

# **MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI A MAGLIE**

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

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



**Marzo 2009**

## INTRODUZIONE

Il Laboratorio Mobile per rilevamenti ambientali gestito da ISAC-CNR in collaborazione con la Provincia di Lecce è stato utilizzato fra il 2004 ed il 2007 per svolgere rilevamenti ambientali a Maglie. In particolare sono state svolte 6 campagne di misura (Ottobre 2003, Gennaio 2004, Dicembre 2004, Dicembre 2006, Dicembre 2007 e Settembre 2008) nel sito di Via Circolone ed una campagna di misura (Gennaio 2007) nel sito di Corso Cavour. Il sito di misura di Via Circolone è situato nel cortile dell'Istituto d'Istruzione Secondaria Superiore "Egidio Lanoce" (Indirizzo Agrario) sede di Via Circolone (Figura 1) e ringraziamo il personale dell'istituto per l'ospitalità ricevuta ed in particolare il Prof. Giorgini. Il sito si trova a circa 1.0 Km di distanza dall'essiccatore e l'inceneritore della società Copersalento. In Figura 2 si riporta la posizione geografica del sito di monitoraggio e la distanza reciproca tra il sito di campionamento e la Copersalento, (immagini tratte dal sito di Google Earth). In particolare, il sito di misura è classificabile come sito di fondo urbano in prossimità di una zona industriale.

Il sito di misura di Corso Cavour è localizzato nel cortile della Scuola Materna di Corso Cavour (Fig. 3), posto ad una distanza di circa 2.38 Km dalla zona industriale a N della città. Si ringrazia il personale della scuola per l'ospitalità ricevuta e l'Ing. G. Puce ed il Dr. G. Tronci del Comune di Maglie per il supporto logistico fornito. Le immagini nelle Figure 2 e 3 sono tratte dal sito di Google Earth e rappresentano la posizione geografica del sito di monitoraggio di Corso Cavour (classificabile come sito urbano) e la distanza reciproca tra il sito di campionamento e la zona industriale, inoltre è indicata la posizione geografica del sito di monitoraggio di via Circolone.

In questa scheda si riassume i risultati delle diverse campagne di misura, focalizzando speciale attenzione sulle ultime due campagne (Dicembre 2007 e Settembre 2008) nelle quali era anche presente un contatore di particelle a condensazione (capace di contare le particelle atmosferiche nell'intervallo dimensionale  $0.01 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$ ) e dei rilevatori di gas inquinanti ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  ed ozono). Si sottolinea che nella campagna di Settembre 2008 l'impianto di trattamento della sansa di Copersalento era spento ed anche l'inceneritore è stato spento in molti giorni del periodo di misura.

## 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 Provincia di Lecce: campionatore sequenziale di particolato  $\text{PM}_{10}$  (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 4 è visibile un particolare degli strumenti citati ed il computer di controllo e gestione della strumentazione. Gli analizzatori di ozono ed ossidi di azoto sono stati operativi nelle ultime due campagne di misura di Dicembre 2007 e Settembre 2008 in Via Circolone.

Il Laboratorio Mobile era anche dotato di una linea manuale di campionamento di  $\text{PM}_{2.5}$  (Bravo H Plus TCR-Tecora), di un rilevatore ottico per l'analisi in continuo del  $\text{PM}_{2.5}$  (pDR-1200 MIE- Thermo Andersen) e di una stazione meteorologica basata su di un anemometro ultrasonico tridimensionale da ricerca Gill R3, un termoigrometro Campbell Scientific (Rotronic MP100) ed un pluviometro. Entrambe le strumentazioni sono fornite dall'Unità Operativa di Lecce dell'Istituto ISAC-CNR. Sul palo telescopico a 10m di quota è stato installato il sensore ottico di  $\text{PM}_{2.5}$  per la rilevazione real-time del particolato atmosferico ad alta frequenza (1 misura al secondo) da effettuarsi simultaneamente alla misura delle componenti della velocità del vento. Tale metodologia di misura, messa a punto da ISAC-CNR a Lecce, permette la valutazione dei flussi turbolenti di  $\text{PM}_{2.5}$  individuando i periodi in cui il sito in esame si comporta come pozzo o sorgente di aerosol e fornendo informazioni ad alta frequenza utili ad individuare sorgenti locali (o poste a breve distanza) (Donateo et al, 2006). Inoltre, è possibile avere l'andamento temporale della concentrazione di  $\text{PM}_{2.5}$  con medie anche di 1 minuto ottenendo così un dettaglio conoscitivo non disponibile con le misure tradizionali che forniscono solo la media nelle 24 ore. Il sistema di acquisizione dati è visibile in Figura 4 mentre la stazione micrometeorologica con rilevazione del  $\text{PM}_{2.5}$  è mostrata in Figura 5.

Nella campagna di misura di Dicembre 2007 e di Settembre 2008 in Via Circolone è stato inoltre installato un contatore di particelle a condensazione (CPC) in grado di rilevare il numero di particelle per  $\text{cm}^3$  presenti in atmosfera a partire da circa 10 nm di diametro e fino a circa 1000 nm (e quindi includendo le particelle ultrafini) ed alla frequenza di una misura al secondo. Il sistema (Grimm CPC 5.403) è mostrato in

Figura 6 ed è collegato in modo da analizzare campioni d'aria prelevati da un'apposita sonda che è stata progettata da ISAC-CNR ed installata sul Laboratorio Mobile. Si fa presente che questa tipologia di misura (che indicheremo come misura della concentrazione delle particelle ultrafini) può essere utile per individuare aerosol di nuova generazione ed emissioni cittadine (traffico autoveicolare e riscaldamenti domestici). Inoltre quelle eseguite a Maglie durante queste campagne di misura sono le prime rilevazioni della concentrazione numerica di particelle ultrafini disponibile nel Salento.

I campionamenti di PM10 e di PM2.5 sono stati fatti alla portata di 38.3 lpm (in modo da ottenere 2.3 m<sup>3</sup>/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 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) a partire dalle campagne di misura del 2007. Precedentemente si utilizzavano dei rotometri per la verifica della portata delle pompe di campionamento.

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 (in parte con bilancia analitica Sartorius – sensibilità 6 cifre decimali, in parte con bilancia analitica Sartorius a 5 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.

L'incertezza sperimentale dovuta alla determinazione della massa depositata di PM10 e PM2.5 è stata stimata attraverso l'analisi di filtri bianchi utilizzati in campo. Tali filtri sono anche stati utilizzati per la correzione degli errori sistematici. L'incertezza sperimentale finale, associata ai valori di concentrazione rilevati di PM10 e di PM2.5 presenta due contributi: il primo associato all'incertezza che accompagna la determinazione della massa depositata (determinata dall'analisi dei bianchi); il secondo contributo, invece, è dovuto all'incertezza associata al valore del volume di aria campionato ogni 24h. Tale incertezza sperimentale e di tipo casuale, è stimabile in circa il 2%. La combinazione delle due fonti di incertezza indipendenti porta ad una incertezza finale sulla misura di concentrazione variabile fra 0.7 µg/m<sup>3</sup> e 2.4 µg/m<sup>3</sup> con i valori più alti di incertezza associati ai giorni in cui la concentrazione rilevata è più alta.

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 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 è un elemento generalmente di origine crostale che può essere utile nell'individuare casi di d'intrusione di polveri Africane, infatti in Querol et al (2001) e in Moreno et al (2006) hanno evidenziato come il Ti presenti significativi incrementi durante i suddetti fenomeni di intrusione. 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, in periodi diversi, sia presso il Laboratorio Chimico Merceologico della Camera di Commercio di Lecce, denominato Multilab sia presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università del Salento.

La centralina micrometeorologica del Laboratorio Mobile è posta ad un'altezza di 10m dal suolo, in un ambiente non particolarmente disturbato da ostacoli (alberi o palazzi più alti della centralina). In particolare, essa ha fornito i dati relativi alla direzione e velocità del vento, nonché quelli di pioggia, temperatura e umidità relativa dell'aria.



Fig. 1 –Laboratorio mobile localizzato nel cortile dell’Istituto d’Istruzione Secondaria Superiore “Egidio Lanocè” (Indirizzo Agrario) sede di Via Circolone; sullo sfondo è visibile il camino dell’essiccatore della società Copersalento posto ad una distanza di circa 1.0 Km dal laboratorio mobile.

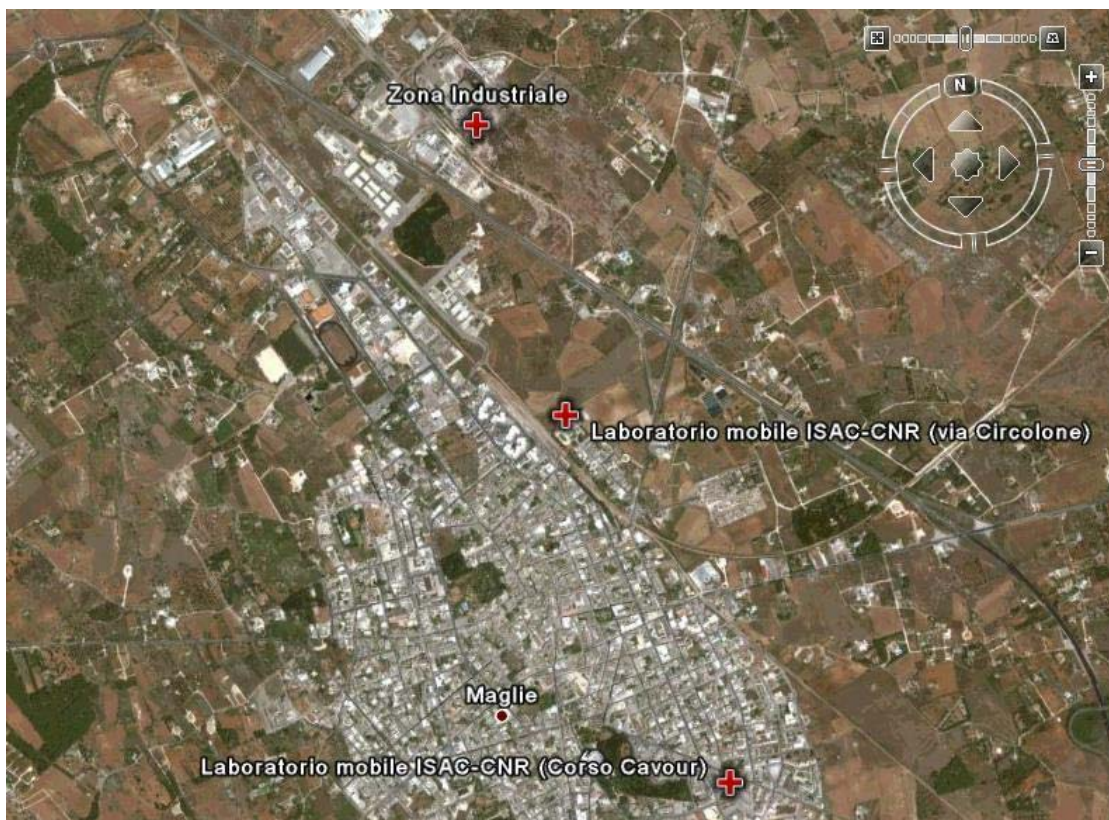


Fig. 2 – Posizione dei due siti di misura e della zona industriale di Maglie (croce rossa), Google Earth.



Fig. 3 – Laboratorio Mobile localizzato nel cortile della Scuola Materna sita in Corso Cavour a Gennaio 2007 con il particolare del sito di monitoraggio.



Fig. 4 – 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. 5 – Anemometro e termoigrometro, in foto è visibile anche il pDR.



Fig. 6 – Contatore di particelle ultrafini e la sonda di aspirazione, utilizzati per la misura della concentrazione numerica delle particelle atmosferiche dal tetto del Laboratorio Mobile.

## RISULTATI CONCENTRAZIONI DI AEROSOL ATMOSFERICO E METEOROLOGIA LOCALE

Nella Tabella 1 sono riportati i valori medi di concentrazione di PM10 e PM2.5 ottenuti durante il monitoraggio a Maglie. A titolo di esempio, i risultati dei rilievi condotti nel periodo Dicembre 2007 e Settembre 2008 in Via Circolone ed a Gennaio 2007 in Corso Cavour sono riportati in forma grafica in Figura 7 insieme con il livello di precipitazione giornaliera.

SITO DI MISURA	PM10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		PM2.5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		Rapporto PM2.5/PM10	
	<b>Corso Cavour</b>	Media	<b>41.9</b>	Media	<b>32.7</b>	Media
Dev. Standard		15.9	Dev. Standard	17.3	Dev. Standard	0.12
Minimo		24.2	Minimo	13.4		
Massimo		75.4	Massimo	67		
Numero di dati		12	Numero di dati	10	Numero di dati	10
<b>Via Circolone</b>	Media	<b>30.0</b>	Media	<b>23.1</b>	Media	<b>0.75</b>
	Dev. Standard	17.5	Dev. Standard	12.9	Dev. Standard	0.15
	Minimo	5.4	Minimo	8.1		
	Massimo	100.3	Massimo	66.3		
	Numero di dati	80	Numero di dati	35	Numero di dati	30

Tabella 1) Confronto tra i valori medi, minimi e massimi di concentrazione rilevati a Maglie nel PM10 e nel PM2.5 nei due diversi siti di misura.

L'analisi di tutti i dati disponibili indica che a Maglie il rapporto medio è intorno a 0.72 - 0.75 nei due siti di misura in linea, seppure leggermente più alta, della media osservata con il Laboratorio Mobile (0.69). Il valore è in linea con quanto 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.

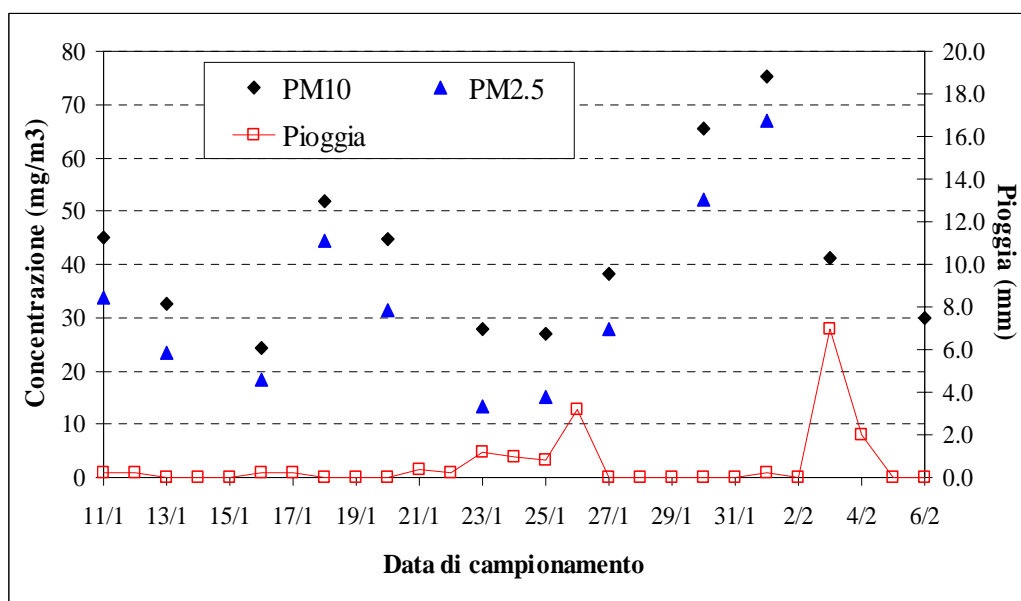
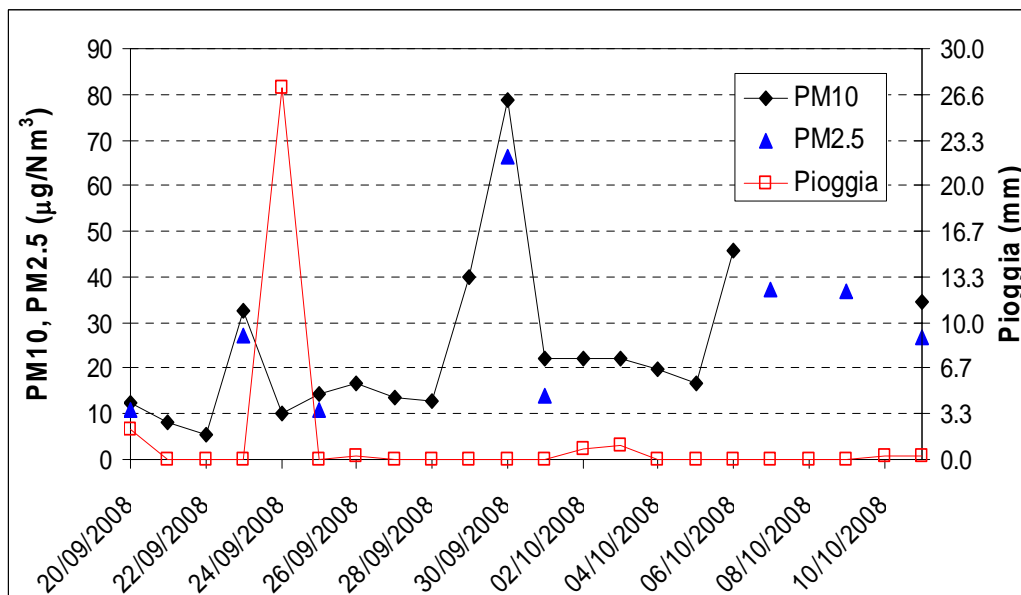
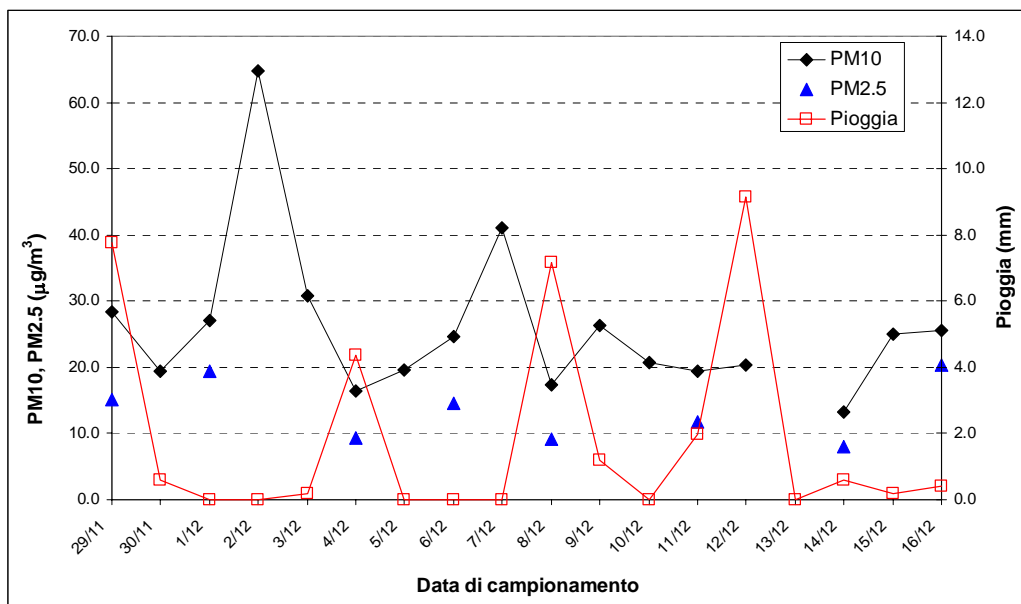


Fig. 7 – Andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e della precipitazione giornaliera in mm H<sub>2</sub>O a Maglie (LE) nei due siti di misura: in alto Via Circolone (Dicembre 2007), al centro Via Circolone (Settembre 2008) ed in basso Corso Cavour (Gennaio 2007).



Nella Tabella 2 si riporta una analisi per il PM10 e PM2.5 in cui i siti di Maglie sono confrontati con il sito di fondo del Campus Ecotekne a Lecce sia in termini di valori medi sia in termini di superamenti della soglia giornaliera del PM10 ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  come da DM60/2002). Si osserva che sono presenti due eventi di intrusione di polveri Africane, corrispondenti a 5 giorni di misura su 80 in totale a Maglie in Via Circolane, che sono stati individuati attraverso l'analisi delle simulazioni DREAM-ICOD, dei dati del satellite MODIS, delle mappe dell'Aerosol Index rilevate dal TOMS e dall'analisi della composizione di metalli cristallini nelle polveri campionate. Tuttavia non ci sono eventi di Saharan Dust concomitanti ai superamenti della soglia giornaliera di PM10 nelle misure a Maglie. Nelle misure in Corso Cavour non sono stati osservati casi di intrusione di polveri Africane.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM10	PM2.5	Superamenti soglia giornaliera PM10
<b>Maglie Via Circolone</b>	<b>30.0</b> (80)	<b>23.1</b> (35)	<b>9</b> (11% del totale)
<b>Maglie Corso Cavour</b>	<b>41.9</b> (12)	<b>32.7</b> (10)	<b>3</b> (25% del totale)
<b>Fondo (Campus Ecotekne) Anno 2007</b>	<b>25.9</b> (170)	<b>16.8</b> (24)	<b>8</b> (4.7% del totale)

Tabella 2) Confronto tra i valori medi ed i superamenti osservati a maglie e presso un sito di fondo.

Si osserva che la percentuale dei superamenti della soglia giornaliera del PM10 è maggiore a maglie rispetto al sito di fondo come probabile conseguenza del contributo di sorgenti locali. Si veda il capitolo "INTERPRETAZIONE DELLE MISURE ED INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI".

Nella Figura 8 si riporta la media oraria delle concentrazioni di particelle ultrafini rilevate durante il periodo della campagna di misura di Settembre 2008. Si osserva un chiaro aumento di concentrazione di particelle ultrafini nel periodo fra il 5 ed il 9 ottobre che comprende, soprattutto in alcuni giorni, anche le ore di tarda sera e notturne. Si osservano inoltre delle periodicità delle concentrazioni con massimi orari spesso associati alle prime ore del mattino o alla sera. L'analisi dei dati di PM10 rilevati con il Laboratorio Mobile e con le centraline di monitoraggio, sia quelle gestite dalla Provincia di Lecce sia quelle gestite da ARPA Puglia ([www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)), indica che in tali periodi si ha un aumento generalizzato delle concentrazioni delle polveri atmosferiche. Questo è compatibile con una situazione sfavorevole alla dispersione. Tuttavia si osserva come le concentrazioni nel Salento siano maggiori di quelle della Provincia di Brindisi. Inoltre le centraline di fondo (o fondo urbano) mostrano aumenti più rilevanti (nel periodo fra il 5 ed il 9 ottobre) rispetto a quelle urbane. E' possibile che tale aumento sia, almeno in parte, dovuto alla combustione di biomasse (fogliame) nelle campagne salentine a seguito delle procedure agricole. Questo è avvalorato da alcuni sopralluoghi svolti la sera tardi sia nella zona a Nord sia in quella a Sud di Lecce. Questa analisi sarà approfondita nel Capitolo "INTERPRETAZIONE DELLE MISURE ED INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI".

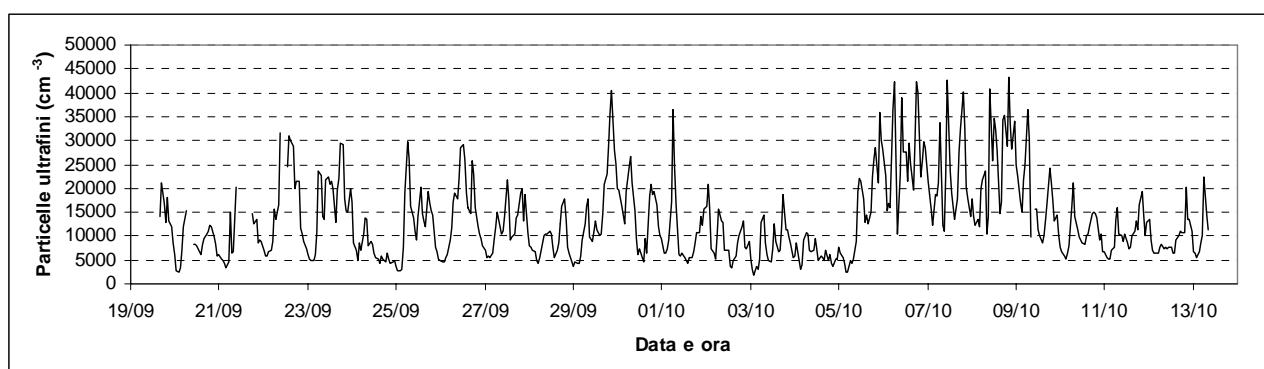


Fig. 8 – Andamento delle concentrazioni orarie di particelle ultrafini.

# RISULTATI CONCENTRAZIONI DI INQUINANTI GASSOSI

Le misure della concentrazione dei gas inquinanti sono state fatte nelle campagne di Dicembre 2007 e di Settembre 2008 in Via Circolone. In queste campagne di misura sono stati effettuati rilievi sui seguenti gas atmosferici: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, 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'O<sub>3</sub>), 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.

Il benzene non è stato rilevato a causa dell'interferenza del butanolo utilizzato nel contatore di particelle.

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 (NO<sub>2</sub>): 230 µg/m<sup>3</sup> media oraria (comprensivo del margine di tolleranza per il 2007), da non superare più di 18 volte/anno  
220 µg/m<sup>3</sup> media oraria (comprensivo del margine di tolleranza per il 2008), da non superare più di 18 volte/anno

Ozono : 120 µg/m<sup>3</sup> 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 (NO<sub>2</sub>): 46 µg/m<sup>3</sup> media anno (comprensivo del margine di tolleranza per il 2007)  
44 µg/m<sup>3</sup> media anno (comprensivo del margine di tolleranza per il 2008)

## Valori limite per la protezione della vegetazione

Ossidi di Azoto (NO<sub>x</sub>): 30 µg/m<sup>3</sup> media anno

La Tabella 3 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 9, si riportano gli andamenti grafici degli Ossidi di Azoto, del Biossido e del Monossido di Azoto, mentre nelle Figure 10 e 11 si osservano gli andamenti dell'Ozono e degli idrocarburi Toluene e Xileni totali (somma di m-xilene, p-xilene e o-xilene).

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<sub>x</sub>) il livello medio rilevato è superiore (di poco nel Dicembre 2007) 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. In questa ottica la concentrazione annuale di NO<sub>x</sub> ricavata dalla centralina di monitoraggio di Maglie nel 2007 è 25.6 µg/m<sup>3</sup> e quindi inferiore al valore limite per la protezione della vegetazione mentre nel 2008 la media è di 32.2 µg/m<sup>3</sup>.
- 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. Tuttavia si sottolinea che nel Salento i massimi della concentrazione di ozono (ed anche i superamenti del valore obiettivo) sono generalmente osservati nel periodo estivo (Contini et al 2008; Contini et al 2009) che non è incluso in questa analisi.

I risultati dei rilevamenti di gas inquinanti a Maglie mostrano la presenza di due episodi di picchi di concentrazione atmosferica degli inquinanti associati a combustione (in particolare ossidi di azoto, Toluene e Xileni totali) osservati rispettivamente nel periodo 01-02/12/2007 e nel periodo 15-16/12/2007. In corrispondenza di tali picchi le concentrazioni di ozono sono minime. Il primo episodio è associato al valore massimo di PM10 della campagna di misura di Dicembre 2007 ed è visibile anche su altre centraline (in particolare Campi Salentina) mentre il secondo episodio sembra più associato allo specifico sito di misura di Maglie. Tali picchi avvengono entrambi prevalentemente nel periodo notturno con bassa velocità del vento e direzione del vento variabile.

Nella campagna di misura di Settembre 2008 per i gas di combustione (ossidi di azoto, toluene e xileni) risulta evidente un aumento evidente di concentrazione nei due periodi menzionati: 29-30 settembre e 5-9 ottobre. E' interessante osservare che in detti periodi si hanno concentrazioni significative di NO spesso superiori alle concentrazioni di NO<sub>2</sub>, cosa che non accade in termini medi negli altri giorni di misura. Nei periodi indicati di aumento significativo di concentrazione si osserva come anche la media giornaliera di NO sia maggiore (in molti casi) di quella del NO<sub>2</sub>. Si osserva inoltre che esiste una significativa correlazione fra i diversi gas di combustione e fra questi e le concentrazioni di particelle ultrafini.

<b>Gas Via Circolone</b>	<b>Media (µg/m<sup>3</sup>) Dicembre 2007</b>	<b>Media (µg/m<sup>3</sup>) Settembre 2008</b>	<b>Max (µg/m<sup>3</sup>) Dicembre 2007</b>	<b>Max (µg/m<sup>3</sup>) Settembre 2008</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	47.7	68.2	78.6 (10/12/2007 ore 17)	105.5 (12/10/2008 ore 18)
<b>NO<sub>x</sub></b>	30.2	26.1	291.6 (01/12/2007 ore 21)	246.4 (06/10/2008 ore 07)
<b>NO<sub>2</sub></b>	22.1	11.0	82.3 (02/12/2007 ore 20)	81.8 (06/10/2008 ore 18)
<b>NO</b>	8.2	9.9	209.5 (01/12/2007 ore 21)	135.5 (06/10/2008 ore 06)
<b>Benzene</b>	-	-	-	-
<b>Toluene</b>	2.5	2.3	11.0 (02/12/2007 ore 09)	13.4 (06/10/2008 ore 07)
<b>Xileni totali</b>	1.9	1.3	8.0 (02/12/2007 ore 09)	9.0 (06/10/2008 ore 07)

Tab. 3 – Concentrazioni medie e massime orarie rilevate a Maglie (Dicembre 2007 e Settembre 2008). Per l'ozono i massimi sono riferiti alla media mobile su 8 ore.

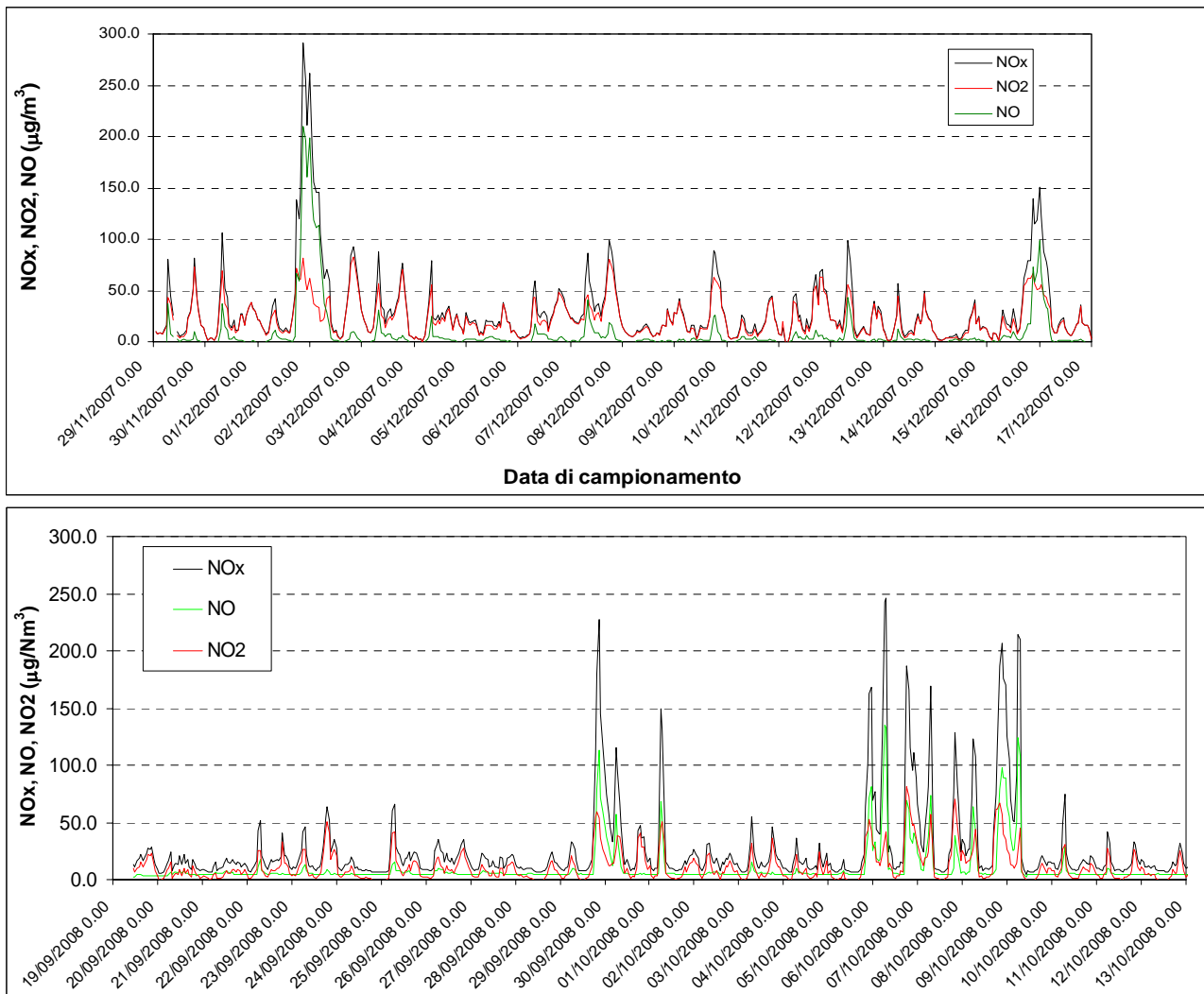


Fig. 9 – Andamento grafico degli Ossidi di Azoto, del Biossido di Azoto e dell'Monossido di Azoto a Maglie (Dicembre 2007 e Settembre 2008).

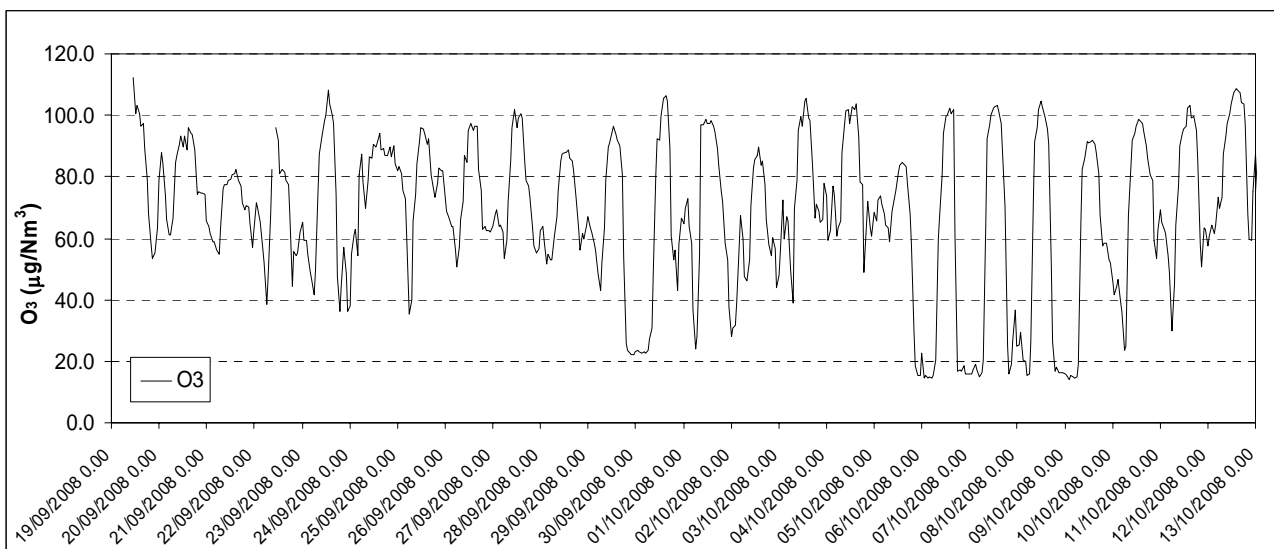
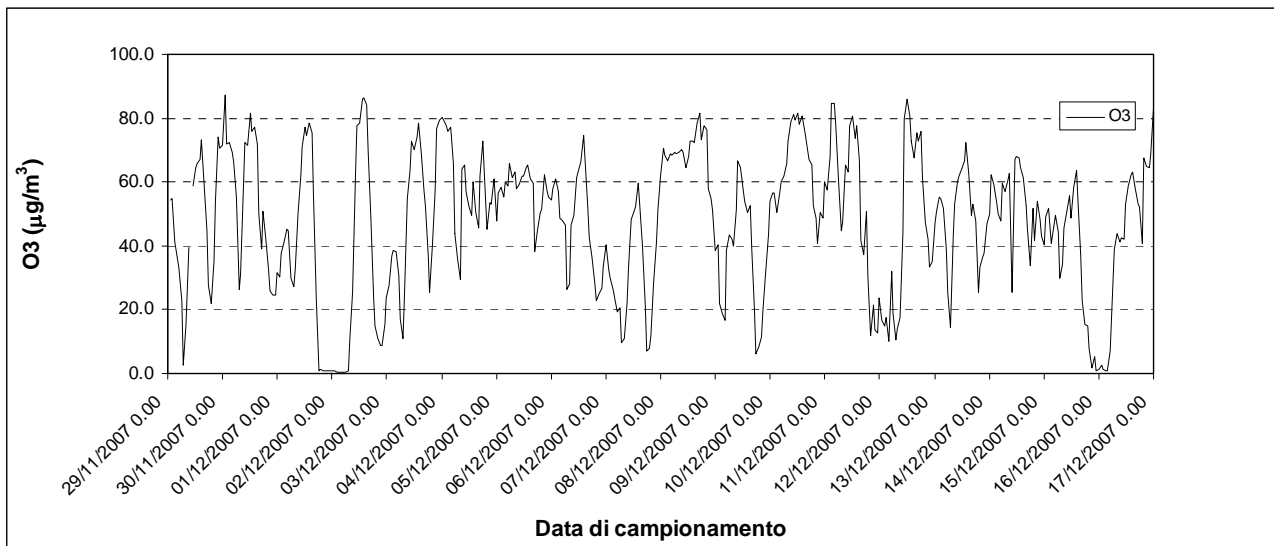


Fig. 10 – Andamento grafico dell'Ozono a Maglie (Dicembre 2007 e Settembre 2008).

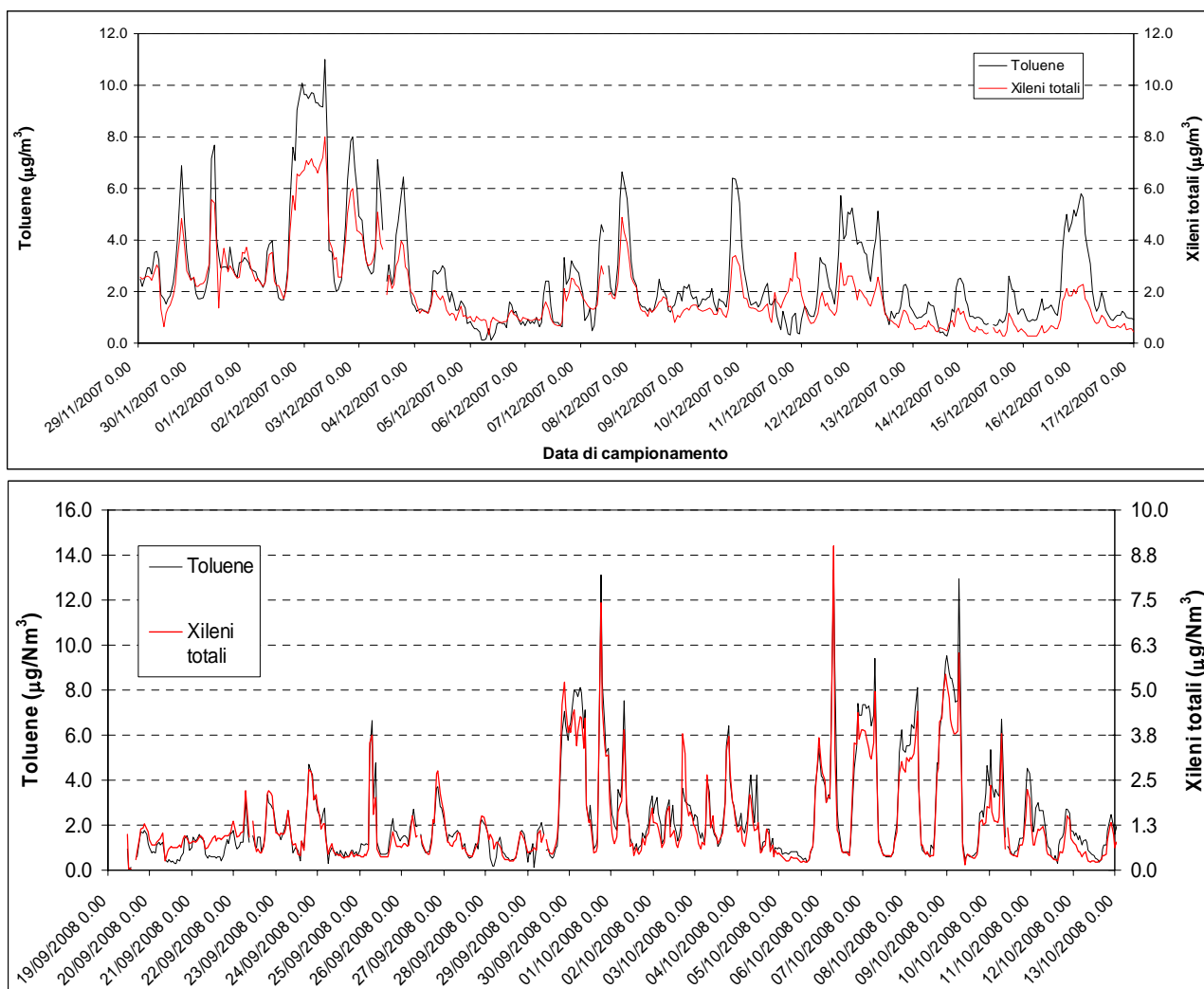


Fig. 11 – Andamento grafico del Toluene e Xileni totali a Maglie (Dicembre 2007 e Settembre 2008).

Nella Tabella 6 si riporta la matrice di correlazione fra le concentrazioni a livello orario rilevate con il Laboratorio Mobile nel Settembre 2008. Si osserva la presenza di una anticorrelazione fra ozono e gli altri gas (non solo ossidi di azoto ma anche Toluene e Xileni). Tale correlazione è estesa anche alle particelle ultrafini. La ragione è che l'ozono è l'unico inquinante di origine secondaria fortemente correlato con la meteorologia e presenta massimi di concentrazione nelle ore centrali della giornata dove gli altri inquinanti presentano, in termini medi dei livelli di bassa concentrazione. Gli altri inquinati gassosi e le particelle atmosferiche risultano correlati fra loro a diversi livelli di correlazione. In particolare per le particelle ultrafini la correlazione risulta più evidente, almeno a livello di concentrazioni orarie, con gli ossidi di azoto. Questo porta a concludere la presenza di contributi di inquinamento antropico da combustione compatibili sia con il traffico veicolare sia con la combustione di biomasse.

	O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	Particelle ultrafini	Toluene	Xileni totali
O <sub>3</sub>	1.00	-0.66	-0.57	-0.69	-0.38	-0.74	-0.73
NO <sub>x</sub>		1.00	0.96	0.83	0.66	0.71	0.77
NO			1.00	0.63	0.57	0.65	0.70
NO <sub>2</sub>				1.00	0.68	0.66	0.71
Particelle ultrafini					1.00	0.41	0.45
Toluene						1.00	0.96
Xileni totali							1.00

Tab. 4 – Correlazioni fra le medie giornaliere dei gas inquinanti e delle particelle ultrafini rilevati a Maglie (Settembre 2008).

## RISULTATI CONCENTRAZIONI DI METALLI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Nella Tabella 6 sono riportati i valori medi dei metalli (sia in termini di  $\text{ng}/\text{Nm}^3$  che in termini di  $\mu\text{g}/\text{g}$ ) rilevati nelle polveri di PM10 e di PM2.5 sia per il sito di Via Circolone sia per quello di Corso Cavour. Le concentrazioni di metalli sono state valutate in unità di massa per  $\text{Nm}^3$  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 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  $\sigma_B$  delle masse rilevate nei bianchi (od al limite di rilevabilità se non è possibile valutare la  $\sigma_B$ ) è stato assunto come massa effettiva di soglia il valore di  $\sigma_B$  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  $\sigma_B$ . Si vuole sottolineare che la somma delle masse dei diversi metalli rilevati costituisce in media lo 1.3% della massa di polveri depositata nel PM10 lo 0.7% nel PM2.5 in Via Circolone. Queste percentuali sono 0.6% del PM10 e 0.4% del PM2.5 in Corso Cavour. Gran parte di questa frazione è relativa al solo Ferro. 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. In tabella 5 si riportano i valori di concentrazione di metalli rilevati a Maglie in relazione alla normativa vigente. Come si osserva, tali valori sono significativamente al di sotto sia dei valori limite sia delle soglie di valutazione superiori. Naturalmente il confronto con le medie ottenute durante le campagne di misura è solo indicativo in quanto i valori indicati nella Direttiva Europea fanno riferimento a medie annuali. Nelle tabelle 7, 8 e 9 si riportano le matrici di correlazione fra i vari elementi nel PM10 includendo solo i metalli che sono più facilmente rilevabili al di sopra dei valori di fondo per la campagna di misura di Dicembre 2007 e Settembre 2008 in Via Circolone e quella di Gennaio 2007 in Corso Cavour. Si osserva la presenza, nel PM10, di una correlazione tra i metalli Fe, Mn, Al e Ti che sono metalli di origine prevalentemente crostale. Una correlazione Fe, Mn e Ni induce ad ipotizzare che nel Ni sia presente anche una componente crostale. Una importante correlazione è quella Ni-Cr che suggerisce una origine comune dei due metalli che è molto probabilmente legata alle emissioni industriali. Si osserva una correlazione Pb-Zn-Cu che suggerisce come ci possano essere sorgenti comuni di questi tre elementi. Le sorgenti comuni di Zn, Pb e Cu sono però di due origini diverse da una parte sono emissioni associate al traffico veicolare dall'altra, nel sito di Maglie, sono emissioni associate alla zona industriale ed in particolare all'inceneritore. Infatti i metalli Zn, Pb e Cu presentano un picco di concentrazione il 5/12/2007 in corrispondenza di un giorno in cui la direzione prevalente del vento è da N, inoltre sono presenti valori alti anche il 4/12 ed il 6/12 che sono giorni in cui c'è un consistente numero di ore in cui la direzione del vento è da N. Questo sarà approfondito nel Capitolo: INTERPRETAZIONE DELLE MISURE ED INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI.

Elemento	Rilevamenti a Maglie (ng/m <sup>3</sup> )	Rilevamenti a Maglie (ng/m <sup>3</sup> )	Indicazioni WHO (ng/m <sup>3</sup> )		Indicazioni Normative (ng/m <sup>3</sup> )		
			Livello di background	Aree urbane	Valore limite	Soglia di valutazione inferiore	Soglia di valutazione superiore
	<b>Corso Cavour</b>	<b>Via Circolone</b>					
<b>As</b>	<b>&lt; 0.9</b>	<b>&lt; 1</b>	1-3	20-30	6	2.4	3.6
<b>Cd</b>	<b>&lt; 0.4</b>	<b>0.21</b>	0.1	1-10	5	2	3
<b>Ni</b>	<b>3.7</b>	<b>6.7</b>	1	9-60	20	10	14
<b>Pb</b>	<b>10.9</b>	<b>14.1</b>	0.6	5-500	500	200	350

Tabella 5) Tabella dei valori limite e della soglia di valutazione superiore ed inferiore secondo il DL.vo n. 152 del 03 Agosto 2007 ed il DM n. 60 del 2 Aprile 2002 (relativamente al piombo) per le concentrazioni di metalli nel PM10. Nella tabella sono incluse le indicazioni del WHO per le aree di background e le aree urbane ed i valori riscontrati a Maglie nel PM10. Le indicazioni normative sono riferite a medie annuali. I superamenti delle soglie di valutazione superiore ed inferiore vanno determinati sulla base delle concentrazioni del quinquennio precedente. Si considera superata una soglia se, nel quinquennio precedente, è stata superata per almeno tre anni non consecutivi.

Per i siti di monitoraggio di Maglie è stata fatta un'analisi statistica sui metalli, 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 20-30 sono indicativi di metalli 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 considerando insieme tutti i dati disponibili. Si deve sottolineare che in entrambi i grafici si riportano i metalli che presentano un significativo numero di concentrazioni superiori al limite di rilevabilità della metodica di analisi utilizzata. Inoltre, nella recente campagna di misura, oltre ai metalli già ricercati in quelle precedenti, sono stati monitorati i metalli Sb e Ti che tuttavia risultano spesso molto vicini ai limiti di quantificazione.



	Sito di Corso Cavour				Sito di Via Circolone – Media di tutti i dati			
	PM10 ng/Nm <sup>3</sup>	PM2.5 ng/Nm <sup>3</sup>	PM10 µg/g	PM2.5 µg/g	PM10 ng/Nm <sup>3</sup>	PM2.5 ng/Nm <sup>3</sup>	PM10 µg/g	PM2.5 µg/g
Fe	<b>149.5</b> Min. 31.3 Max. 385.3	<b>51.1</b> Min. 31.1 Max. 89.4	<b>3853.3</b> Min. 429.5 Max. 7857.3	<b>1734.7</b> Min. 946.5 Max. 2835.8	<b>242.9</b> Min. 11.0 Max. 1750.8	<b>76.6</b> Min. 11.0 Max. 255.5	<b>8102.8</b> Min. 267.2 Max. 58600.1	<b>3317.5</b> Min. 666.7 Max. 8184.9
Al	-----	-----	-----	-----	<b>107.4</b> Min. 43.7 Max. 235.8	<b>65.1</b> Min. 40.9 Max. 111.7	<b>6215.4</b> Min. 884.3 Max. 22851.3	<b>2918.8</b> Min. 1155.1 Max. 5084.1
Cu	<b>6.7</b> Min. 1.0 Max. 20.5	<b>3.1</b> Min. 1.0 Max. 6.2	<b>168.0</b> Min. 33.4 Max. 313.8	<b>99.5</b> Min. 44.4 Max. 183.4	<b>10.1</b> Min. 0.5 Max. 80.6	<b>5.2</b> Min. 0.9 Max. 31.3	<b>356.1</b> Min. 15.6 Max. 4113.9	<b>253.3</b> Min. 35.3 Max. 1688.1
Ni	<b>3.7</b> Min. 0.4 Max. 10.3	<b>1.9</b> Min. 0.4 Max. 3.4	<b>110.9</b> Min. 4.8 Max. 325.1	<b>54.1</b> Min. 15.7 Max. 106.3	<b>6.7</b> Min. 0.1 Max. 174.0	<b>1.8</b> Min. 0.3 Max. 6.6	<b>197.4</b> Min. 6.2 Max. 5822.9	<b>77.8</b> Min. 14.9 Max. 209.5
Mn	<b>2.8</b> Min. 0.9 Max. 6.0	<b>1.6</b> Min. 0.9 Max. 2.5	<b>72.6</b> Min. 11.8 Max. 101.8	<b>51.6</b> Min. 17.7 Max. 79.8	<b>4.0</b> Min. 0.1 Max. 32.6	<b>1.5</b> Min. 0.01 Max. 4.1	<b>139.1</b> Min. 3.3 Max. 1091.2	<b>71.4</b> Min. 0.7 Max. 284.9
Pb	<b>10.9</b> Min. 0.7 Max. 38.5	<b>11.3</b> Min. 0.7 Max. 32.1	<b>269.3</b> Min. 15.9 Max. 1008.5	<b>353.2</b> Min. 49.0 Max. 1157.4	<b>14.1</b> Min. 0.7 Max. 92.4	<b>11.0</b> Min. 1.3 Max. 39.8	<b>565.6</b> Min. 36.0 Max. 5008.8	<b>11.0</b> Min. 1.3 Max. 39.8
Cd	<b>&lt; 0.4</b>	<b>&lt; 0.4</b>	<b>&lt; 9.9</b>	<b>&lt; 14.5</b>	<b>0.21</b> Min. 0.01 Max. 1.0	<b>&lt; 0.2</b>	<b>7.89</b> Min. 0.47 Max. 47.48	<b>11.5</b> Min. 0.4 Max. 45.4
Zn	<b>34.8</b> Min. 10.8 Max. 75.9	<b>33.9</b> Min. 11.0 Max. 131.6	<b>945.5</b> Min. 143.2 Max. 1988.6	<b>1184.0</b> Min. 214.4 Max. 4750.2	<b>32.4</b> Min. 1.0 Max. 280.4	<b>31.8</b> Min. 2.1 Max. 154.1	<b>1463.9</b> Min. 31.3 Max. 17307.1	<b>1678.4</b> Min. 75.4 Max. 10615.0
As	<b>&lt; 0.9</b>	<b>&lt; 0.9</b>	<b>&lt; 24.8</b>	<b>&lt; 36.3</b>	<b>&lt; 1.0</b>	<b>&lt; 0.9</b>	<b>&lt; 48.9</b>	<b>&lt; 53.3</b>
V	<b>&lt; 1.8</b>	<b>&lt; 1.8</b>	<b>&lt; 49.6</b>	<b>&lt; 72.7</b>	<b>2.1</b> Min. 0.1 Max. 12.3	<b>1.5</b> Min. 0.3 Max. 3.4	<b>73.7</b> Min. 6.85 Max. 344.4	<b>72.6</b> Min. 13.1 Max. 176.7
Cr	<b>5.4</b> Min. 1.8 Max. 17.8	<b>2.2</b> Min. 1.8 Max. 3.7	<b>143.8</b> Min. 27.5 Max. 536.4	<b>80.4</b> Min. 27.8 Max. 139.7	<b>17.2</b> Min. 0.1 Max. 406.7	<b>2.0</b> Min. 0.1 Max. 11.7	<b>468.3</b> Min. 7.6 Max. 13612.7	<b>85.7</b> Min. 6.1 Max. 435.3
Sb	-----	-----	-----	-----	<b>1.6</b> Min. 0.7 Max. 9.8	<b>&lt; 1.2</b>	<b>80.7</b> Min. 14.2 Max. 502.2	<b>70.9</b> Min. 23.6 Max. 218.7
Ti	-----	-----	-----	-----	<b>3.9</b> Min. 0.9 Max. 16.2	<b>2.4</b> Min. 0.9 Max. 4.5	<b>200.3</b> Min. 14.2 Max. 871.9	<b>148.1</b> Min. 43.0 Max. 322.8
Mg	-----	-----	-----	-----	<b>130.5</b> Min. 45.7 Max. 220.5	<b>31.5</b> Min. 15.7 Max. 37.5	<b>7703.3</b> Min. 1392.7 Max. 19365.1	<b>1546.9</b> Min. 546.9 Max. 3186.1
K	-----	-----	-----	-----	<b>161.8</b> Min. 76.2 Max. 272.9	<b>138.4</b> Min. 70.3 Max. 271.8	<b>9461.7</b> Min. 1660.1 Max. 33023.4	<b>5721.2</b> Min. 1889.2 Max. 10229.3

Tabella 6) Riassunto delle concentrazioni medie e delle composizioni medie in massa dei metalli nel PM10 e nel PM2.5 rilevati a Maglie nei diversi siti di campionamento.

Nella Figura 13 si riporta il rapporto fra le concentrazioni dei metalli medie osservate nel PM2.5 e nel PM10 limitatamente ai casi in cui tali misure sono simultanee. In particolare nella Figura sono confrontati i due siti di misura quello di Via Circolone e quello urbano di Corso Cavour. Si osserva che tale rapporto è inferiore a 0.5 nei metalli crostali mentre risulta significativamente maggiore per i metalli di origine antropica Zn e Pb che risultano quindi presenti prevalentemente nelle polveri fini. Il Cu è un'eccezione in quanto pur essendo fortemente arricchito (quindi in larga misura di origine antropica) e correlato con Zn e Pb presenta concentrazioni significative anche nella frazione grossolana (particelle di grandi dimensioni).

PM10	Fe	V	Ni	Cu	Zn	Mn	Pb	Cr	PM10
Fe	1.00	0.67	<b>0.73</b>	0.26	-0.10	<b>0.88</b>	-0.08	0.69	0.47
V		1.00	0.64	-0.02	-0.30	0.68	-0.26	0.58	0.66
Ni			1.00	-0.02	-0.24	<b>0.74</b>	-0.08	<b>0.99</b>	0.29
Cu				1.00	<b>0.90</b>	0.32	<b>0.88</b>	-0.05	0.10
Zn					1.00	0.01	<b>0.95</b>	-0.25	-0.17
Mn						1.00	0.07	0.68	0.49
Pb							1.00	-0.06	-0.17
Cr								1.00	0.24
PM10									1.00

Tabella 7) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a Maglie in Via Circolone nel PM10 nel Dicembre 2007.

PM10	Fe	Al	Zn	Ti	Mg	V	Ni	Cd	Cu	Mn	Pb	Cr	PM10
Fe	1.00	0.50	-0.06	<b>0.78</b>	0.48	0.08	0.42	0.20	<b>0.88</b>	<b>0.82</b>	<b>0.65</b>	<b>0.78</b>	<b>0.72</b>
Al		1.00	0.36	<b>0.68</b>	0.40	0.07	0.27	0.19	0.53	0.42	0.49	0.47	0.18
Zn			1.00	0.15	-0.07	0.34	0.36	0.60	-0.04	0.06	0.56	0.09	-0.09
Ti				1.00	0.57	0.19	0.32	0.19	<b>0.72</b>	0.63	0.47	0.62	0.59
Mg					1.00	-0.16	-0.07	-0.15	0.50	0.25	0.21	0.44	0.11
V						1.00	<b>0.59</b>	<b>0.77</b>	-0.05	0.33	0.18	-0.07	0.30
Ni							1.00	<b>0.84</b>	0.15	<b>0.81</b>	0.67	0.54	0.55
Cd								1.00	-0.01	0.57	0.59	0.24	0.44
Cu									1.00	0.61	<b>0.58</b>	0.62	0.48
Mn										1.00	<b>0.73</b>	<b>0.79</b>	<b>0.77</b>
Pb											1.00	0.64	0.43
Cr												1.00	0.53
PM10													1.00

Tabella 8) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a Maglie nel PM10 nel Settembre 2008.

PM10	Fe	Ni	Cu	Zn	Mn	Pb	Cr	PM10
Fe	1.00	0.41	<b>0.80</b>	0.40	<b>0.93</b>	0.55	0.05	0.23
Ni		1.00	-0.09	0.13	0.29	-0.01	0.57	-0.38
Cu			1.00	0.31	<b>0.78</b>	0.52	-0.18	0.33
Zn				1.00	0.37	<b>0.80</b>	-0.28	-0.16
Mn					1.00	0.54	0.02	0.25
Pb						1.00	-0.09	0.18
Cr							1.00	0.06
PM10								1.00

Tabella 9) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a Maglie in Corso Cavour nel PM10 nel Gennaio 2007.

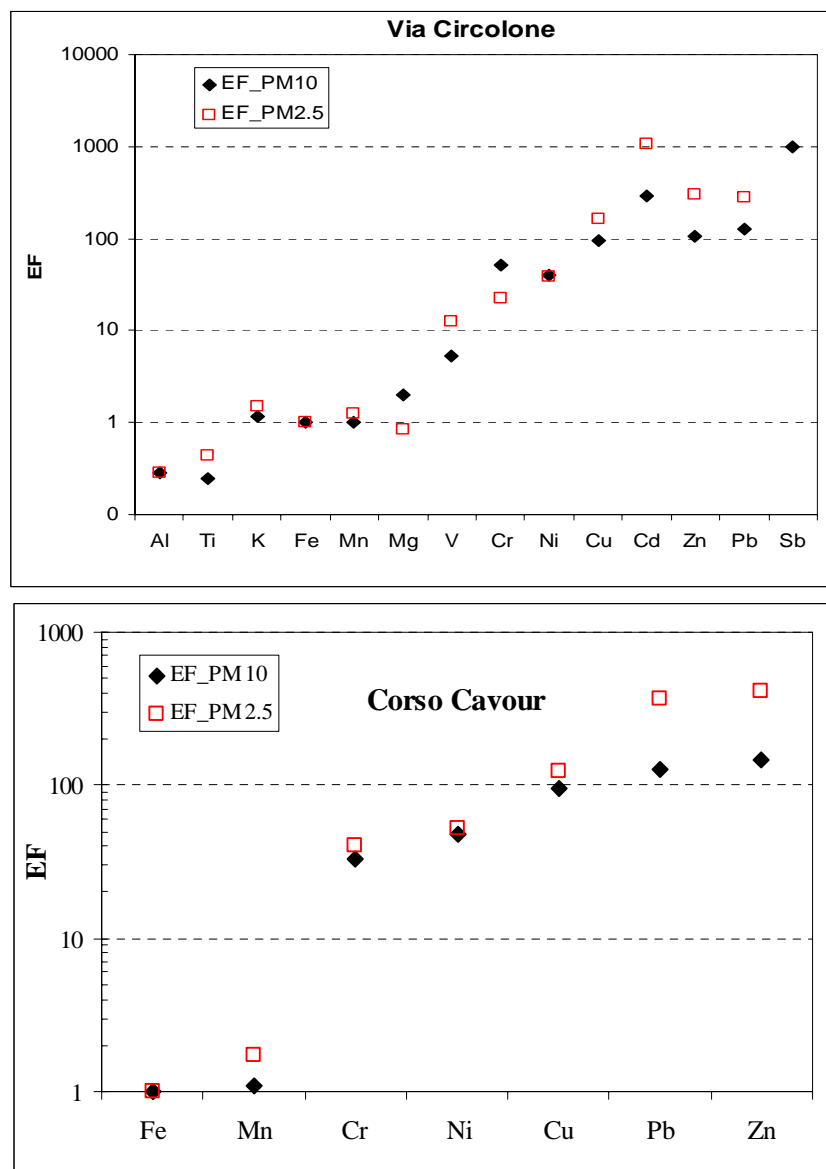


Fig. 12 –Fattore di arricchimento (EF) dei vari metalli rilevati nel PM10 e nel PM2.5 a Maglie nel sito di Via Circolone e di Corso Cavour.

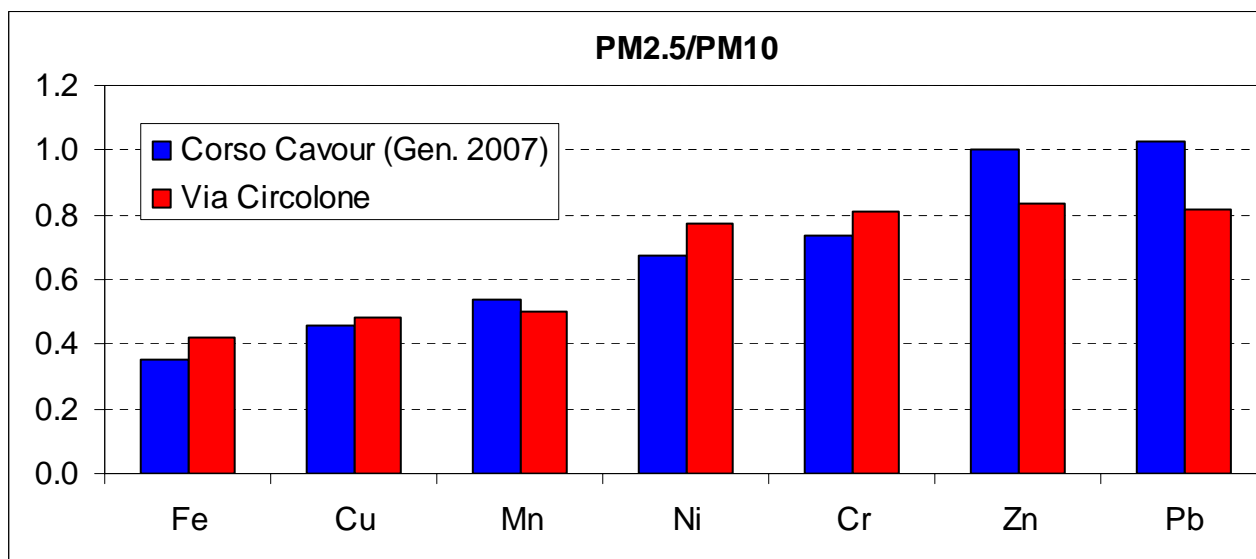


Fig. 13 – Andamento del rapporto fra le concentrazioni dei metalli osservati nel PM2.5 e nel PM10. La media di tutti i dati disponibili in Via Circolone è confrontata con i risultati ottenuti a gennaio 2007 nel sito urbano di Maglie di Corso Cavour.

## INTERPRETAZIONE DELLE MISURE ED INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI

In questo Capitolo si analizzeranno separatamente due gruppi di campagne di misura. Il primo gruppo corrisponde ai rilevamenti svolti nel periodo invernale in cui l'attività di Copersalento era attiva sia per quanto riguarda l'inceneritore sia per quanto riguarda il sansificio e comprende le campagne di misura di Gennaio 2004, Dicembre 2004, Dicembre 2006 e Gennaio 2007. Il secondo gruppo è costituito dalla sola campagna di misura di Settembre 2008 durante la quale il sansificio era spento e l'inceneritore è stato spento per buona parte della campana di misura.

Le misure in tempo reale con il rilevatore ottico di PM<sub>2.5</sub> permettono di indagare in maniera più dettagliata il contributo delle diverse sorgenti che agiscono sul sito di misura. Infatti la correlazione con la direzione del vento sui valori medi giornalieri non permette una identificazione chiara delle sorgenti. Invece l'analisi delle misure ad alta risoluzione temporale permette di caratterizzare meglio le principali sorgenti che agiscono sul sito di misura. Nella Figura 14 si riporta l'andamento della concentrazione di PM<sub>2.5</sub> in funzione della velocità del vento su medie di 30 minuti per il primo gruppo di campagne di misura. Si osserva, generalmente, un andamento decrescente della concentrazione con l'aumentare della velocità del vento. Questo è dovuto al fatto che i venti intensi favoriscono il trasporto e la diffusione delle sostanze inquinanti. Tuttavia si nota, a velocità del vento relativamente elevate (circa 8 m/s), un aumento improvviso della concentrazione. Questo avviene durante un evento di forte tramontana con la direzione del vento proveniente da Nord rispetto al sito di misura e quindi direttamente dalla zona industriale di Maglie. Esaminando le concentrazioni di PM<sub>2.5</sub> su medie ancora più brevi (1 minuto), riportate in Figura 14, si osserva talvolta la presenza di una struttura di brevi picchi con concentrazioni piuttosto elevate che non sono necessariamente associati a giorni con alte concentrazioni medie giornaliere come avviene il 22/01/2004. L'analisi ha mostrato che la presenza di tali strutture di picchi è piuttosto frequente in questo sito di misura e sono stati individuati diversi casi nel corso dei monitoraggi svolti (di cui nelle Fig. 15 e 16 sono riportati due esempi). Tali picchi avvengono in casi di alta velocità del vento dalla direzione N e sono spesso accompagnati da sgradevoli sensazioni odorigene.

Nella Figura 17 si riporta l'andamento delle concentrazioni medie a 30 minuti del PM<sub>2.5</sub> in funzione della direzione del vento. L'analisi è svolta per tutti i casi a disposizione nel primo gruppo di campagna di misura e poi selezionando i casi con velocità del vento maggiore di 3 m/s. Si osserva la presenza dei menzionati picchi di concentrazione nella direzione N che sono piuttosto brevi e risultano particolarmente evidenti alle alte velocità del vento. Ci sono poi dei significativi picchi di concentrazione nelle altre direzioni (ed in particolare nel settore SE-SO in direzione del centro abitato di Maglie). Questi picchi si comportano in maniera molto diversa rispetto a quelli dalla direzione N nel senso che sono presenti prevalentemente a bassa velocità del vento (o in calma di vento) mentre tendono a ridursi fortemente alle alte velocità del vento. Per indagare ulteriormente questo fenomeno è stata fatta un'analisi di correlazione fra i flussi verticali di aerosol e la direzione del vento (riportata in Figura 18). Sinteticamente si richiama che in generale un flusso verticale positivo può essere associato ad un periodo di sorgente in cui il trasporto dell'inquinante è prevalentemente verso l'alto; viceversa con flussi verticali negativi il trasporto dell'inquinante è verso il suolo. I risultati mostrano la presenza di picchi del flusso (sia positivi che negativi) associati a direzioni del vento da N-NNO che sono compatibili con quanto ci si aspetterebbe in presenza di pennacchi industriali, di altezza relativamente modesta, che possono ricadere sull'area cittadina in modo intermittente. Ciò provoca flussi di massa anche elevati ma instabili e quindi rilevabili solo per periodi brevi. Si evidenzia inoltre che le direzioni del vento da SE-SO sono associate a flussi verticali di PM<sub>2.5</sub> di modesta entità e prevalentemente positivi e questo è compatibile con emissioni tipiche di aree urbane dovute al traffico o a sorgenti di riscaldamento domestico localizzate in vicinanza del suolo.

Nei giorni fra il 4/12/2007 ed il 7/12/2007, in cui sono presenti i picchi menzionati da N per un rilevante numero di ore, si ha anche un significativo picco di concentrazione di alcuni metalli di carattere antropico (Zn, Pb, e Cu). Nella Figura 19 si riporta l'andamento giornaliero di questi metalli ed anche il numero di ore (per ogni giorno di campionamento) in cui il vento presentava direzioni dal settore N (340°-10°). Il picco delle concentrazioni dei metalli è perfettamente correlato con l'andamento del numero di ore di vento dal settore N. Questo porta a concludere che nel sito di misura di Maglie è presente un contributo dovuto alle emissioni industriali sulle concentrazioni del particolato atmosferico e di alcuni metalli (Pb, Zn e Cu prevalentemente). Si fa presente che sia il cogeneratore sia il sansificio contribuiscono alle concentrazioni del particolato (sebbene con particelle di dimensioni diverse) mentre il contributo ai metalli è prevalentemente dal cogeneratore. Infatti Zn, Pb e Cu sono presenti in concentrazioni significative nelle

emissioni come risulta dalle analisi al camino fornite dalla Provincia di Lecce. Questa tipologia di picchi di concentrazione è assente nella campagna di misura di Settembre 2008 durante la quale il sansificio era spento e questo avvalorava l'ipotesi che tali picchi siano dovuti alle emissioni industriali ed in particolare alle emissioni del sansificio che nei periodi di funzionamento sono maggiori (almeno in termini di polveri atmosferiche) rispetto a quelle dell'inceneritore.

Gli andamenti delle concentrazioni di inquinanti quando il vento proviene dall'abitato di Maglie presentano una struttura completamente diversa da quella discussa per le emissioni industriali. In Figura 20 si riporta il dettaglio delle concentrazioni di inquinanti (su medie a 5 minuti) rilevate nel periodo fra il 2/12/2007 ed il 4/12/2007. In tale periodo la direzione del vento era fra SE e NO (alla fine del periodo) con velocità del vento modeste. Si osserva una struttura di picchi dei gas di combustione (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e Toluene) che risultano molto correlati fra loro ed anche molto correlati con le concentrazioni di particelle ultrafini che raggiungono valori superiori a 50000 particelle/cm<sup>3</sup>. La struttura di questi picchi è diversa dai precedenti, infatti sono di maggiore durata (alcune ore), meno frastagliati, ed avvengono in corrispondenza di precisi orari della giornata. In particolare nella mattinata presto ed alla sera. Tali orari sono tipici delle attività urbane (traffico veicolare, riscaldamento domestico, attività cantieristiche ecc.) seppure la notte può avere una certa influenza il fatto che lo strato rimescolato è basso e tende ad intrappolare gli inquinanti vicino al suolo creando aumenti di concentrazione notturni relativamente ai casi del 1-2/12/2007 e del 16/12/2007 (riportato in Figura 21). L'alta correlazione fra i gas di combustione e le particelle ultrafini ed anche la loro struttura ripetitiva di picchi a specifici orari della giornata porta a concludere che è presente un contributo dovuto ad emissioni locali al suolo di carattere antropico legate al traffico veicolare ed al riscaldamento domestico che portano alla generazione di aerosol costituito da un gran numero di particelle ultrafini. Infatti tali picchi risultano meno evidenti sul PM<sub>2.5</sub> rispetto a quanto lo sono sul numero di particelle ultrafini. Si osserva inoltre che i picchi di concentrazione da SE-SO osservati sulla concentrazione di PM<sub>2.5</sub> sono associati a flussi positivi e quindi compatibili con sorgenti poste al livello del suolo come avviene per le emissioni urbane.

Nella Figura 22 si riporta l'andamento medio (calcolato a partire dalle concentrazioni medie giornaliere) dei diversi inquinanti scorporando i giorni festivi dai giorni del fine-settimana e a quelli festivi per la campagna di misura di Settembre 2008. Nella Figura le barre indicano la variabilità delle medie giornaliere a livello di una deviazione standard. Si osserva chiaramente che sia i gas di combustione (ossidi di azoto, toluene e benzene) sia le particelle ultrafini mostrano una concentrazione media più bassa nei giorni festivi rispetto a quella rilevata nei giorni feriali. Tuttavia la variabilità fra un giorno e l'altro è significativa ed è quindi possibile avere dei giorni festivi con concentrazione maggiore di altri specifici giorni feriali anche se questo non avviene in termini medi. La differenza nelle concentrazioni medie mostra comunque la presenza di un significativo contributo delle attività urbane, in particolare il traffico veicolare che ha una ciclicità settimanale, alle concentrazioni degli inquinanti atmosferici.

Nella Figura 23 si riporta l'andamento orario tipico dei alcuni inquinanti monitorati separando i giorni feriali da quelli del fine-settimana. Nella Figura sono riportate le mediane ed il range interquartile per fornire una indicazione della variabilità dei dati. I risultati relativi ai gas di combustione nei giorni feriali indicano chiaramente la presenza di un picco alle prime ore del mattino e di un picco serale. E' evidente la differenza fra il pattern dei giorni feriali e dei giorni festivi in cui il picco delle prime ore del mattino tende a sparire mentre è evidente un aumento di concentrazione nelle ore serali e notturne anche nei giorni festivi. Questo può essere, almeno in parte, dovuto all'intrappolamento degli inquinanti nello strato limite stabile (relativamente basso) notturno. Comunque l'andamento giornaliero conferma la presenza di un contributo di emissioni antropiche dovuto alle attività urbane (prevalentemente traffico veicolare). Si osserva una ampia variabilità delle concentrazioni soprattutto nel periodo della tarda serata (anche nei giorni festivi) che è dovuto prevalentemente alla domenica 5 ottobre in cui è probabilmente presente un contributo di emissioni di biomasse che si somma al contributo urbano già evidenziato.

L'andamento giornaliero della concentrazione di particelle ultrafini è correlato a quello dei gas di combustione e mostra un massimo la mattina presto e la sera tardi. Tuttavia la variabilità è più ampia, specialmente nelle ore centrali della giornata. Infatti si osserva spesso dei picchi di concentrazione ad orari centrali alla giornata non correlati con l'andamento dei gas di combustione.

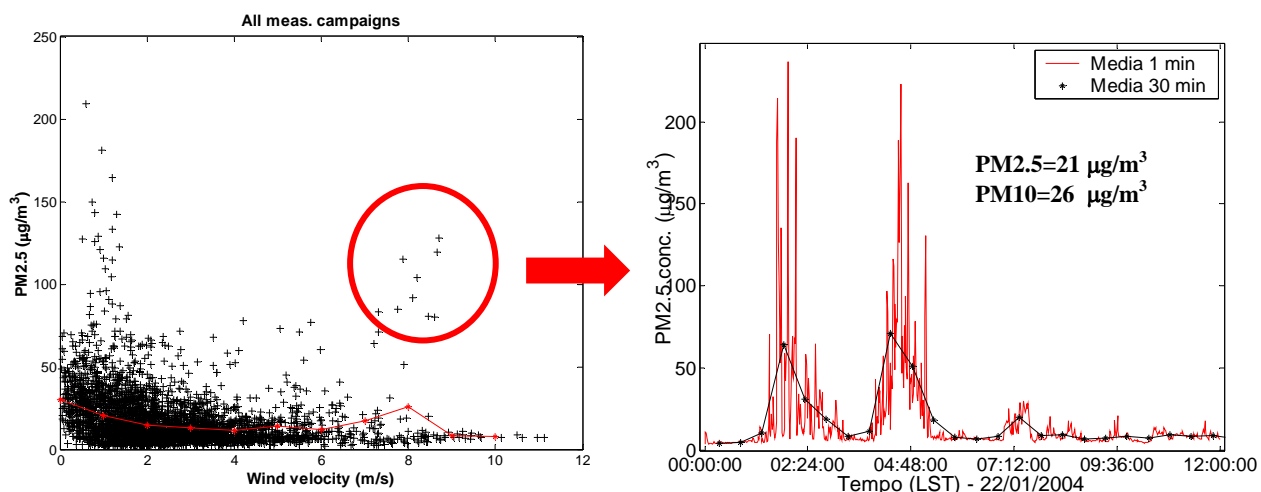


Fig. 14. Andamento delle concentrazioni di PM2.5 in funzione della velocità del vento (medie 30 minuti), relative al primo gruppo di campagne di misura: Gennaio 2004, Dicembre 2004, Dicembre 2006 e Dicembre 2007, e particolare del 22/01/2004 in un caso di forte tramontana.

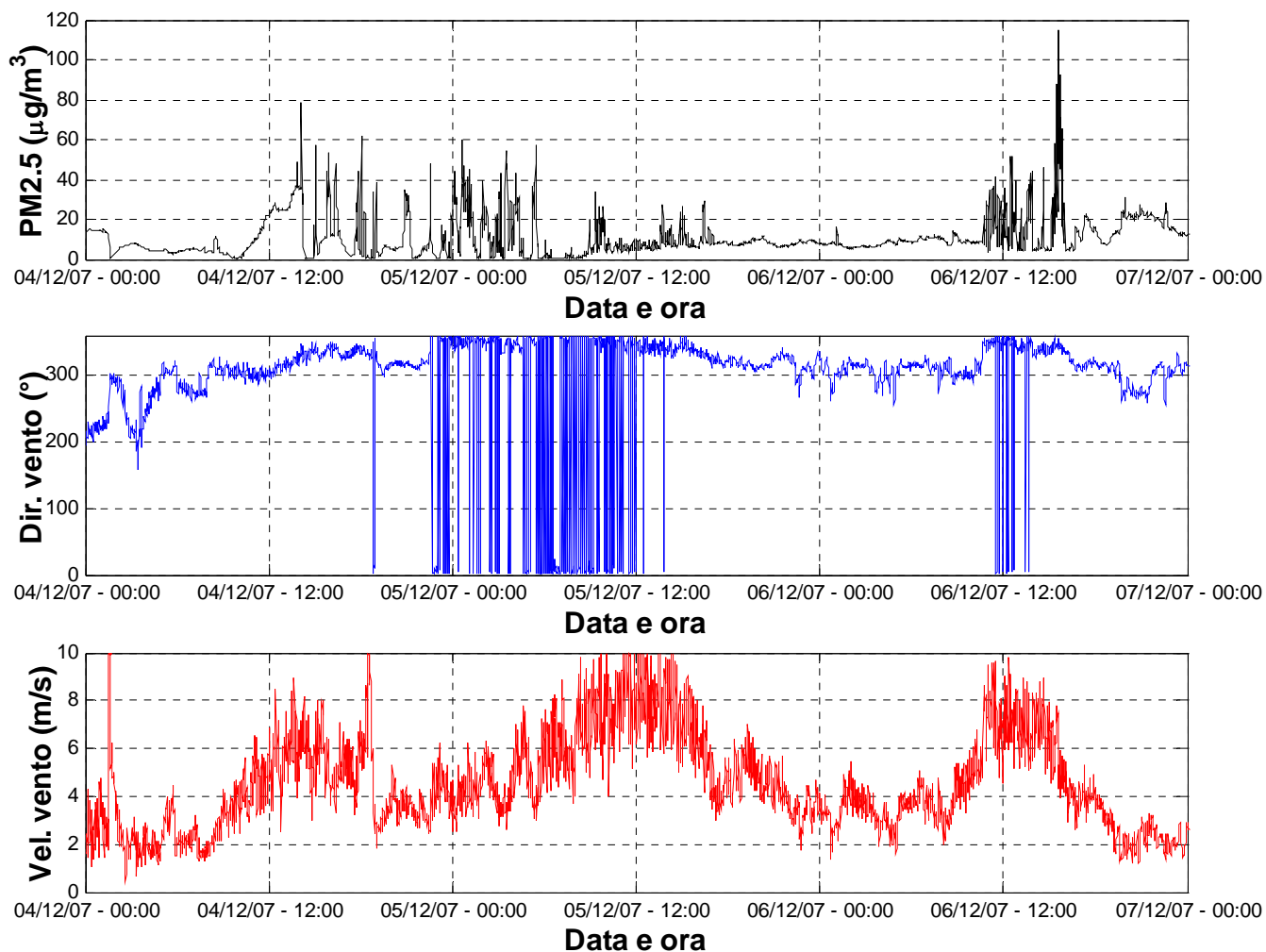


Fig. 15 – Andamento temporale della concentrazione di PM2.5 su medie ad 1 minuto (in alto); andamento della direzione del vento (al centro); andamento della velocità del vento (in basso).

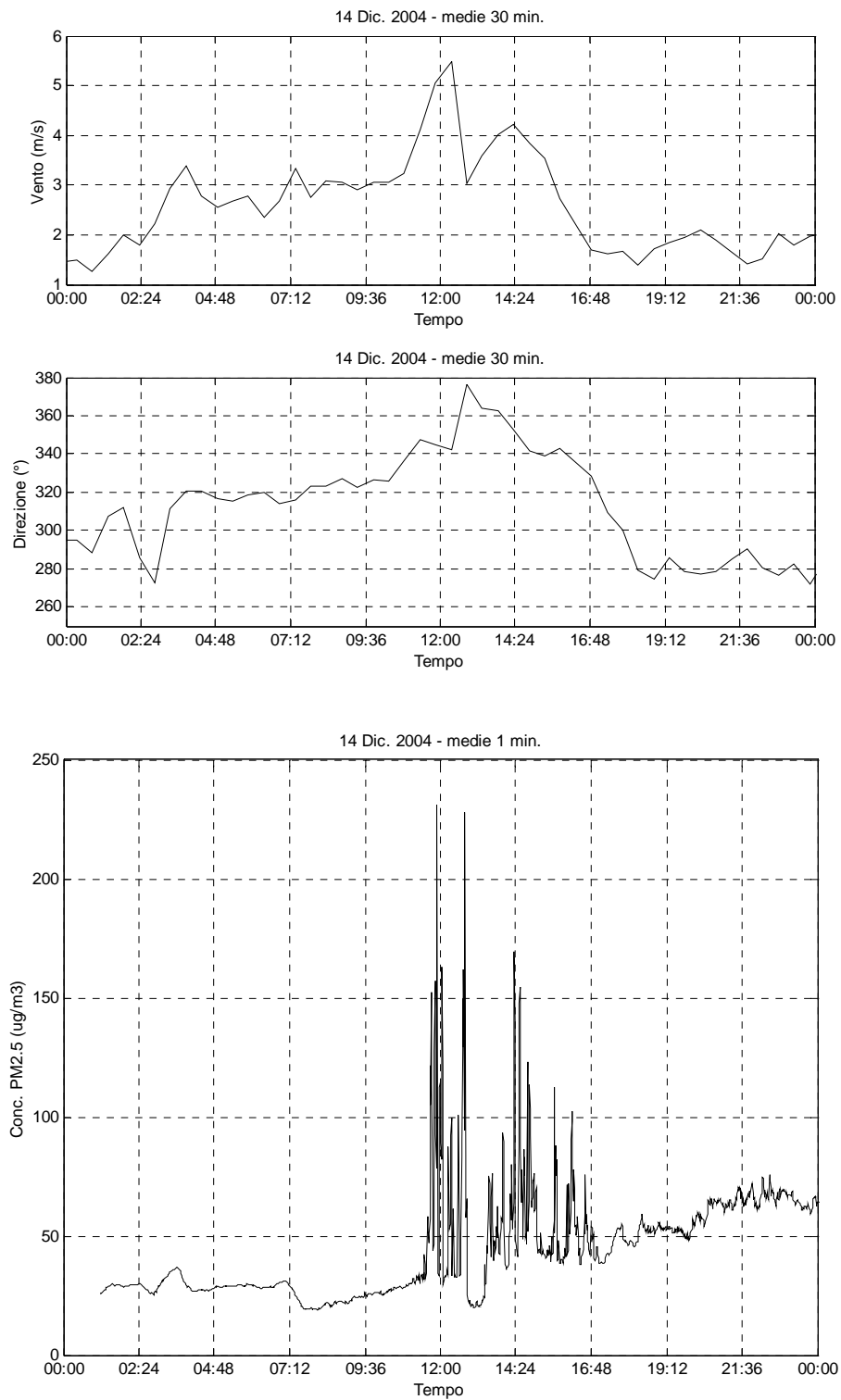


Fig. 16. Dall'alto in basso: velocità e direzione del vento (medie di 30 minuti) e concentrazione di PM2.5 (medie di 1 minuto) per la giornata del 14/12/2004.

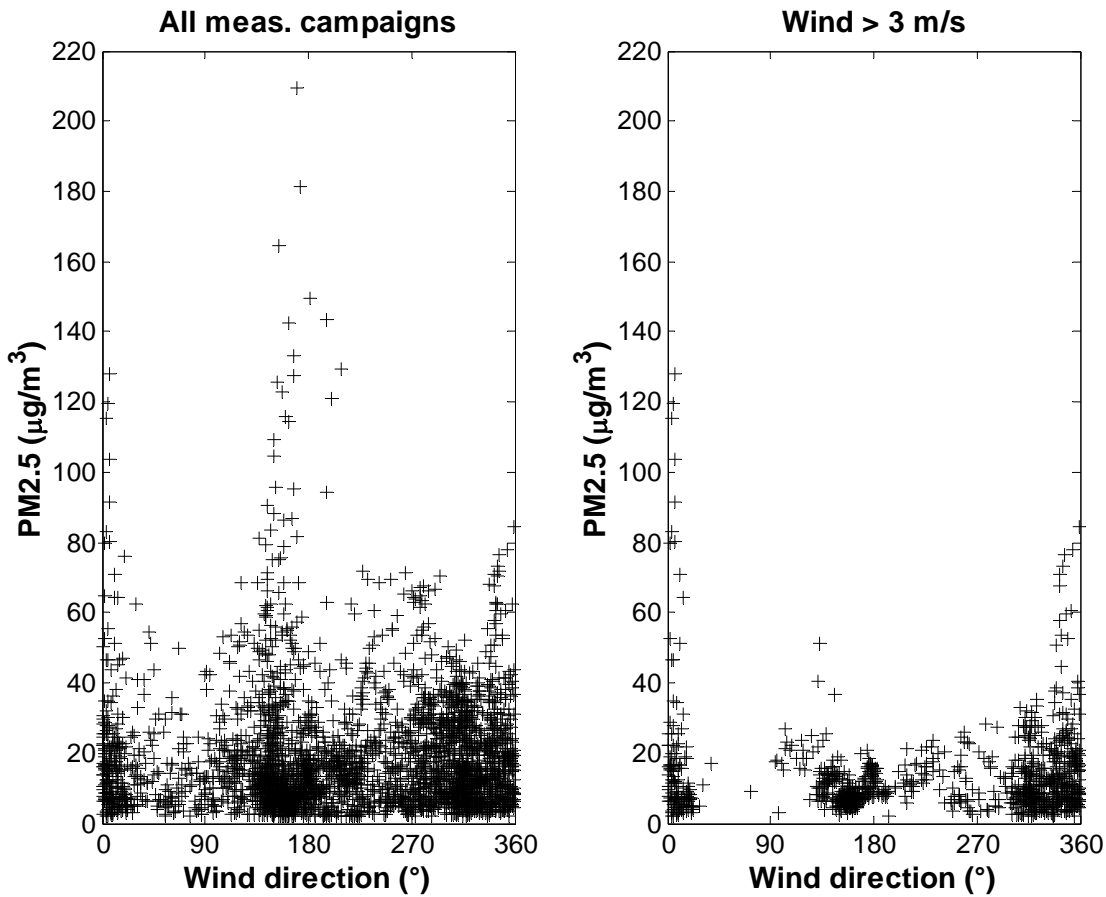


Fig. 17 – Andamento della concentrazione di PM2.5 in funzione della direzione del vento su medie di 30 minuti. A sinistra tutti i casi rilevati; a destra sono stati selezionati i casi con velocità del vento superiore a 3 m/s. Dati del primo gruppo di campagne di misura: Gennaio 2004, Dicembre 2004, Dicembre 2006 e Dicembre 2007.

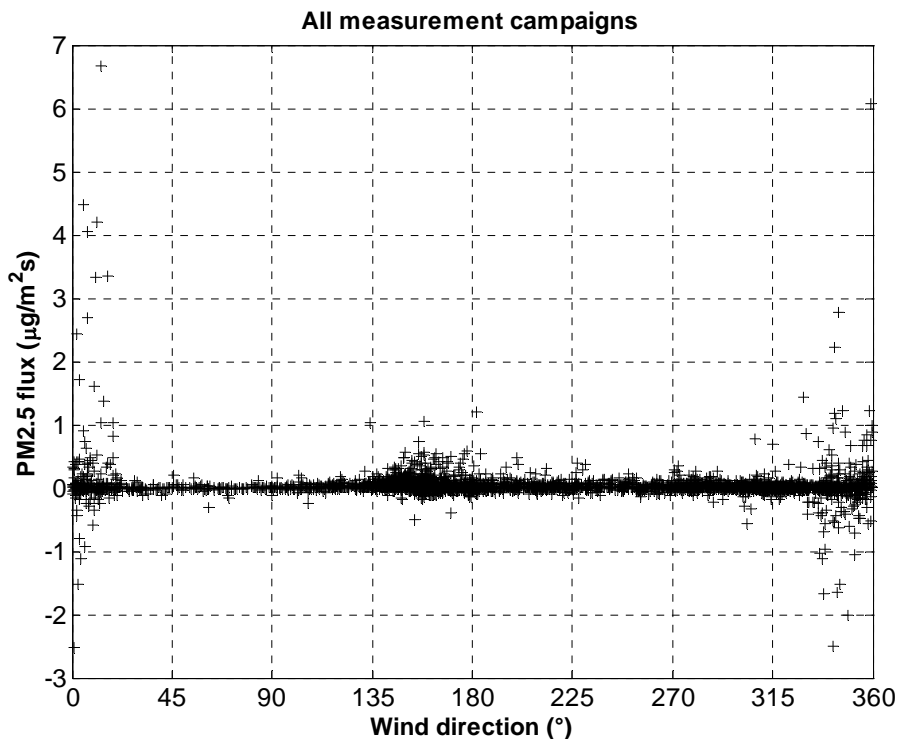


Fig. 18 – Andamento del flusso verticale di PM2.5 in funzione della direzione del vento su medie a 30 minuti. Dati del primo gruppo di campagne di misura: Gennaio 2004, Dicembre 2004, Dicembre 2006 e Dicembre 2007.



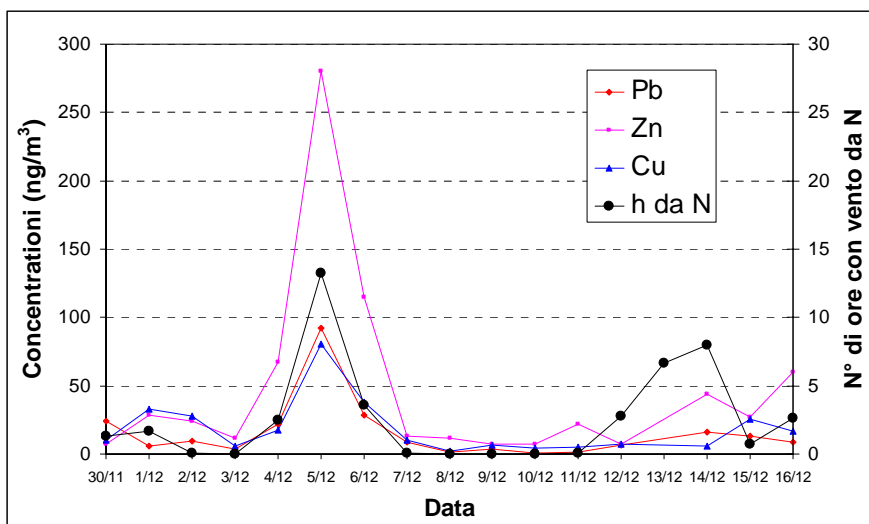


Fig. 19 – Andamento temporale della concentrazione di Pb, Zn e Cu nel PM10 confrontato con il numero di ore in cui è presente vento da N ( $340^{\circ}$ - $10^{\circ}$ ) relativamente alla campagna di misura di Dicembre 2007.

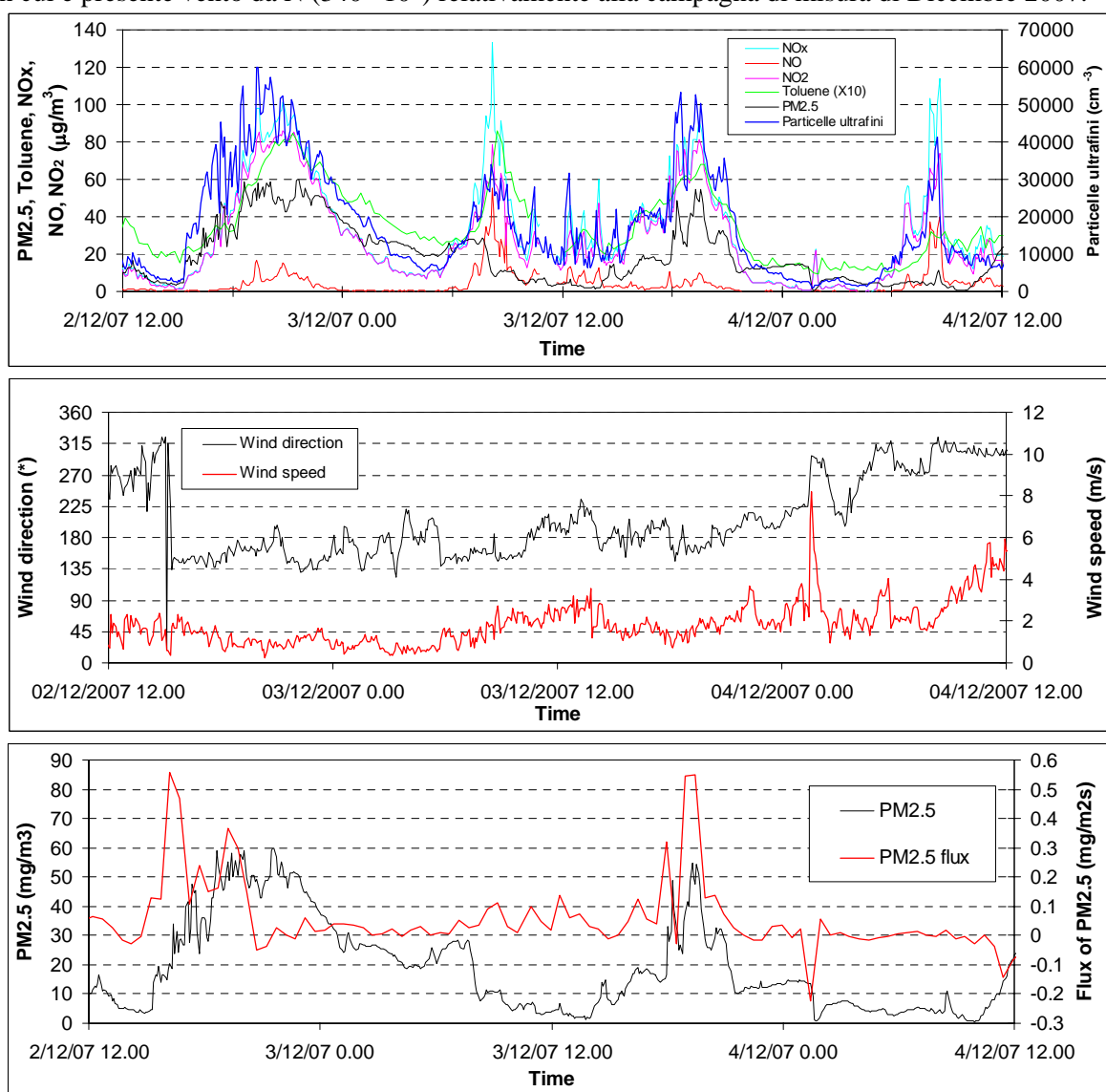


Fig. 20 – In alto: andamento temporale delle concentrazioni dei gas inquinanti da combustione e delle particelle ultrafini nel periodo fra il 2/12 ed il 4/12. Medie di 5 minuti per NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM2.5 e particelle ultrafini, medie di 15 minuti per Toluene. Al centro: andamento della direzione e della velocità del vento nello stesso periodo di misura. In basso: andamento della concentrazione di PM2.5 e dei flussi verticali turbolenti.

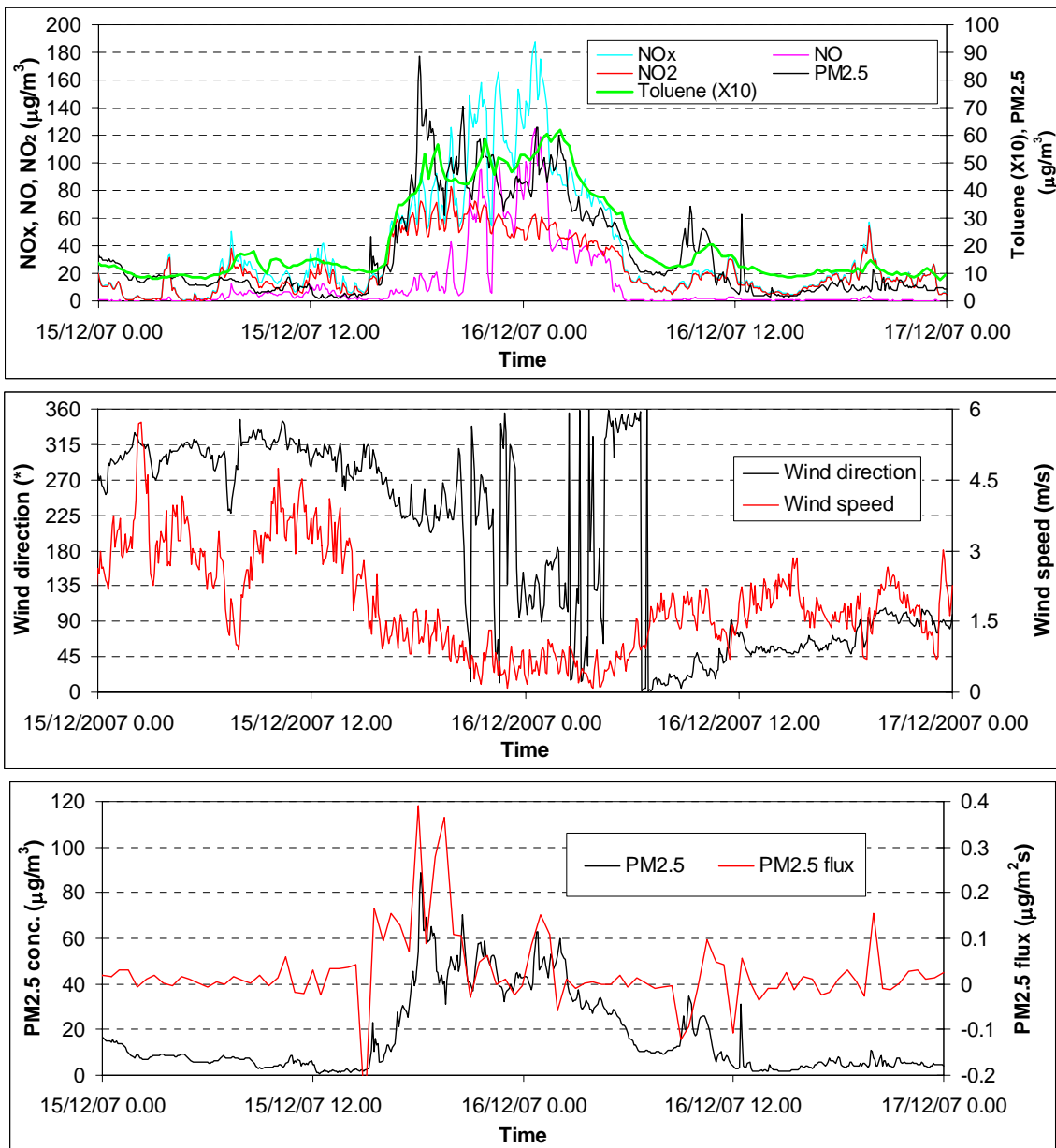


Fig. 21 – In alto: andamento temporale delle concentrazioni dei gas inquinanti da combustione e delle particelle ultrafini nel periodo fra il 15/12 ed il 17/12. Medie di 5 minuti per NO, NO<sub>2</sub>, NOx e PM2.5, medie di 15 minuti per Toluene. Al centro: andamento della direzione e della velocità del vento nello stesso periodo di misura. In basso: andamento della concentrazione di PM2.5 e dei flussi verticali turbolenti.

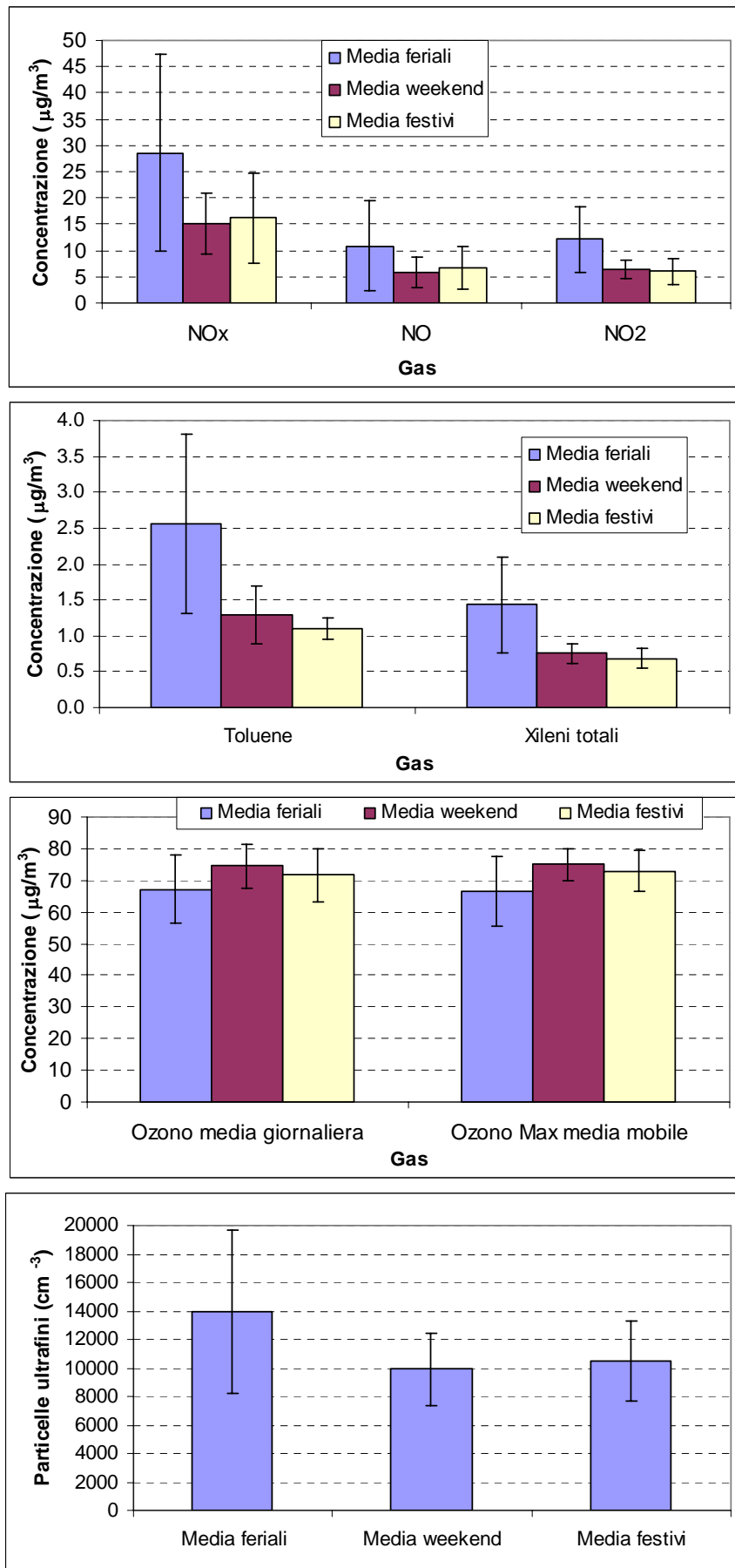


Fig. 22 – Medie feriali e festive di concentrazione di diversi inquinanti inclusa la variabilità a livello di una deviazione standard per la campagna di misura di Settembre 2008

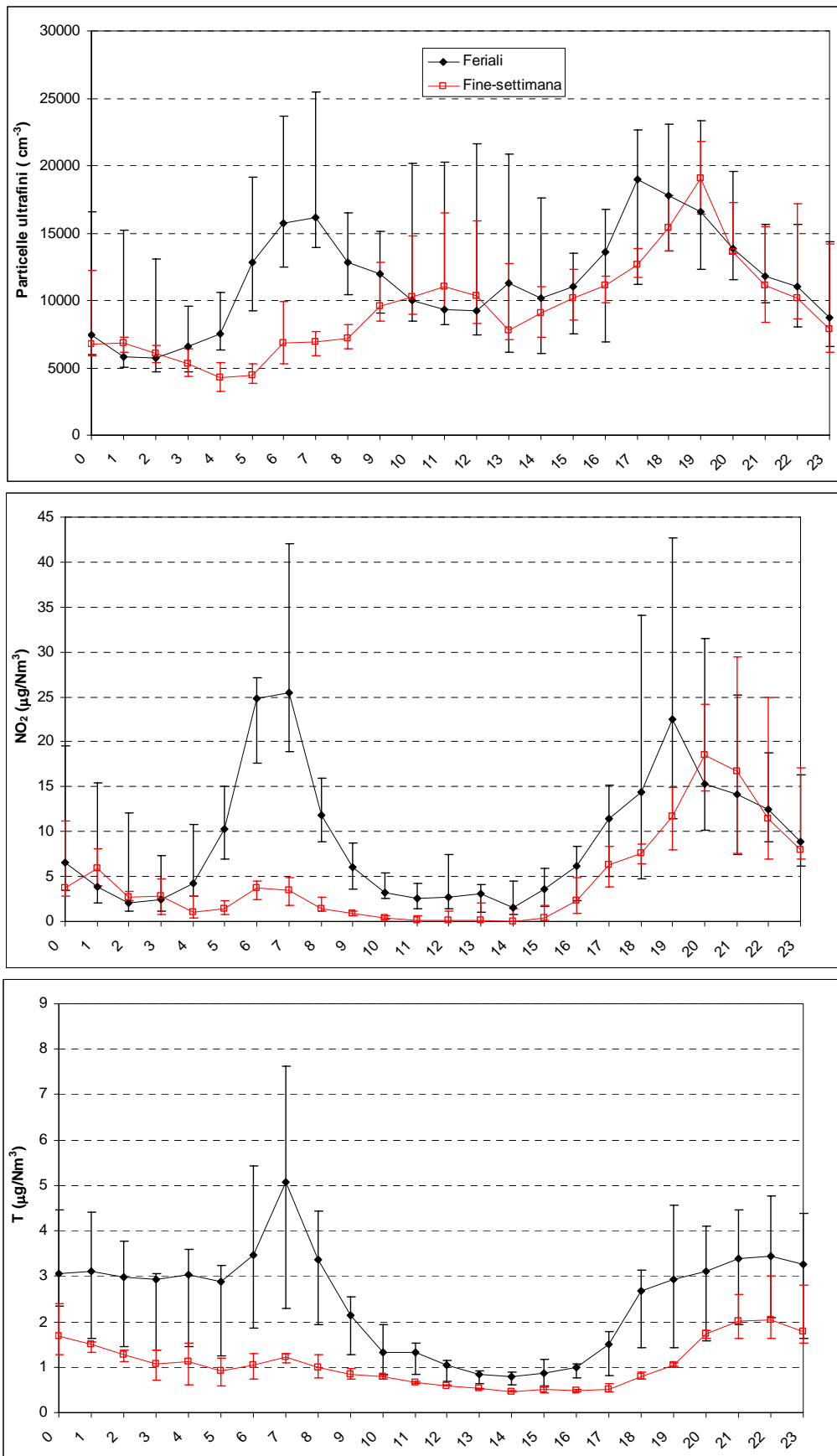


Fig. 23 – Andamento giornaliero (media e range interquartile) della concentrazione di particelle ultrafini, NO<sub>2</sub> e Toluene per la campagna di misura di Settembre 2008. I dati sono suddivisi in feriali e fine-settimana.

Gli andamenti delle concentrazioni rilevate nel periodo fra il 5 ed il 9 ottobre che presentano livelli di gas di combustione e, soprattutto, di particelle ultrafini elevati, sono riportati nella Figura 24. Nella figura si riporta anche l'andamento della direzione e della velocità del vento. In questo periodo si osservano concentrazioni elevate sia delle polveri atmosferiche sia dei gas di combustione. Si sottolinea che ci sono periodi notturni con concentrazioni elevate (soprattutto fra il 7 ed il 9 ottobre). E' inoltre individuabile il pattern giornaliero già discusso in precedenza. Si nota inoltre che le concentrazioni delle particelle ultrafini mostrano una struttura fine più complessa di quelle del PM2.5. E' ipotizzabile che in questo periodo il contributo di emissioni urbane si aggiunga al contributo di un'altra sorgente antropica di combustione. Avendo svolto alcuni sopralluoghi sia a S sia a N di Lecce in alcuni giorni della settimana fra il 6 ed il 10 ottobre la sera tardi si è potuto constatare varie emissioni da combustione di biomasse agricole ed è quindi ipotizzabile che tale sorgente possa fornire un significativo contributo alle concentrazioni degli inquinanti nelle notti suddette. Infatti i fuochi in questione sono accesi prevalentemente la sera in condizioni di calma di vento (o di vento di modesta intensità) e quindi con una dispersione lenta all'interno dello strato limite stabile notturno in cui le emissioni possono rimanere intrappolate. Si sottolinea che in tali giorni ci sono spesso concentrazioni di NO superiori a quelle di NO<sub>2</sub> e livelli di concentrazione di PM10 maggiori nelle zone di fondo (e fondo urbano) rispetto alle zone urbane. In tali giorni non si osservano particolari picchi delle concentrazioni relative dei metalli ad esclusione del Cu che può avere una componente dovuta alle pratiche agricole.

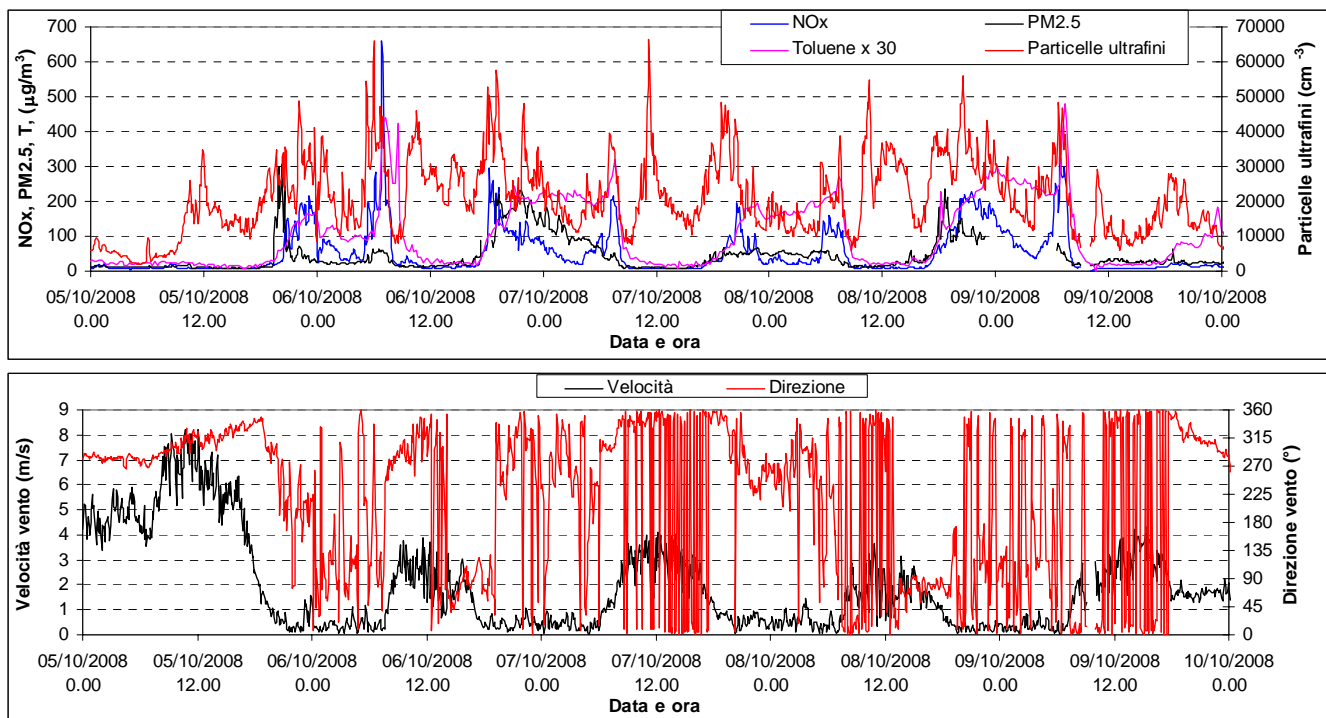


Fig. 24 – Andamento dettagliato di concentrazioni, direzione e velocità del vento nel periodo di alta concentrazione fra il 5 ed il 9 ottobre 2008.

## CONCLUSIONI

- a) I rilevamenti di aerosol (PM10 e PM2.5), eseguiti nell'abitato di Maglie hanno evidenziato un livello medio di PM10 di 30.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ed un livello medio di PM2.5 di 23.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel sito di Via Circolone caratterizzabile come sito di fondo urbano in prossimità di un'area industriale. I rilevamenti di aerosol (PM10 e PM2.5), eseguiti nell'abitato di Maglie in Corso Cavour, in un sito caratterizzabile come sito urbano, hanno evidenziato un livello medio di PM10 di 42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ed un livello medio di PM2.5 di 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  su di una statistica più limitata.
- b) L'analisi riportata mostra che sono stati osservati superamenti della soglia giornaliera del PM10 in diversi giorni non associabili a fenomeni di intrusione di polveri Africane. Inoltre il confronto diretto con i rilevamenti svolti in un sito di fondo (Campus Ecotekne a Lecce) mostra livelli di concentrazione e frequenza dei superamenti maggiori nell'abitato di Maglie.
- c) Il valore medio di R per tutti i rilevamenti svolti è 0.75 in via Circolone e 0.72 in Corso Cavour.
- d) Le concentrazioni rilevate di metalli (come medie su tutte le campagne di misura svolte) sia nel PM10 sia nel PM2.5 sono entro i valori limite indicati dalla Legislazione vigente (DL.vo n. 152 del 03 Agosto 2007 e DM n. 60 del 2 Aprile 2002 ). Si evidenzia che tale informazione è indicativa in quanto non sono stati eseguiti campionamenti di lungo periodo (ad esempio annuali).
- e) Sono stati osservati picchi di concentrazione dei metalli Pb, Zn e Cu nel PM10 (ed anche nel PM2.5) associabili alle emissioni della zona industriale. Infatti tali picchi avvengono in concomitanza con dei brevi picchi di concentrazione di PM2.5 facilmente osservabili su medie brevi (ad esempio 1 minuto) che risultano associati a direzioni del vento da N e condizioni di velocità del vento sostenuta. Sostanzialmente è un caso di intrusione di pennacchi di tipo industriale emessi non al livello del suolo.
- f) Si osservano anche dei picchi di inquinamento da gas di combustione e particelle ultrafini in periodi di vento debole con provenienza dal settore SE-SO (abitato di maglie) che sono a specifici orari della giornata compatibili con le attività cittadine. Questi picchi sono dovuti alle emissioni urbane (traffico veicolare e riscaldamento domestico). In condizioni di calma di vento sono stati osservati casi di rilevanti valori di concentrazione di polveri e gas di combustione nel periodo notturno che sono verosimilmente dovuti all'accumulo di inquinamento in vicinanza del suolo favorito dalle condizioni meteorologiche che limitano il trasporto e la dispersione e dal basso strato rimescolato che si ha in condizioni notturne. Si deve sottolineare che in tali condizioni si presentano anche valori rilevanti di umidità relativa e temperature basse che possono favorire la formazione di aerosol secondario.
- g) Nella campagna di misura di Settembre 2008 sono stati osservati dei periodi con un contributo antropico all'inquinamento atmosferico molto probabilmente dovuto alle emissioni dovute alla combustione di biomasse nelle pratiche agricole.
- h) L'analisi della correlazione fra le concentrazioni dei diversi metalli, del loro fattore di arricchimento crostale e dei rapporti di concentrazione fra PM2.5 e PM10 evidenzia sorgenti di Pb e Zn di origine antropica abbastanza distribuite su Maglie. Infatti questi metalli sono correlati (e questo indica una probabile sorgente comune) che è sia il traffico veicolare sia le emissioni della zona industriale. Il fattore di arricchimento di Ni e Cr, più alto di altri siti della Provincia, e la loro correlazione (evidente soprattutto in Via Circolone nel 2007), evidenzia una probabile origine comune legata alle emissioni della zona industriale (sono infatti entrambi metalli presenti nelle emissioni degli inceneritori). Il rame risulta arricchito, tuttavia è correlato sia con elementi di origine crostale nel PM10 sia con elementi di origine antropica nel PM2.5 per cui si può ipotizzare che il Cu nel particolato atmosferico sia di origine mista.
- i) Le conclusioni che si traggono da questa analisi sono che a Maglie (ed in particolare nel sito di Via Circolone) agiscono due sorgenti locali a carattere antropico importanti: le emissioni cittadine e le emissioni industriali. Entrambe le sorgenti portano alla presenza di alcuni picchi di inquinamento che hanno però caratteristiche diverse e si ha la prevalenza di una sorgente o dell'altra in relazione alle condizioni meteorologiche locali. Infatti le attività urbane portano ad un contributo di inquinamento da gas di combustione e particelle ultrafini ed avvengono prevalentemente in condizioni di calma di vento o di vento debole dalla direzione del settore SE-SO. Le emissioni industriali presentano invece contributi prevalentemente nel PM2.5 e nei metalli antropici (Zn, Pb e Cu) ed il loro contributo è prevalentemente presente in condizioni di alta velocità del vento dal settore N.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Dr. Paolo Martano (ISAC-CNR) ed anche il Sig. Gennaro Rispoli del Dipartimento di Scienze dei Materiali (Università del Salento) per avere fornito alcuni dati meteorologici. Si ringrazia inoltre la Dr.ssa Alessandra Genga del Dipartimento di Scienze dei Materiali (Università del Salento) per lo svolgimento di alcune delle analisi chimiche. Si ringrazia il personale dell'Istituto d'Istruzione Secondaria Superiore "Egidio Lanoce" sede dell'Indirizzo Agrario di Via Circolone ed in particolare il prof. Giorgini per l'ospitalità. Si ringrazia il personale della Scuola Materna sita in Corso Cavour. Si ringrazia l'Ing. G. Puce e l'Assessore Dr. G. Tronci del Comune di Maglie. Si ringrazia inoltre il Dr. S. Francioso dell'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

## BIBLIOGRAFIA

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

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.

Contini D., C. Mangia, F. Belosi, D. Cesari, D. Conte, A. Donateo, S. Francioso, G. Gioia, G.P. Marra, M. Miglietta, U. Rizza, I. Schipa, A. Tanzarella. Studio di qualità dell'aria nella Provincia di Lecce. A cura di D. Contini & S. Francioso, Casa Editrice Salentina, 2008.

Contini D., Cesari D., Donateo A., Elefante C., Grasso F. M., Francioso S., Belosi F. Studio di qualità dell'aria nella Provincia di Lecce. A cura di D. Contini & S. Francioso, 2009.

Donateo A., Contini D., Belosi F., "Real time measurements of PM2.5 concentrations and vertical turbulent fluxes using an optical detector", Atmospheric Environment 40, pp.1346-1360, 2006.

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.

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.