

MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI A LEVERANO

(Maggio 2008)

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

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



Giugno 2008

INTRODUZIONE

Nel periodo compreso tra il giorno 30/04/08 ed il giorno 19/05/08 sono stati svolti a Leverano (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 nel cortile della Scuola Elementare di Via della Libertà. Si ringrazia il personale della scuola per l'ospitalità ricevuta ed il Comune di Leverano, in particolare l'Assessore Anna Fanuli, per il supporto logistico fornito.

Nelle Figure 1 e 2 si riporta la foto del Laboratorio Mobile installato a Leverano e nella figura 3 si riporta la posizione del sito (immagine tratta dal sito di Google Earth e dal sistema GPS del Laboratorio Mobile). Le coordinate del sito di misura erano: LAT 40.28945N, LON 18.00184E. Il sito di misura è classificabile come sito di fondo urbano.

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).

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 10 m 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 negli altri di siti di misura. 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 in ambiente condizionato, 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 condizionato 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 nel cortile della Scuola Elementare di Leverano sita in Via della Libertà.



Fig. 2 – In senso antiorario: campionatore sequenziale di particolato PM10, analizzatore di Benzene, Toluene e Xilene, analizzatore automatico di ossidi di azoto e analizzatore automatico di ozono.

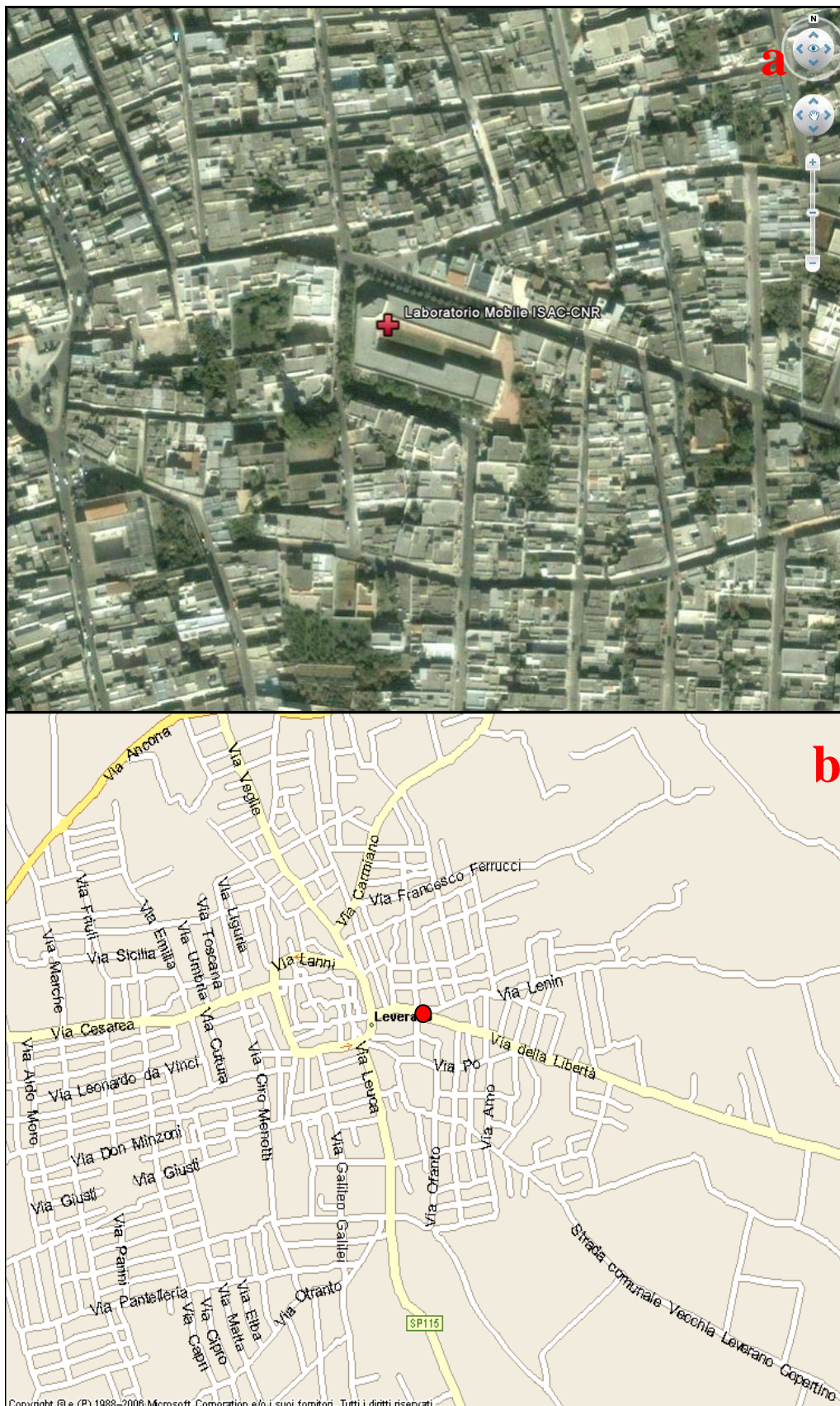


Fig. 3 – Posizione del sito di misura (in rosso). In alto, immagine tratta da Google Earth (Maggio 2008) ed in basso la mappa fornita dal sistema GPS del Laboratorio Mobile (Coordinate: LAT: 40.28945N, LON: 18.00184E).

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. I risultati evidenziano che l'incertezza è stimabile, al livello di due deviazioni standard dei bianchi sul campo, in circa $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 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 (incertezza assoluta costante di circa $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 2%. La combinazione delle due fonti di incertezza indipendenti porta ad una incertezza finale sulla misura di concentrazione variabile fra $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 Querol et al (2001) e Moreno et al (2006) hanno evidenziato come il Ti presenti significativi incrementi durante i suddetti fenomeni di intrusione. In particolare, i metalli Fe, Al, Zn e Ti sono stati rilevati mediante la tecnica ICP-AES, mentre gli altri metalli sono stati rilevati mediante GF-AAS. Tali analisi sono state effettuate presso il Laboratorio di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali del Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università del Salento.

STRATEGIA ED EFFICIENZA DEI RILEVAMENTI

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 eseguito il controllo di span del gascromatografo utilizzando una bombola di gas certificata a concentrazioni note di benzene, toluene, orto-xilene, para-xilene, meta-xilene ed etilbenzene fornita dalla ditta Siad.

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.

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. L'analizzatore di NO_x, NO, NO₂ ha avuto un malfunzionamento dal giorno 12/05/2008 (h10.00) al giorno 14/05/2008 (h 11.00) per cui in tale periodo non sono stati rilevati i livelli atmosferici di tali inquinanti.

Il rilevatore di ozono ha funzionato correttamente per l'intero periodo di misura così come la centralina meteo ed il campionatore di PM2.5.

Il campionatore del particolato atmosferico PM10 ha avuto un malfunzionamento nel cambio del filtro il 07/05/2008 e tale giorno non è stato campionato.

RISULTATI CONCENTRAZIONI DI AEROSOL ATMOSFERICO E METEOROLOGIA LOCALE

Si mette in evidenza una prevalenza della direzione del vento con provenienza dal settore NE-NO nella prima parte del periodo di campionamento. Successivamente, i venti subiscono una rotazione della direzione con prevalenza di venti dal settore SE-SO. Le intensità del vento sono in genere deboli con alcuni picchi nei giorni 03-04/05 e 18/05/2008. Si osserva la temperatura media non subisce evidenti variazioni durante

l'intero periodo di monitoraggio a parte una riduzione nei giorni di pioggia. Nel periodo in esame, infine, si osservano alcuni eventi di precipitazione con un massimo misurato il giorno 06/05/2008 (19.1 mm).

Nella tabella 1 sono riportati i valori medi di concentrazione di PM10 e PM2.5 ottenuti durante il monitoraggio a Leverano. I risultati dei rilievi condotti sono riportati in forma grafica in Figura 4 insieme con il livello di precipitazione giornaliera.

PM10 µg/Nm³	PM10 DEV.STAND. µg/Nm³	PM2.5 µg/Nm³	PM2.5 DEV.STAND. µg/Nm³	Rapporto PM2.5/PM10
26.8 (18)	8.2 (18)	16.2 (8)	3.8 (8)	0.62 (8)

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

I valori di PM2.5, rilevati in questa campagna, si attestano in circa il 62% (deviazione standard 9%) di quelli di PM10. Nella Figura 5 si riporta l'andamento del rapporto fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 ($R=PM2.5/PM10$) nei giorni in cui tali misure sono simultanee. L'analisi di tale rapporto indica che a Leverano R è leggermente inferiore al valore medio osservato con il Laboratorio Mobile (nella Provincia di Lecce: 0.70) 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).

Nel periodo dei rilevamenti non si osservano superamenti della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 (50 µg/m³, DM n° 60 del 2 Aprile 2002). Si fa notare che l'analisi delle mappe dell'Aerosol Index rilevate dal TOMS (Appendice B), delle simulazioni delle back-trajectories a 7 giorni centrate su Lecce, delle mappe MODIS Rapid Response Images e delle simulazioni DREAM-ICOD (entrambe non riportate in questa relazione) indica che nel periodo di campionamento sono presenti accumuli di aerosol dovuto a polveri Africane sul Salento ad alta quota. In questi giorni però la deposizione di polveri Africane al livello del suolo sembra non essere molto rilevante, infatti non si evidenziano particolari picchi di concentrazione di polveri o di metalli di origine crostale. Solo l'ultimo giorno di misura (19/5/2008 in realtà campionato per circa 8 ore e 40 minuti) può essere significativamente influenzato da un trasporto di polveri Africane e sembra infatti il primo giorno di un periodo di significative concentrazioni di PM10 sul Salento (come mostrato in Figura 7). In Figura 6 si riportano i rilevamenti svolti a Leverano con il Laboratorio Mobile e le misure medie delle centraline della rete di monitoraggio della Provincia di Lecce mentre in Figura 7 si riporta il confronto delle misure di PM10 svolte a Leverano con quelle della rete di monitoraggio del Comune di Lecce, della Provincia di Lecce e della Regione Puglia (disponibili sul sito www.arpa.puglia.it). Tale analisi evidenzia un andamento simile dei livelli atmosferici di polveri nelle diverse località considerate. In tale figura si riporta anche il periodo fra il 20/05/2008 ed il 22/05/2008 in quanto, pur non essendo stati fatti rilevamenti a Leverano, risulta interessante perché probabilmente influenzato da una intrusione di polveri Africane che interessa tutto il Salento.

Non si osservano particolari andamenti con la direzione del vento se non il fatto che i valori del PM10 e del PM2.5 in direzione ESE-SE sono leggermente più alti della media nella frazione corse (PM10). Inoltre, non è presente una correlazione tra i livelli di PM10 e la velocità del vento, osservata, invece, in precedenti campagne di monitoraggio e in letteratura (Marcazzan et al 2001). Le concentrazioni di PM2.5 sono essenzialmente stazionarie con la velocità del vento mentre quelle di PM10 mostrano una tendenza ad aumentare. Questo andamento può essere dovuto al limitato contributo delle sorgenti locali rispetto a quello delle sorgenti a media e grande distanza. Inoltre è possibile che ci sia anche un contributo dovuto alla risospensione di polveri depositate al suolo che aumenta con l'aumentare della velocità del vento. Questa tipologia di andamento è stata osservata anche in altre campagne di misura in siti di fondo urbano (Contini et al, 2006a).

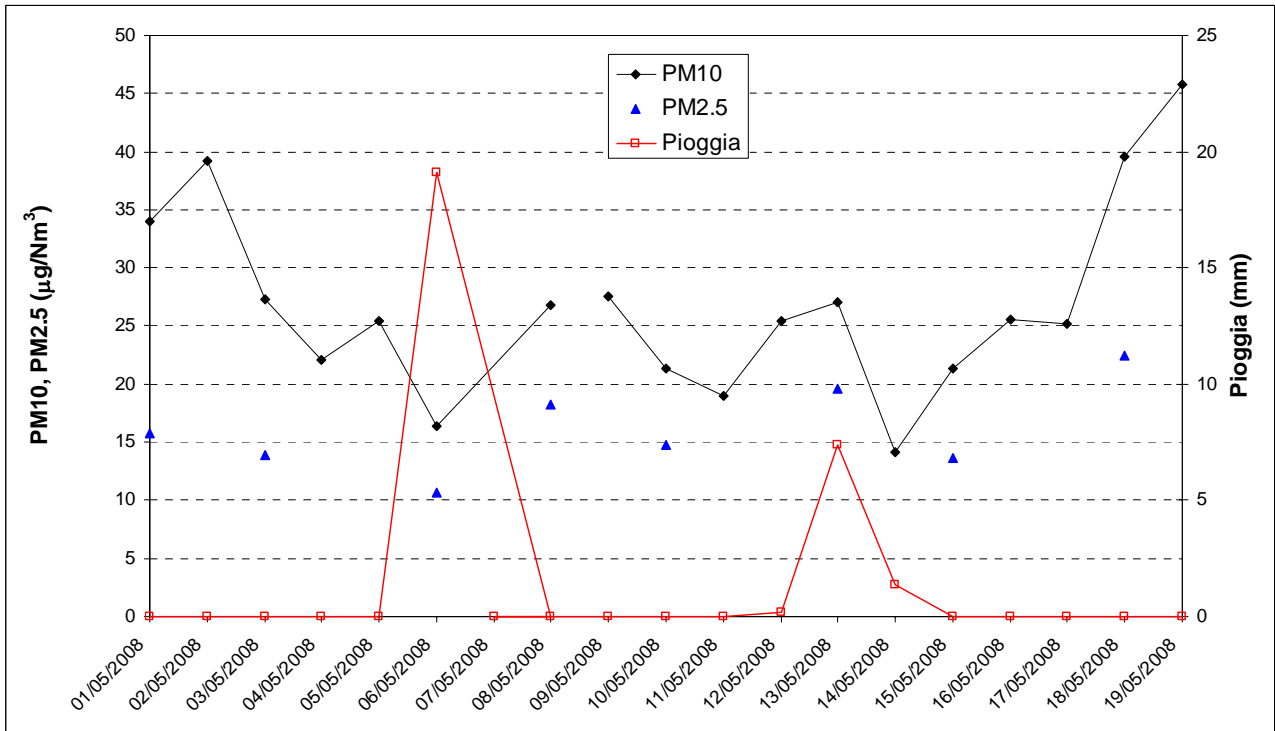


Fig. 4– Andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e della precipitazione giornaliera in mm H₂O a Leverano (LE).

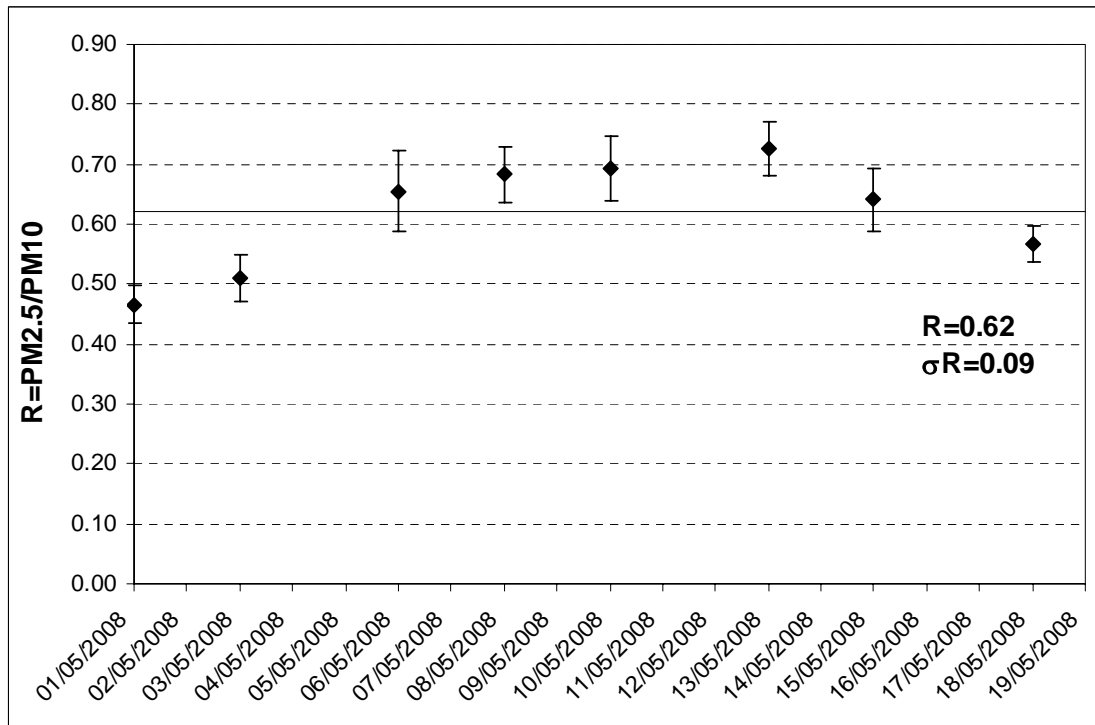


Fig. 5 – Andamento temporale del rapporto R fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 con indicazione del valore medio $\langle R \rangle$ e della sua deviazione standard σ_R .

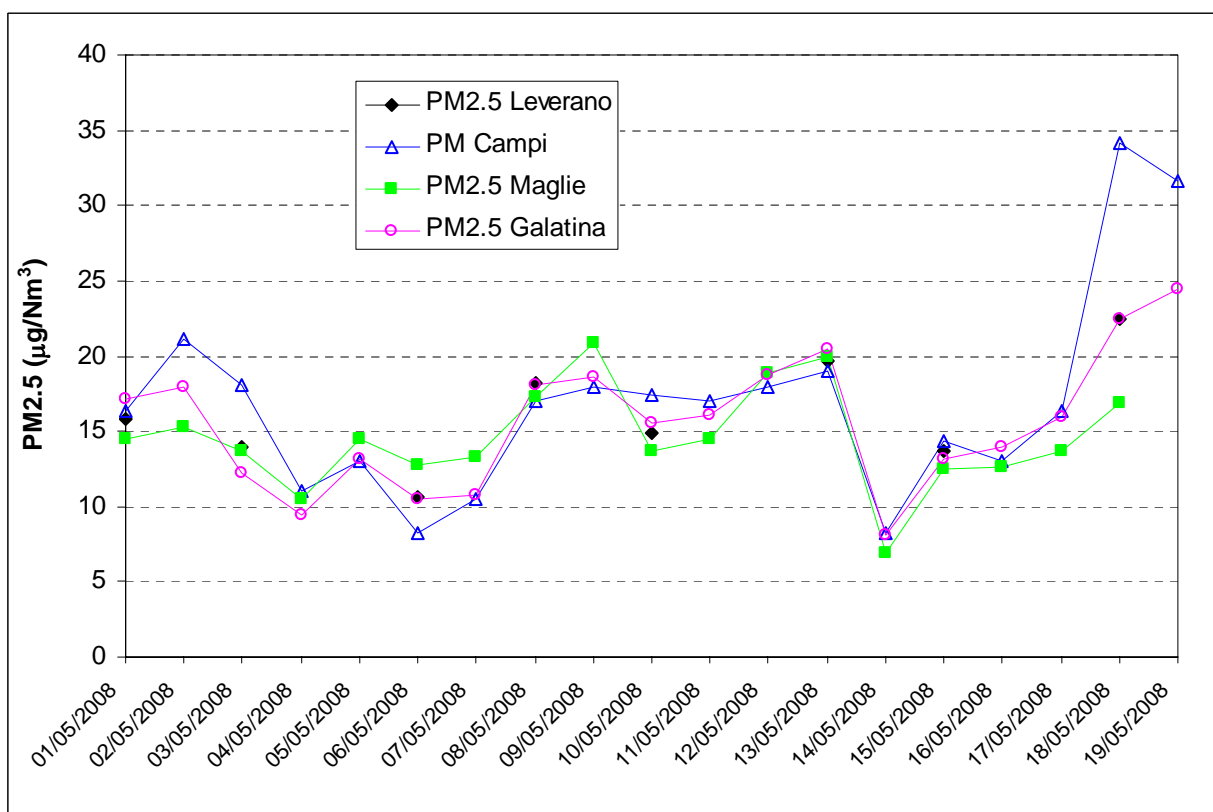
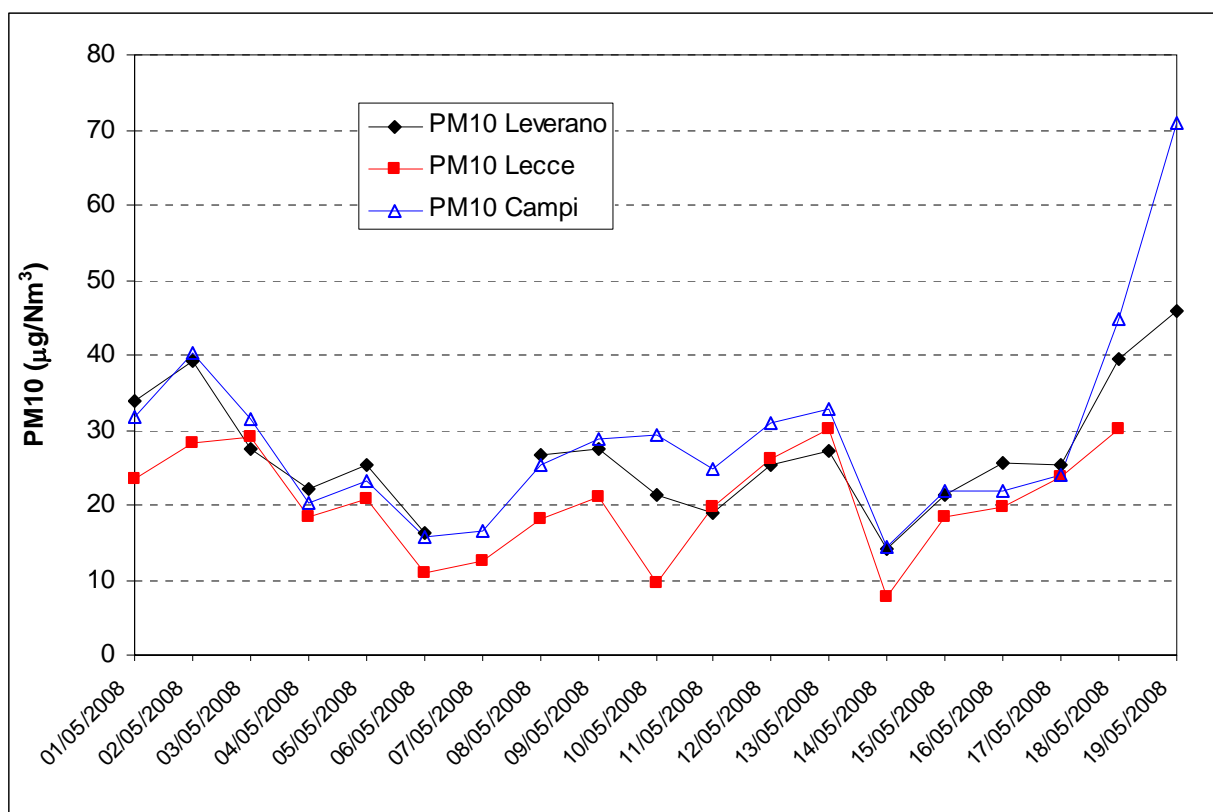


Fig. 6 – Confronto dell'andamento temporale delle concentrazioni di PM10 e PM2.5 misurate a Leverano con il laboratorio Mobile con quelle misurate dalla rete di monitoraggio della Provincia di Lecce.

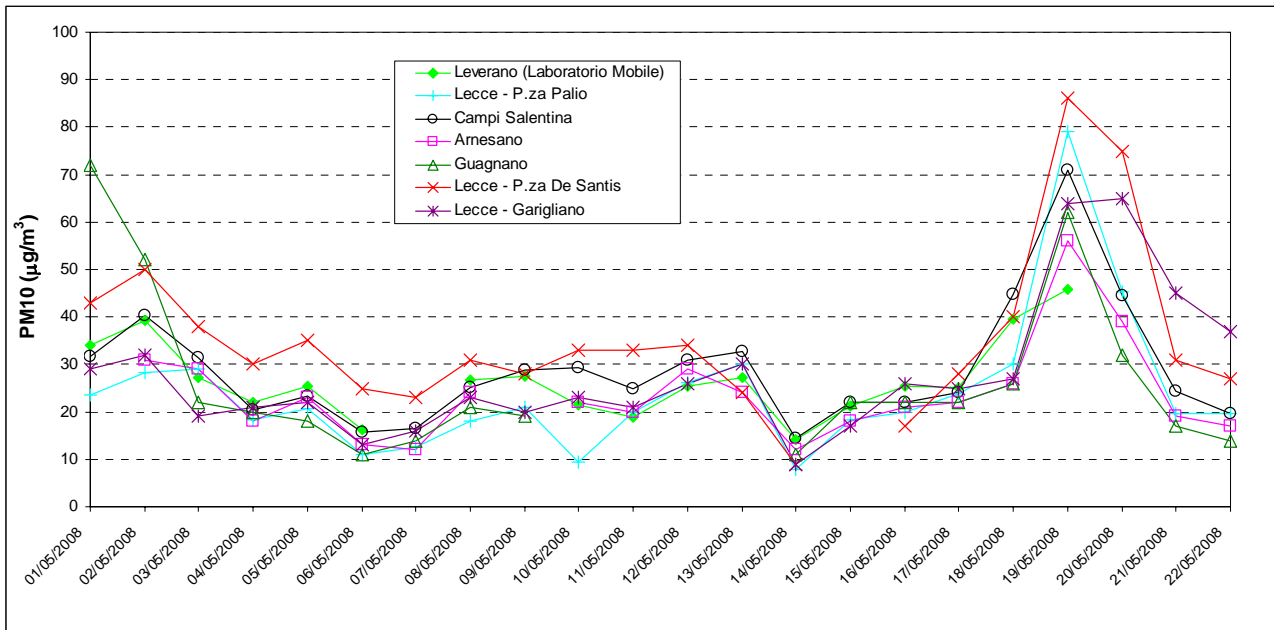


Fig. 7 – Confronto tra PM10 rilevato a Leverano e presso alcune centraline della Provincia di Lecce (Lecce: P. Palio e Campi Salentina), dell'ARPA Puglia (Guagnano ed Arnesano) e del Comune di Lecce (P. De Santis, V. Garigliano).

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). Nel caso dell'ozono è indicato anche il valore massimo della media mobile su 8 ore. In Figura 8, si riportano gli andamenti grafici degli Ossidi di Azoto, del Biossido e del Monossido di Azoto, mentre nelle Figure 9 e 10 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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
O₃ (media oraria)	78.3	119.4 (09/05/2008 h 17.00)
O₃ (media mobile 8h)	--	115.7 (18/05/2008 h 19.00)
NO_x	13.5	57.2 (12/05/2008 h 7.00)
NO₂	11.9	48.2 (12/05/2008 h 7.00)
NO	1.7	10.8 (07/05/2008 h 7.00)
Benzene	0.44	1.73 (12/05/2008 h 7.00)
Toluene	1.56	7.6 (12/05/2008 h 7.00)
Xileni totali	0.88	6.7 (12/05/2008 h 7.00)

Tab. 2 – Concentrazioni medie (di tutto il periodo di misura) e massime orarie rilevate a Leverano (Maggio 2008). Per O₃ si riporta anche il massimo della media oraria su 8h.

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 (NO_x) non ci sono superamenti della soglia di protezione degli ecosistemi (nell'ipotesi che la media del periodo di misura possa essere rappresentativa della media annuale);
- 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.

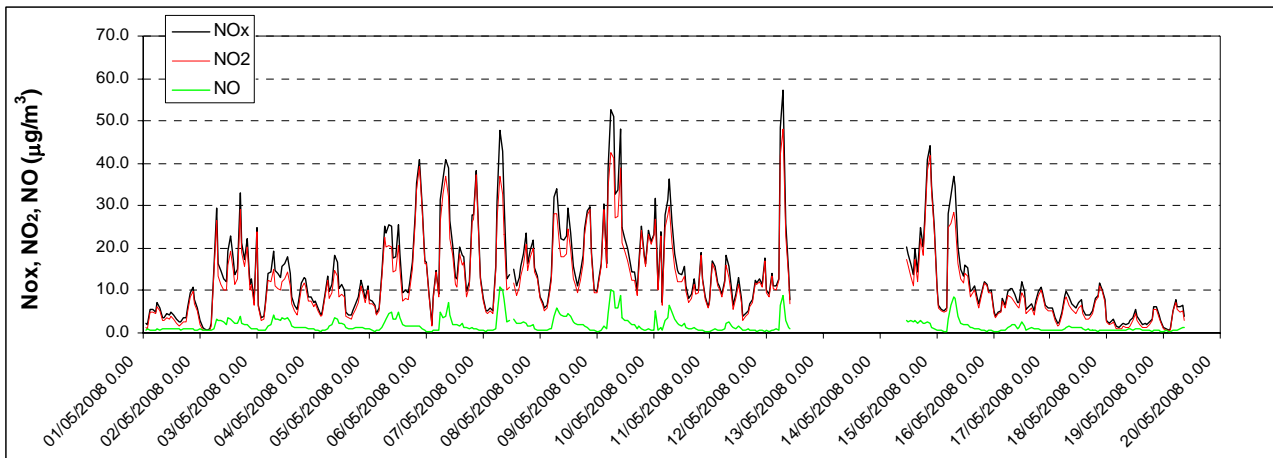


Fig. 8 – Andamento grafico degli Ossidi di Azoto, del Biossido di Azoto e dell’Monossido di Azoto a Leverano (Maggio 2008).

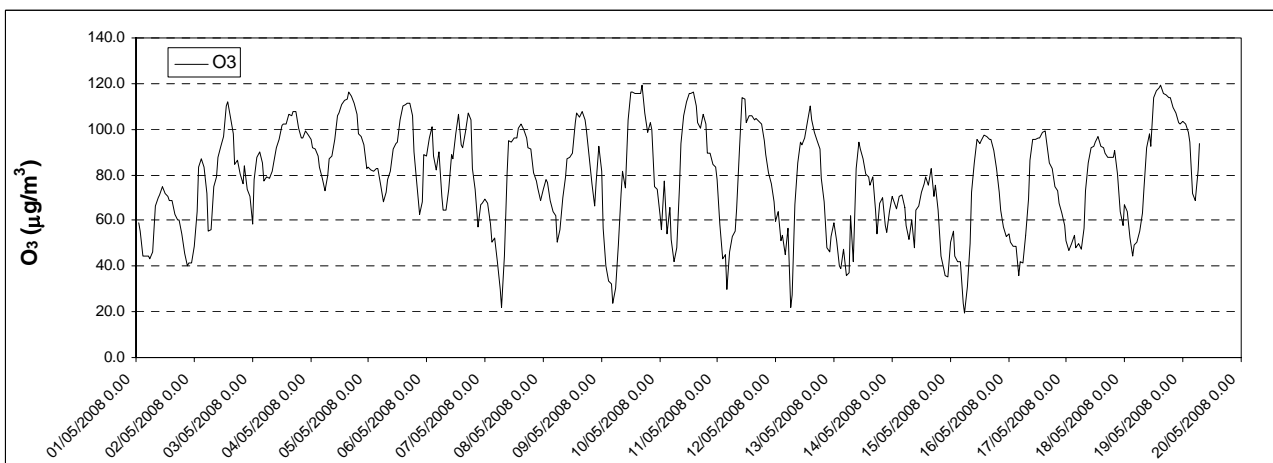


Fig. 9 – Andamento grafico dell’Ozono a Leverano (Maggio 2008).

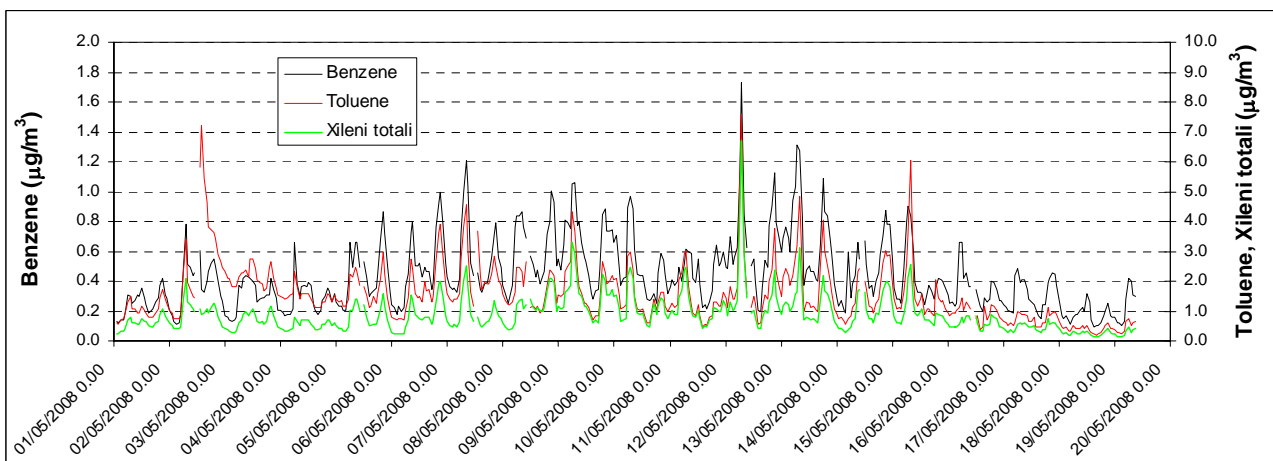


Fig. 10 – Andamento grafico del Benzene, Toluene e Xileni totali a Leverano (Maggio 2008).

I massimi dei gas generalmente associabili a combustione antropica sono osservati alle basse velocità e prevalentemente dalle direzioni di vento fra NO e NE (specialmente per NO e toluene) ed hanno una probabile origine nelle emissioni antropiche dell'abitato. Invece l'ozono, inquinante gassoso secondario, 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. Invece la concentrazione di ozono è maggiore alle alte velocità del vento.

I risultati dei rilevamenti di gas inquinanti a Leverano evidenziano la presenza di diversi episodi di picchi di concentrazione atmosferica di modesta entità degli inquinanti associati a combustione (in particolare ossidi di azoto, benzene, toluene e xileni totali), osservati, in particolare, nel periodo compreso tra il 05/05/2008 ed il 15/05/2008. In corrispondenza di tali picchi le concentrazioni di ozono sono minime. Si noti che tali episodi di picco sono visibili anche in altre centraline della provincia (soprattutto nella centralina di Campi Salentina e Lecce) e non sono quindi riconducibili unicamente al sito di Leverano. Inoltre tali picchi di concentrazioni si osservano in orari particolari (verso le 7 del mattino e verso le 21) in cui si hanno tipicamente emissioni dovute ad attività antropiche dei centri abitati quali il traffico autoveicolare. Nella Figura 11a e b si riporta l'andamento orario del "giorno tipico" relativamente alle concentrazioni dei gas inquinanti monitorati. Si osserva che gli andamenti dei gas antropici di combustione NO_x, NO₂ e benzene sono molto correlati e presentano due massimi uno la mattina presto (centrato intorno alle ore 7) ed uno serale (centrato intorno alle ore 20-21). L'ossido di azoto (NO) è correlato nella mattinata e nel primo pomeriggio presentando essenzialmente un picco analogo la mattina presto, tuttavia è assente il picco serale (Figura 11a). Questo andamento può essere spiegato osservando la Figura 20 b, nella quale si nota la presenza nel tardo pomeriggio di significative concentrazioni di ozono che tendono a reagire dopo il tramonto con NO riducendone la concentrazione ed aumentando la concentrazione di NO₂. Ciò indica la presenza di un contributo di inquinamento antropico dovuto alle attività urbane (in particolare il traffico autoveicolare) che però non è a livelli tali da provocare superamenti delle soglie di concentrazione della normativa.

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	0.91	1.00	-0.16	0.91	0.69	0.84	-0.55	-0.60
NO		1.00	0.89	-0.10	0.84	0.79	0.78	-0.39	-0.54
NO ₂			1.00	-0.17	0.90	0.68	0.84	-0.56	-0.60
O ₃				1.00	-0.32	-0.08	-0.32	0.23	-0.01
B					1.00	0.62	0.92	-0.44	-0.08
T						1.00	0.66	-0.25	-0.48
X tot							1.00	-0.44	-0.22
PM10								1.00	0.80
PM2.5									1.00

Tab. 3 – Correlazioni fra le medie giornaliere dei gas inquinanti e del PM10 rilevate a Leverano. 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.

Dall'analisi della matrice di correlazione osserva un'alta correlazione fra NO, NO₂ ed NO_x ed un'alta correlazione fra benzene e xileni totali che ne indica verosimilmente una origine comune. Si osserva una anticorrelazione dell'ozono sia con gli ossidi di azoto e con i BTX evidenziata in blu grassetto. E' da notare, inoltre, la presenza di un'anticorrelazione tra il particolato atmosferico campionato (entrambe le frazioni fine e coarse) e i gas monitorati.

Il rapporto medio fra Toluene e Benzene, utilizzato comunemente come indicatore di emissioni da traffico veicolare, è 3.8 ed è lievemente più alto rispetto ai valori riscontrati nelle campagne di misura precedenti (in media circa 2.6). Si deve comunque osservare che i livelli di concentrazione di benzene sono piuttosto bassi (generalmente inferiori a 1 µg/m³) in molte ore i rilevamenti sono vicini al limite di quantificazione (pari a circa 0.3 µg/m³). I maggiori valori del rapporto T/B si hanno per basse concentrazioni di benzene, infatti quando le concentrazioni sono superiori a 0.5 µg/m³ il rapporto medio diventa circa 3.2. E' quindi ipotizzabile che l'incertezza di misura alle basse concentrazioni di benzene possa avere un ruolo nell'aumento del rapporto T/B. Si noti anche che in letteratura è riportata una certa variabilità dell'indice

T/B. Esso infatti può assumere valori pari a 2.0 per siti caratterizzati da alto traffico veicolare, mentre, per aree suburbane, varia nell'intervallo 1 - 6 (Elbir et al. 2006, Muezzinoglu et al. 2001). Tale variabilità è spesso associata a differenze dovute al tipo di veicoli, alla composizione dei combustibili ed alla presenza di attività industriali (Hoque et al. 2008; Khoder M.I. 2006).

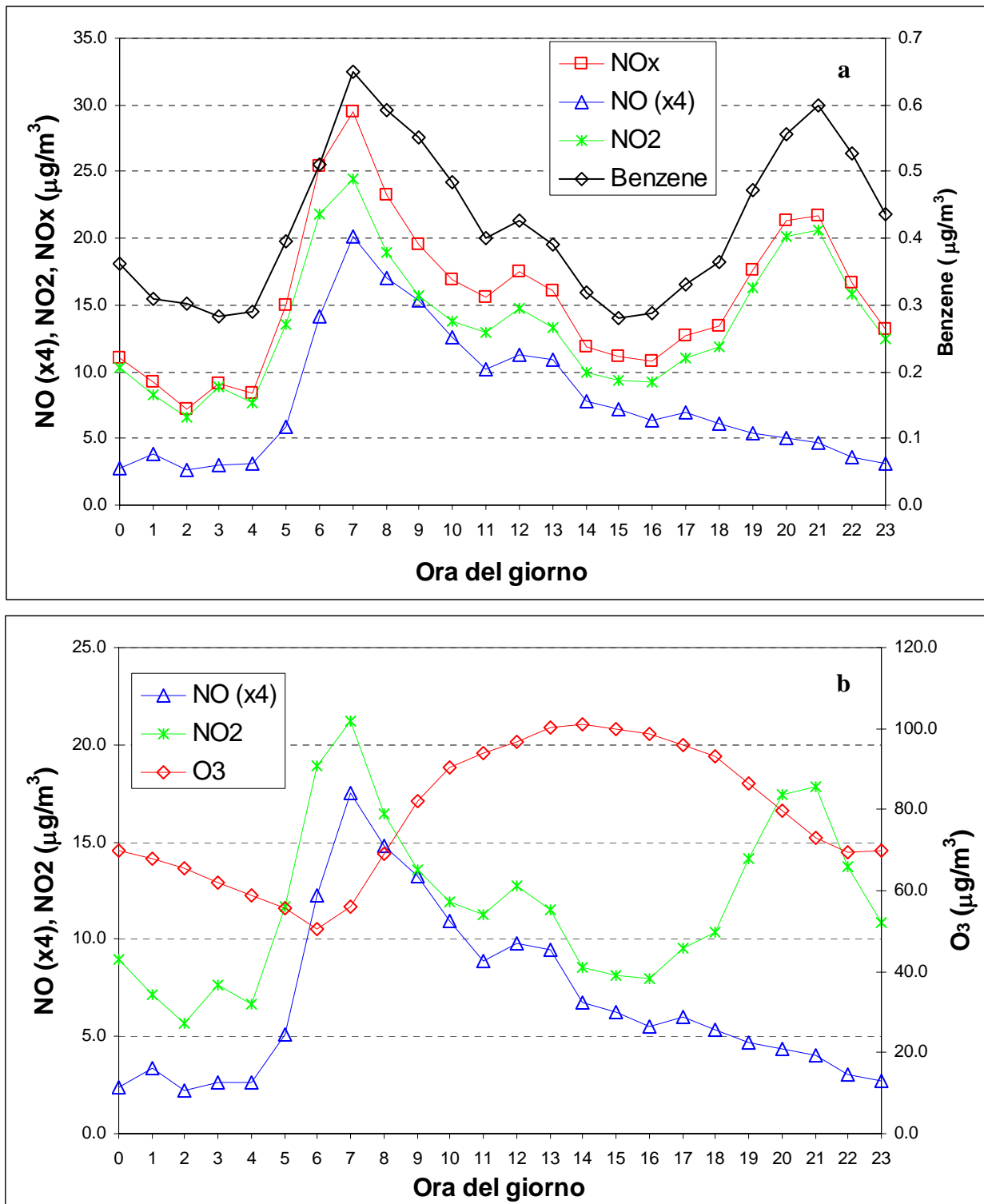


Fig. 11 – a: Andamento orario del “giorno tipico” per i gas di combustione NO, NO₂, NO_x e benzene; b: Andamento orario del “giorno tipico” per i gas NO, NO₂ e O₃ (Leverano Maggio 2008).

RISULTATI CONCENTRAZIONI DI METALLI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Nella Tabella 4 sono riportati i valori medi dei metalli pesanti (sia in termini assoluti: ng/Nm^3 sia 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. 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 assunta 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, sia nella frazione coarse che fine, l'As risulta non rilevabile in quanto presente a livelli di concentrazione non quantificabili. Inoltre, si osserva che Sb ha valori confrontabili con i relativi livelli medi presenti nel filtro bianco (fondo) ad esclusione di un picco nel PM10 e nel PM2.5 il giorno 15/05/2008. Il Cr presenta molti valori confrontabili con i valori dei filtri bianchi soprattutto nel PM2.5 dove non risulta quantificabile.

Si vuole sottolineare che la somma delle masse dei diversi metalli rilevati costituisce in media lo 1.2% della massa di polveri depositata nel PM2.5 e l'1.9% 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.

Si osserva un picco nel PM10 dei metalli antropici Zn, Pb e Cd il giorno 08/05/2008 probabilmente associato ad emissioni da traffico. Il Ni presenta invece un picco isolato il 12/05/2008 in un giorno di vento debole con estesi periodi di calma di vento.

In tabella 5 si riportano i valori di concentrazione di metalli pesanti rilevati a Leverano confrontati con i valori massimi ed i valori 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.

Leverano (Maggio 2008)				
	PM10 ng/Nm³	PM2.5 ng/Nm³	PM10 µg/g	PM2.5 µg/g
Fe	210.6 Min. 120.3 Max. 327.7	78.0 Min. 51.7 Max. 102.5	8124.3 Min. 4899.7 Max. 11453.1	4942.8 Min. 3399.8 Max. 7352.7
Al	232.2 Min. 128.8 Max. 387.5	81.1 Min. 43.6 Max. 144.9	8858.2 Min. 6193.8 Max. 12925.6	5090.0 Min. 2387.6 Max. 7050.0
V	0.6 Min. 0.3 Max. 1.2	0.5 Min. 0.1 Max. 1.0	23.4 Min. 6.7 Max. 52.9	29.3 Min. 4.9 Max. 66.9
Ni	2.7 Min. 0.4 Max. 21.8	0.8 Min. 0.3 Max. 2.4	107.0 Min. 10.2 Max. 859.7	49.7 Min. 18.1 Max. 151.3
Cd	0.1 Min. 0.02 Max. 0.23	0.07 Min. 0.02 Max. 0.17	3.8 Min. 0.8 Max. 8.6	4.3 Min. 1.7 Max. 9.3
Cu	5.4 Min. 2.6 Max. 8.7	2.5 Min. 1.2 Max. 6.3	217.5 Min. 57.7 Max. 408.6	164.2 Min. 76.2 Max. 454.0
Zn	12.6 Min. 5.0 Max. 40.5	7.4 Min. 5.0 Max. 15.9	483.8 Min. 128.9 Max. 1514.9	464.1 Min. 227.7 Max. 870.2
Mn	7.8 Min. 3.2 Max. 12.8	2.5 Min. 1.5 Max. 3.4	307.1 Min. 100.3 Max. 467.1	158.8 Min. 92.2 Max. 207.1
As	<1.0	<0.9	<39.1	<59.4
Pb	4.8 Min. 2.7 Max. 10.7	4.3 Min. 2.2 Max. 8.9	189.6 Min. 74.0 Max. 401.1	276.1 Min. 96.8 Max. 486.8
Cr	1.8 Min. 0.9 Max. 10.8	<1.1	73.3 Min. 23.2 Max. 506.1	<68.0
Sb	<1.9	<2.1	<77.7	<138.8
Ti	16.9 Min. 8.8 Max. 31.2	7.9 Min. 4.4 Max. 12.3	638.1 Min. 407.2 Max. 893.2	490.1 Min. 283.2 Max. 737.2

Tabella 4) Riassunto delle concentrazioni medie e delle composizioni medie in massa (concentrazioni relative) dei metalli in tracce nel PM10 e PM2.5 rilevati a Leverano.

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 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 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.

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 di una correlazione tra i metalli di origine crostale Fe, Al, Ti ed il PM10 (ed in misura minore Mn) che è evidenziata in rosso nella tabella ed una correlazione che coinvolge metalli di origine più antropica Pb, Zn, Cd e nuovamente il Mn evidenziata in blu.

Nella campagna di monitoraggio di Leverano 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, 2006b). 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 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 12 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 i metalli aventi un fattore di arricchimento inferiore alla soglia 10 e quindi di origine prettamente crostale sono Al, Mn, Ti e V. Invece, i metalli Pb, Cu, Cd e Zn hanno probabile origine antropica (soprattutto nella frazione fine PM2.5). Il Ni sembra avere una probabile origine mista soprattutto nella frazione corse (PM10).

Tabella 6) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a Leverano nel PM10 nel Maggio 2008.

PM10	Fe	Zn	Al	Ti	V	Ni	Cu	Mn	Pb	Cd	PM10
Fe	1.00	0.38	0.80	0.82	-0.01	0.28	0.09	0.59	0.29	0.31	0.67
Zn		1.00	0.21	0.01	-0.15	-0.10	0.32	0.67	0.86	0.74	0.17
Al			1.00	0.86	0.17	0.07	-0.07	0.44	0.03	0.03	0.74
Ti				1.00	0.03	0.22	-0.18	0.17	-0.13	-0.15	0.81
V					1.00	-0.06	0.35	0.02	-0.04	0.09	0.30
Ni						1.00	0.31	0.16	-0.10	0.09	-0.04
Cu							1.00	0.51	0.35	0.42	-0.16
Mn								1.00	0.66	0.73	0.15
Pb									1.00	0.89	0.07
Cd										1.00	0.06
PM10											1.00

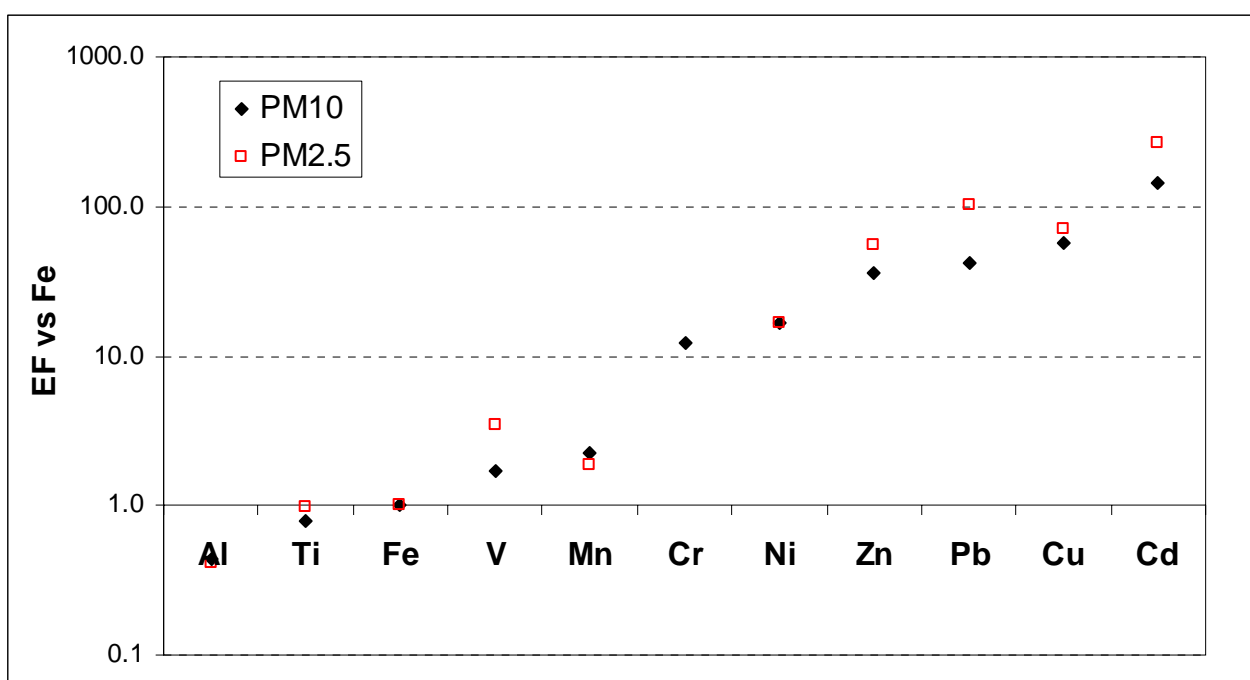


Fig. 12 – Fattore di arricchimento (EF) dei vari metalli rilevati nel PM10 e nel PM2.5 a Leverano.

CONCLUSIONI

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

- Il livello medio di PM10 osservato è $26.8 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ e quello di PM2.5 è $16.2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Non si osservano superamenti della soglia di concentrazione giornaliera del PM10. Il rapporto medio fra PM2.5 e PM10 osservato è 0.62.
- I livelli di concentrazione dei gas inquinanti NOx, NO₂, e benzene risultano molto al di sotto dei limiti normativi. Il gas ozono è al di sotto dei limiti normativi seppure le concentrazioni nel pomeriggio sono generalmente vicino al valore bersaglio ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nella media mobile di 8 ore) come succede anche in altri siti di misura monitorati dalla rete della Provincia di Lecce nello stesso periodo. Questo è dovuto alle condizioni di significativo irraggiamento solare avuto nel periodo di misura che ha favorito la formazione di ozono soprattutto in un sito di fondo urbano come quello

monitorato. Si sottolinea comunque che il confronto con alcune delle normative è indicativo in quanto le medie non sono eseguite sul periodo annuale come prevede la legislazione vigente.

- Il livello di concentrazione dei metalli pesanti nel PM10 analizzati è significativamente inferiore ai valori obiettivo della normativa ed anche alle soglie di valutazione superiori. La correlazione fra i diversi metalli indica la presenza sia di un contributo crostale sia di un contributo di origine antropica con alcuni metalli (Zn, Pb, Cd e Cu) che risultano arricchiti rispetto al suolo terrestre medio.
- Gli andamenti orari del “giorno tipico” relativi alle concentrazioni dei gas inquinanti prevalentemente dovuti a combustione (NO_x, NO₂ e benzene) mostrano un andamento correlato con due picchi (uno la mattina ed uno la sera). Tale andamento è tipico di aree urbano (e di fondo urbano) e può essere associato alle emissioni antropiche relative all’abitato (in particolare traffico autoveicolare). Il contributo di tali emissioni seppure presente non è a livelli tali da provocare superamenti delle soglie normative di concentrazione (almeno per quanto riguarda gli inquinanti monitorati).
- I gas inquinanti di origine antropica (nello specifico NO e toluene) hanno valori di picco di concentrazione associati a direzioni di provenienza del vento dal settore NO-NE e sono prevalentemente associati a venti deboli od a calme di vento.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Dr. Paolo Martano (ISAC-CNR) per avere fornito alcuni dati meteorologici. Si ringrazia il personale della Scuola Elementare di Leverano e l’Assessore del Comune di Leverano Sig.ra. Anna Fanuli per l’aiuto nella logistica della campagna di misura. Si ringrazia inoltre il Dr. S. Francioso dell’Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

BIBLIOGRAFIA

Contini D., Cesari D., Donateo A., Belosi F., Marzo 2006a. “Monitoraggio di aerosol a Seclì”, relazione tecnica per l’ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

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

Elbir T., Cetin B., Cetin E., Bayram A., Odabasi M., 2006. “Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey”, Environ. Monit. Assess. 133, pp. 149-160.

Hoque R. R., Khillare P.S., Agarwall T., Shridhar V., Balachandran S., 2008. “Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India”, Sci. Total. Environ. 392, pp. 30-40.

Khoder M. I., 2007. “Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo”, Atm. Env. 41, pp. 554-566.

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.

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", *Atm. Env.* 40, pp. 6791-6803.

Muezzinoglu A., Odabasi M., Onat L., 2001. "Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey", *Atm. Env.* 35, 753-760.

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.