

**MONITORAGGIO DI INQUINANTI ATMOSFERICI  
PRESSO IL TECHNICAL CENTER S.R.L.  
PROTOTIPO GROUP  
(PISTA DI NARDO')**

**(Gennaio 2009)**

**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

Nel periodo compreso tra il giorno 05/01/09 ed il giorno 15/01/09 sono stati svolti a Santa Chiara di Nardò, (località Fattizze, LE), in collaborazione con l'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce, dei prelievi di particolato PM10 e di alcuni gas atmosferici, misurando in particolare le concentrazioni di: 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. In particolare il monitoraggio è stato realizzato con il Laboratorio Mobile, localizzato nell'area della pista di Nardò presso il Technical Center s.r.l. Prototipo Group, come mostrato nelle Figure 1 e 2. Si ringrazia tutto il personale della pista di Nardò per l'ospitalità ricevuta e l'aiuto nella logistica ed in particolare il Sig. Rizzato. Le immagini in Figura 2a e 2b sono tratte dal sito di Google Earth e rappresentano la posizione geografica del sito di monitoraggio. Le coordinate del sito di misura erano: LAT 40° 19' 17.58''N, LON 17° 50' 00.43''E. Il sito di misura è classificabile come sito di fondo.

## MATERIALI E METODI

I campionamenti sono stati effettuati utilizzando il Laboratorio Mobile dell'Istituto ISAC del CNR equipaggiato con la seguente strumentazione, messa a disposizione dalla Provincia di Lecce: campionatore sequenziale di particolato PM10 (Thermo ESM Andersen), analizzatore di Benzene, Toluene e Xilene (BTX, Syntech Spectras GC855), analizzatore automatico di ossidi di azoto (Teledyne T-API Chemiluminescence Nitrogen Oxides Analyzer Model 200E) e analizzatore automatico di ozono (Teledyne T-API Ozone Analyzer 400E).

Il Laboratorio Mobile era anche dotato di una stazione meteorologica (basata su di un datalogger Campbell Scientific CR200) dotata di un sensore per la misura della temperatura e dell'umidità dell'aria (Campbell Scientific CS215), un anemometro sonico bidimensionale (WindSonic) ed un pluviometro (Environmental Measurements ARG100). Tale strumentazione è fornita dall'Unità Operativa di Lecce dell'Istituto ISAC-CNR. La stazione meteorologica è posta a circa 6m di quota non essendo stato possibile innalzare il palo pneumatico di supporto fino alla sua massima estensione.

I campionamenti di PM10 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 nei lavori precedenti. Il controllo della portata dei campionatori è stato svolto all'inizio ed alla fine della campagna di misura con un calibratore digitale (DeltaCal prodotto da TCR Tecora).

Il particolato atmosferico è stato raccolto su filtri in fibra di quarzo (Sartorius) del diametro di 47 mm. Sui filtri sono state svolte le determinazioni gravimetriche, presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università del Salento, mediante pesata (con bilancia analitica Sartorius – sensibilità 6 cifre decimali) prima e dopo il campionamento. I filtri utilizzati per il campionamento di PM10 sono stati sottoposti ad una procedura di condizionamento. Le pesate pre-campionamento e post-campionamento sono state fatte in analoghe condizioni ambientali, ciò al fine di limitare l'introduzione di fonti di incertezza dovute a differenze nelle condizioni ambientali in cui sono fatte le pesate. In particolare, la procedura di condizionamento, seguita per ridurre l'interferenza dell'umidità sul peso dei filtri, prevede il collocamento delle membrane per 48 ore, prima e dopo il prelievo, in essiccatore nel locale dove si trova la bilancia analitica. Sono state utilizzate tre pesate consecutive ed indipendenti per valutare il peso medio dei filtri sia prima sia dopo l'esposizione limitando quindi l'incertezza di misura.



Fig. 1 –Laboratorio mobile localizzato nell’area della Pista di Nardò (Technical Center s.r.l. Prototipo Group) a Gennaio 2009.

L’incertezza sperimentale dovuta alla determinazione della massa depositata di PM<sub>10</sub> è stata stimata attraverso l’analisi di filtri bianchi utilizzati in campo. Tali filtri sono anche stati utilizzati per la correzione degli errori sistematici. I risultati evidenziano che l’incertezza è stimabile, al livello di due deviazioni standard dei bianchi sul campo, in circa 1.2 µg/m<sup>3</sup>. Il corrispondente LOD è di circa 1.8 µg/m<sup>3</sup> per il campionamento di PM<sub>10</sub>. L’incertezza sperimentale finale, associata ai valori di concentrazione rilevati di PM<sub>10</sub> presenta due contributi: il primo associato all’incertezza che accompagna la determinazione della massa depositata (incertezza assoluta costante di circa 1.2 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 1.2 µg/m<sup>3</sup> e 2.1 µg/m<sup>3</sup> (media 1.4 µg/m<sup>3</sup>).

Sul particolato raccolto sono state condotte le determinazioni analitiche dei metalli in tracce Cd, V, Ni, Fe, Cu, Mn, As, Zn e Pb come previsto dalla Convenzione fra ISAC-CNR e Provincia di Lecce con l’aggiunta di Al, Cr, Ti, Sb, Mg e K non previsti nella Convenzione. Le analisi chimiche 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. I metalli Mg e K sono stati aggiunti per verificare una loro possibile utilità nell’individuare sorgenti di combustione di biomasse. Le analisi chimiche sono state fatte, presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali dell’Università del Salento, utilizzando la tecnica ICP-AES per i metalli Fe, Al, Zn, Ti, Mg e K e la tecnica GF-AAS per gli altri metalli.



Fig. 2 – (a) Posizione geografica del sito di monitoraggio; (b) particolare del sito di monitoraggio (immagine tratta dal sito di Google Earth) (Gennaio 2009).

## STRATEGIA ED EFFICIENZA DEI RILEVAMENTI

Per quanto riguarda il campionamento gravimetrico, non ci sono state difficoltà nel campionamento della frazione PM10. Le misure di concentrazione dei gas NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub> ed O<sub>3</sub> sono state eseguite su medie di 5 minuti ed il corretto funzionamento dei rilevatori era verificato in media ogni 2 giorni facendo lo zero e lo span utilizzando i sistemi di verifica interni ai rilevatori stessi. I campionatori hanno operato senza particolari problemi. I rilevamenti di BTX sono stati fatti alla frequenza di un cromatogramma ogni 15 minuti. Il corretto funzionamento del gascromatografo è stato verificato in media ogni 2-3 giorni utilizzando una bombola di span che conteneva una miscela di azoto, benzene, toluene, etilbenzene, meta-xilene, para-xilene ed orto-xilene a concentrazione nota (fornita da SIAD). La centralina meteorologica ha operato senza problemi nel periodo di campionamento.

## RISULTATI CONCENTRAZIONI DI AEROSOL ATMOSFERICO E METEOROLOGIA LOCALE

Le misure della stazione meteorologica mostrano una rotazione della direzione prevalente del vento durante il periodo finale di monitoraggio dal settore NO-NE al settore SSE-OSO. I venti sono in genere moderati con un picco di intensità nel giorno 14/01/2009 associata alla direzione SSE. Si osserva, inoltre, come i venti provenienti dal settore SSE-OSO abbiano portato sul sito di misura correnti di aria più calda inducendo un aumento della temperatura media nella parte finale del periodo del campionamento. I valori medi di umidità relativa, invece, non subiscono importanti variazioni sistematiche durante il periodo di monitoraggio. Nel periodo in esame, infine, si hanno alcuni eventi di precipitazione con un massimo misurato il giorno 13/01/2009 (44.6 mm). I risultati dei rilievi condotti nel periodo Gennaio 2009 sono riportati in forma grafica in Figura 3 insieme con il livello di precipitazione giornaliera. In tabella 1 si riporta un'analisi dei dati di PM10 (valori medi, minimi, massimi ed eventuali superamenti della soglia normativa di PM10) rilevati in questa campagna di monitoraggio presso la pista di Nardò.

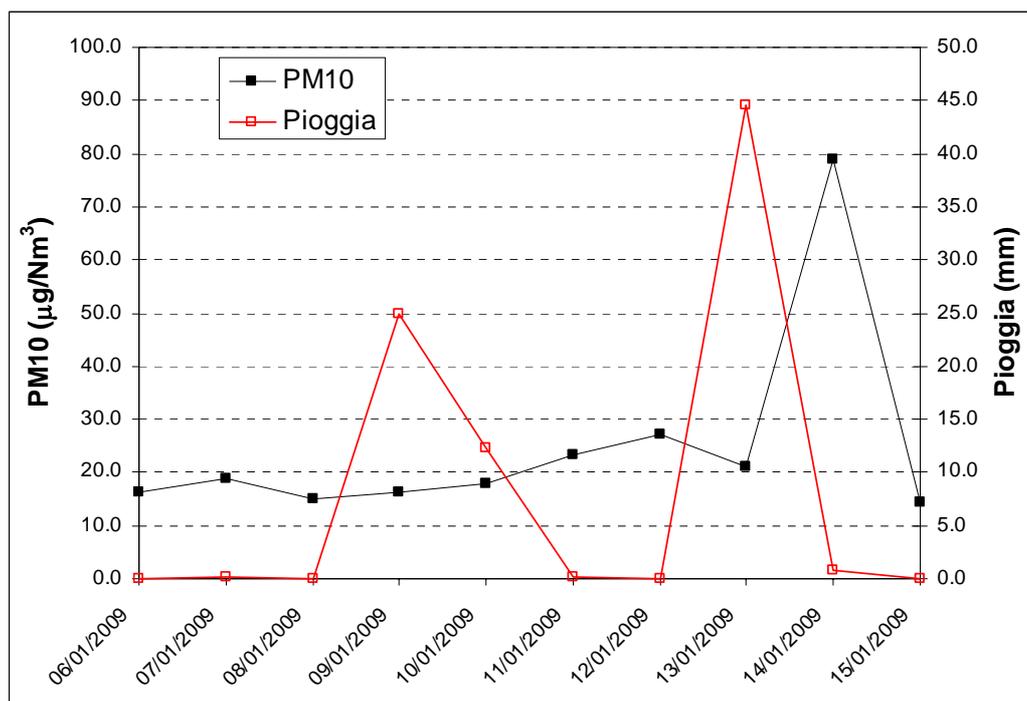


Fig. 3 – Andamento delle concentrazioni di PM10 e della precipitazione giornaliera in mm H<sub>2</sub>O alla Pista di Nardò (LE).

| SITO DI MISURA            | PM10<br>$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$               |          |
|---------------------------|---|----------|
|                           | <b>Pista di Nardò</b><br>(sito di fondo urbano) | Media    |
| Dev. Standard             |   | 19.4     |
| Minimo                    |   | 14.4     |
| Massimo                   |   | 78.9     |
| Numero di dati            |   | 10       |
| <b>Numero superamenti</b> |   | <b>1</b> |

Tabella 1) Valori medi, minimi e massimi di concentrazione di PM10 e superamenti della soglia del PM10 rilevati nel sito in esame a Gennaio 2009.

Nella Figura 4 si riporta l'andamento della concentrazione giornaliera di PM10 rilevata dalle diverse centraline operative nel Salento (sia quelle gestite dalla Regione – [www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it) sia quelle gestite dalla Provincia di Lecce). Nella Figura 5 si riporta l'andamento della concentrazione di PM2.5 osservata nelle centraline del Salento nello stesso periodo. Nel periodo dei rilevamenti presso la pista di Nardò, si osserva un unico superamento ( $78.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 fissata dal DM 60/2002 ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , DM n° 60 del 2 Aprile 2002). Tale superamento avviene nel giorno 14/01/2009. Si osserva che tale picco di concentrazione di PM10 è evidente su tutte le centraline ed è quindi dovuto ad un fenomeno a larga scala che non è assolutamente visibile nelle concentrazioni di PM2.5. Per cui, in tale giorno, è presente un contributo al particolato atmosferico prevalentemente nella frazione coarse (particelle di grandi dimensioni) presumibilmente associato ad un evento di trasporto long-range di polveri Africane. In Figura 6 si riporta il rapporto fra PM2.5 e PM10 rilevato dalla centralina di Campi Salentina (della rete di monitoraggio della Provincia di Lecce) che mostra chiaramente come tale rapporto sia significativamente più basso il 14/01/2009 rispetto agli altri giorni. Il contributo di polveri Africane a quote elevate era presente anche il giorno precedente, tuttavia la pioggia intensa può avere avuto un significativo effetto di rimozione. Si osserva, inoltre, che l'analisi delle simulazioni DREAM-ICOD, delle back-trajectories a 7 giorni centrate su Lecce nel periodo di campionamento e delle mappe dell'Aerosol Index rilevate dal TOMS (non riportate in questa relazione) mostrano, in tale giorno, un trasporto di polveri Africane sul Salento.

## 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>, Benzene, Toluene e Xileni (o-Xilene, m-Xilene e p-Xilene). I dati acquisiti sono stati preliminarmente sottoposti ad una validazione, basata sull'eliminazione di valori negativi (o pari a zero) registrati durante le operazioni di taratura e calibrazione degli strumenti (condotte in media ogni 2 giorni) e 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.

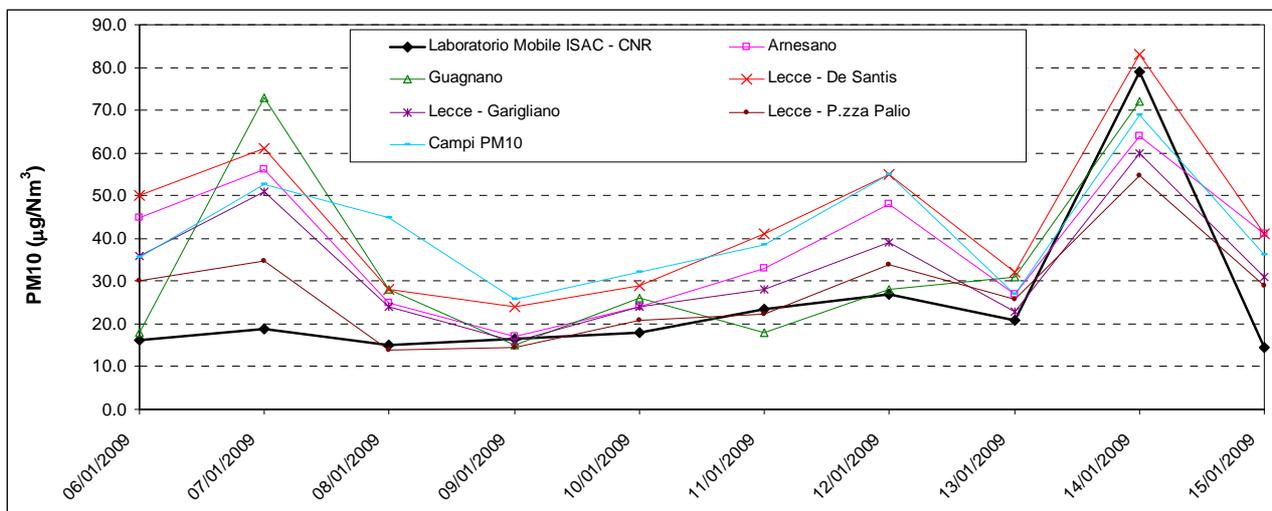


Fig. 4 – Andamento temporale del PM10 rilevato dal Laboratorio Mobile e delle concentrazioni di PM10 rilevate da alcune centraline della rete di monitoraggio della Provincia di Lecce e della Regione Puglia ([www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)).

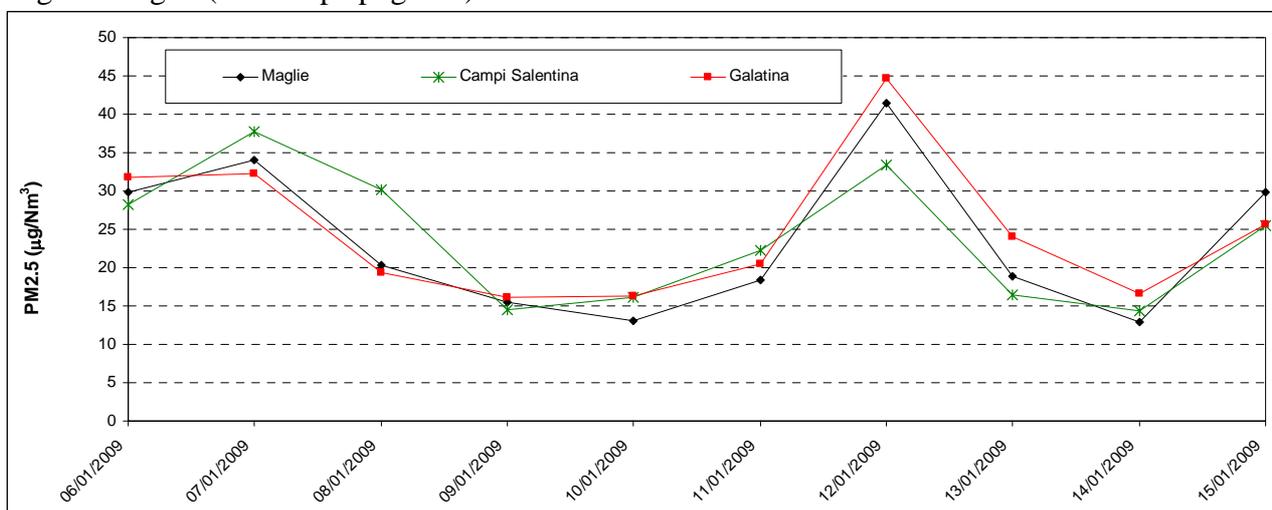


Fig. 5 – Andamento temporale del PM10 rilevato dal Laboratorio Mobile e delle concentrazioni di PM2.5 rilevate da alcune centraline della rete di monitoraggio della Provincia di Lecce.

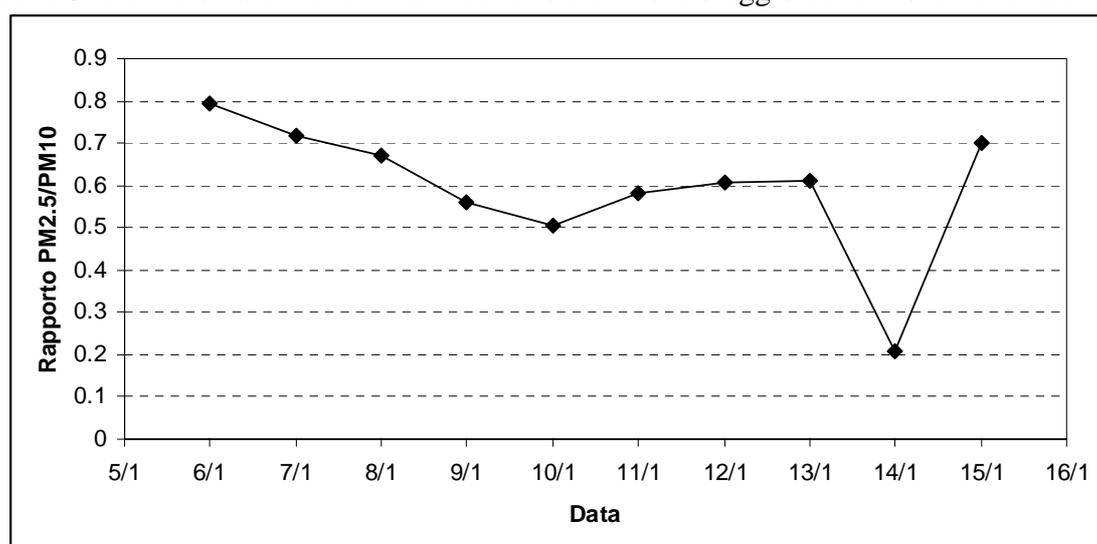


Fig. 6 – Andamento temporale del rapporto PM2.5/PM10 rilevato dalla centralina di Campi Salentina.

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>): 210 µg/m<sup>3</sup> media oraria (comprensivo del margine di tolleranza per il 2009), 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>): 42 µg/m<sup>3</sup> media anno (comprensivo del margine di tolleranza per il 2009)

Benzene : 6 µg/m<sup>3</sup> media anno (comprensivo del margine di tolleranza per il 2009)

### **Valori limite per la protezione della vegetazione**

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

La tabella seguente (Tabella 2) riporta le medie delle concentrazioni per i gas monitorati nel periodo in esame e i valori massimi orari (con l'indicazione dell'ora e del giorno in cui tali massimi sono stati rilevati). In Figura 7, si riportano gli andamenti grafici degli Ossidi di Azoto, del Biossido e del Monossido di Azoto, mentre nelle Figure 8 e 9 si osservano gli andamenti dell'Ozono e degli idrocarburi Benzene, Toluene e Xileni totali (somma di m-xilene, p-xilene e o-xilene).

| <b>Gas</b>            | <b>Media (µg/Nm<sup>3</sup>)</b> | <b>Max (µg/Nm<sup>3</sup>)</b> |
|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| <b>O<sub>3</sub></b>  | 59.7                             | 81.4<br>(07/01/2009 ore 14)    |
| <b>NO<sub>x</sub></b> | 7.0                              | 26.5<br>(07/01/2009 ore 5)     |
| <b>NO<sub>2</sub></b> | 6.1                              | 26.2<br>(07/01/2009 ore 5)     |
| <b>NO</b>             | 0.6                              | 4.4<br>(09/01/2009 ore 10)     |
| <b>Benzene</b>        | 1.0                              | 2.3<br>(12/01/2009 ore 22)     |
| <b>Toluene</b>        | 1.3                              | 3.5<br>(12/01/2009 ore 19)     |
| <b>Xileni totali</b>  | 0.6                              | 1.8<br>(12/01/2009 ore 19)     |

Tab. 2 – Concentrazioni medie (di tutto il periodo di misura) e massime orarie rilevate alla Pista di Nardò.

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 (NOx) non ci sono superamenti della soglia di protezione degli ecosistemi;
- 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 per l'esposizione cronica (nell'ipotesi che la media del periodo di misura possa essere rappresentativa della media annuale). Si osserva comunque che anche il valore massimo orario è inferiore al limite normativo annuale.

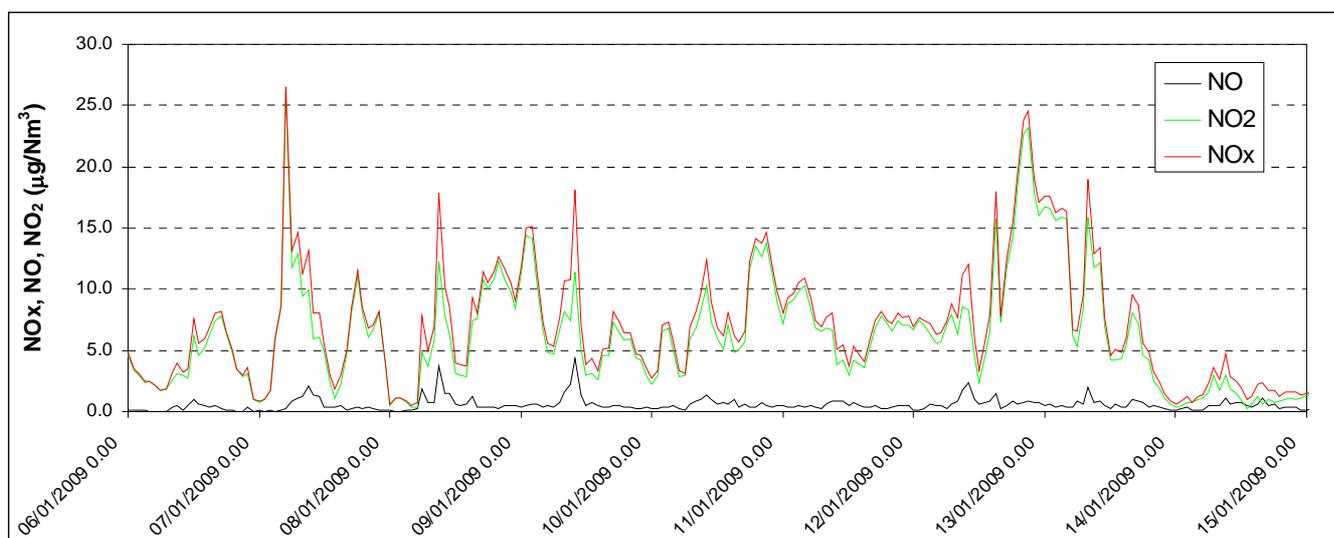


Fig. 7 – Andamento grafico degli Ossidi di Azoto, del Biossido di Azoto e dell'Monossido di Azoto a Nardò (Gennaio 2009).

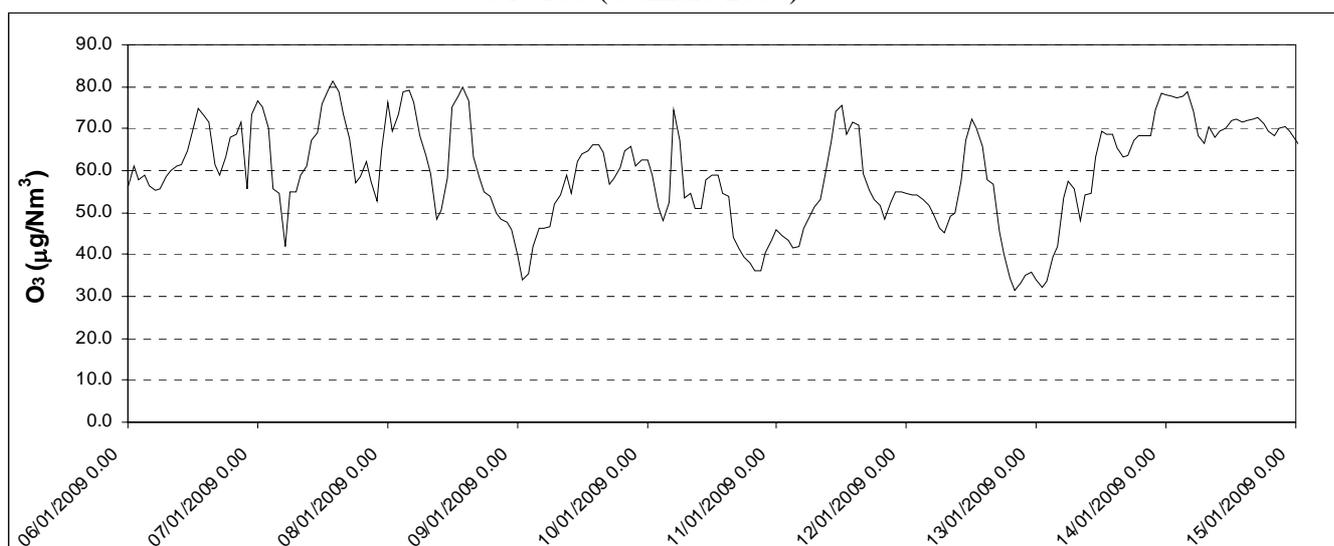


Fig. 8 – Andamento grafico dell'Ozono a Nardò (Gennaio 2009).

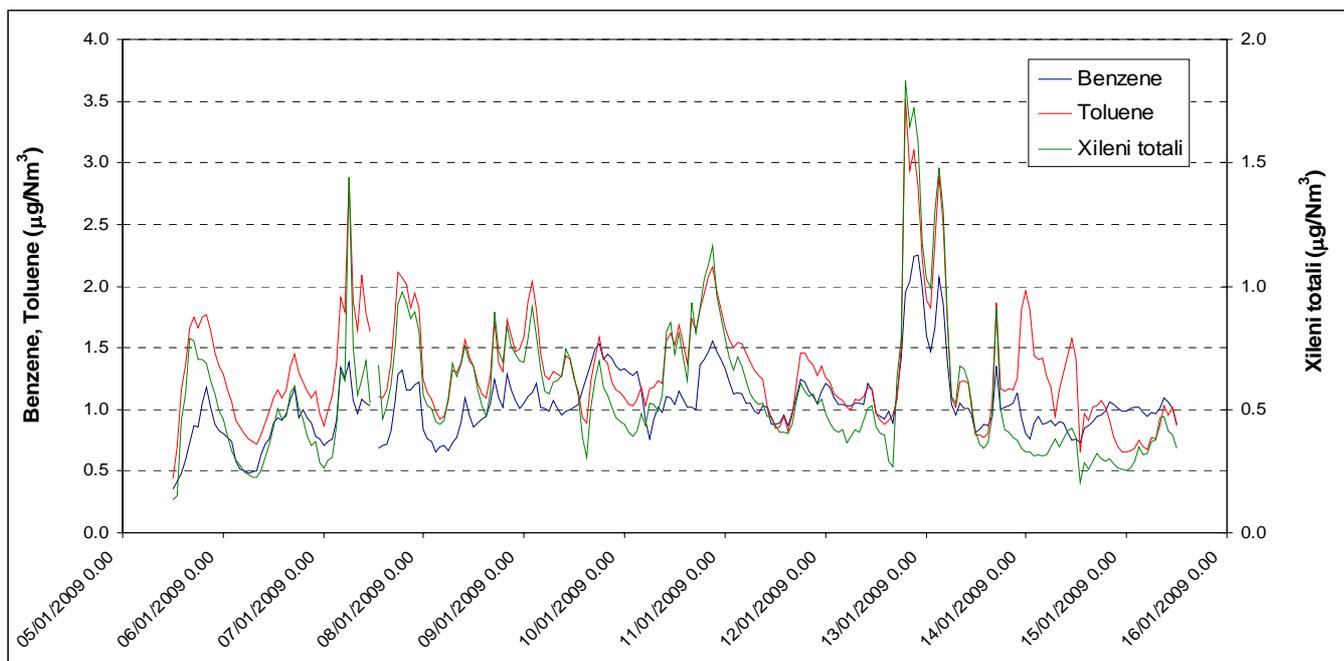


Fig. 9 – Andamento grafico del Benzene, Toluene e Xileni totali a Nardò (Gennaio 2009).

Nella Figura 10 si riporta l'andamento orario del giorno tipico relativo alle concentrazioni dei diversi gas misurati in questa campagna di misura alla Pista di Nardò. Si osserva che gli ossidi di azoto presentano un massimo evidente nelle prime ore del mattino e un altro massimo visibile nella prima parte della serata. Le concentrazioni di BTX mostrano chiaramente l'aumento serale mentre il picco nella mattinata è più modesto. Tali picchi sono associati ad orari compatibili con le attività presenti nella pista (in particolare il traffico veicolare). L'ozono è un gas di origine secondaria che presenta invece un massimo di concentrazione nelle ore centrali della giornata associato alla massima radiazione solare incidente e non necessariamente correlato con specifiche sorgenti.

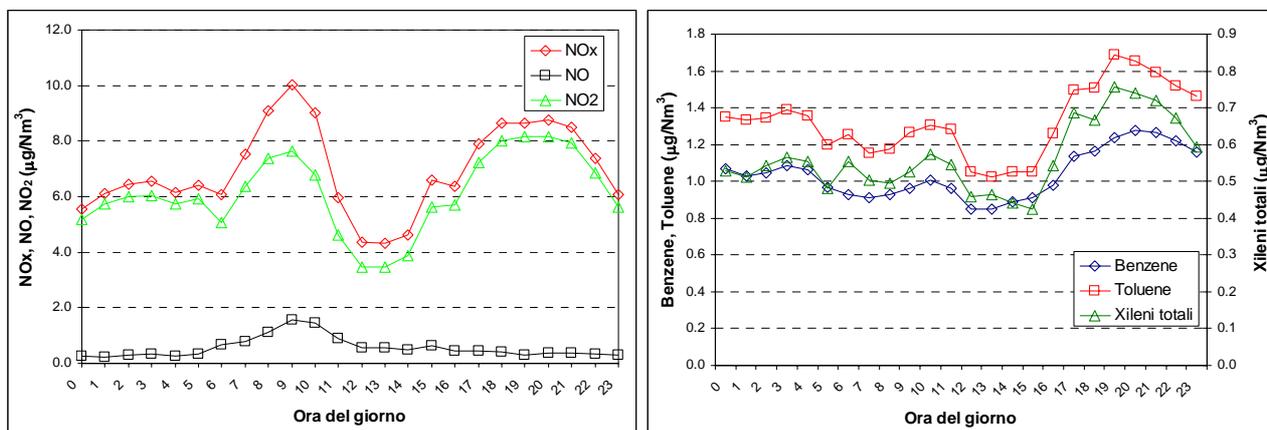


Fig. 10 – Andamento orario tipico dei diversi gas rilevati a Nardò nel 2009.

Nella tabella 3 si riportano le correlazioni fra i diversi gas misurati. Si osserva una correlazione (debole) fra i gas di combustione (ossidi di azoto e BTX).

|            | NOx  | NO   | NO2         | O3    | B     | T           | Xileni tot  |
|------------|------|------|-------------|-------|-------|-------------|-------------|
| NOx        | 1.00 | 0.44 | <b>0.99</b> | -0.77 | 0.66  | 0.65        | <b>0.75</b> |
| NO         |      | 1.00 | 0.28        | -0.15 | 0.09  | 0.04        | 0.14        |
| NO2        |      |      | 1.00        | -0.80 | 0.69  | <b>0.69</b> | <b>0.77</b> |
| O3         |      |      |             | 1.00  | -0.62 | -0.54       | -0.64       |
| B          |      |      |             |       | 1.00  | <b>0.71</b> | <b>0.76</b> |
| T          |      |      |             |       |       | 1.00        | <b>0.91</b> |
| Xileni tot |      |      |             |       |       |             | 1.00        |

Tabella 3) Correlazione fra le concentrazioni orarie dei gas inquinanti .

## RISULTATI CONCENTRAZIONI DI METALLI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Nella Tabella 4 sono riportati i valori medi dei metalli pesanti (sia in termini di ng/Nm<sup>3</sup> che in termini di µg/g) rilevati nelle polveri di PM10 monitorate in questa campagna. Le concentrazioni di metalli pesanti sono state valutate in unità di massa per Nm<sup>3</sup> 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  $\sigma_B$ .

In questa campagna di misura si osserva che nel PM10 i metalli As e Sb risultano non rilevabili in quanto inferiore al limite di rilevabilità (As) o confrontabili con i bianchi (Sb), nella maggioranza dei casi. Si nota, inoltre, che i metalli Fe, Al, Ti, Mg, K, Mn, Ni e Cr presentano un picco di concentrazione nel giorno di superamento della soglia giornaliera del PM10 del 14/01/2009. Infine, si osservano altri picchi relativi allo Zn (09/01/2009) e alla coppia Pb-Cu (12/01/2009).

Si sottolinea che la somma delle masse dei diversi metalli rilevati costituisce in media il 4.1% della massa di polveri depositata nel PM10. Gran parte di questa frazione è relativa ai metalli Ferro, Alluminio, Magnesio e Potassio. 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 particolare, l'analisi della percentuale in massa dei metalli indica che per il giorno di superamento di PM10 (14/01/2009) la somma delle masse dei metalli cristallini Fe, Al, Ti, K, Mg è pari all'11.3% e costituisce il 99.0% della massa totale dei metalli rilevati. Questo dato avvalorava l'ipotesi che tale superamento sia provocato dall'attività di una sorgente cristallina riconducibile proprio dal trasporto long-range di polveri Sahariane.

| <b>PISTA DI NARDO'</b><br><b>(Gennaio 2009)</b> |   |   |
|---|---|---|
|   | <b>PM10</b><br><b>ng/Nm<sup>3</sup></b>   | <b>PM10</b><br><b>µg/g</b>                    |
| <b>Fe</b>                                       | <b>297.1</b><br>Min. 40.8<br>Max. 2242.0  | <b>6604.7</b><br>Min. 2506.1<br>Max. 28423.3  |
| <b>Al</b>                                       | <b>529.3</b><br>Min. 18.0<br>Max. 3993.6  | <b>12004.3</b><br>Min. 1107.5<br>Max. 50631.0 |
| <b>V</b>  | <b>0.8</b><br>Min. 0.2<br>Max. 1.7        | <b>36.5</b><br>Min. 13.4<br>Max. 66.8         |
| <b>Ni</b>                                       | <b>1.3</b><br>Min. 0.4<br>Max. 4.0        | <b>53.9</b><br>Min. 26.4<br>Max. 88.5         |
| <b>Cd</b>                                       | <b>0.04</b><br>Min. 0.01<br>Max. 0.1      | <b>1.8</b><br>Min. 0.2<br>Max. 2.9            |
| <b>Cu</b>                                       | <b>1.8</b><br>Min. 1.1<br>Max. 3.3        | <b>90.8</b><br>Min. 19.1<br>Max. 152.7        |
| <b>Zn</b>                                       | <b>13.1</b><br>Min. 4.7<br>Max. 64.2      | <b>743.8</b><br>Min. 60.2<br>Max. 3902.5      |
| <b>Mn</b>                                       | <b>6.2</b><br>Min. 0.8<br>Max. 39.9       | <b>160.2</b><br>Min. 53.3<br>Max. 505.3       |
| <b>As</b>                                       | <b>&lt;1.0</b>                            | <b>&lt;51.0</b>                               |
| <b>Pb</b>                                       | <b>5.5</b><br>Min. 0.4<br>Max. 22.3       | <b>243.6</b><br>Min. 27.6<br>Max. 824.0       |
| <b>Cr</b>                                       | <b>3.6</b><br>Min. 0.1<br>Max. 28.8       | <b>70.4</b><br>Min. 7.6<br>Max. 365.4         |
| <b>Sb</b>                                       | <b>&lt;1.5</b>                            | <b>&lt;76.5</b>                               |
| <b>Ti</b>                                       | <b>28.3</b><br>Min. 1.3<br>Max. 229.7     | <b>565.5</b><br>Min. 81.9<br>Max. 2911.8      |
| <b>Mg</b>                                       | <b>260.6</b><br>Min. 63.7<br>Max. 1394.6  | <b>8456.5</b><br>Min. 3878.8<br>Max. 20743.8  |
| <b>K</b>  | <b>307.4</b><br>Min. 150.6<br>Max. 1035.0 | <b>12301.1</b><br>Min. 9024.5<br>Max. 19844.3 |

Tabella 4) Riassunto delle concentrazioni medie e delle composizioni medie in massa dei metalli in tracce nel PM10 rilevati alla Pista di Nardò.

In tabella 5 si riportano i valori di concentrazione di metalli pesanti rilevati a Nardò: 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. Si osserva comunque che anche i massimi giornalieri risultano inferiori al valore limite annuale.

| Elemento  | Rilevamenti alla Pista di Nardò (ng/Nm <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 |
|           | Gennaio 2009  |                                      |             |  |                                 |                                 |
| <b>As</b> | <b>&lt;1.0</b>  | 1-3                                  | 20-30       | 6  | 2.4                             | 3.6                             |
| <b>Cd</b> | <b>0.04</b>   | 0.1                                  | 1-10        | 5  | 2                               | 3                               |
| <b>Ni</b> | <b>1.3</b>  | 1                                    | 9-60        | 20   | 10                              | 14                              |
| <b>Pb</b> | <b>5.5</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 Nardò nel PM10. Le indicazioni normative sono riferite a medie annuali. I superamenti delle soglie di valutazione superiore ed inferiore vanno determinati sulla base delle concentrazioni del quinquennio precedente. Si considera superata una soglia se, nel quinquennio precedente, è stata superata per almeno tre anni non consecutivi.

Nella tabella 6 si riporta la matrice di correlazione fra i vari elementi nel PM10 includendo solo i metalli che sono più facilmente rilevabili al di sopra dei valori di fondo. Si osserva la presenza di una forte correlazione tra i metalli Fe, Mn, Al, Ti, Mg, K, Ni e Cr. Quanto osservato fa ipotizzare una componente crostale comune per questi metalli. Si deve tuttavia sottolineare che la correlazione è fortemente trainata dal picco di metalli osservato nel giorno 14/01/2009; eliminando questo giorno dalla trattazione statistica, infatti, si ottiene un'unica correlazione tra i metalli cristallini Fe, Al e Ti.

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

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

dove "X" è il metallo pesante di interesse (espresso come concentrazione media in massa dei singoli valori) e "Ref" è il metallo di riferimento rispetto al quale si calcola l'Enrichment Factor. I calcoli sono fatti con il supporto di tabelle nelle quali si riportano le abbondanze medie dei vari elementi che costituiscono la crosta continentale (Wedepohl 1995). Nel caso in esame, è stato scelto come metallo di riferimento il Ferro a cui è assegnato un valore unitario di EF. Il metallo di riferimento è generalmente l'Alluminio, tuttavia anche il Fe è spesso utilizzato nella letteratura scientifica come discusso nel rapporto dei rilievi a Copertino (Contini et al, 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 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 11 si riportano i valori di EF ottenuti in questa campagna di misura. Si deve sottolineare che nel grafico si riportano i metalli che presentano un significativo numero di concentrazioni superiori al limite di rilevabilità della metodica di analisi utilizzata.

I risultati indicano che i metalli aventi un fattore di arricchimento inferiore alla soglia 10 e quindi di origine prettamente crostale sono Al, Ti, Mn, K, Mg, V e Cr. Invece, i metalli Zn, Pb, e Cd aventi un valore di EF significativamente maggiore di 20 sono da ritenersi elementi arricchiti e quindi di origine antropica. Il Ni risulta di probabile origine mista. Il Cu è probabilmente di origine mista con una significativa componente antropica.

Infine, è stata eseguita un'analisi dell'EF per il giorno di superamento di PM10 e di probabile Saharan Dust (14/01/2009), in seguito alla quale si osserva che tutti i metalli presentano un valore di EF inferiore a 10 e sono pertanto da considerarsi, per tale giorno, prettamente di origine crostale. Ciò è in accordo con l'ipotesi di un evento di Saharan Dust per tale giorno di superamento. Unica eccezione è rappresentata dal Cr (EF = 11) il cui fattore di arricchimento tuttavia è prossimo alla soglia 10, per cui si può affermare che, per il giorno 14/01/2009, il contributo antropico a tale metallo è di modesta entità.

|    | Fe   | Zn    | Al    | Ti    | Mg    | K     | V    | Ni    | Cu    | Mn    | Pb    | Cr    | Cd    |
|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe | 1.00 | -0.18 | 1.00  | 1.00  | 0.99  | 0.98  | 0.72 | 0.95  | -0.16 | 1.00  | -0.06 | 1.00  | -0.40 |
| Zn |      | 1.00  | -0.17 | -0.18 | -0.22 | -0.22 | 0.16 | -0.13 | -0.41 | -0.19 | -0.18 | -0.18 | 0.00  |
| Al |      |       | 1.00  | 1.00  | 0.99  | 0.97  | 0.71 | 0.94  | -0.17 | 0.99  | -0.08 | 1.00  | -0.41 |
| Ti |      |       |       | 1.00  | 0.99  | 0.97  | 0.71 | 0.94  | -0.17 | 1.00  | -0.07 | 1.00  | -0.41 |
| Mg |      |       |       |       | 1.00  | 0.95  | 0.64 | 0.91  | -0.11 | 0.98  | -0.10 | 0.99  | -0.44 |
| K  |      |       |       |       |       | 1.00  | 0.71 | 0.96  | -0.02 | 0.98  | 0.04  | 0.98  | -0.35 |
| V  |      |       |       |       |       |       | 1.00 | 0.83  | -0.19 | 0.72  | 0.28  | 0.71  | -0.01 |
| Ni |      |       |       |       |       |       |      | 1.00  | -0.13 | 0.95  | 0.02  | 0.95  | -0.35 |
| Cu |      |       |       |       |       |       |      |       | 1.00  | -0.15 | 0.69  | -0.12 | 0.42  |
| Mn |      |       |       |       |       |       |      |       |       | 1.00  | -0.03 | 1.00  | -0.36 |
| Pb |      |       |       |       |       |       |      |       |       |       | 1.00  | -0.03 | 0.73  |
| Cr |      |       |       |       |       |       |      |       |       |       |       | 1.00  | -0.38 |
| Cd |      |       |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       | 1.00  |

Tabella 6) Matrice di correlazione degli elementi rilevati a Nardò nel PM10 nel Gennaio 2009.

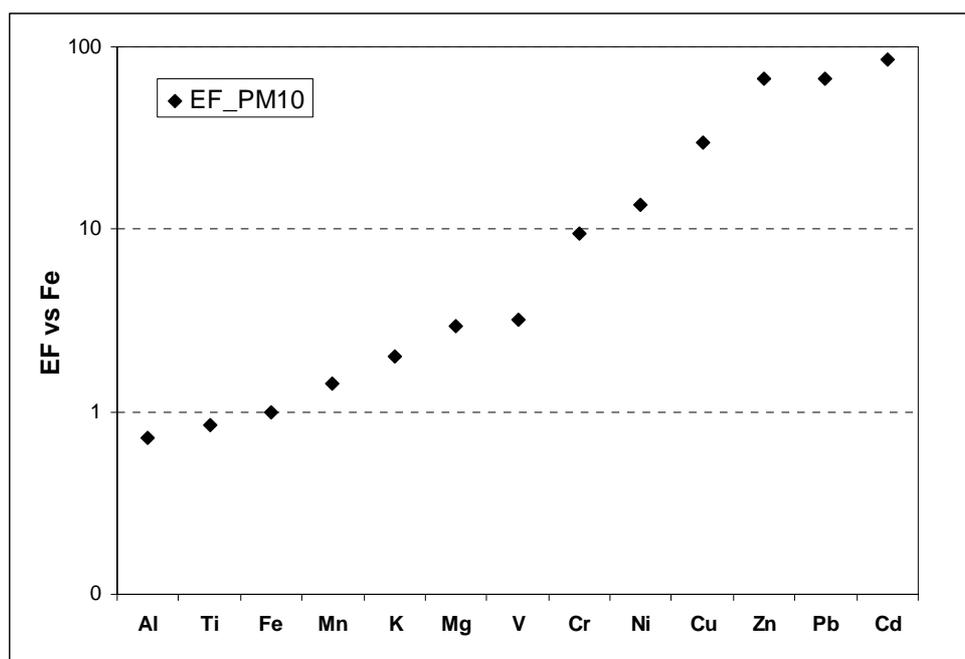


Fig. 11 – Fattore di arricchimento (EF) dei vari metalli rilevati nel PM10 alla Pista di Nardò (Gennaio 2009).

## CONCLUSIONI

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

- a) I rilevamenti di aerosol (PM10), eseguiti presso la pista di Nardò Technical Center s.r.l. Prototipo Group (Nardò) in un sito caratterizzabile come sito di fondo, hanno evidenziato un livello medio di PM10 di  $24.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Nel periodo in esame si osserva un singolo superamento (14/01/2009) della soglia giornaliera di concentrazione di PM10 del limite legislativo di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (media giornaliera). Le analisi delle simulazioni DREAM-ICOD e delle back-trajectories a 7 giorni centrate su Lecce e delle mappe TOMS evidenziano casi di accumulo di polveri Africane sul Salento nel periodo di campionamento in analisi (Gennaio 2009). Il superamento osservato è infatti dovuto all'intrusione di polveri Africane. Nel giorno di superamento, sono stati osservati picchi di concentrazione di alcuni metalli pesanti (Fe, Al, Ti, Mg, K e Mn) compatibili con un evento di Saharan Dust.
- b) Le concentrazioni rilevate di metalli pesanti nel PM10 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).
- c) La somma delle masse dei diversi metalli rilevati costituisce in media il 4.1% della massa di polveri depositata nel PM10. Gran parte di questa frazione è relativa ai metalli Ferro, Alluminio, Magnesio e Potassio. L'analisi della percentuale in massa dei metalli indica che per il giorno di superamento (14/01/2009) la somma delle masse dei metalli cristallini Fe, Al, Ti, K, Mg è pari a 11.3% e costituisce il 99.0% della massa totale dei metalli rilevati. Quanto osservato ci permette di ipotizzare che tale superamento è provocato dall'attività di una sorgente cristallina con molta probabilità riconducibile ad un evento di Saharan Dust.
- d) L'analisi del fattore di arricchimento mostra che i metalli di origine prettamente cristallina sono Al, Ti, Mn, K, Mg, V e Cr. Invece, i metalli Zn, Pb, e Cd sono da ritenersi elementi arricchiti e quindi di origine antropica. Il Ni risulta di probabile origine mista. Il Cu è probabilmente di origine mista con una significativa componente antropica. L'analisi del fattore di arricchimento per il giorno di superamento di PM10 evidenzia che, in tale giorno, quasi tutti i metalli sono di origine cristallina, compatibile con l'ipotesi di un evento di Saharan Dust.
- e) Il confronto delle concentrazioni osservate dei gas inquinanti con i valori di soglia legislativi (DM n. 60 del 02/04/2002 e DL n. 183 del 21/05/2004) evidenziano che non ci sono superamenti di  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  sia per l'esposizione acuta che cronica; inoltre, non si registrano superamenti del Benzene per l'esposizione cronica; infine, per gli  $\text{NO}_x$ , non si registrano superamenti della soglia di protezione degli ecosistemi. L'andamento orario dei gas di combustione (ossidi di azoto e BTX) mostra dei modesti picchi associati a specifiche ore del giorno. Tali massimi sono associati ad orari compatibili con le attività presenti nella pista (in particolare il traffico veicolare).

## **RINGRAZIAMENTI**

Si ringrazia il Sig. S. Rizzato, il Dr. F. S. Giusta e tutto il personale della Technical Center s.r.l. Prototipo Group per l'ospitalità ricevuta e l'aiuto nella logistica. Si ringrazia il Dr. S. Francioso dell'Ufficio Ambiente della Provincia di Lecce. Si ringrazia inoltre la Dott.ssa Alessandra Genga del Dipartimento di Scienza dei materiali dell'Università del Salento per lo svolgimento delle analisi chimiche nel PM10.

## **BIBLIOGRAFIA**

Contini D., Cesari D., Donateo A., Belosi F., 2006. "Monitoraggio del PM10 a Copertino", relazione tecnica per l'ufficio Ambiente della Provincia di Lecce.

Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Salvador P., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., de la Rosa J., Gibbons W., 2006. "Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chimica complexity of the inorganic urban aerosol cocktail", *Atm. Env.* 40, pp. 6791-6803.

Querol X., Alastuey A., Rodriguez S., Plana F., Ruiz C. R., Cots N., Massagué G., Puig O., 2001. "PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona metropolitan area, Catalonia, Spain", *Atm. Env.* 35, pp. 6407-6419.

Sternbeck J., Sjodin A., Andreasson K., 2002. "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies", *Atmospheric Environments* 36, pp. 4735-4744.

Wedepohl K.H., 1995. "The composition of the continental crust", *Geoch. Et Cosmoch. Acta* 59, pp. 1217-1232.