

# **MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI A TREPZZI**

**(Novembre 2007)**

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

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



**Novembre 2007**

## INTRODUZIONE

Nel periodo compreso tra il giorno 25/10/07 ed il giorno 11/11/07 sono stati svolti a Trepuzzi (LE), in collaborazione con l'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce, dei prelievi di particolato PM10 e PM2.5 e di alcuni gas atmosferici, in particolare: Ossidi di Azoto (NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>), Ozono (O<sub>3</sub>) e idrocarburi (BTX). Tali prelievi si inseriscono in una serie di campagne di misura per la determinazione delle concentrazioni, nel territorio Salentino, di inquinanti atmosferici e del contenuto di metalli in tracce nel particolato atmosferico. Il monitoraggio è stato realizzato con il Laboratorio Mobile per rilevamenti ambientali posizionato nel cortile della Scuola Materna di Trepuzzi sita in via Galilei (Figura 1). L'immagine in Figura 2 è tratta dal sito di Google Earth e rappresenta la posizione geografica del sito di monitoraggio, localizzato in prossimità del centro urbano di Trepuzzi. Il sito è classificabile come 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 Provincia di Lecce: campionatore sequenziale di particolato PM10 (Thermo ESM Andersen), analizzatore di Benzene, Toluene e Xilene (BTX, Syntech Spectras), analizzatore automatico di ossidi di azoto (Teledyne T-API Chemiluminescence Nitrogen Oxides Analyzer Model 200E) e analizzatore automatico di ozono (Teledyne T-API Ozone Analyzer 400E).

Il Laboratorio Mobile era anche dotato di una linea manuale di campionamento di PM2.5 (Bravo H Plus TCR-Tecora) e di una stazione meteorologica (basata su di un data-logger Campbell Scientific CR200) dotata di un sensore per la temperatura e per l'umidità dell'aria (Campbell Scientific CS215), un anemometro sonico bidimensionale (WindSonic) ed un pluviometro (Environmental Measurements ARG100). Sia la linea del PM2.5 sia la centralina meteorologica sono state fornite dall'Unità Operativa di Lecce dell'Istituto ISAC-CNR. La stazione meteorologica è posta a circa 6m di quota non essendo stato possibile nello specifico sito di misura innalzare il palo pneumatico di supporto fino alla sua massima estensione.

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 alla normativa D.M. 60/2002). I campionamenti sono eseguiti 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 nelle analisi degli altri siti di misura. 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, mediante pesata (con bilancia analitica Sartorius – sensibilità 6 cifre decimali) prima e dopo il campionamento. Sia i filtri utilizzati per il campionamento di PM10 sia quelli utilizzati per la raccolta di PM2.5 sono stati sottoposti alla stessa procedura di condizionamento. Le pesate pre-campionamento e post-campionamento sono state fatte in analoghe condizioni ambientali, cioè al fine di limitare l'introduzione di fonti di incertezza dovute a differenze nelle condizioni ambientali in cui sono fatte le pesate. In particolare, la procedura di condizionamento, seguita per ridurre l'interferenza dell'umidità sul peso dei filtri, prevede il collocamento delle membrane per 48 ore, prima e dopo il prelievo, in essiccatore nel locale dove si trova la bilancia analitica. Sono state utilizzate tre pesate consecutive ed indipendenti per valutare il peso medio dei filtri sia prima sia dopo l'esposizione limitando quindi l'incertezza di misura.

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 eventuali 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 (incertezza assoluta costante di circa 0.9 µg/m<sup>3</sup> 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 1.0 µg/m<sup>3</sup> e 1.9 µg/m<sup>3</sup> (media 1.2µg/m<sup>3</sup>) con i valori più alti di incertezza

associati ai giorni in cui la concentrazione rilevata è più alta. L'incertezza è essenzialmente analoga per il PM<sub>2.5</sub> ed il PM<sub>10</sub>.



Fig. 1 – Laboratorio Mobile localizzato nel cortile della Scuola Materna di Trepuzzi in Via Galilei.

Sul particolato raccolto saranno 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, Al, 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) (Manno et al, 2006; Sternbeck et al, 2002). L'alluminio è invece tipicamente un elemento di origine crostale che unito al Fe può aiutare nell'individuazioni di sorgenti di carattere minerale. Il titanio 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 presso il Laboratorio Chimico Merceologico della Camera di Commercio di Lecce, denominato Multilab.

La centralina meteorologica del Laboratorio Mobile era posta ad un'altezza di 6m dal suolo, in un ambiente circondato da edifici della medesima altezza o più alti della centralina che potrebbero aver in parte schermato lo strumento e quindi influenzato i dati relativi alla direzione e velocità del vento. Di conseguenza, per verificare l'attendibilità di tali dati, questi ultimi sono stati confrontati con quelli rilevati presso il centro Ecotekne. Il confronto è piuttosto buono per la direzione del vento mentre la velocità del vento in ambiente urbano a bassa quota è inferiore. Tuttavia anche la velocità rilevata è ben correlata con quella rilevata ad Ecotekne per cui sono stati quindi utilizzati i dati della centralina del Laboratorio Mobile nelle successive analisi.

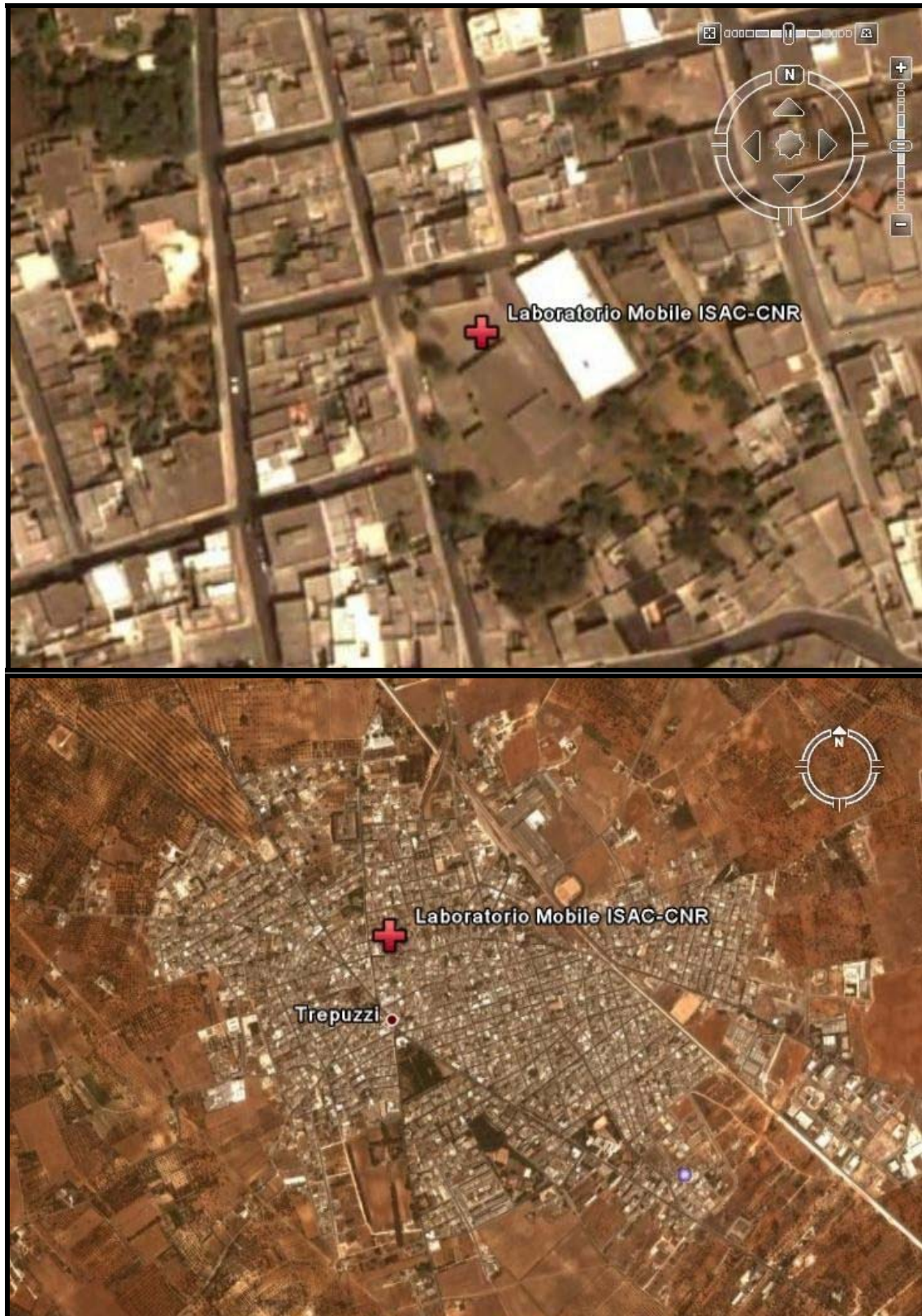


Fig. 2 – Posizione del sito di misura nel centro urbano di Trepuzzi (croce rossa). Immagini tratte da Google Earth (Novembre 2007).

## RISULTATI CONCENTRAZIONI DI AEROSOL ATMOSFERICO E METEOROLOGIA LOCALE

Si noti che nei giorni 01/11/2007 e 02/11/2007 i rilevamenti durano rispettivamente circa 12h e 13h a causa di un'interruzione dell'alimentazione della linea elettrica. Si evidenzia una prevalenza delle direzioni del vento da due settori principali: il settore fra NNE-NNO e quello SSO con venti in genere deboli. Si osserva che sia i valori medi di umidità relativa che di temperatura subiscono una riduzione durante la fine del periodo di monitoraggio. Nel periodo in esame, infine, si osservano alcuni eventi importanti di precipitazione con un massimo misurato il giorno 01/11/2007 (18.7 mm).

I risultati dei rilievi di particolato atmosferico condotti nel periodo Novembre 2007 sono riportati in forma grafica in Fig. 3 insieme con il livello di precipitazione giornaliera. I risultati indicano che durante gli eventi di precipitazione si ha un abbattimento delle polveri atmosferiche ad esclusione del 31/10/2007 in cui però la precipitazione è limitata ad una sola ora di campionamento per cui il suo effetto è inferiore a quella del giorno successivo che risulta maggiore e più distribuita nella giornata.

Nella Figura 4 si riporta l'andamento del rapporto fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 ( $R=PM2.5/PM10$ ) nei giorni in cui tali misure sono simultanee. Il livello medio osservato a Trepuzzi (0.64) è simile a quello solitamente indicato nella letteratura scientifica (intorno a 0.65-0.7).

Nella Tabella 1 si riportano i valori medi, massimi e minimi delle concentrazioni di aerosol atmosferico osservate a Trepuzzi. Nel periodo dei rilevamenti, si osservano due superamenti della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , DM n° 60 del 2 Aprile 2002). I due superamenti (31/10/2007 e 08/11/2007) sono di natura diversa ed una dettagliata discussione è riportata nella sezione "Osservazioni e Commenti" di questa scheda.

I risultati indicano che la frazione PM2.5 nel PM10 è più rilevante nella seconda parte della campagna di misura (a partire dal 06/11/2007) ed in particolare nel secondo giorno di superamento della soglia giornaliera normativa del PM10. L'incremento della frazione fine di polveri atmosferiche (che hanno una origine antropica prevalentemente di combustione) può essere conseguenza di un cambiamento delle caratteristiche delle principali sorgenti di particolato che agiscono sul sito di misura.

Nella Figura 5 si riporta il confronto fra le concentrazioni di PM10 rilevate con il Laboratorio Mobile a Trepuzzi e quelle rilevate dalle centraline della rete di monitoraggio della Provincia di Lecce a Campi Salentina ed a Lecce. Si osserva che nel primo periodo di misura i livelli di concentrazione sono analoghi nei diversi siti incluso il primo giorno di superamento della soglia normativa che è quindi dovuto alla presenza di sorgenti diffuse mentre il secondo periodo di misura presenta differenze marcate fra i siti ad ulteriore conferma della variazione delle sorgenti ed indica che in tale periodo è probabile l'azione a Trepuzzi di sorgenti locali o poste a breve distanza dal sito di misura.

SITO DI MISURA	PM10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		PM2.5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	
	<b>Trepuzzi</b>	Media	<b>30.1</b>	Media
Dev. Standard		12.5	Dev. Standard	11.4
Minimo		11.1	Minimo	7.6
Massimo		56.2	Massimo	43.9
Numero di dati		15	Numero di dati	7

Tabella 1) Confronto tra i valori medi, minimi e massimi di concentrazione rilevati a Trepuzzi nel PM10 e nel PM2.5.

Si osserva che i risultati evidenziano come entrambi i superamenti siano associati a direzioni del vento prevalente dal settore S-SE. Tuttavia il superamento del 08/11/2007 è associato a venti più deboli rispetto a quello del 31/10/2007.

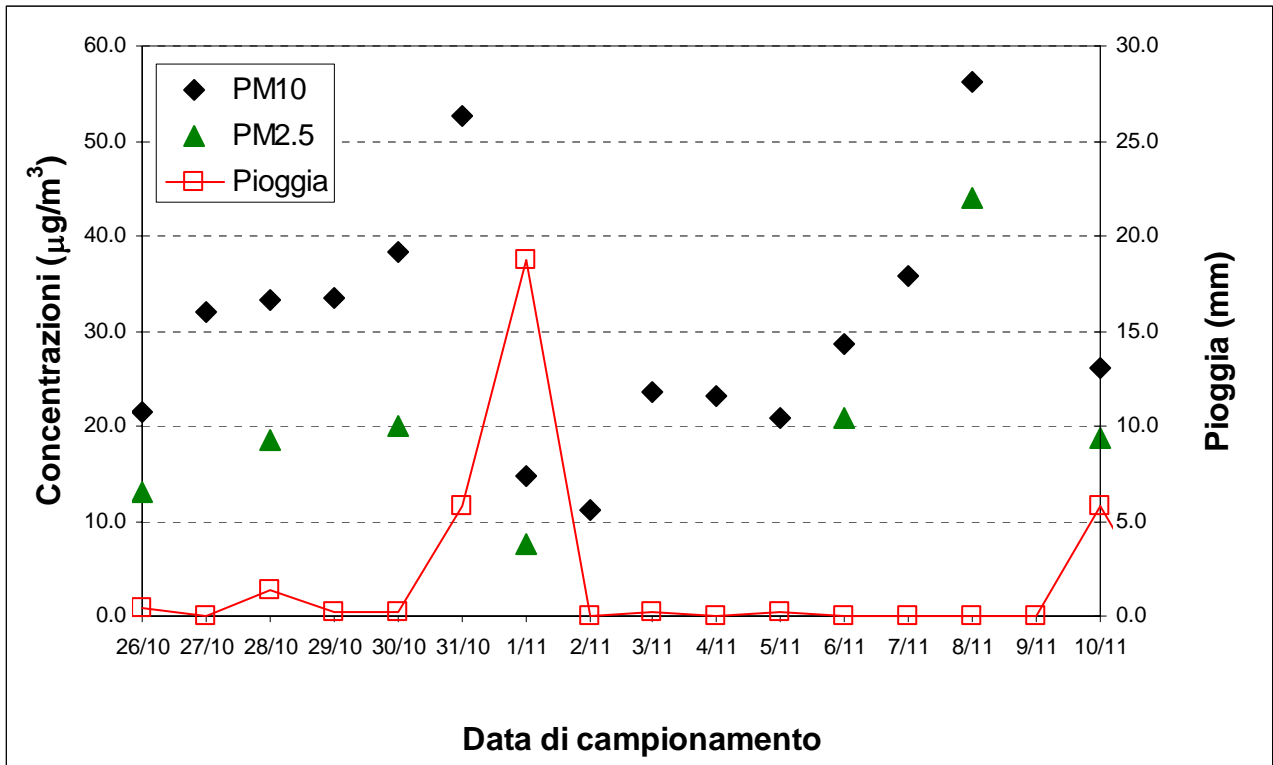


Fig. 3 – Andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e della precipitazione giornaliera in mm H<sub>2</sub>O a Trepuzzi.

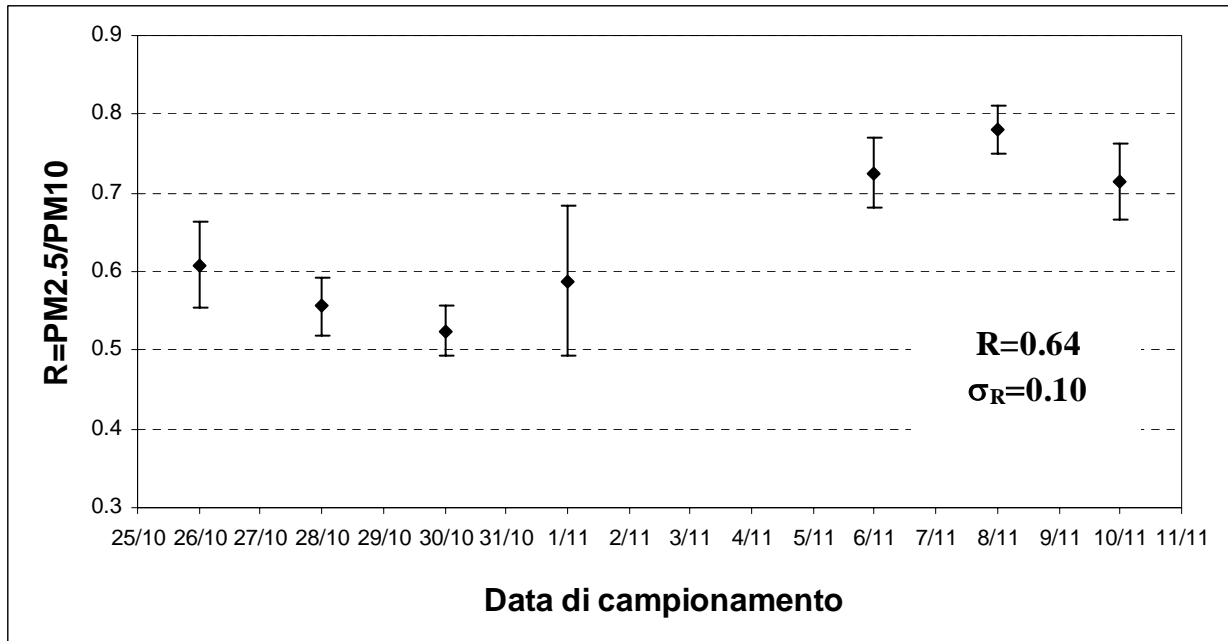


Fig. 4 – Andamento temporale del rapporto R fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 con indicazione del valore medio  $\langle R \rangle$  e della sua deviazione standard  $\sigma_R$ .

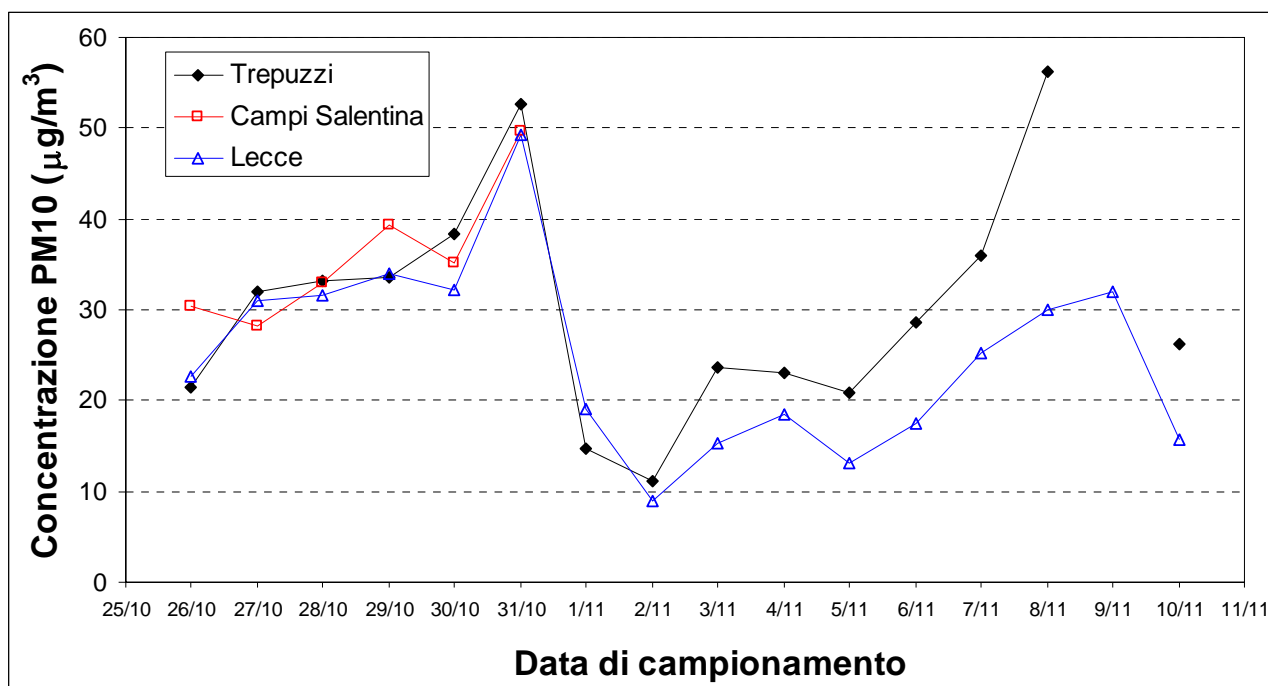


Fig. 5 – Andamento delle concentrazioni di PM10 rilevate dal Laboratorio Mobile a Trepuzzi e dalle centraline della rete di monitoraggio della Provincia di Lecce a Lecce e Campi Salentina.

## RISULTATI CONCENTRAZIONI DI INQUINANTI GASSOSI

In questa campagna di misure sono stati effettuati rilievi sui seguenti gas atmosferici: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> e BTX. 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.

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

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)

Benzene : 8 µg/m<sup>3</sup> media anno (comprensivo del margine di tolleranza per il 2007)

### Valori limite per la protezione degli ecosistemi

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

In Figura 6, si riportano gli andamenti grafici degli Ossidi di Azoto, del Biossido e del Monossido di Azoto, mentre nelle Figure 7 e 8 si osservano gli andamenti dell'Ozono e degli idrocarburi Benzene, Toluene e Xileni totali (somma di m-xilene, p-xilene e o-xilene). La tabella seguente (Tabella 2) riporta le medie delle concentrazioni per i gas monitorati nel periodo in esame e i valori massimi orari (con l'indicazione dell'ora e del giorno in cui tali massimi sono stati rilevati).

<b>Gas</b>	<b>Media (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Max (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	60.1	97.5 (9/11/2007 ore 14)
<b>NO<sub>x</sub></b>	24.1	139.1 (8/11/2007 ore 20)
<b>NO<sub>2</sub></b>	20.6	108.0 (8/11/2007 ore 20)
<b>NO</b>	3.6	44.2 (8/11/2007 ore 10)
<b>Benzene</b>	0.7	3.3 (8/11/2007 ore 21)
<b>Toluene</b>	2.0	27.4 (8/11/2007 ore 11)
<b>Xileni totali</b>	1.3	15.8 (8/11/2007 ore 11)

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

I risultati dei rilevamenti di gas inquinanti a Trepuzzi mostrano che nel secondo periodo di misura (a partire dal 6 novembre) si osservano concentrazioni maggiori degli inquinanti associati a combustione (in particolare ossidi di azoto e benzene). I massimi orari delle concentrazioni di ossidi di azoto e di BTX sono infatti tutti il giorno 8/11/2007.

Per quanto riguarda il confronto 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 inferiore alla soglia di protezione degli ecosistemi (nell'ipotesi che la media del periodo di misura possa essere rappresentativa della media annuale);
- per l'Ozono non ci sono superamenti sia per l'esposizione acuta che cronica (nell'ipotesi che la media del periodo di misura possa essere rappresentativa della media annuale). Infatti sia il massimo delle medie mobili su 8h sia la concentrazione oraria massima sono inferiori al valore bersaglio;
- per il Benzene non ci sono superamenti cronica (nell'ipotesi che la media del periodo di misura possa essere rappresentativa della media annuale). Questa considerazione è avvalorata dal fatto che anche il valore massimo orario è inferiore al valore limite indicato come media annuale.



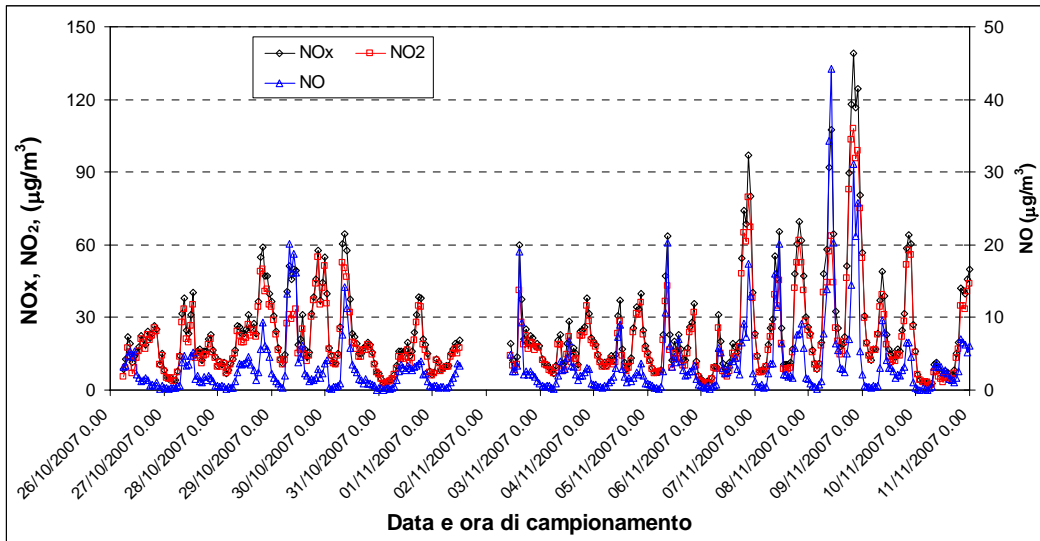


Fig. 6 – Andamento grafico degli Ossidi di Azoto, del Biossido di Azoto e dell’Monossido di Azoto a Trepuzzi (Novembre 2007).

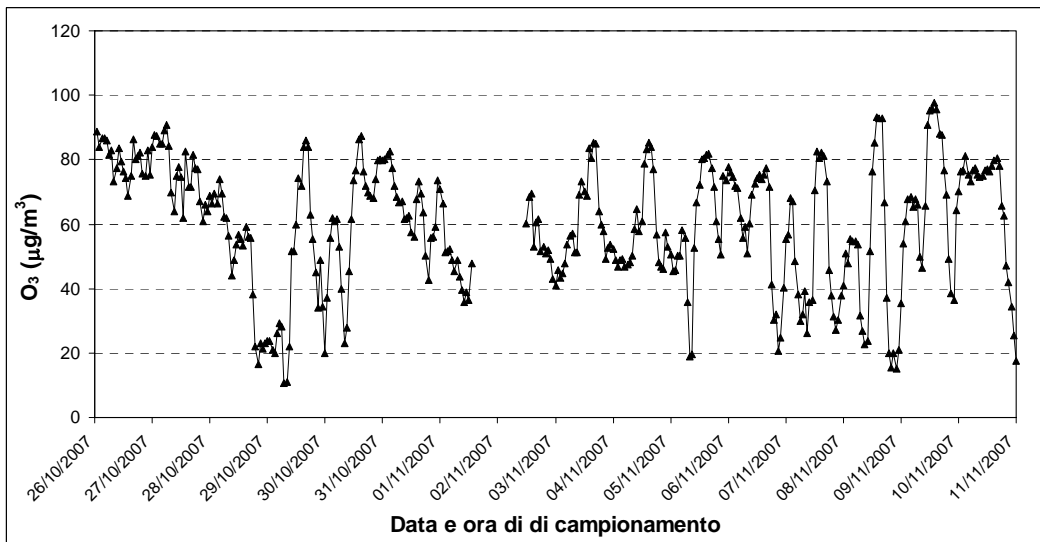


Fig. 7 – Andamento grafico dell’Ozono a Trepuzzi (Novembre 2007).

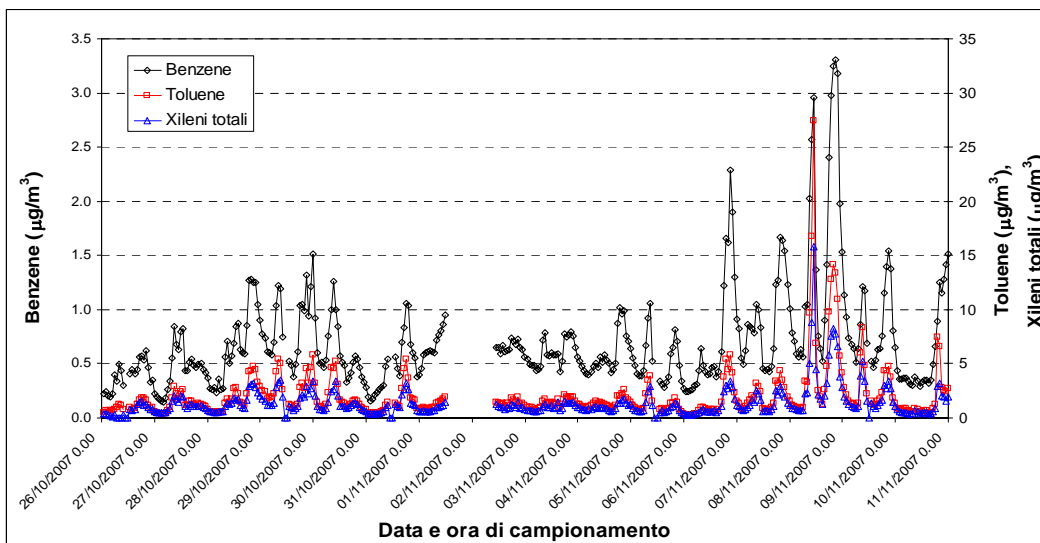


Fig. 8 – Andamento grafico del Benzene, Toluene e Xileni totali a Trepuzzi (Novembre 2007).

## RISULTATI CONCENTRAZIONI DI METALLI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Nella Tabella 3 si riportano i valori medi, massimi e minimi delle concentrazioni di metalli pesanti sia in termini assoluti ( $\text{ng}/\text{Nm}^3$ ) sia in termini relativi ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) rilevati nelle polveri di PM10 e di PM2.5 nella campagna condotta a Trepuzzi. Le concentrazioni di metalli pesanti 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 è 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 è 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  $\sigma_B$ .

In questa campagna di misura, sia nella frazione PM10 che nella frazione PM2.5, si osserva che V, Cd, As, Cr, Sb e Ti risultano spesso non rilevabili (o confrontabili con i bianchi).

Si deve sottolineare che la somma delle masse dei diversi metalli rilevati costituisce in media lo 0.7% della massa di polveri depositata nel PM2.5 e lo 0.8% nel PM10. In particolare, sia nel PM10 che nel PM2.5, la frazione è quasi totalmente relativa al Ferro ed all'Alluminio. Quindi la frazione di metalli che costituisce il particolato atmosferico è piuttosto modesta e 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.

Nella Tabella 4, si riportano i valori di concentrazione osservati nel sito di misura a Trepuzzi, i valori obiettivo e le soglie di valutazione superiore (livello al di sotto del quale i rilevamenti possono essere combinati con tecniche di modellizzazione) ed inferiore indicati dal DL.vo n. 152 del 03 Agosto 2007 per i metalli As, Cd e Ni contenuti nel PM10 e dal DM n. 60/2002 per il Pb ed i valori guida indicati World Health Organization (WHO) (WHO, Air Quality Guidelines for Europe, Regional Publications, European Series n. 91, 2000) che sono tipici di aree urbane e aree di background.

I valori di concentrazione di metalli pesanti rilevati a Trepuzzi 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. La conclusione è comunque avvalorata dal fatto che anche i valori massimi giornalieri sono inferiori ai valori bersaglio.

Nella campagna di monitoraggio di Trepuzzi è stata fatta un'analisi statistica sui metalli pesanti, rilevati nel particolato atmosferico, volta a determinare l'Enrichment Factor (EF), ossia il fattore di arricchimento crostale di ogni metallo pesante rispetto alla sua naturale concentrazione media presente nella crosta terrestre superficiale. In particolare i valori di EF sono stati determinati mediante la formula:

$$EF(X) = ([X]_{\text{air}}/[Ref]_{\text{air}}) / ([X]_{\text{source}}/[Ref]_{\text{source}})$$

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.

<b>Trepuzzi (Novembre 2007)</b>				
	<b>PM10 ng/Nm<sup>3</sup></b>	<b>PM2.5 ng/Nm<sup>3</sup></b>	<b>PM10 µg/g</b>	<b>PM2.5 µg/g</b>
<b>Fe</b>	<b>141.6</b> Min. 7.8 Max. 438.9	<b>75.4</b> Min. 34.2 Max. 171.6	<b>4018.2</b> Min. 271.8 Max. 8343.8	<b>3789.3</b> Min. 1337.3 Max. 9180.6
<b>Al</b>	<b>68.8</b> Min. 9.1 Max. 267.3	<b>33.5</b> Min. 15.0 Max. 59.1	<b>1982.5</b> Min. 713.2 Max. 5082.4	<b>1740.9</b> Min. 341.3 Max. 2944.5
<b>V</b>	<b>2.4</b> Min. 1.8 Max. 4.75	<b>&lt; 1.8</b>	<b>90.3</b> Min. 32.4 Max. 269.1	<b>&lt; 92.2</b>
<b>Ni</b>	<b>4.9</b> Min. 0.3 Max. 19.6	<b>7.3</b> Min. 0.5 Max. 30.4	<b>132.9</b> Min. 13.9 Max. 546.3	<b>391.8</b> Min. 12.5 Max. 1628.1
<b>Cd</b>	<b>&lt; 0.4</b>	<b>&lt; 0.4</b>	<b>&lt; 15.2</b>	<b>&lt; 18.4</b>
<b>Cu</b>	<b>4.7</b> Min. 1.2 Max. 14.4	<b>2.5</b> Min. 1.2 Max. 4.3	<b>154.4</b> Min. 65.9 Max. 549.1	<b>119.0</b> Min. 65.1 Max. 208.2
<b>Zn</b>	<b>10.0</b> Min. 2.4 Max. 33.9	<b>6.0</b> Min. 2.4 Max. 9.7	<b>342.2</b> Min. 101.6 Max. 1294.1	<b>298.1</b> Min. 90.9 Max. 467.1
<b>Mn</b>	<b>3.8</b> Min. 0.5 Max. 11.2	<b>2.2</b> Min. 1.4 Max. 3.1	<b>108.2</b> Min. 34.4 Max. 213.8	<b>113.0</b> Min. 40.2 Max. 161.5
<b>As</b>	<b>&lt; 1.0</b>	<b>&lt; 0.9</b>	<b>&lt; 38.0</b>	<b>&lt; 46.1</b>
<b>Pb</b>	<b>11.6</b> Min. 0.7 Max. 106.3	<b>10.3</b> Min. 0.7 Max. 47.0	<b>334.0</b> Min. 30.8 Max. 2775.3	<b>496.8</b> Min. 39.5 Max. 2341.0
<b>Cr</b>	<b>5.7</b> Min. 0.8 Max. 27.8	<b>2.7</b> Min. 0.8 Max. 10.3	<b>&lt; 156.3</b>	<b>&lt; 142.7</b>
<b>Sb</b>	<b>&lt; 1.1</b>	<b>&lt; 0.9</b>	<b>&lt; 39.7</b>	<b>&lt; 46.1</b>
<b>Ti</b>	<b>&lt; 1.3</b>	<b>&lt; 0.9</b>	<b>&lt; 44.1</b>	<b>&lt; 46.1</b>

Tabella 3) Riassunto delle concentrazioni medie e delle composizioni medie in massa dei metalli in tracce nel PM10 e PM2.5 rilevati a Trepuzzi (Novembre 2007).

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. 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.

Elemento	Rilevamenti a Trepuzzi (ng/m <sup>3</sup> )	Indicazioni WHO (ng/m <sup>3</sup> )		Indicazioni Normative (ng/m <sup>3</sup> )		
		Sito urbano	Livello di background	Aree urbane	Valore limite	Soglia di valutazione inferiore
<b>As</b>	<b>&lt; 1.0</b>	1-3	20-30	6	2.4	3.6
<b>Cd</b>	<b>&lt; 0.4</b>	0.1	1-10	5	2	3
<b>Ni</b>	<b>4.9</b>	1	9-60	20	10	14
<b>Pb</b>	<b>11.6</b>	0.6	5-500	500	200	350

Tabella 4) 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 Trepuzzi nel PM10. Le indicazioni normative sono riferite a medie annuali. I superamenti delle soglie di valutazione superiore ed inferiore vanno determinati sulla base delle concentrazioni del quinquennio precedente. Si considera superata una soglia se, nel quinquennio precedente, è stata superata per almeno tre anni non consecutivi.

Nella Figura 9 si riportano i valori di EF ottenuti nel sito di Trepuzzi. Si deve sottolineare che nel grafico si riportano solamente i metalli che presentano, per un congruo numero di campioni, concentrazioni superiori al limite di rilevabilità della metodica di analisi o confrontabili con il livello medio osservato nei filtri bianchi (fondo). I risultati indicano che, sia nel PM10 che nel PM2.5, i metalli Al e Mn presentano valori di EF molto bassi (prossimi all'unità) e quindi sono di origine comune e prettamente crostale mentre Pb, Cu, Zn e Ni risultano arricchiti con valori di EF simili nella frazione PM2.5 e PM10.

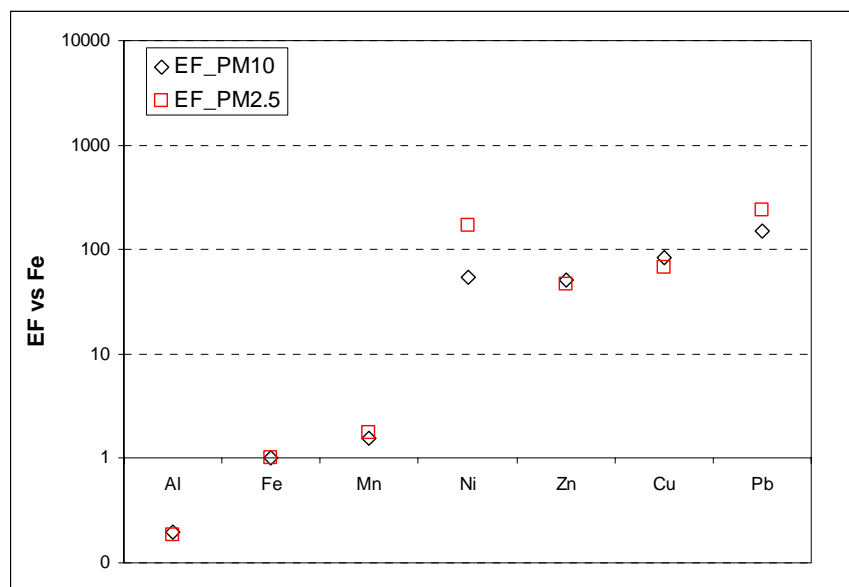


Fig. 9 – Fattore di arricchimento (EF) dei vari metalli rilevati nel PM10 e nel PM2.5 a Trepuzzi.

## COMMENTI E CONSIDERAZIONI

Come accennato nelle sezioni precedenti di questa relazione sono stati osservati due superamenti della soglia normativa riguardante la media giornaliera del PM10 ed i due superamenti sono associati a fenomenologie diverse. Infatti il superamento del 31/10/2007 avviene in concomitanza con un fenomeno di intrusione di polveri Africane nel Salento ed è quindi, almeno in parte, dovuto alla presenza di tale fenomeno di trasporto di lungo raggio. Questo è confermato da diverse informazioni. Infatti le simulazioni del DREAM-ICOD riportate nelle Figure 10 e 11 mostrano un significativo carico di aerosol nell'atmosfera che copre

interamente la Puglia. Inoltre il 31/10/2007 presenta significative concentrazioni di metalli di origine crostale (Fe, Mn, Al e Ti). La massa di metalli risulta, in tale giorno, l'1.5% del PM10 che è un valore ben al di sopra della media (0.7%) inoltre risulta l'unico giorno in cui il titanio risulta chiaramente misurabile al di sopra dei livelli di soglia ed il Ti è considerato un tracciante dell'intrusione di polveri Africane. Inoltre si osserva come nel primo periodo di misura il rapporto PM2.5/PM10 è inferiore alla media indicando la presenza di polveri di dimensione coarse che sono caratteristiche dei fenomeni di intrusione di Saharan Dust; infine, il 31/10/2007 rappresenta un giorno di significativo inquinamento da polveri su una vasta area del Salento che non è correlato alla presenza di gas inquinanti da combustione (NOx e BTX). Tutte queste informazioni portano alla conclusione che ci sia stato un fenomeno di intrusione di polveri Africane che ha, almeno in parte, causato il superamento della soglia normativa.

Il superamento osservato il giorno 8/11/2007 è invece di natura diversa. Infatti è spazialmente meno diffuso (non osservato nella centralina di monitoraggio di Lecce) inoltre il peso delle polveri fini (PM2.5) nel PM10 è superiore alla media e non è associato a concentrazioni rilevanti dei metalli crostali. Anzi la massa di metalli rilevata in tale giorno corrisponde solo al 0.55% del PM10 che è un valore significativamente inferiore alla media (0.7%). Inoltre nei giorni a partire dal 6/11/2007 sono osservate concentrazioni maggiori dei gas di combustione (NOx e BTX) ed in particolare il giorno 8/11 rappresenta il massimo non solo del PM10 ma anche delle concentrazioni giornaliere di NOx e B, come si osserva in Figura 12.

La correlazione delle concentrazioni di particolato e dei gas inquinanti NOx e benzene suggerisce che in tale giorno siano attive sorgenti antropiche localizzate di combustione. Tenendo conto che l'andamento orario delle concentrazioni riportato in Figura 13 mostra che si hanno tipicamente aumenti di concentrazione dei gas menzionati durante la mattinata e nelle ore pomeridiane e serali. Inoltre i giorni a partire dal 6/11/2007 sono caratterizzati da una significativa riduzione della temperatura atmosferica (Figura 27) per cui è ipotizzabile che il superamento della soglia del PM10 il giorno 8/11/2007 possa essere in larga misura dovuto alle emissioni del riscaldamento domestico.

Nella Tabella 5 si riporta la matrice di correlazione fra i vari elementi rilevati a Trepuzzi, nel PM10, includendo solo i metalli che sono più facilmente rilevabili al di sopra dei valori di fondo. In rosso le correlazioni maggiori di 0.7. Si osserva una correlazione significativa fra le concentrazioni di PM10 e gli elementi crostali e fra i diversi metalli crostali. Questo non è sorprendente come conseguenza della presenza di intrusione di polveri Africane. Si osserva comunque anche una correlazione fra metalli antropici (Zn-Cu).

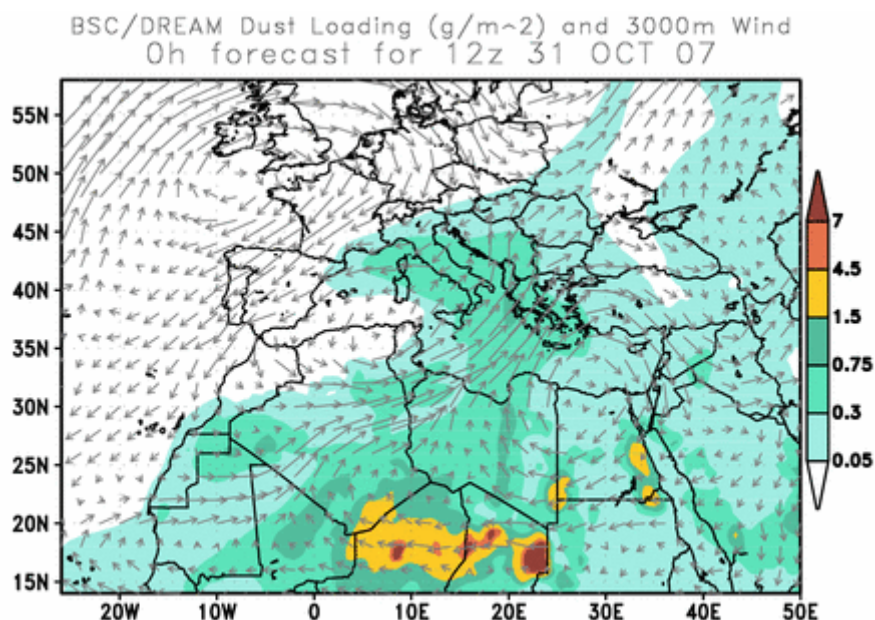


Figura 10) Mappa del carico aerosolico simulata dal DREAM-ICOD tratta dal sito [www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM/](http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM/) per il giorno 31/10/2007.

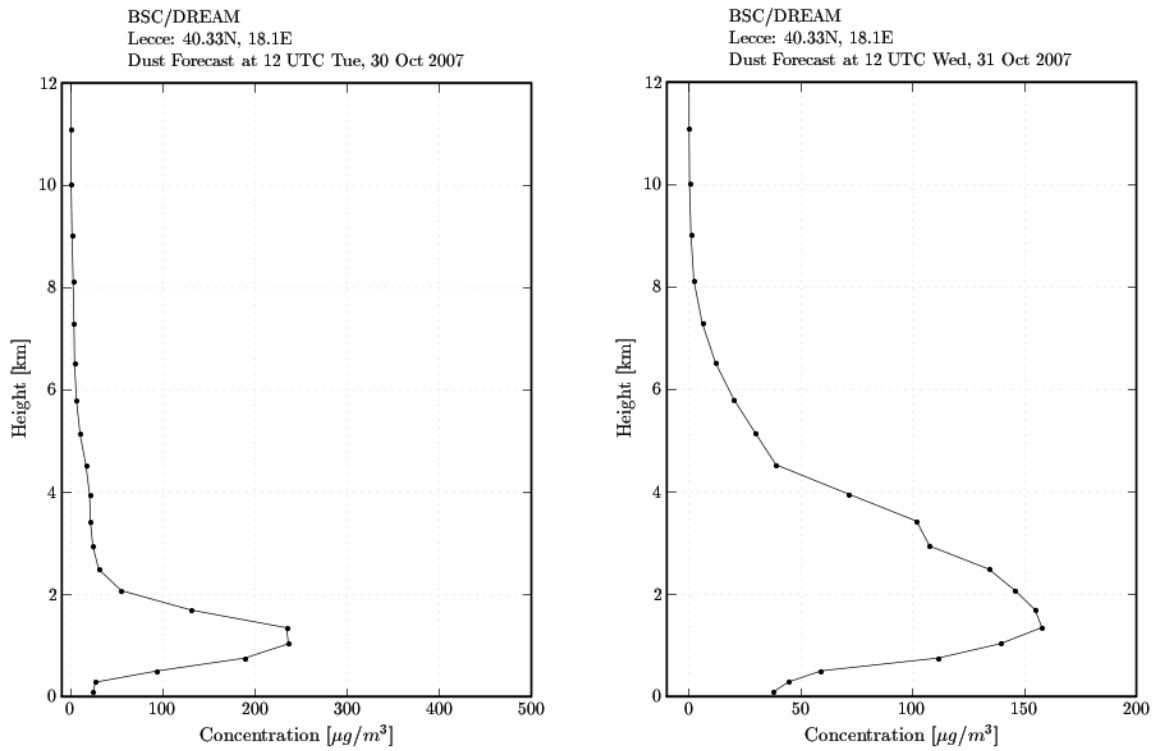


Figura 11) Profili di concentrazione di aerosol in quota simulati su Lecce da DREAM-ICOD per il giorno 30/10/2007 (a sinistra) e 31/10/2007 (a destra). I profili sono tratti dal sito [www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM/](http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM/).

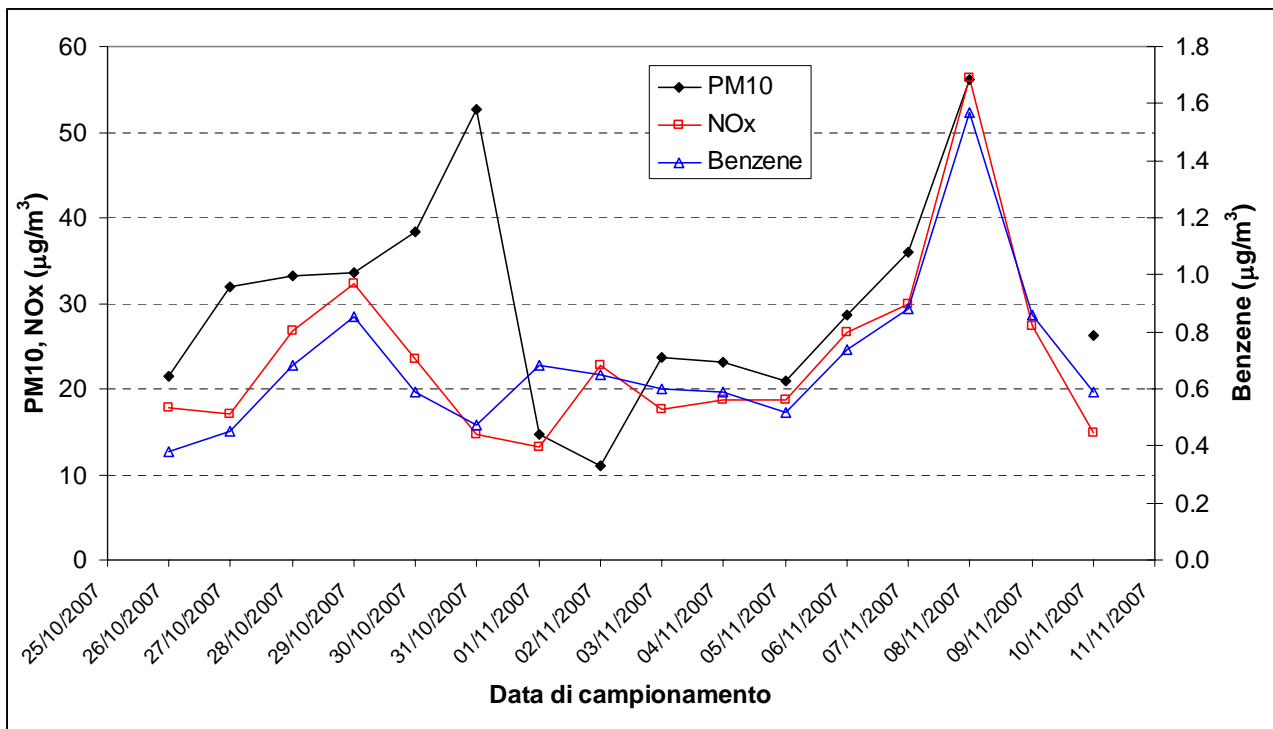


Fig. 12 – Andamento delle medie giornaliere di PM10, NOx e Benzene rilevate a Trepuzzi.

PM10	Fe	Al	Ni	Cu	Zn	Mn	Pb	PM10
Fe	1.00	0.89	0.80	0.25	0.14	0.98	0.27	0.80
Al		1.00	0.61	0.03	0.01	0.85	0.28	0.64
Ni			1.00	0.14	0.11	0.81	0.05	0.54
Cu				1.00	0.91	0.26	-0.01	0.28
Zn					1.00	0.18	-0.12	0.17
Mn						1.00	0.25	0.86
Pb							1.00	0.21
PM10								1.00

Tabella 5) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a Trepuzzi nel PM10 nel Novembre 2007.

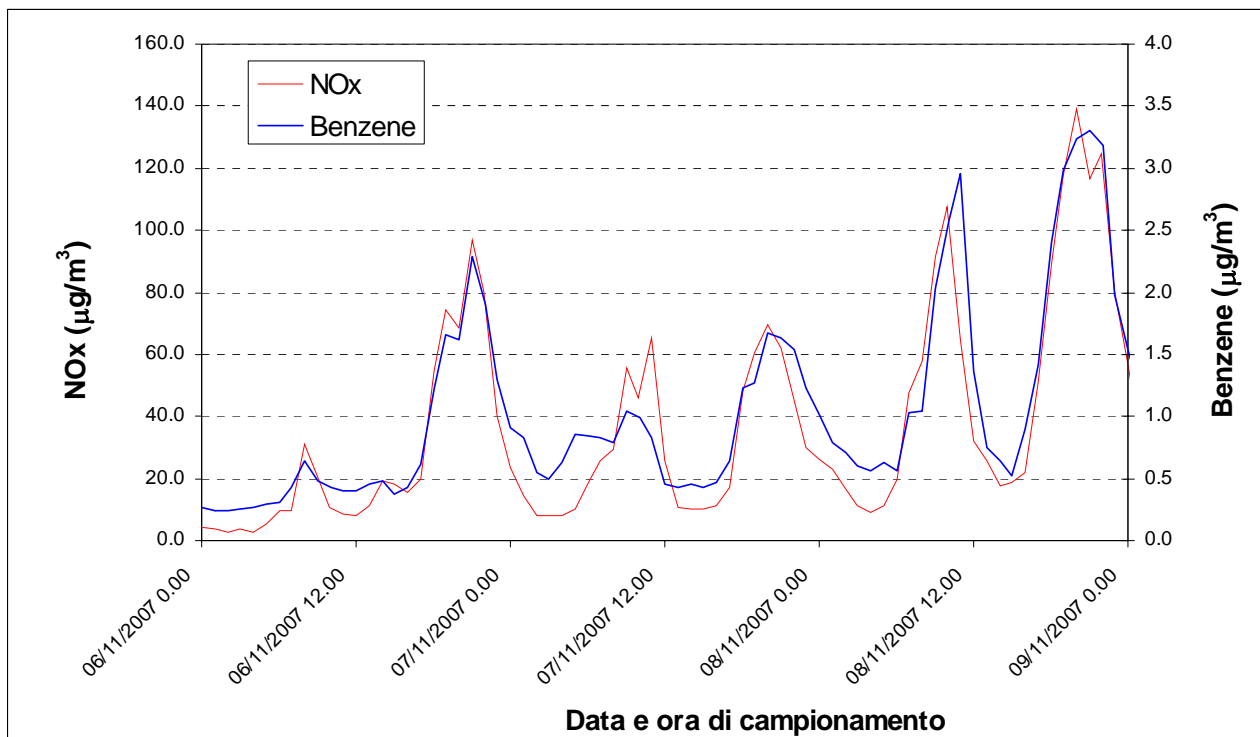


Fig. 13 – Confronto delle concentrazioni orarie di NOx e Benzene nel periodo 6-10 Novembre 2007 a Trepuzzi.

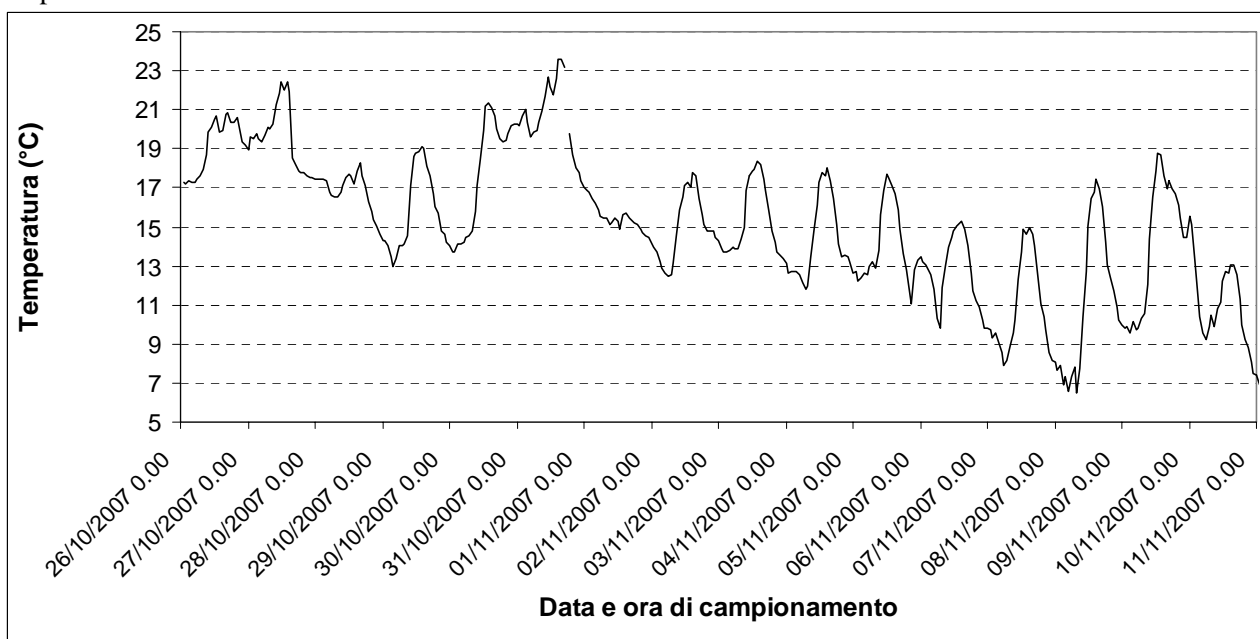


Fig. 14 – Andamento orario della temperatura atmosferica durante la campagna di misura a Trepuzzi.

## CONCLUSIONI

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

- a) I rilevamenti di aerosol (PM10 e PM2.5), eseguiti nell'abitato Trepuzzi in Via Galilei, in un sito caratterizzabile come sito di fondo urbano, hanno evidenziato un livello medio di PM10 di 30.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ed un livello medio di PM2.5 di 20.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- b) Nel periodo in esame si osservano due superamenti (31/10/2007 e 08/11/2007) della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 del limite legislativo di 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (media giornaliera). Tali superamenti avvengono per cause diverse. Il 31/10/2007 è infatti un caso di intrusione di polveri Africane che è confermato sia dalle simulazioni DREAM-ICOD sia dai rilevamenti svolti. Infatti il 31/10/2007 si osservano rilevanti concentrazioni dei metalli crostali (Fe, Mn, Al e Ti). In particolare il Ti è considerato un potenziale tracciante dei fenomeni di trasporto di polveri Africane. Inoltre il 31/10/2007 è un giorno di rilevante concentrazione di PM10 anche in altri siti di misura del Salento indicando un giorno di inquinamento atmosferico da polveri su di un'area vasta come avviene durante i fenomeni di Saharan Dust. Il superamento rilevato il giorno 8/11/2007 ha invece una natura diversa ed è dovuto al contributo di sorgenti antropiche di combustione. Infatti in tale periodo si osserva un aumento del peso delle polveri fini (PM2.5) nel PM10 associato ad un incremento dei gas di combustione (NOx e benzene). Inoltre l'alta concentrazione di polveri sembra più limitata spazialmente al caso di Trepuzzi indicando come probabile causa sorgenti locali di combustione dovuti in larga misura al riscaldamento domestico.
- c) Il rapporto R fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 ha un valore medio di 0.64, con una deviazione standard di 0.10. Tale rapporto, tenendo conto delle deviazioni standard, risulta simile al rapporto medio osservato con il Laboratorio Mobile (R=0.7) e a quello solitamente indicato nella letteratura scientifica. Risulta di interesse il fatto che tale rapporto aumenti a partire dal 6/11/2007 nel secondo periodo di misura. Infatti l'andamento osservato di tale rapporto indica che a partire dal 6 novembre aumentano le polveri fini nel PM10 e questo è compatibile con la presenza di sorgenti antropiche di combustione ed è in linea con l'aumento osservato delle concentrazioni degli inquinanti gassosi (NOx e benzene), in tale periodo, che sono associabili a combustioni.
- d) Le concentrazioni degli inquinanti gassosi monitorati (NO, NO<sub>2</sub>, NOx, O<sub>3</sub>, benzene, toluene e xilene) risultano entro i limiti imposti dalla normativa vigente. Tuttavia questa informazione è indicativa in quanto limitata al periodo di misura svolto e non sono stati fatti campionamenti di lungo periodo (ad esempio annuali).
- e) Le concentrazioni rilevate di metalli pesanti sia nel PM10 sia nel PM2.5 sono entro i valori limite indicati dalla legislazione vigente. Si evidenzia che tale informazione è indicativa in quanto non sono stati eseguiti campionamenti di lungo periodo (ad esempio annuali). Tuttavia il risultato è avvalorato dal fatto che anche i massimi di concentrazione giornaliera sono entro i valori bersaglio indicati come media annuale.
- f) L'analisi del fattore di arricchimento crostale indica che, sia nel PM10 che nel PM2.5, i metalli Al e Mn presentano valori di EF molto bassi (prossimi all'unità) e quindi sono di origine comune e prettamente crostale. I metalli Pb, Cu, Zn e Ni risultano invece arricchiti. I fattori di arricchimento sono simili nelle due frazioni: PM10 e PM2.5.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il personale della Scuola Materna di Trepuzzi in Via Galilei per la disponibilità ad ospitare il Laboratorio Mobile. Si ringrazia il Dr. P. Martano di ISAC-CNR per avere fornito alcuni dati meteorologici e l'Ing. C. Elefante di ISAC-CNR per l'aiuto con la gestione informatica del Laboratorio Mobile. Si ringrazia inoltre il Dr. S. Francioso dell'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.



## BIBLIOGRAFIA

Manno E., Barrica D., Dongarrà G., 2006. "Metal distribution in road dust samples collected in an urban area closet o a petrolchemical plant at Gela, Sicily", *Atmospheric Environment* 40, pp. 5929-5941.

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.

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.