati o a più di 5 km da aree edificate diverse dalle precedenti, o da impianti industriali o da autostrade. Orientativamente, un punto di campionamento dovrebbe essere ubicato in modo tale da essere rappresentativo della qualità dell'aria ambientale in un'area circostante di almeno 1000 Km²..." (Allegato VIII, DM 60 02/04/02). La determinazione di un eventuale impatto sugli ecosistemi richiede pertanto una diversa impostazione del monitoraggio. Pertanto il confronto con la soglia relativa agli ecosistemi non può che essere di tipo qualitativo non essendo il sito di misura idoneo ad analizzare tale soglia.

Nella Tabella 3 si riportano le correlazioni (sulle medie giornaliere) fra i gas inquinanti monitorati e le concentrazioni di PM10 e PM2.5.

	NOx	NO	NO ₂	O ₃	B	T	X tot	PM10	PM2.5
NOx	1.00	0.94	0.98	-0.40	0.89	0.86	0.84	0.49	0.65
NO		1.00	0.85	-0.35	0.79	0.74	0.72	0.54	0.69
NO ₂			1.00	-0.41	0.90	0.89	0.87	0.43	0.60
O ₃				1.00	-0.58	-0.61	-0.62	-0.18	-0.88
B					1.00	0.95	0.90	0.46	0.79
T						1.00	0.98	0.56	0.84
X tot							1.00	0.65	0.86
PM10								1.00	0.94
PM2.5									1.00

Tab. 3 – Correlazioni fra le medie giornaliere dei gas inquinanti e del PM10 rilevate a Lequile. Si sottolinea che le correlazioni relative al PM2.5 sono fatte su di un numero inferiore di dati essendo quest'ultimo campionato con una linea manuale.

E' di interesse osservare che esiste una correlazione delle polveri (specialmente il PM2.5) con NO e BTX evidenziata in nero grassetto. Questo suggerisce una possibile sorgente comune di gas di combustione e polveri fini che potrebbe essere il traffico veicolare (ed anche il riscaldamento domestico attivo nel periodo di misura). Si osserva una anticorrelazione dell'ozono sia con gli ossidi di azoto, con i BTX e con il PM2.5 evidenziata in blu grassetto. Si osserva inoltre un'alta correlazione fra NO, NO₂ ed NOx ed un'alta correlazione fra benzene, toluene e xileni totali che ne indica verosimilmente una origine comune. Il rapporto medio fra Toluene e Benzene è 2.6 ed è in linea con quanto si osserva in letteratura in aree urbane dove le principali fonti di Benzene e Toluene sono le emissioni da traffico veicolare e da riscaldamento domestico (Barrefors 1996, Schneider et al 2001).

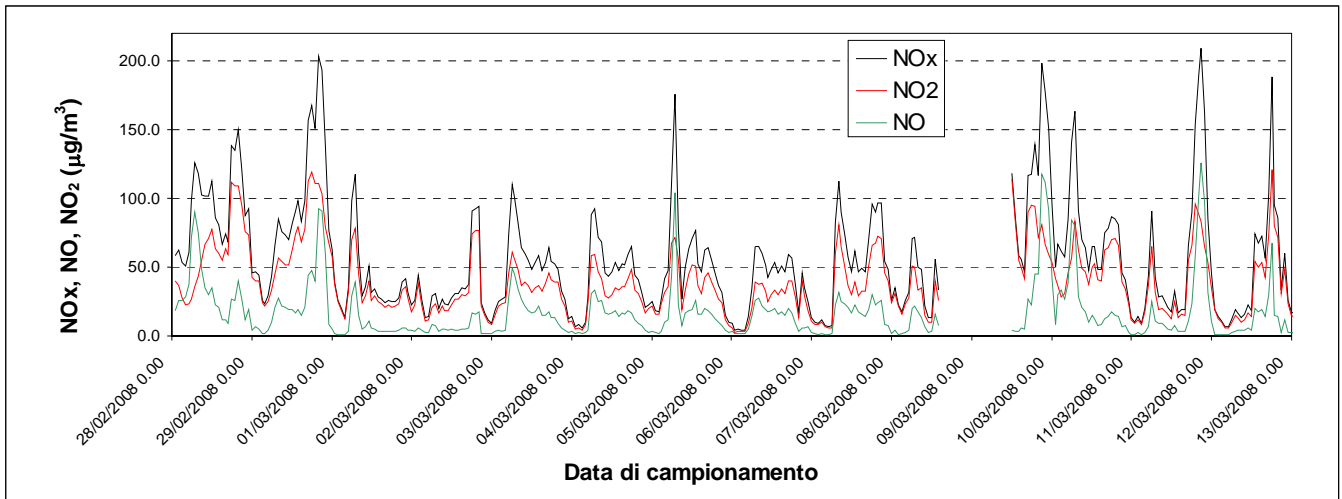


Fig. 6 – Andamento grafico degli Ossidi di Azoto, del Biossido di Azoto e dell'Monossido di Azoto a Lequile (Marzo 2008).

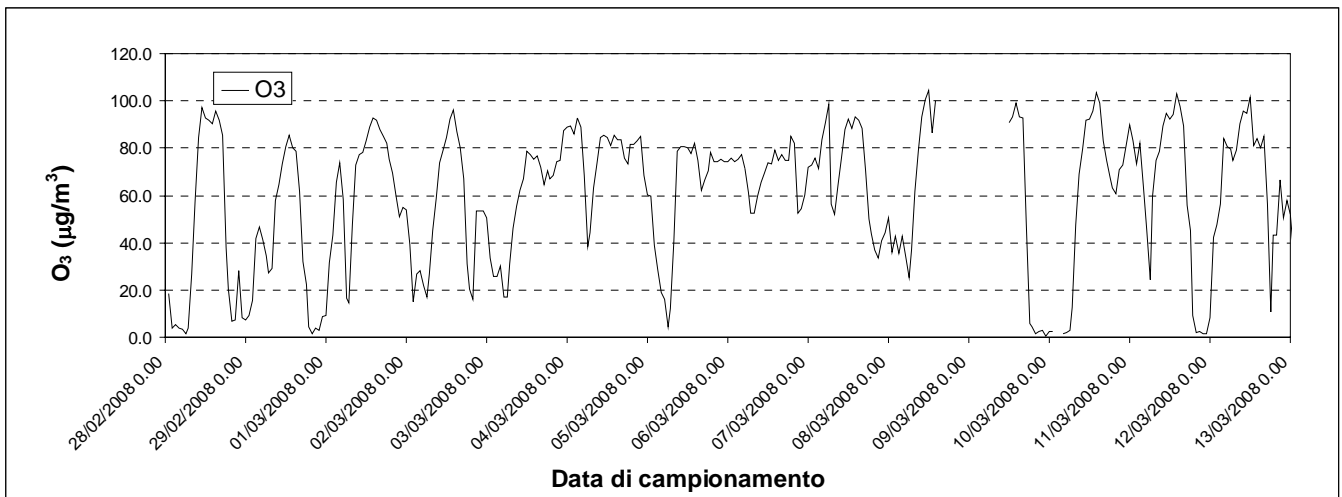


Fig. 7 – Andamento grafico dell'Ozono a Lequile (Marzo 2008).

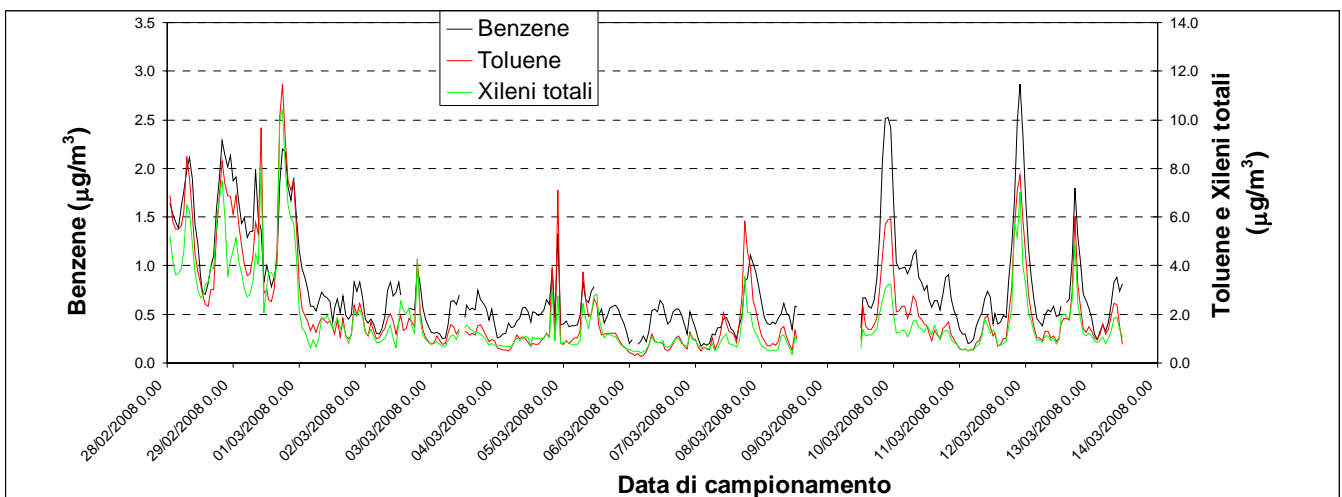


Fig. 8 – Andamento grafico del Benzene, Toluene e Xileni totali a Lequile (Marzo 2008).

Alcuni picchi di concentrazione di gas sono stati rilevati ad orari compatibili con quelli relativi al massimo traffico veicolare sia a Lequile sia nella superstrada adiacente al sito di misura. L'analisi dell'andamento orario del "giorno tipico" è riportata nella Figura 9 per quanto riguarda i gas di combustione (NO, NOx e benzene) ed evidenzia la presenza di concentrazioni la mattina presto e nel tardo pomeriggio/serata.

Questo andamento è caratteristico di sorgenti antropiche localizzate in area urbana (traffico veicolare, riscaldamento domestico ecc.).

Nella Figura 10 si riporta l'andamento (per le medie orarie) di NO, benzene e ozono in funzione della velocità del vento. Si osserva come i massimi dei due gas di combustione antropica siano osservabili a basse velocità del vento (calma di vento) e questo avvalorava l'ipotesi di una loro origine prevalentemente locale dalle emissioni antropiche dell'abitato. Invece l'ozono ha un andamento opposto in quanto a bassa velocità del vento è favorita la sua eliminazione da parte dell'ossido di azoto in alte concentrazioni. Inoltre le basse velocità del vento sono prevalentemente nelle ore notturne in cui manca l'irraggiamento solare e questo impedisce la formazione dell'ozono.

E' quindi ipotizzabile che nel sito di misura insistano sorgenti antropiche locali dovute alle attività nell'abitato ed alle emissioni da traffico della superstrada seppure il contributo complessivo è limitato e non porta significativi superamenti dei livelli normativi almeno per quanto riguarda gli inquinanti monitorati in questo studio.

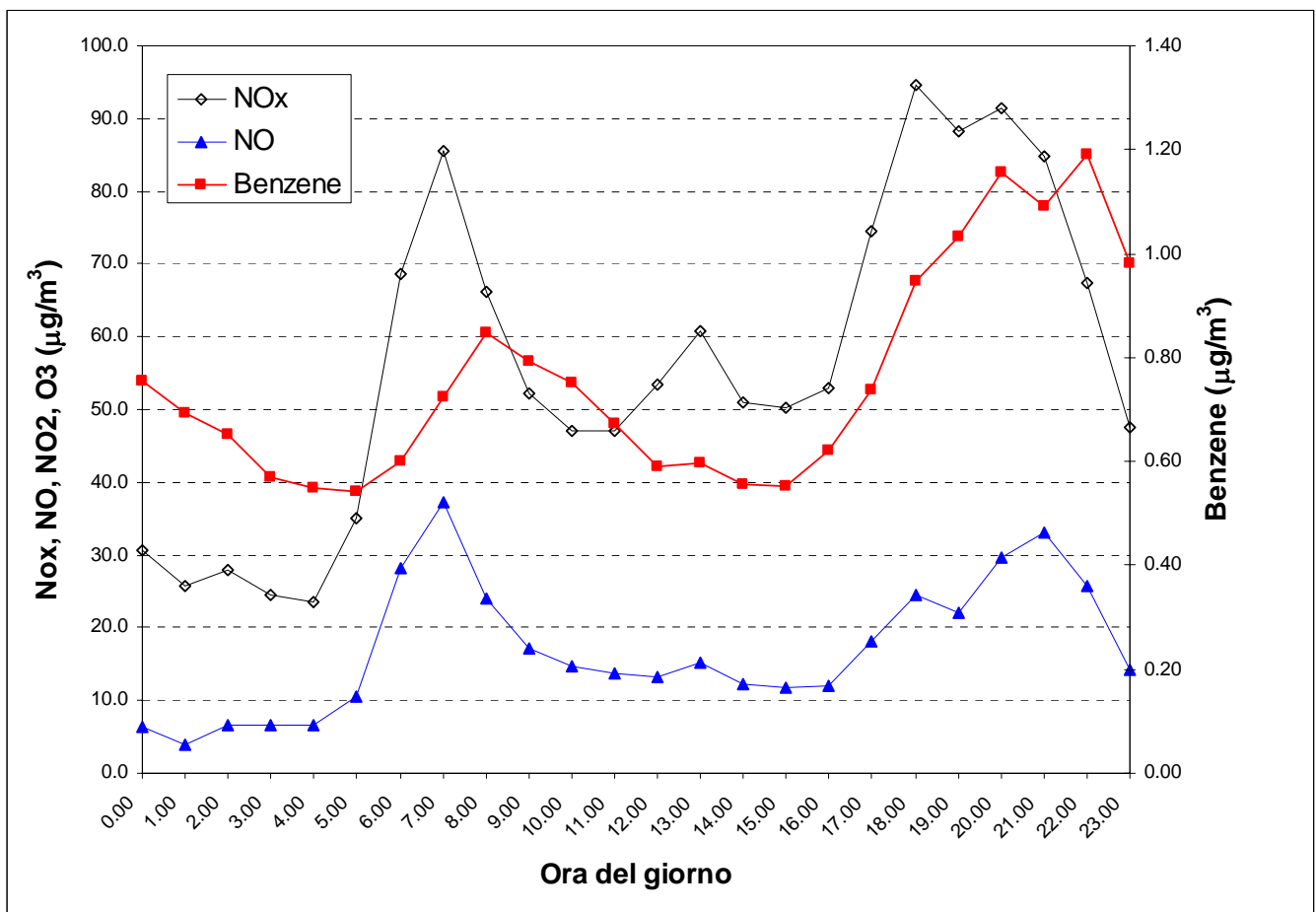


Fig. 9 – Andamento orario del “giorno tipico” per i gas di combustione NO, NOx e benzene rilevati a Lequile.

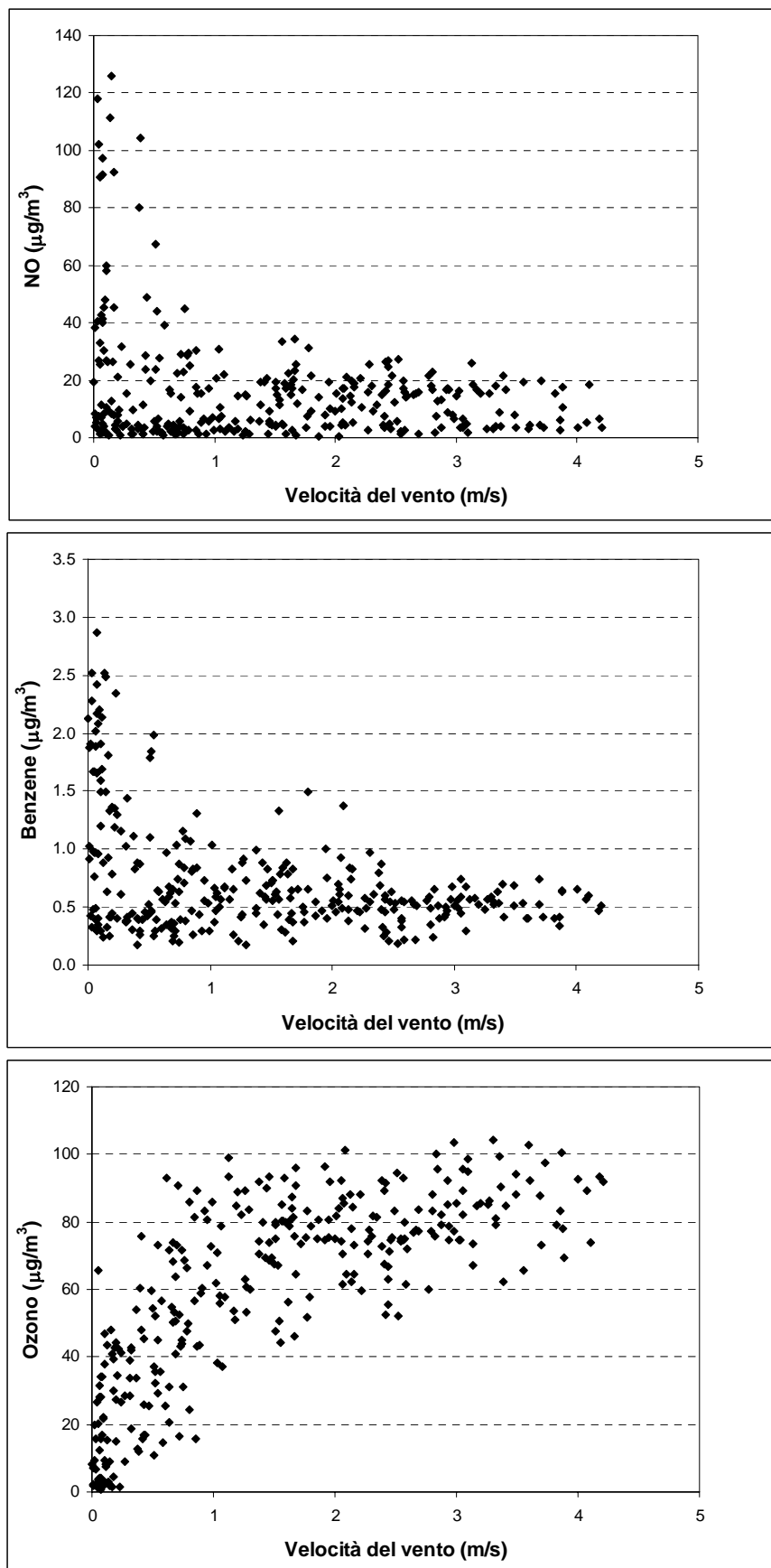


Fig. 10 – Andamento di NO, benzene e ozono in funzione della velocità del vento rilevate a bassa quota dalla centralina di ISAC-CNR posta al campus Ecotekne.

RISULTATI CONCENTRAZIONI DI METALLI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Nella Tabella 4 sono riportati i valori medi dei metalli pesanti (sia in termini di ng/Nm^3 che in termini relativi: $\mu\text{g}/\text{g}$) rilevati nelle polveri di PM10 e di PM2.5 in questa campagna di misura. Le concentrazioni di metalli pesanti sono state valutate in unità di massa per Nm^3 facendo quindi riferimento al volume di campionamento normalizzato. In questa campagna di monitoraggio si è verificata una contaminazione di alcuni campioni di aerosol monitorato, probabilmente durante la fase di analisi chimica. Tale inconveniente ha reso necessario l'attuazione di una procedura di validazione dati che ha comportato l'eliminazione dei dati relativi al Ni e al Cr nella frazione PM10, nonché di alcuni dati sporadici relativi ad altri metalli sia della frazione fine che corse. Tuttavia, nonostante la procedura di validazione, i dati acquisiti nel corso della campagna di monitoraggio sono stati tali da permettere una ragionevole elaborazione statistica volta a determinare il livello medio dei metalli presenti in tracce nei campioni di aerosol raccolti.

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 sia 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 presenti 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 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 si osserva che, nel PM10, Cd, As e Ti risultano essenzialmente non rilevabili in quanto presenti a livelli di concentrazione molto bassa. Il V presenta molti valori al di sotto del limite di rilevabilità. Anche nella frazione PM2.5 si osservano diversi metalli non rilevabili, in particolare risultano sopra il limite di rilevabilità: Fe, Al, V, Mn e Pb.

Si vuole sottolineare che la somma delle masse dei diversi metalli rilevati costituisce in media lo 1.0% della massa di polveri depositata nel PM2.5 e l'1.6% nel PM10. Gran parte di questa frazione è relativa al Ferro e all'Alluminio. Questa è una frazione piuttosto modesta e quindi 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 massimo di Pb e di Cu è stato osservato il primo giorno di misura (28/02/2008) ed è anche il giorno di superamento della soglia giornaliera del PM10 (massima concentrazione di PM10 in tutta la campagna di misura). Come discusso in precedenza in tale giorno si hanno condizioni sfavorevoli alla dispersione degli inquinanti ed è presente un fenomeno di rilevante inquinamento su tutto il Salento, per cui questo contributo non è associabile ad emissioni locali. Si nota, inoltre, che nel giorno 7/03/2008 si verifica il massimo di concentrazione dell'antimonio affiancato anche da alti valori di rame. Questi picchi dei metalli Sb e Cu sono presumibilmente associati al traffico autoveicolare che insiste sulla superstrada (direzioni del vento fra E e S con prevalenza da SE); ciò è confermato da quanto riportato in letteratura, in cui sia l'antimonio che il rame sono considerati traccianti del traffico veicolare (TRE, Trafic-Related-Elements) (Da Silva, 2008). Si osserva che in tale giorno si hanno precipitazioni rilevanti e la concentrazione di PM10 è la minima della campagna di misura.

In tabella 5 si riportano i valori di concentrazione di metalli pesanti rilevati a Lequile: come si osserva, tali valori 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.

Lequile (Marzo 2008)				
	PM10 ng/Nm³	PM2.5 ng/Nm³	PM10 µg/g	PM2.5 µg/g
Fe	417.2 Min. 279.0 Max. 649.4	144.7 Min. 3.9 Max. 346.9	13546.7 Min. 8530.1 Max. 20561.6	6555.9 Min. 148.4 Max. 14304.3
Al	115.4 Min. 40.4 Max. 202.0	51.0 Min. 4.5 Max. 157.3	4101.5 Min. 949.7 Max. 8760.3	2211.3 Min. 167.9 Max. 6487.7
V	1.9 Min. 1.1 Max. 4.6	2.4 Min. 1.1 Max. 5.0	57.8 Min. 34.0 Max. 105.8	102.2 Min. 59.8 Max. 207.7
Ni	N.R.	< 1.7	N.R.	< 82.8
Cd	< 0.4	< 0.4	< 14.5	< 18.7
Cu	13.3 Min. 6.8 Max. 38.7	< 6.5	451.0 Min. 176.1 Max. 1567.3	< 332.5
Zn	16.0 Min. 10.4 Max. 28.6	< 12.6	529.5 Min. 276.4 Max. 971.2	< 582.1
Mn	5.5 Min. 1.1 Max. 8.0	2.6 Min. 1.0 Max. 5.4	179.2 Min. 45.8 Max. 259.6	103.0 Min. 64.3 Max. 166.6
As	< 1.0	< 0.9	< 36.5	< 46.8
Pb	6.2 Min. 0.9 Max. 29.4	5.9 Min. 0.7 Max. 19.3	175.4 Min. 47.3 Max. 457.5	202.6 Min. 53.5 Max. 383.9
Cr	N.R.	< 1.3	N.R.	< 64.7
Sb	3.1 Min. 0.9 Max. 16.1	< 1.0	123.8 Min. 21.2 Max. 903.8	< 49.6
Ti	< 1.0	< 0.9	<36.3	< 46.8

Tabella 4) Riassunto delle concentrazioni medie e delle composizioni medie in massa dei metalli in tracce nel PM10 e PM2.5 rilevati a Lequile. N.R. indica un metallo non rilevato a causa della procedura di validazione dei dati.

Elemento	Rilevamenti a Lequile (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
	Sito di fondo urbano influenzato da emissioni provenienti dal traffico automobilistico					
As	< 1.0	1-3	20-30	6	2.4	3.6
Cd	< 0.4	0.1	1-10	5	2	3
Ni	N.R. nel PM10 (< 1.7 nel PM2.5)	1	9-60	20	10	14
Pb	6.2	0.6	5-500	500	200	350

Tabella 5) 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 Lequile 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 metallo non rilevato a causa della procedura di validazione dei dati.

Nella tabella 6 si riporta la matrice di correlazione fra i vari elementi nel PM10 includendo solo i metalli che sono più facilmente rilevabili al di sopra dei valori di fondo. In particolare, si osserva la presenza, nel PM10, di una correlazione tra i metalli di origine crostale Fe e Mn; inoltre è osservabile sia una correlazione che coinvolge la coppia di metalli di origine antropica Sb e Cu sia una correlazione tra il metallo Pb e la frazione PM10.

Nella campagna di monitoraggio di Lequile 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 11 si riportano i valori di EF ottenuti in questa campagna di misura. Si deve sottolineare che nel grafico si riportano i metalli che presentano un significativo numero di dati superiori al limite di rilevabilità della metodica di analisi utilizzata. I risultati indicano che, nella frazione coarse, i metalli aventi un fattore di arricchimento inferiore alla soglia 10 e quindi di origine prettamente crostale sono Al e Mn. Invece, i metalli Sb e Cu aventi un alto valore di EF sono da ritenersi elementi arricchiti e quindi di origine antropica. Infine, Zn e Pb, con un fattore di arricchimento compreso tra le due soglie 10 e 50 sono da definirsi elementi di origine mista. Nella frazione fine, i metalli di origine crostale sono Al, Mn e V, mentre il Pb risulta arricchito rispetto alla composizione media della crosta terrestre. E' interessante notare come il Pb risulta più arricchito nella frazione fine. Essendo questo un elemento associato al traffico veicolare si ha una ulteriore conferma della presenza di questo contributo antropico alla concentrazione delle polveri fini (PM2.5).

PM10	Fe	Al	Cu	Zn	Mn	Pb	Sb	PM10
Fe	1.00	0.28	0.03	-0.08	0.74	-0.47	-0.31	0.52
Al		1.00	-0.02	-0.00004	0.44	-0.43	0.13	-0.25
Cu			1.00	0.30	0.02	0.59	0.75	0.45
Zn				1.00	0.20	0.49	-0.10	0.46
Mn					1.00	0.05	-0.37	0.57
Pb						1.00	0.08	0.76
Sb							1.00	-0.06
PM10								1.00

Tabella 6) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a lequile nel PM10 nel Marzo 2008.

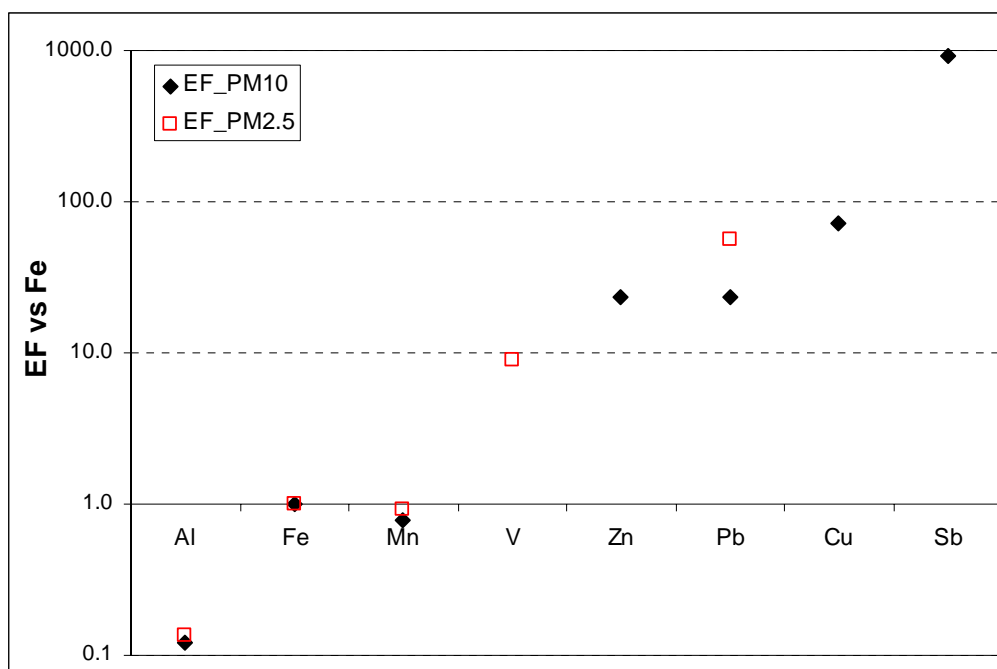


Fig. 11 – Fattore di arricchimento (EF) dei vari metalli rilevati nel PM10 e nel PM2.5 a Lequile.

CONCLUSIONI

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

- I rilevamenti di aerosol (PM10 e PM2.5) e di gas inquinanti sono stati eseguiti a Lequile in un sito a pochi metri dal ponte della superstrada che è caratterizzabile come sito di fondo urbano influenzato da sorgente di traffico. I risultati hanno evidenziato un livello medio di PM10 di $31.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed un livello medio di PM2.5 di $24.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Il rapporto R fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 ha un valore medio di 0.66, con una deviazione standard di 0.16 ed è confrontabile sia con il valore medio osservato con il Laboratorio Mobile (nella Provincia di Lecce) sia con quello solitamente indicato nella letteratura scientifica per altri siti di misura di tipo urbano e/o di fondo urbano.
- L'analisi delle immagini satellitari (MODIS) e dell'Aerosol Index del TOMS portano a concludere che nel periodo in esame non ci sono particolari eventi di trasporto di polveri Africane (Marzo 2008).
- Nel periodo in esame si osserva un singolo superamento della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 del limite legislativo di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (media giornaliera). Tuttavia, si sottolinea che tale giorno risulta l'ultimo di un periodo (fra il 23/2/2008 ed il 28/2/2008) in cui si registrano elevate concentrazioni di PM10 nella Provincia di Lecce. Una analisi relativa ai dati disponibili in provincia di Brindisi e di Taranto mostra che questo fenomeno è esteso anche a tali province interessando quindi tutto il Salento. Ne consegue che il superamento osservato a Lequile non è dovuto a sorgenti locali nell'area di Lequile ma ad una situazione sfavorevole alla dispersione di inquinanti che ha portato ad un periodo di significativo inquinamento da PM10 nel Salento.

- e) Non sono state osservati superamenti dei limiti normativi per i gas inquinanti monitorati ad esclusione della soglia di protezione degli ecosistemi per NO_x. Si osserva, tuttavia, che per problemi di non conformità del sito di misura all'Allegato VIII della normativa DM60 02/04/02, che definisce l'idonea localizzazione dei siti di monitoraggio, il confronto con la soglia relativa agli ecosistemi non può che essere di tipo qualitativo.
- f) Le concentrazioni rilevate di metalli pesanti (come medie su tutte le campagne di misura svolte) sia nel PM₁₀ sia nel PM_{2.5} sono significativamente inferiori ai 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).
- g) Il rapporto medio fra Toluene e Benzene è 2.6, in linea con quanto osservato in letteratura in aree urbane dove le principali fonti di Benzene e Toluene sono le emissioni da traffico veicolare e da riscaldamento domestico.
- h) Esiste una correlazione delle polveri (specialmente il PM_{2.5}) con NO e BTX. Questo suggerisce una possibile sorgente comune di gas di combustione e polveri fini che potrebbe essere il traffico veicolare (ed anche il riscaldamento domestico attivo nel periodo di misura). Infine, l'analisi dell'andamento orario del "giorno tipico" per i gas di combustione (NO, NO_x e benzene) evidenzia un comportamento caratteristico di sorgenti antropiche localizzate in area urbana o del traffico autoveicolare sulla superstrada adiacente al sito di misura. Si ipotizza, quindi, che nel sito di misura di Lequile insistano sorgenti antropiche locali dovute alle attività nell'abitato ed alle emissioni da traffico della superstrada seppure il contributo complessivo è limitato e non porta significativi superamenti dei livelli normativi almeno per quanto riguarda gli inquinanti monitorati in questo rapporto.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Dr. Paolo Martano (ISAC-CNR) per avere fornito alcuni dati meteorologici. Si ringrazia il condominio ed in particolare il Sig. Colapietro per il supporto logistico alla campagna di misura. Si ringrazia infine il Dr. S. Francioso dell'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

BIBLIOGRAFIA

Barrefors G., "Monitoring of benzene, toluene and p-xilene in urban air with differential optical absorption spectroscopy technique", *The Science of the Total Environment*, 189/190, (1996), 287-292.

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

Da Silva L. I. D., De Sarkis S. J. E., Zotin Z. F. M., Carneiro M. C., Neto A. A., Da Silva A., Cardoso M. J. B., Monteiro M. I. C., 2008. "Traffic and catalytic converter – Related atmospheric contamination in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil", *Chemosphere* 71, pp. 677-684.

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.da

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 chimica complexity of the inorganic urban aerosol cocktail", *Atmospheric Environment* 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", *Atmospheric Environment* 35, pp. 6407-6419.

Schneider P., Gebefügi i., Richter K., Wölke G., Schnelle J., Wichmann H. E., Heinrich J., INGA Study Group, "Indoor and outdoor BTX levels in German cities", *The Science of the Total Environment*, 267, (2001), 41-51.

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.