

**MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI A TRICASE
(Dicembre 2005)**

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

**Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima ISAC-CNR
Sezione di Lecce**



Febbraio 2006

INTRODUZIONE

Nel periodo dal 13/12/05 al 22/12/05 sono stati svolti, in collaborazione con l'Ufficio Ambiente dell'Amministrazione Provinciale di Lecce, dei prelievi di PM10 e di PM2.5 a Tricase (LE). Tali prelievi si inseriscono in una serie di campagne di misura per la determinazione delle concentrazioni del particolato atmosferico nel territorio Salentino. Il monitoraggio è stato realizzato presso il Liceo Scientifico statale "G. Stampacchia" di Tricase sito in P.zza G. Galilei (che ringraziamo per l'ospitalità ed in particolare il responsabile dell'istituto Prof. Renzo Francesco).

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) e analizzatore di Benzene, Toluene e Xilene (BTX, Syntech Spectras), linea di campionamento sequenziale di PTS (Zambelli Explorer).

Il Laboratorio Mobile era anche dotato di una linea manuale di campionamento di PM2.5 e di una stazione meteorologica (basata su un acquirente Campbell Scientific CR200) dotata di un sensore per la temperatura e per l'umidità dell'aria (Campbell Scientific CS215), un anemometro sonico bidimensionale (WindSonic) ed un pluviometro (Environmental Measurements ARG100); entrambe le strumentazioni fornite dalla Sezione di Lecce dell'Istituto ISAC-CNR.

Il Laboratorio Mobile è stato posto all'interno dell'area del Liceo Scientifico, come indicato nella Figura 1. Nella figure 2 è possibile osservare la stazione meteorologica posta sul palo pneumatico del Laboratorio Mobile.

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). 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. Questo non è stato possibile in alcuni casi per problemi connessi con l'alimentazione elettrica del Liceo.



Fig. 1 – Mezzo mobile a Tricase (Dicembre 2005)



Fig. 2 –Anemometro e sonda per la temperatura e l'umidità dell'aria (Dicembre 2005)

Il particolato è stato raccolto su filtri in fibra di quarzo (Millipore) del diametro di 47 mm. Sui filtri sono state svolte le determinazioni gravimetriche, presso l'Istituto ISAC del CNR, mediante pesata (con bilancia analitica Scaltec – sensibilità 5 cifre decimali) prima e dopo il campionamento. La procedura di condizionamento, seguita per ridurre l'interferenza dell'umidità sul peso dei filtri, prevede il collocamento delle membrane per 24 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.

L'incertezza è stata stimata attraverso l'analisi di filtri bianchi utilizzati in campo ed i risultati evidenziano che l'incertezza è di tipo essenzialmente casuale ed è stimabile, al livello di due deviazioni standard dei bianchi sul campo, in circa $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le determinazioni analitiche dei metalli in tracce sono state svolte presso il Laboratorio di Chimica della Cooperativa Bruno Buozzi con sede a Ravenna, accreditato SINAL e certificato UNI 9001, mediante Assorbimento Atomico con fornetto di grafite (GF-AAS) per tutti i metalli cercati ad eccezione del Fe che è stato analizzato mediante Assorbimento Atomico in fiamma (F-AAS). I metalli ricercati sono stati i seguenti: Cd, V, Ni, Fe, Cu, Mn, As e Zn.

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, della stazione meteorologica installata sul Laboratorio Mobile.

RISULTATI

Nella Tabella 1 sono riportati i valori medi di concentrazione di PM10 e PM2.5 ottenuti durante il monitoraggio a Tricase. I risultati sono riportati in forma grafica in Figura 3 insieme con i valori di precipitazione rilevati a Tricase con la stazione meteorologica del Laboratorio Mobile. I risultati indicano che la velocità media del vento a bassa quota è piuttosto modesta in tutto il periodo di misura e presenta un massimo il giorno 18/12/2005. L'andamento della temperatura media dei diversi campionamenti mostra una netta diminuzione il 18/12/2005 ed una ulteriore diminuzione nella notte fra il 18/12/2005 ed il 19/12/2005. La direzione di provenienza del vento è piuttosto variabile nel primo periodo di misura e si stabilizza poi a

partire dal 19/12/2005 con direzioni prevalenti da Ovest. Le precipitazioni sono invece concentrate nel primo periodo della campagna di misura.

SITO DI MISURA	PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	DEV.STAND. $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	DEV.STAND. $\mu\text{g}/\text{m}^3$
TRICASE	57.7 (10)	32.2 (10)	40.1 (5)	30.1 (5)

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

Possiamo notare che i valori medi di PM10 sono relativamente alti, rispetto a quanto rilevato come media generale dei dati disponibili dal Laboratorio Mobile (Contini et al, 2007), e si presentano due periodi con caratteristiche completamente diverse. Il primo periodo fino al 18/12/2005 presenta concentrazioni significativamente inferiori a quelle rilevate nel secondo periodo fra il 19/12/2005 ed il 22/12/2005. Inoltre ci sono stati 4 superamenti della soglia giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, avvenuti il 19/12/2005, il 20/12/2005, il 21/12/2005 ed il 22/12/2005 che coincidono con gli ultimi giorni di campionamento. Il superamento del 16/12/2005 è ottenuto da un periodo di campionamento di sole 12 ore e quindi non è da ritenersi tale in quanto la media deve essere fatta su periodi di 24 ore. I risultati indicano quindi che nel secondo periodo di misura si ha una sostanziale variazione nelle emissioni delle sorgenti (o nel tipo di sorgenti) che influenzano in maniera prevalente il sito in esame. In questo ultimo periodo di misura si ha una predominanza di vento proveniente da Ovest e cioè dal centro dell'abitato di Tricase e questa è la direzione in cui si ha il massimo di concentrazione. Alla luce di questi risultati è quindi possibile ipotizzare che i valori di concentrazione elevati che si osservano negli ultimi giorni di campionamento siano in parte dovuti alle emissioni caratteristiche della zona abitata ed in parte alle emissioni dovute al traffico ed al riscaldamento domestico. Le emissioni da riscaldamento possono essere aumentate, nei giorni in questione, a causa della diminuzione di temperatura ambientale. Gli alti valori di concentrazione sono poi favoriti sia dalla bassa velocità del vento che non favorisce il trasporto e la diffusione di emissioni locali sia dalla bassa temperatura che favorisce la stabilità della fase aerosol, rispetto a quella gassosa, nella formazione di aerosol secondari (Vecchi et al 2004). La zona di Tricase non era ancora fornita dal sistema di distribuzione del metano e sono spesso utilizzati altri combustibili fra cui legna, pellets e sansa. Tali combustibili sono caratterizzati da forti emissioni di particolato con scarso contenuto di metalli ed alto contenuto di sostanze di origine organica (Fine et al 2001, Fine et al 2002). Ad esempio è stimato che in Lombardia (Fonte: ARPA Lombardia progetto INEMAR) le emissioni nel 2003 da combustione di legna e similari costituiscono il 25% delle emissioni da combustione di PM2.5 ed il 22% di delle emissioni di PM10. Questo studio evidenzia inoltre che le emissioni di aerosol da combustioni non industriali sono caratterizzate da una prevalenza di particelle fini.

I valori di PM2.5 si attestano in circa il 64% di quelli di PM10. Nella Figura 4 si riporta l'andamento del rapporto fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 ($R = \text{PM2.5}/\text{PM10}$) nei giorni in cui tali misure sono simultanee. Il valore medio di R è 0.64 con una deviazione standard di 0.06 ed è in linea con il valore medio ottenuto su tutti i rilevamenti svolti con il laboratorio mobile (0.7 ± 0.14) e con i valori riportati in letteratura per altri siti di misura. A titolo di esempio si riporta in letteratura, CAFE – Clean Air For Europe - (CAFE Working Group on Particulate Matter, dicembre 2004, pag 11), un valore caratteristico (su medie annuali) di R pari a circa 0.66 anche se con sostanziali variazioni dovute al posizionamento delle centraline di monitoraggio. Il valore riscontrato a Tricase è quindi da ritenersi caratteristico di zone urbane/residenziali. Si nota che il valore di R verso la fine del periodo di campionamento (e quindi nei giorni ad alta concentrazione) tende ad essere più alto e questo è compatibile con un cambiamento delle caratteristiche delle emissioni con un relativo incremento delle particelle fini (spesso generate nei processi di combustione) rispetto alla frazione coarse.

Le mappe dell'Aerosol Index rilevate dal TOMS e l'analisi di simulazioni ICOD e back-trajectories a 7 giorni centrate su Lecce (entrambe non riportate in questa scheda) nel periodo di campionamento non evidenziano particolari accumuli di aerosol sulla Puglia nei giorni in cui sono avvenuti i superamenti della soglia di PM10 imposta dalla Normativa. Quindi tali superamenti non sono dovuti a fenomeni di trasporto di polveri Africane.

I risultati evidenziano correlazioni significative sia con la velocità del vento sia con la direzione del vento. Infatti i valori più alti di concentrazione si hanno per venti di bassa intensità e provenienti da Ovest (i.e. dal centro cittadino).

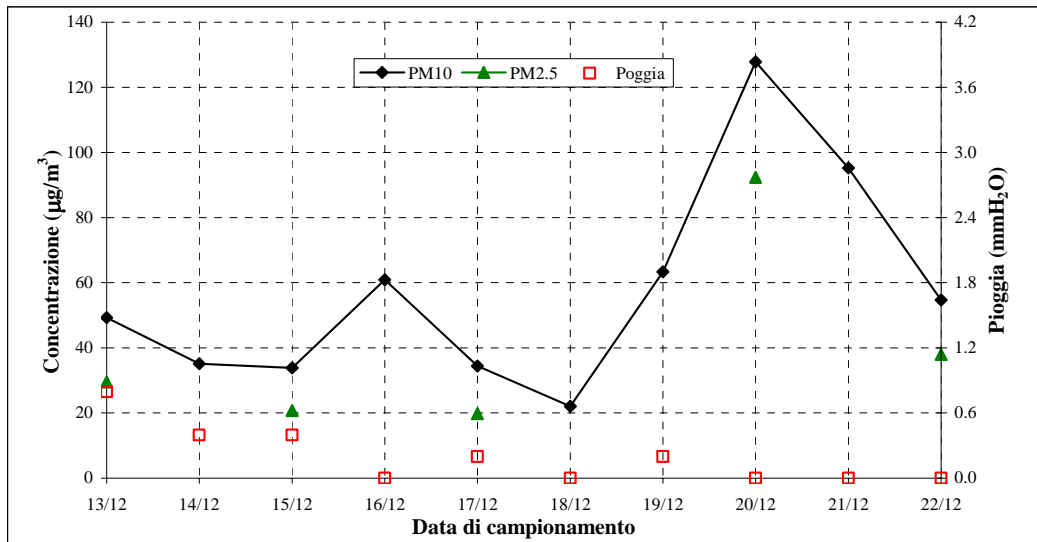


Fig. 3 – Andamento delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e della precipitazione giornaliera in mm H₂O.

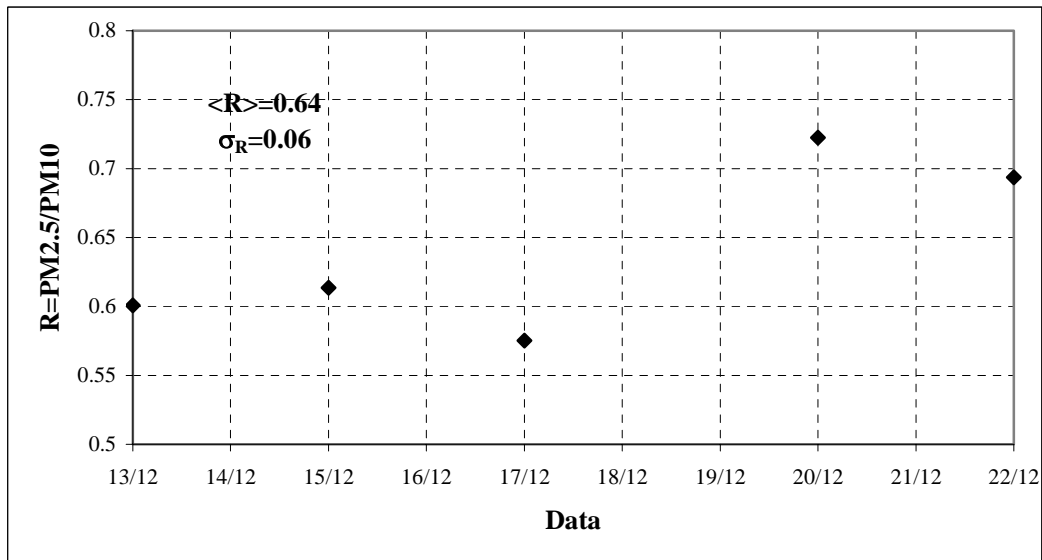


Fig. 4 – Andamento temporale del rapporto R fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 con indicazione del valore medio $\langle R \rangle$ e della sua deviazione standard σ_R .

Nella Tabella 2 sono riportati i valori medi dei metalli rilevati nelle polveri di PM10 e PM2.5. 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. Nella Tabella 3 i valori medi delle concentrazioni in massa sono riportate in termini relativi riferite alla massa di polveri rilevata sui filtri.

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 il PM10 ed il PM2.5 per As (limite di rilevabilità 1 ng), V (limite di rilevabilità 10 ng) ed anche Mn che è stato analizzato con un limite di rilevabilità pari a 10 ng. In questi casi è stata assunta come soglia di concentrazione il limite di rilevabilità diviso per il volume di campionamento. In questi casi l'indicazione del valore medio è essenzialmente indicativa di una soglia di concentrazione del metallo considerato. Per altri metalli fra cui il Cu e quelli in tracce di carattere antropico Cd, Ni i livelli rilevati sono spesso confrontabili con il livello medio osservato nei filtri bianchi (fondo). La massa effettiva di metalli contenuta nelle polveri 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 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 conservativa considerando la massa almeno uguale al valore di σ_B .

Le concentrazioni rilevate nel PM2.5 sono generalmente più basse di quelle rilevate nel PM10. I risultati evidenziano che i livelli di concentrazione dei metalli non presentano significative variazioni nei due periodi di misura come invece avviene per la concentrazione di polveri. I metalli Ni, Cd, V, As a carattere prevalentemente antropico (traffico veicolare, emissioni industriali e combustione di olii combustibili) sono a livelli generalmente modesti e non presentano significativi incrementi a parte un modesto aumento del livello di Cd verso la fine del periodo di misura. Questo è compatibile con il fatto che l'incremento delle polveri sospese dopo il 18/12/2005 sia prevalentemente dovuto a polveri di origine essenzialmente organica (e quindi di natura carboniosa) provenienti da combustioni di legna, pellets, sansa e similari.

Si sottolinea che 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) anche se tale metallo non è rilevato in queste analisi dato che l'utilizzo di benzine verdi ha ridotto significativamente il livello di Pb nelle aree urbane/residenziali. Mentre 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 contenuti nel PM10 sono riportati in tabella 2.

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.

Elemento	Valore rilevato Nel PM10 (ng/m ³)	Valore obiettivo (ng/m ³)	Soglia di valutazione superiore (ng/m ³)
As	0.2	6	3.6
Cd	0.23	5	3
Ni	< 2	20	14

Tabella 2) Valori obiettivo e della soglia di valutazione superiore secondo la Direttiva Europea (2004/107/CE).

	Cd (ng/Nm ³)	V (ng/Nm ³)	Fe (ng/Nm ³)	Cu (ng/Nm ³)	Ni (ng/Nm ³)	Mn (ng/Nm ³)	Zn (ng/Nm ³)	As (ng/Nm ³)
Tricase PM10	0.23	<0.3	116.2	10.1	< 2.0	<0.4	38.6	0.2
Tricase PM2.5	0.52	<0.2	28.4	10	1.8	<0.2	25.2	<0.02

Tabella 3) Riassunto delle concentrazioni medie dei metalli in tracce nel PM10 e PM2.5 rilevati a Tricase.

	Cd (µg/g)	V (µg/g)	Fe (µg/g)	Cu (µg/g)	Ni (µg/g)	Mn (µg/g)	Zn (µg/g)	As (µg/g)
Tricase PM10	4.2	<7.1	2255.4	224.7	< 44.5	<8.3	814.2	4.66
Tricase PM2.5	7.7	<6.9	988.4	337.1	62.5	<6.9	868.2	<0.7

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

CONCLUSIONI

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

- a) La media delle concentrazioni di PM10 durante il periodo di monitoraggio è risultata superiore alla media generale di tutti i rilevamenti effettuati a partire dal 2002 ($57.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rispetto ad un valore medio di $34.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Si evidenziano quattro superamenti del limite legislativo di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (media giornaliera) previsto a partire dal 2005. Tali superamenti sono avvenuti nei giorni fra il 19/12/2005 ed il 22/12/2005 su giorni successivi.
- b) Le analisi delle mappe TOMS, ICOD e le back-trajectories di AERONET non evidenziano particolari fenomeni di accumulo di aerosol atmosferico che possano indicare un trasporto long-range (ad esempio polveri Africane) nei giorni di superamento della soglia di PM10 imposta dalla Normativa.
- c) L'andamento temporale delle concentrazioni di PM10 e PM2.5 evidenziano due periodi nettamente distinti con il secondo periodo (dopo il 18/12/2005) caratterizzato da livelli di concentrazioni più alti. Tali livelli di concentrazione sono associati a venti di debole intensità provenienti da Ovest (i.e. centro abitato di Tricase) ed a giorni di bassa temperatura ambientale. I risultati indicano la possibilità di una sostanziale influenza delle emissioni da riscaldamento domestico ed in particolare dall'utilizzo di biomasse (legna, pellets sansa e similari).
- d) Il rapporto R fra le concentrazioni di PM2.5 e PM10 ha un valore medio di 0.64 ed è in linea con quanto rilevato in altre zone d'Italia in siti urbani/residenziali. Tuttavia i dati indicano un incremento di R verso la fine del periodo di misura in corrispondenza dei valori più elevati di concentrazione di polveri e questo è compatibile con un cambiamento nelle sorgenti ed un contributo di sorgenti di combustione che è prevalentemente orientato su particelle fini.
- e) Le concentrazioni rilevate di metalli pesanti sia nel PM10 che nel PM2.5 sono in linea con gli altri rilevamenti effettuati e non si evidenziano particolari fenomeni di innalzamento di concentrazione nel secondo periodo di misura. I livelli dei metalli di origine prevalentemente antropica (Cd, V, Ni) sono infatti modesti sia all'inizio del periodo di misura sia alla fine. Questo è compatibile con emissioni da combustione di biomasse.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il Sig. Gennaro Rispoli del Dipartimento di Scienze dei Materiali (Univ. di Lecce), il Liceo Scientifico statale "G. Stampacchia" di Tricase (ed in particolare il responsabile dell'istituto Prof. Renzo Francesco) per l'ospitalità e la dott.ssa Silvia Ferrari dell'Istituto ISAC-CNR. Si ringrazia il Dr. S. Francioso dell'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

BIBLIOGRAFIA

D. Contini, C. Mangia, F. Belosi, D. Cesari, D. Conte, A. Donadeo, S. Francioso, G. Gioia, G.P. Marra, M. Miglietta, U. Rizza, I. Schipa, A. Tanzarella, 2007: Studio di qualità dell'aria nella Provincia di Lecce, Casa Editrice Salentina.

Fine P. M., Cass G. R., Simoneit B. R. T., 2001. "Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States", Environ. Sci. Technol. 35, pp. 2665-2675.

Fine P. M., Cass G. R., Simoneit B. R. T., 2002. "Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States", Environ. Sci. Technol. 36, pp. 1442-1451.

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.