

MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI A SECLI'
(Luglio 2006)

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

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



Luglio 2006

INTRODUZIONE

Nel periodo compreso tra il giorno 05/07/06 ed il giorno 20/07/06 sono stati svolti, in collaborazione con l'Ufficio Ambiente dell'Amministrazione Provinciale di Lecce, dei prelievi di PTS, PM10 e PM2.5 a Seclì (LE). Tali prelievi si inseriscono in una serie di campagne di misura per la determinazione delle concentrazioni di particolato atmosferico e del loro contenuto di metalli in tracce nel territorio Salentino.

Inoltre, nel periodo in questione, è stato avviato uno stage formativo, iniziato il 05/07/2006 e con scadenza il 05/11/2006, (relativo alla Tesi di Laurea in Scienze e Tecnologie per l'Ambiente:

Antonella De Marco, Determinazione dei metalli pesanti nel particolato atmosferico, Università degli Studi di Lecce, 2006.

Lo studio del PTS è stato condotto in collaborazione fra ISAC-CNR e Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università del Salento. Il monitoraggio è stato realizzato, mediante il Laboratorio Mobile per rilevamenti ambientali, nel cortile dell'Istituto Comprensivo Statale di viale S. Paolo di Seclì e ringraziamo il personale della scuola per l'ospitalità (Fig. 1). In particolare, il sito di monitoraggio è localizzato nella zona periferica del centro abitato e può essere considerato un sito di fondo urbano.

MATERIALI E METODI

I campionamenti sono stati effettuati utilizzando il Laboratorio Mobile per rilevamenti ambientali dell'Istituto ISAC del CNR equipaggiato con la seguente strumentazione, messa a disposizione dalla Amministrazione Provinciale di Lecce: campionatore sequenziale di particolato PM10 (Thermo ESM Andersen), analizzatore di Benzene, Toluene e Xilene (BTX, Syntech Spectras) e linea di campionamento sequenziale di PTS (Zambelli Explorer).

Nella campagna di misura in questione il campionatore Zambelli Explorer è stato utilizzato nella linea di campionamento manuale del PM2.5 mentre il PTS è stato rilevato utilizzando la pompa Acquaria CF20 (fornita dalla Provincia di Lecce).

Il Laboratorio Mobile è anche dotato 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). La stazione meteorologica è fornita dalla Unità Operativa di Lecce dell'Istituto ISAC-CNR.

In Figura 2 è rappresentato un particolare delle linee di campionamento di particolato PM10, PM2.5, PTS e della stazione meteorologica, ovvero: le teste di campionamento per il PM10 e PM2.5 ed il cono per il campionamento di PTS (munito di un'opportuna protezione per la pioggia) ed il pluviometro. Nella Figura 3 è possibile osservare due altre componenti della stazione meteorologica: il termoigrometro e l'anemometro sonico.

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 EN12341); invece i campionamenti di PTS sono stati condotti alla portata di 25 lpm (in modo da ottenere 1.5 m³/h). 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. Dall'analisi della tabella 1 si può osservare che nel giorno 16/07/2006 il campionatore sequenziale di particolato PM10 non ha effettuato il campionamento sul filtro mentre nei giorni 07/07/2006 e 11/07/2006 il campionatore di PM2.5 si è interrotto dopo 18h circa di campionamento.

Il particolato è stato raccolto su filtri in fibra di quarzo (Sartorius) del diametro di 47 mm. Sui filtri sono state svolte le determinazioni gravimetriche, presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali, mediante pesata (con bilancia analitica Sartorius – sensibilità 5 cifre decimali) prima e dopo il campionamento. Sia i filtri utilizzati per il campionamento di PM10 che quelli utilizzati per la raccolta di PM2.5 e PTS sono stati sottoposti alla stessa procedura di condizionamento; inoltre, anche le pesate sono state condotte nelle medesime condizioni ambientali, ciò al fine di rendere omogenei e confrontabili i risultati senza introdurre fonti di incertezza dovute a differenze nella condizione di valutazione delle masse di aerosol depositate. 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. Tre pesate consecutive ed indipendenti sono utilizzate sia prima sia dopo l'esposizione dei filtri per limitare l'incertezza di misura.



Fig. 1 – Sito di monitoraggio a Seclì (Luglio 2006).

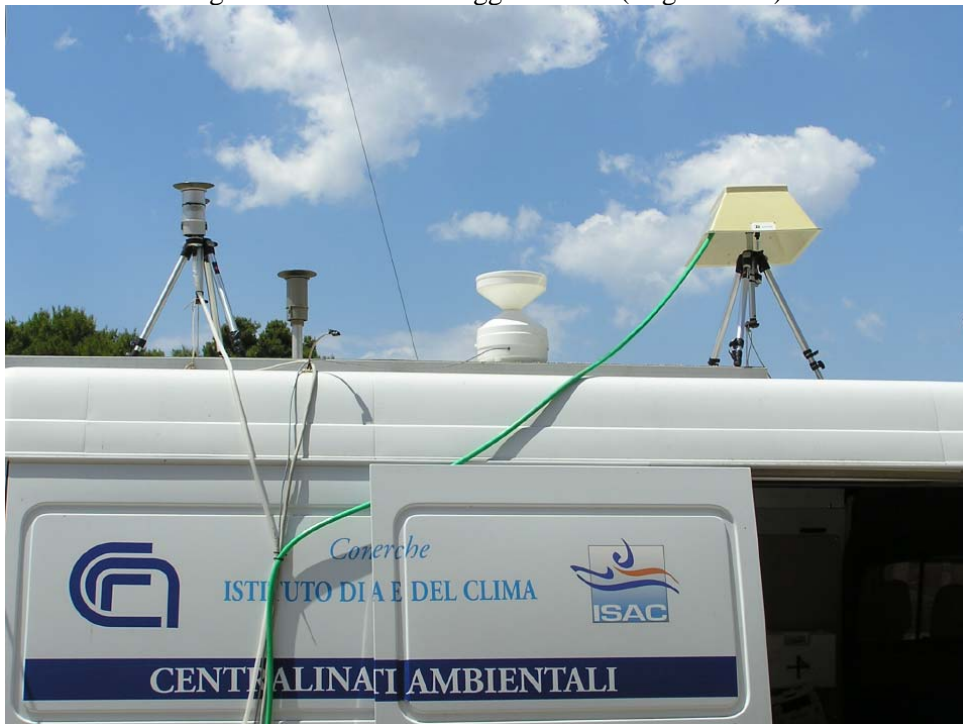


Fig. 2 – Teste di campionamento per PM10 e PM2.5 e cono del PTS; in foto è visibile anche il pluviometro.



Fig. 3 – Anemometro e termoigrometro (Luglio 2006).

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 di errori sistematici quando necessario. I risultati evidenziano che l'incertezza è stimabile, al livello di due deviazioni standard dei bianchi sul campo, in circa $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 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 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 stimabile in circa il 2%. La combinazione delle due fonti di incertezza indipendenti porta ad una incertezza finale sulla misura di concentrazione variabile fra $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con i valori più alti di incertezza associata ai giorni in cui la concentrazione rilevata è più alta. Analogamente, per il PTS si è trovata un'incertezza casuale stimabile, al livello di due deviazioni standard dei bianchi sul campo, in circa $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Anche in questo caso, l'incertezza sperimentale finale, associata ai valori di concentrazione rilevati di PTS è dovuta all'incertezza che accompagna la determinazione della massa depositata, $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e all'incertezza associata al valore del volume di aria campionato ogni 24h, anche qui del 2% circa. La combinazione delle due fonti di incertezza indipendenti porta ad una incertezza finale sulla misura di concentrazione variabile fra $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con i valori più alti di incertezza associata ai giorni in cui la concentrazione rilevata è più alta. In particolare, la maggiore incertezza associata alle misure di PTS è probabilmente dovuta al fatto che il volume di aria campionato nel monitoraggio di PTS è inferiore rispetto a quello campionato per il PM10 e PM2.5. Di conseguenza, anche la massa di PTS depositata sui filtri è minore e ciò comporta un aumento dell'incertezza nella determinazione della massa stessa.

Le determinazioni analitiche dei metalli in tracce sono state svolte presso il Laboratorio Chimico Merceologico della Camera di Commercio di Lecce, denominato Multilab. I metalli ricercati sono stati i seguenti: Cd, V, Ni, Fe, Cu, Mn, As, Zn, Cr e Pb come previsto dalla nuova Convenzione fra ISAC-CNR e Provincia di Lecce con l'aggiunta del Cr non previsto nella Convenzione. Le analisi sono state fatte utilizzando la tecnica ICP-AES. In particolare, 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 e permettendo di ottenere così limiti di rilevabilità più alti rispetto alla metodica utilizzata nella Campagna di Misura a Copertino (descritta in un precedente rapporto: Contini et al, 2006).

Per quanto riguarda i dati meteorologici, sono stati utilizzati i dati relativi ai radiosondaggi di Brindisi alle quote di circa 500 m (958 hPa) e 2000 m (circa 790 hPa), ed i rilevamenti, a bassa quota (circa 10 m dal suolo), della stazione meteorologica installata sul laboratorio mobile.

RISULTATI

I risultati mostrano che nella quasi totalità dei casi il vento è proveniente dal settore di N-NNO, ad eccezione dei giorni 07/07/2006 e 08/07/2006 in cui la direzione del vento prevalente è dal settore S-SE. In particolare, le velocità del vento, nei giorni in cui si ha una direzione prevalente dal settore S-SE, sono relativamente modeste mentre si osservano valori più alti quando il vento proviene dal settore N-NNO con un picco di velocità media che viene raggiunto nel giorno 16/07/2006.

Nel periodo in esame si osserva la presenza di tre giorni di pioggia con un massimo di precipitazione il 08/7/2006 che corrisponde ad un abbassamento dei valori di concentrazione di aerosol in atmosfera tuttavia i minimi di PM2.5, PM10 e PTS sono il giorno successivo (9/7/2006).

Nella tabella 1 sono riportati i valori medi di concentrazione di PM10, PM2.5 e PTS ottenuti durante il monitoraggio a Seclì, tali valori sono confrontati con quelli ricavati da precedenti campagne effettuate in una zona di fondo urbano (Lecce Campus Ecotekne) ed in una zona urbana (Copertino). I risultati, dei rilievi a Seclì, sono riportati in forma grafica in Figura 4 insieme con i valori di precipitazione rilevati mediante la stazione meteorologica del laboratorio mobile.

SITO DI MISURA	PM10 µg/Nm ³	DEV.STAND. µg/Nm ³	PM2.5 µg/Nm ³	DEV.STAND. µg/Nm ³	PTS µg/Nm ³	DEV.STAND. µg/Nm ³
SECLÌ	27.8 (14)	5.0 (14)	20.3 (8)	5.2 (8)	34.2 (7)	7.6 (7)

Tabella 1) Valori medi di concentrazione rilevati a Seclì. In parentesi il numero di dati su cui è stata valutata la media e la deviazione standard.

I valori di PM2.5 si attestano in circa il 74% 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. Il valore medio di R è 0.74 con una deviazione standard di 0.08 ed è leggermente più alto del valore medio ottenuto su tutti i rilevamenti svolti con il Laboratorio Mobile (0.70 +/- 0.14). In particolare in letteratura, per siti di misura di tipo "fondo urbano", si ritrovano rapporti PM2.5/PM10 lievemente inferiori, a titolo di esempio si riporta in letteratura, (PARFIL-II PARTICOLATO Atmosferico Fine nella regione Lombardia, Rapporto sullo Stato Avanzamento di Lavori, anno 2004) un valore di R pari a 0.60 per zone di fondo. Tuttavia è anche vero che tale valore, in diversi siti varia con valori compresi tra $R=0.50$ e $R=0.90$ (Marcazzan et al 2002, Marcazzan et al 2004, Vecchi et al 2004, CAFE Working Group on Particulate Matter, dicembre 2004, PARFIL, 2004) di conseguenza è difficile definire un reale valore di R che sia caratteristico delle zone di fondo urbane. E' possibile in ogni modo affermare che il valore di R trovato è in ragionevole accordo con quanto riportato nella letteratura scientifica. La Fig. 5 mostra inoltre il rapporto fra PM2.5 e PTS pari, in media a 0.62 ed il rapporto fra PM10 e PTS pari, in media, a 0.82.

In Figura 6 si riportano le correlazioni tra le frazioni di aerosol atmosferico monitorate, ossia tra PM2.5 e PM10 (a), tra PM2.5 e PTS (b) ed infine tra PM10 e PTS (c). In figura è visibile la retta di fit (che abbiamo imposto passante per l'origine) e l'equazione che la descrive. Si può notare che la retta rappresenta bene la distribuzione dei valori nel grafico (si osserva, infatti, un alto valore di R^2). Inoltre, si riporta in ogni grafico il coefficiente di correlazione di Pearson che indica la correlazione tra i set di dati delle diverse frazioni messi a confronto. Dall'analisi di questo coefficiente si desume che esiste un'alta correlazione tra tali dati e ciò indica che i livelli di PM2.5, PM10 e PTS hanno un andamento omogeneo tra di loro.

L'analisi delle simulazioni DREAM-ICOD (Figura 7 e 8) e delle back-trajectories a 7 giorni centrate su Lecce (non riportate in questa relazione) nel periodo di campionamento evidenzia possibili accumuli di aerosol dovuto a polveri Africane sul Salento prevalentemente nei giorni 07/07/2006 e 08/07/2006. Quanto pronosticato da tali simulazioni tuttavia non è completamente supportato dalle mappe dell'Aerosol Index rilevate dal TOMS nelle quali è possibile osservare la presenza di un fenomeno di trasporto di polveri a lungo raggio il quale però investe solo marginalmente la Puglia. Tuttavia, analizzando le concentrazioni

giornaliere di particolato atmosferico, si osserva che il giorno 7/7/2006 si ha un massimo in tutte le frazioni anche se è un giorno di pioggia ed è possibile la presenza di un modesto contenuto di aerosol dall’Africa. Il giorno 08/07/2006, si osservano valori di concentrazione più bassi della media, ma in questo caso l’evento di pioggia (oltre 9 mm di precipitazione) può aver abbattuto i livelli di particolato atmosferico.

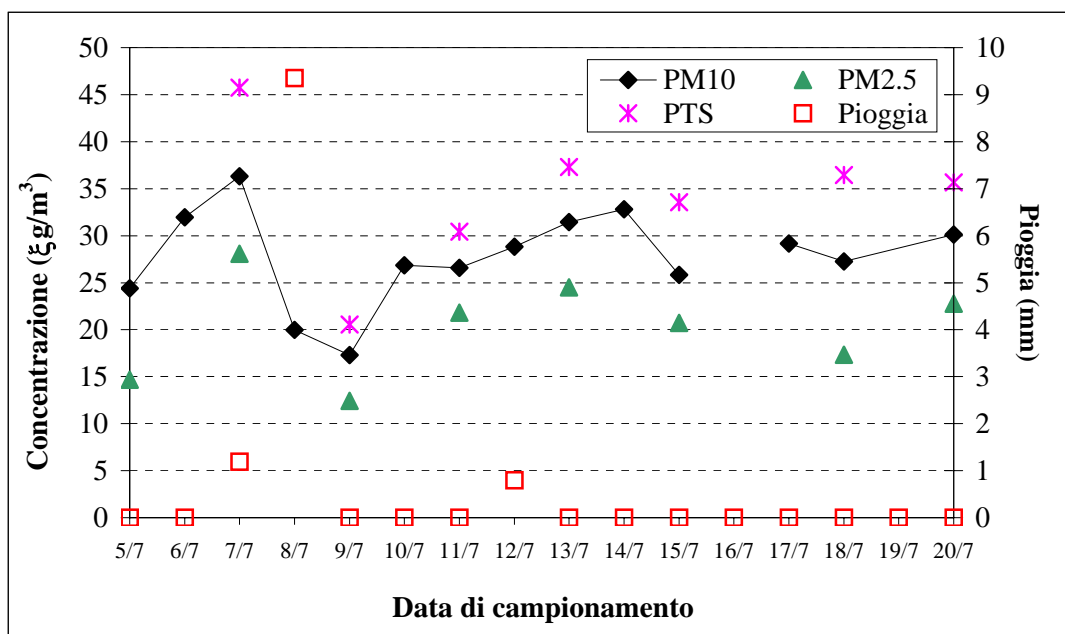


Fig. 4 – Andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5, PTS e della precipitazione giornaliera in mm H₂O.

I risultati non evidenziano correlazioni significative tra le concentrazioni medie giornaliere e le velocità del vento medie; in particolare, osservando l’andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e PTS con la velocità del vento rilevata sia a bassa quota dalla stazione meteorologica del laboratorio mobile che ad alta quota si nota che valori di concentrazione si distribuiscono in maniera apparentemente casuale lungo i diversi valori di velocità del vento.

In questa campagna di misura non si osservano correlazioni tra i livelli di particolato atmosferico e la direzione del vento essendo presenti prevalentemente direzioni dallo stesso settore (N-NO). E’ da sottolineare il fatto che in altre campagne di monitoraggio (ad esempio quella condotta a Copertino) ed in alcuni casi riportati in letteratura (Marcazzan et al 2001) si è osservata una correlazione tra i livelli di particolato atmosferico e la velocità del vento. In questo caso invece l’assenza di una correlazione può essere ricercata nel fatto che il sito di misura è essenzialmente di tipo “fondo urbano” per cui si può ipotizzare che sia influenzato da sorgenti di particolato poste anche a grande distanza, di conseguenza quando il vento trasporta il particolato atmosferico verso tali zone, l’aerosol si diffonde in maniera omogenea per cui il maggiore effetto di trasporto e diffusione che si può avere ad alte velocità del vento non ha effetti rilevanti come nel caso di siti più orientati al traffico in cui ci sono più evidenti sorgenti locali.

Nella Tabella 2 sono riportati i valori medi dei metalli pesanti (sia in termini di ng/Nm³ che in termini di µg/g) rilevati nelle polveri di PM10 e di PM2.5 nella campagna condotta a Seclì ed i valori medi (espressi in termini di µg/Nm³). Le concentrazioni di metalli pesanti sono state valutate in unità di massa per Nm³ facendo quindi riferimento al volume di campionamento normalizzato e sono state ottenute sottraendo i valori di fondo ottenuti dall’analisi di filtri bianchi sul campo. Si vuole sottolineare che le verifiche del contenuto di metalli in tracce nelle diverse frazioni hanno evidenziato che i filtri del PM10 relativi ai giorni 6/7/2006 e 7/7/2006 sono risultati contaminati (non è però chiaro se nella fase di prelievo oppure in quelle di conservazione ed analisi chimica) per cui tali filtri sono stati esclusi dai successivi calcoli.

I risultati delle determinazioni analitiche dei metalli pesanti evidenziano che le masse di alcuni metalli sono inferiori al limite di rilevabilità della metodica utilizzata. Questo avviene per As, V e per il Cr (in tutti i casi tranne che il 5/7/2006 dove è presente un picco di vari metalli fra cui il Cr) sia nel PM10 sia nel PM2.5 per cui nella tabella 3 è riportato un valore di soglia. In questi casi è stata assunta come soglia di concentrazione (in via cautelativa) il limite di rilevabilità diviso per il volume di campionamento.

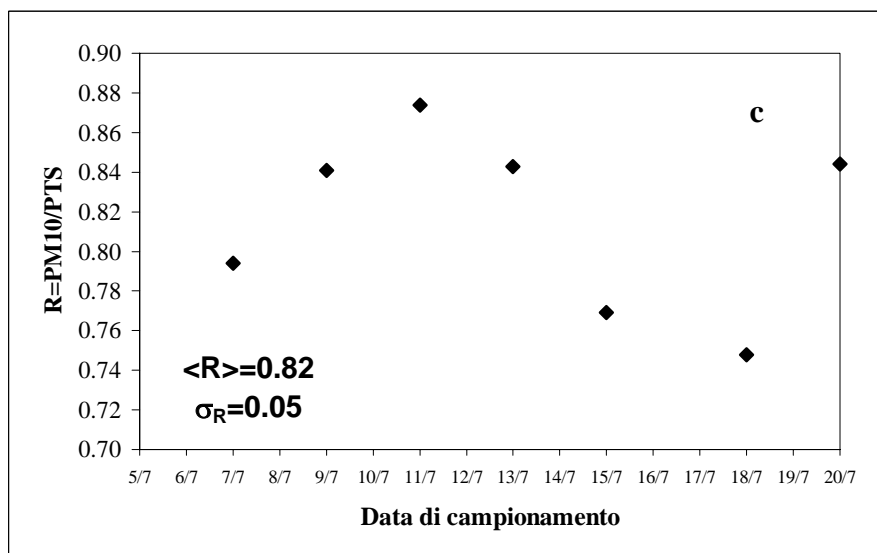
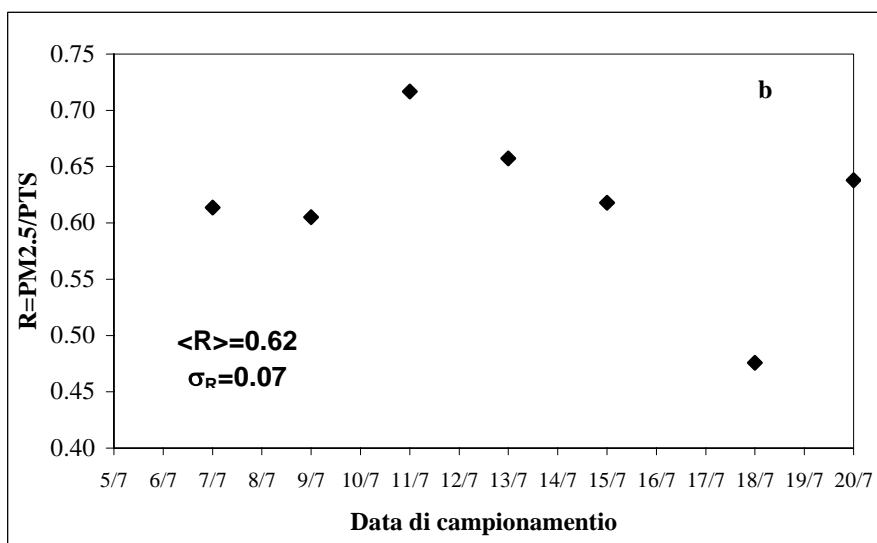
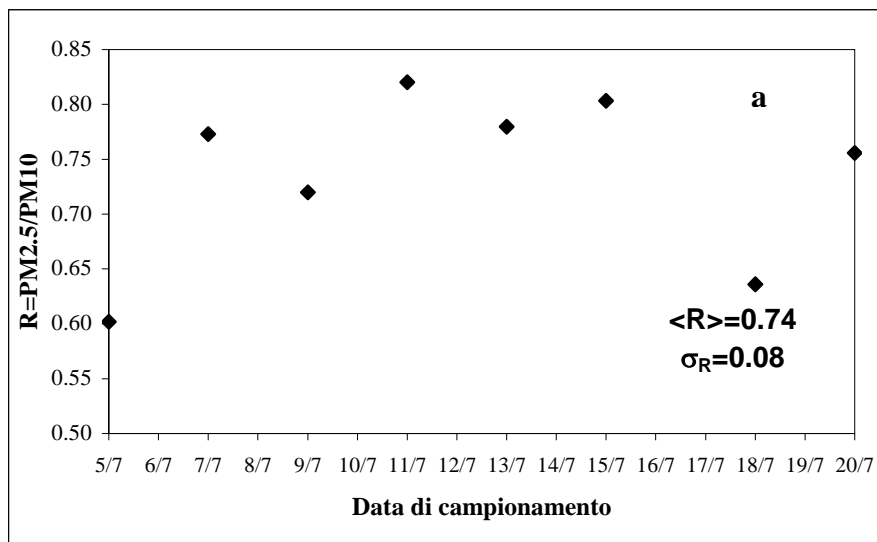


Fig. 5 – Andamento temporale del rapporto R fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 (a), PM2.5 e PTS (b) ed infine PM10 e PTS (c) con indicazione del valore medio $\langle R \rangle$ e della sua deviazione standard σ_R .

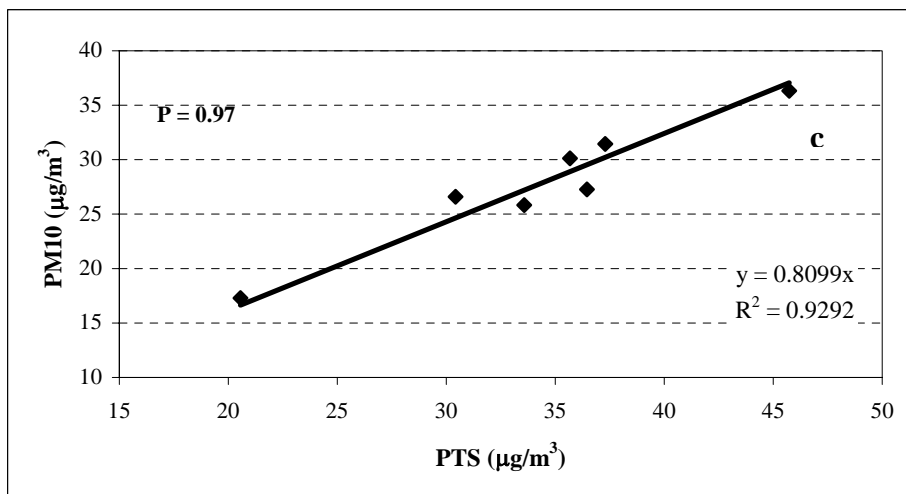
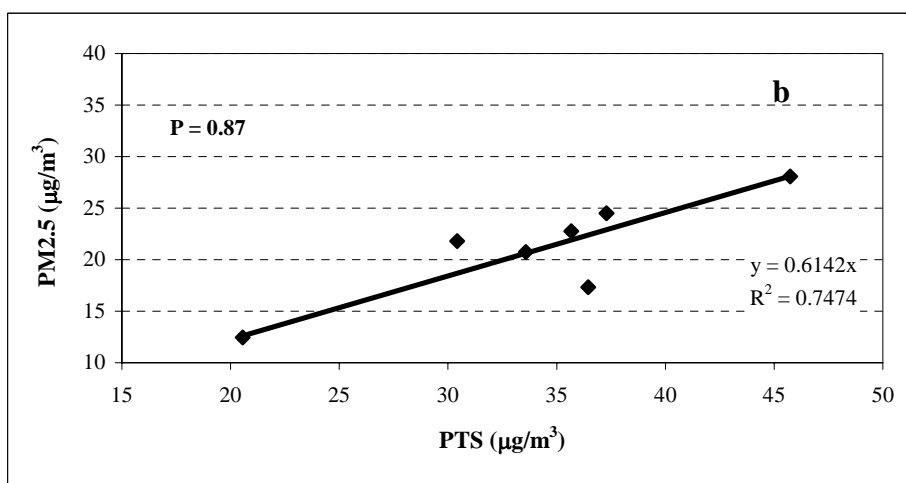
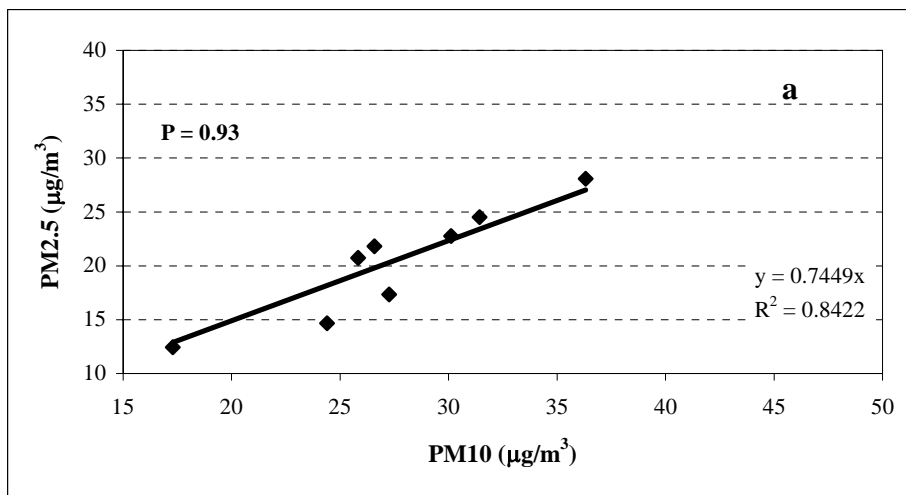


Fig. 6 – Correlazione tra le frazioni PM2.5 e PM10 (a), PM2.5 e PTS (b), PM10 e PTS (c).

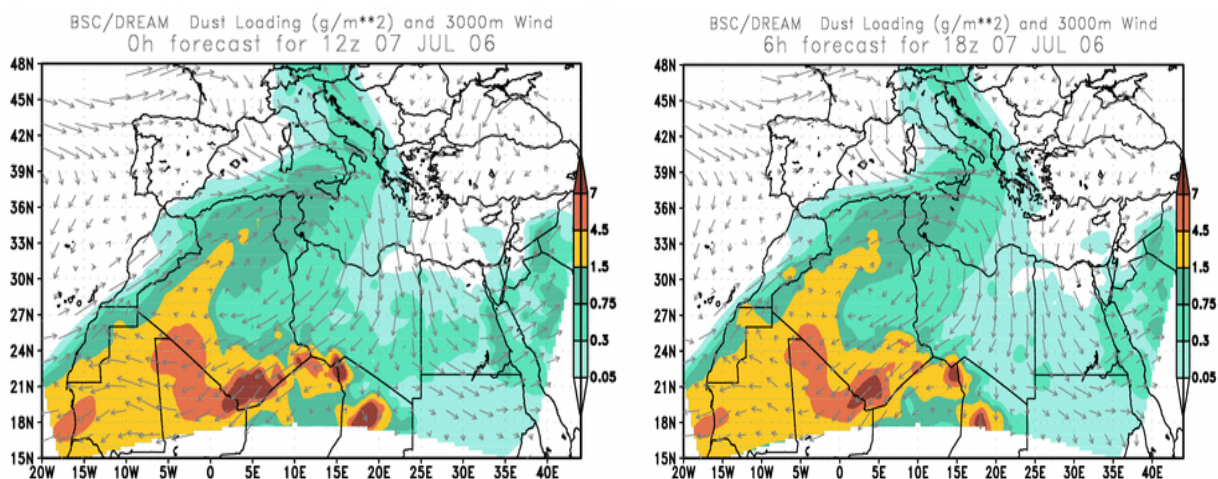


Fig. 7 – Situazione meteorologica e di carico aerosolico del 07/7/2006.

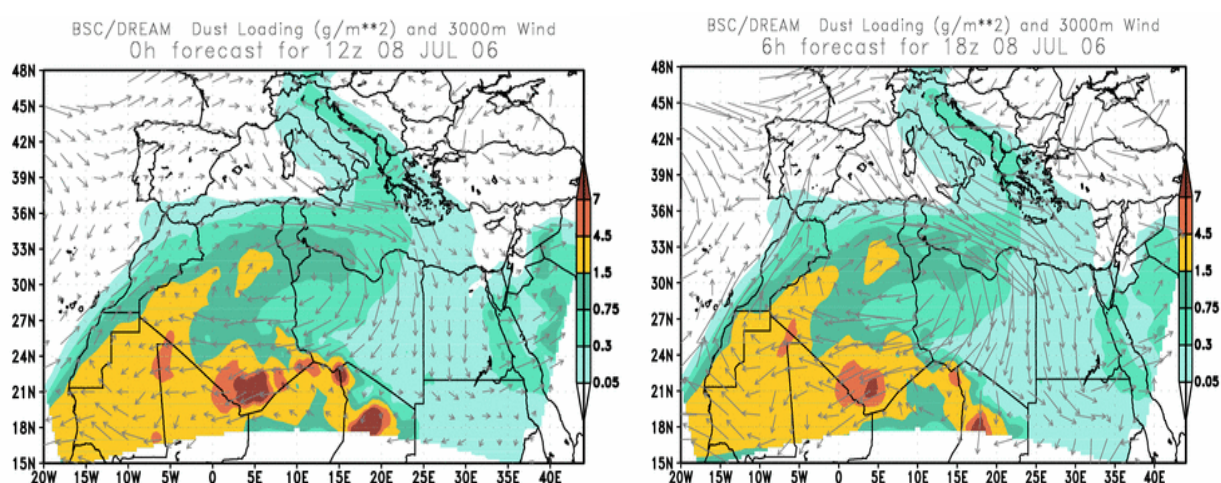


Fig. 8 – Situazione meteorologica e di carico aerosolico del 08/7/2006.

Inoltre, in alcuni casi, i livelli rilevati sono confrontabili con il livello medio osservato nei filtri bianchi (fondo), ciò si è verificato, in alcuni casi, per i seguenti metalli: V, Ni, Cd e Cu. La massa effettiva di metalli contenuta nelle polveri, nello specifico giorno di misura, è stata valutata sottraendo il livello medio del bianco. Tuttavia nei casi in cui tale massa effettiva è 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 .

Si osserva per vari metalli fra cui quelli prevalentemente antropici (Pb, Ni), generalmente associati ad emissioni da traffico (Pb) o da impianti industriali (entrambi i metalli) e di incenerimento (Ni), un picco il 5/7/2006 ed in misura minore (rilevabile sul PM_{2.5}) anche il 7/7/2006. Questo suggerisce che il sito per quanto di fondo urbano possa in alcune condizioni essere presente un contributo di polveri dovuto al trasporto da media e lunga distanza.

Si vuole sottolineare che la somma delle masse dei diversi metalli rilevati costituisce in media lo 0.6% della massa di polveri depositata nel PM_{2.5} e l'1.1% nel PM₁₀. 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.

	SECLI'			
	PM10 ng/Nm ³	PM2.5 ng/Nm ³	PM10 µg/g	PM2.5 µg/g
Fe	233.0 Min. 46.2 Max. 311.4	49.5 Min. 0.9 Max. 118.1	8746.0 Min. 1892.4 Max. 13363.6	2268.2 Min. 51.6 Max. 4327.5
Cu	7.7 Min. 0.4 Max. 33.9	4.7 Min. 0.4 Max. 22.2	291.8 Min. 21.6 Max. 1389.6	265.7 Min. 15.7 Max. 1511.5
Ni	1.2 Min. 0.4 Max. 9.6	2.1 Min. 0.4 Max. 9.6	47.3 Min. 11.4 Max. 394.5	123.4 Min. 14.5 Max. 650.6
Mn	7.1 Min. 2.4 Max. 19.9	2.8 Min. 0.8 Max. 4.4	264.9 Min. 140.2 Max. 814.2	133.9 Min. 64.8 Max. 177.0
Pb	4.5 Min. 0.7 Max. 20.3	12.6 Min. 0.7 Max. 65.7	172.0 Min. 25.5 Max. 834.0	738.8 Min. 29.1 Max. 4478.4
Cd	0.3 Min. 0.04 Max. 0.8	0.2 Min. 0.04 Max. 0.3	10.3 Min. 2.2 Max. 29.1	9.4 Min. 2.9 Max. 14.5
Zn	31.3 Min. 13.6 Max. 92.0	32.5 Min. 3.7 Max. 76.4	1201.9 Min. 682.9 Max. 3772.1	1751.7 Min. 214.9 Max. 5204.1
As	< 0.9	< 1.2	< 36.1	< 69.0
V	< 1.9	< 1.9	< 72.2	< 100.2
Cr	1.8 Min. 0.9 Max. 11.1	2.5 Min. 0.9 Max. 13.5	70.9 Min. 28.6 Max. 455.6	157.6 Min. 36.4 Max. 921.8

Tabella 2) Valori delle concentrazioni medie e delle composizioni medie in massa dei metalli in tracce nel PM10 e PM2.5 rilevati a Seclì.

Il valore limite per il Pb (unico metallo normato nella Legislazione Italiana) è 500 ng/m³ come media annuale delle medie giornaliere (DM n° 60 del 2 Aprile 2002, allegato IV). Nella seguente tabella, si riportano invece i valori obiettivo e le soglie di valutazione superiore (livello al di sotto del quale i rilevamenti possono essere combinati con tecniche di modellizzazione) indicati dalla Direttiva Europea (2004/107/CE) per i metalli As, Cd e Ni contenuti nel PM10 ed i valori guida per il Mn ed il V proposti dalla World Health Organization (WHO) (WHO Regional Publications 2000):

Elemento	Valore misurato nel PM10 a Seclì	Valore obiettivo (ng/m ³)	Soglia di valutazione superiore (ng/m ³)	Valori guida della WHO (ng/m ³)
As	< 0.9	6	3.6	-
Cd	0.3	5	3	-
Ni	1.2	20	14	-
Mn	7.1	-	-	150
V	< 1.9	-	-	1000 ^(a)

Tabella 3) Valori obiettivo e della soglia di valutazione superiore secondo la Direttiva Europea (2004/107/CE) e le indicazioni del WHO. (a) il valore guida è riferito alla media di 24h.

I valori di concentrazione di metalli pesanti rilevati in questa campagna di misura sono significativamente al di sotto sia dei valori obiettivo sia delle soglie di valutazione superiori. Naturalmente il confronto con le

medie ottenute durante la campagna di misura è solo indicativo in quanto i valori indicati nella Direttiva Europea fanno riferimento a medie annuali.

Nelle tabelle 4 e 5 si riportano le matrici di correlazione fra i vari elementi nel PM10 e nel PM2.5 rispettivamente includendo solo i metalli che sono più facilmente rilevabili al di sopra dei valori di fondo. Si sottolinea che il giorno 05/07/2006, in cui alcune concentrazioni di metalli pesanti risultano significativamente più alte rispetto all'andamento medio delle concentrazioni rilevate negli altri giorni (in particolare Ni, Cu, Zn, As, Pb e Cr), è stato eliminato dall'analisi di correlazione. Questo perché avrebbe "guidato" il risultato statistico a causa del numero modesto di campioni a disposizione, soprattutto nel PM2.5. Nel PM10 si osserva una correlazione (modesta) tra due elementi di origine crostale: Fe e Mn e tra il Fe ed il PM10. A sua volta, il Mn risulta essere correlato con il PM10. Si osserva inoltre una correlazione fra Pb e Zn e fra Pb e Cd che sono elementi antropici legati sia al traffico veicolare che alle emissioni industriali. Nel PM2.5 si osserva che il Mn è correlato con quasi tutti gli altri metalli ed anche con il PM2.5. Tuttavia la correlazione più elevata è fra fra Pb e Cu.

Nella campagna di monitoraggio di Seclì è stata fatta un'analisi statistica sui metalli pesanti, rilevati nei filtri che raccolgono il 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 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 (Contini et al, 2006). In particolare, valori di EF inferiori a 10 indicano che il metallo pesante in questione ha un'origine prevalentemente crostale e viene quindi definito "elemento non arricchito"; al contrario, valori maggiori di 40-50 sono indicativi di metalli pesanti di origine antropica e sono definiti "elementi arricchiti". Valori compresi tra le due soglie indicano invece un'origine mista dell'elemento in questione. Nella Figura 9 si riportano i valori di EF ottenuti, per ogni metallo pesante analizzato, sia per il PM10 sia per il PM2.5. Si deve sottolineare che per As, V e Cr e Ni non è stato possibile valutare l'EF in quanto le concentrazioni rilevate sono spesso inferiori al limite di rilevabilità della metodica di analisi o confrontabili con il livello medio osservato nei filtri bianchi (fondo). I risultati indicano che il fattore di arricchimento dei metalli pesanti è più accentuato nel PM2.5 rispetto al PM10. In particolare, nel PM10 il metallo che ha un fattore di arricchimento basso ed è quindi, nel sito in esame, essenzialmente di origine crostale è il Manganese. Al contrario gli elementi arricchiti sono lo Zinco, il Rame ed il Cadmio. Il Pb presenta invece sia contributi sia naturali sia antropici avendo un fattore di arricchimento compreso tra la soglia di 10 e quella di 50. Anche nel PM2.5 l'unico metallo di origine essenzialmente crostale è il Manganese mentre gli altri metalli: Pb, Cu, Zn e Cd, presentano elevati valori di EF (superiori alla soglia 100) e sono perciò di origine prevalentemente antropica. Si sottolinea che il Pb, il Cd, il Cu ed anche lo Zn sono elementi associati in particolare a sorgenti di traffico veicolare sia come emissione diretta dalla combustione sia come produzione dovuta all'abrasione delle gomme e dei freni. Ovviamente possono anche essere presenti contributi da sorgenti industriali eventualmente situate a media e lunga distanza dal sito in esame.

PM10	Ferro	Manganese	Rame	Zinco	Cadmio	Piombo	PM10
Ferro	1.00	0.58	0.43	0.09	0.19	0.21	0.68
Manganese		1.00	0.20	0.41	0.62	0.66	0.73
Rame			1.00	0.19	0.16	-0.01	0.58
Zinco				1.00	0.86	0.81	0.21
Cadmio					1.00	0.92	0.36
Piombo						1.00	0.24
PM10							1.00

Tabella 4) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a Seclì nel PM10.

PM2.5	Ferro	Manganese	Rame	Zinco	Cadmio	Piombo	PM2.5
Ferro	1.00	0.54	0.69	0.33	0.26	0.60	0.69
Manganese		1.00	0.58	0.58	0.78	0.69	0.93
Rame			1.00	0.22	0.36	0.96	0.66
Zinco				1.00	0.46	0.37	0.34
Cadmio					1.00	0.41	0.75
Piombo						1.00	0.67
PM2.5							1.00

Tabella 5) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a Seclì nel PM2.5.

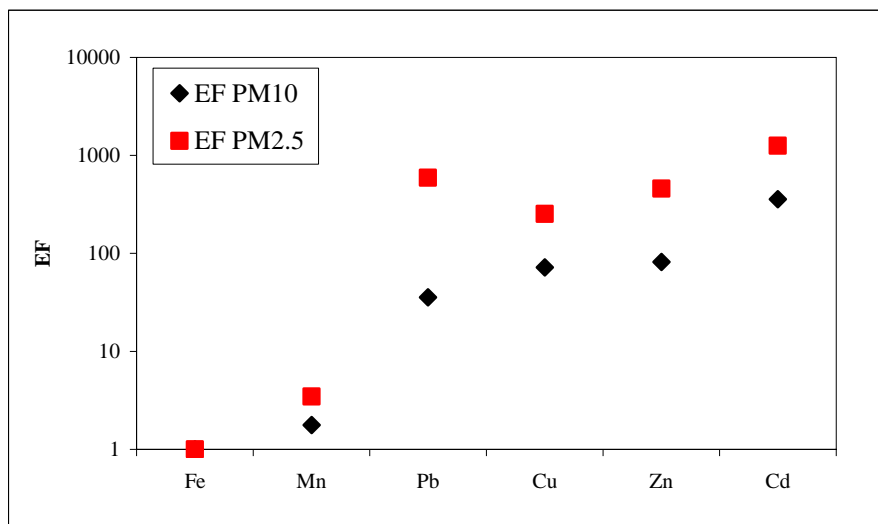


Fig. 9 – Fattore di arricchimento (EF) dei vari metalli rilevati nel PM10 e nel PM2.5 a Seclì.

CONCLUSIONI

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

- I rilevamenti di aerosol (PM10, PM2.5 e PTS), eseguiti nell'abitato di Seclì in un sito caratterizzabile come sito di fondo urbano, hanno evidenziato un livello medio di PM10 di $27.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed un livello medio di PM2.5 di $20.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed infine una concentrazione media di PTS pari a $34.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nel periodo in esame non si evidenziano superamenti del limite legislativo di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (media giornaliera) previsto a partire dal 2005. Il confronto con i livelli di aerosol rilevati in un altro sito di fondo (Lecce-Campus Ecotekne) mostra valori essenzialmente analoghi per il PM10 mentre a Lecce il PM2.5 risulta inferiore ed il PTS superiore (in termini medi).
- Il rapporto R fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 ha un valore medio di 0.74 ed indica un contributo di polveri fini al PM10 ed è leggermente più alto del valore tipico medio di circa 0.66 indicato nella letteratura scientifica ma tuttavia in linea con altri risultati visto le ampie variabilità presenti da un sito di misura all'altro. Inoltre, sono stati calcolati anche i rapporti medi tra le frazioni PM2.5/PTS e tra le frazioni PM10/PTS ottenendo rispettivamente i seguenti valori: 0.62 e 0.82.
- Le analisi delle simulazioni DREAM-ICOD e delle back-trajectories di AERONET evidenziano casi di accumulo di polveri Africane sul Salento (nei giorni 07/07/2006 e 08/07/2006). Quanto pronosticato da tali simulazioni non è completamente supportato dalle mappe dell'Aerosol Index rilevate dal TOMS. Tuttavia i risultati indicano un possibile modesto contributo di aerosol dall'Africa il giorno 07/07/2006. Nel giorno 08/07/2006, si osservano valori di concentrazione più bassi della media, ma in questo caso l'evento di pioggia che si è verificato in tale giorno può aver abbattuto i livelli di particolato atmosferico.
- Le concentrazioni rilevate di metalli pesanti sia nel PM10 che nel PM2.5 sono entro i valori obiettivo indicati dalla Legislazione vigente, dalle Direttive Europea e dalla WHO. Si evidenzia che tale

informazione è indicativa in quanto non sono stati eseguiti campionamenti di lungo periodo (ad esempio annuali).

- e) Si evidenziano dei picchi di alcuni metalli (anche di origine antropica) e questo suggerisce la possibilità che possano essere presenti contributi di trasporto da sorgenti antropiche a media e lunga distanza. Questo è suggerito anche dai valori riscontrati nel fattore di arricchimento crostale che evidenzia arricchimenti di tutti i metalli su cui è stato possibile calcolarlo ad esclusione del Mn (arricchimenti evidenti soprattutto nel PM2.5).

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il Sig. Gennaro Rispoli del Dipartimento di Scienze dei Materiali (Università di Lecce) per avere fornito alcuni dati meteorologici di confronto e la Sig. Antonella De Marco dell'Università degli Studi di Lecce che ha contribuito ai rilevamenti di PTS. Si ringrazia 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.

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.

Progetto PARFIL – Il Particolato Atmosferico Fine nella Regione Lombardia, 2004. "PM10, PM2.5 e PM1 nelle aree critiche e nelle aree di fondo della Lombardia", Rapporto sullo Stato Avanzamento dei Lavori.

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.

Ziemacki G., Cattani Giorgio, Cusano M. C., Stacchini G., Marconi A., 2003. "Contenuto di metalli nelle varie frazioni dimensionali di materiale particellare", *Ann Ist Super Sanità* 39 (3), pp. 371-379.

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.