

**ARPAT**

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

**DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI LUCCA**

55100 LUCCA Via A. Vallisneri, 6 - Tel. 0583 958711 Fax 0583 958720

P.I. e C.F.: 04686190481

# **Comune di Porcari**

## **Rilevamento della Qualità dell'aria**

**Periodo  
1996-2003**

**Il Responsabile  
del Dipartimento Arpat di Lucca  
Dott. Marco Pellegrini**



# QUALITA' DELL'ARIA NEL COMUNE DI PORCARI

**Periodo 1996 - 2003**

Presso il comune di Porcari è in servizio, ubicata in via Carrara, una stazione di monitoraggio chimico-metereologica dal settembre 1996.

I risultati dei rilevamenti effettuati sulla presenza di inquinanti “tradizionali”, dettagliati nelle sezioni specifiche, non hanno evidenziato situazioni di particolare criticità (riscontrandosi comunque problematiche minori di quelle riscontrabili presso le aree urbane di maggiori dimensioni) relativamente ai parametri chimici monitorati (con eccezione relativamente alla presenza di ozono). Stante però le caratteristiche del comune, caratterizzato da una grossa concentrazione di siti industriali anche di grosse dimensioni, sarebbe opportuno per il futuro realizzare specifiche campagne di monitoraggio mirate a verificare l'eventuale presenza di specifici inquinanti non monitorati tradizionalmente (in particolare composti organici volatili specifici) e PM10.

Si precisa che i dati della stazione di monitoraggio sono stati integrati in più occasioni con campagne di monitoraggio effettuate con il laboratorio mobile in altri punti cittadini ed i cui risultati sono stati riassunti in specifiche relazioni.

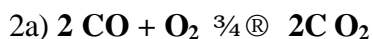
Si riporta di seguito una breve descrizione introduttiva degli inquinanti e della strumentazione utilizzata accompagnata da alcune considerazioni, di carattere generale, sui risultati complessivi dei rilevamenti effettuati e sulla situazione emissiva a livello provinciale che saranno maggiormente dettagliate nella parte riservata alla valutazione dei dati ottenuti.

## **Monossido di Carbonio**

E' un prodotto di ossidazione derivante normalmente da una combustione incompleta: è inodore, incolore ed insapore, di densità leggermente inferiore a quella dell'aria. Normalmente presenta una reattività piuttosto scarsa con gli altri costituenti dell'atmosfera. I meccanismi che permettono la sua formazione sono essenzialmente tre:

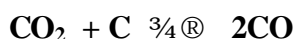
- a) **Combustione di composti organici in carenza di O<sub>2</sub>** che così non è presente in quantità sufficienti a garantire l'ossidazione completa del carbonio. In un processo di combustione di sostanze organiche la corrispondente ossidazione del carbonio presente avviene secondo le seguenti due reazioni consecutive:





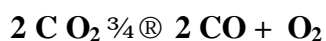
La prima reazione è circa 10 volte più veloce della seconda: per questo motivo una eventuale carenza di ossigeno comporta la prevalenza della prima reazione rispetto alla seconda in modo tanto più accentuato quanto minore è la disponibilità dello stesso.

b) **Reazioni ad elevate temperature tra  $\text{CO}_2$  e sostanze organiche** che avvengono tramite una serie di reazioni che schematicamente, ai fini di questa trattazione, possono essere condensate nella seguente :



La costante di equilibrio di questa reazione aumenta con la temperatura: a  $450^\circ\text{C}$  la percentuale di CO all'equilibrio è di circa il 2% mentre a  $1000^\circ\text{C}$  il tasso di CO si aggira intorno al 99%.

c) **Fenomeni di dissociazione ad alta temperatura della  $\text{CO}_2$  :**



Questa reazione, inversa della 2a), è endotermica. In miscele in cui sia presente un eccesso di ossigeno si verifica, a titolo di esempio, che a  $1750^\circ\text{C}$  la percentuale di CO all'equilibrio è di circa l'1% mentre a  $2000^\circ\text{C}$ , ossia a temperature e condizioni simili a quelle che si creano in un motore a scoppio, sale al 5%. E' bene ricordare che la velocità di una reazione decresce esponenzialmente con il diminuire della temperatura: un brusco raffreddamento di una miscela CO/ $\text{CO}_2$  creatasi in un processo di combustione ad elevate temperature comporta lunghi tempi di permanenza per il CO prima che essa subisca la conversione a  $\text{CO}_2$ . Si verifica così che le quantità di CO formatesi all'interno di un motore a scoppio o presenti nelle emissioni di una ciminiera, a causa del brusco raffreddamento subito dai gas di scarico al contatto con l'atmosfera esterna, permangano nell'atmosfera per lungo tempo prima di essere convertite a  $\text{CO}_2$ .

### **Effetti del CO sulla salute umana**

Per le sue caratteristiche l'ossido di carbonio rappresenta un inquinante molto insidioso, soprattutto nei luoghi chiusi dove si può accumulare in concentrazioni letali.

Il processo di ossigenazione del corpo umano sfrutta una proteina contenuta nei globuli rossi del sangue: l'emoglobina. Normalmente nei polmoni tale molecola lega molecole di ossigeno formando l'ossiemoglobina in grado di cedere successivamente l'ossigeno così acquistato alle cellule del corpo. L'emoglobina ha però un'affinità chimica verso il CO circa 200 volte superiore a quella verso l'ossigeno. Se di conseguenza l'aria respirata contiene CO questo è in grado di fissarsi all'emoglobina (formando carbossiemoglobina) e riducendone la quantità disponibile per il trasporto dell'ossigeno in maniera tanto più accentuata quanto maggiore è la quantità di CO inspirata.

Il tasso normale di carbossiemoglobina (COHb) contenuto nel sangue dovrebbe aggirarsi intorno allo 0,5% ed è attribuibile al tasso di CO naturale dell'atmosfera derivante dai normali processi biologici naturali. Tale tasso aumenta notevolmente qualora le concentrazioni di CO atmosferico crescano, anche se occorre sottolineare che gli effetti negativi derivanti dall'inquinamento di questo particolare composto sono molto differenti se valutati su soggetti fumatori (in cui il tasso di COHb sono elevati già di per se stessi a causa del fumo inspirato) o su soggetti non fumatori.

A causa del traffico automobilistico la popolazione urbana è spesso soggetta a lunghe esposizioni a basse concentrazioni. La lenta intossicazione da ossido di carbonio prende il nome di ossicarbonismo e si manifesta con sintomi nervosi e respiratori. Nel sangue è presente una percentuale di carbossiemoglobina che dipende dalla concentrazione di CO alla quale una persona è esposta: per ogni ppm di CO presente in aria, lo 0,16% di emoglobina viene trasformato in carbossiemoglobina; sono necessarie però alcune ore affinché si raggiunga la massima saturazione.

L'esposizione a monossido di carbonio comporta inoltre l'aggravamento delle malattie cardiovascolari, un peggioramento dello stato di salute nelle persone sane ed un aggravamento delle condizioni circolatorie in generale.

### **Strumentazione utilizzata**

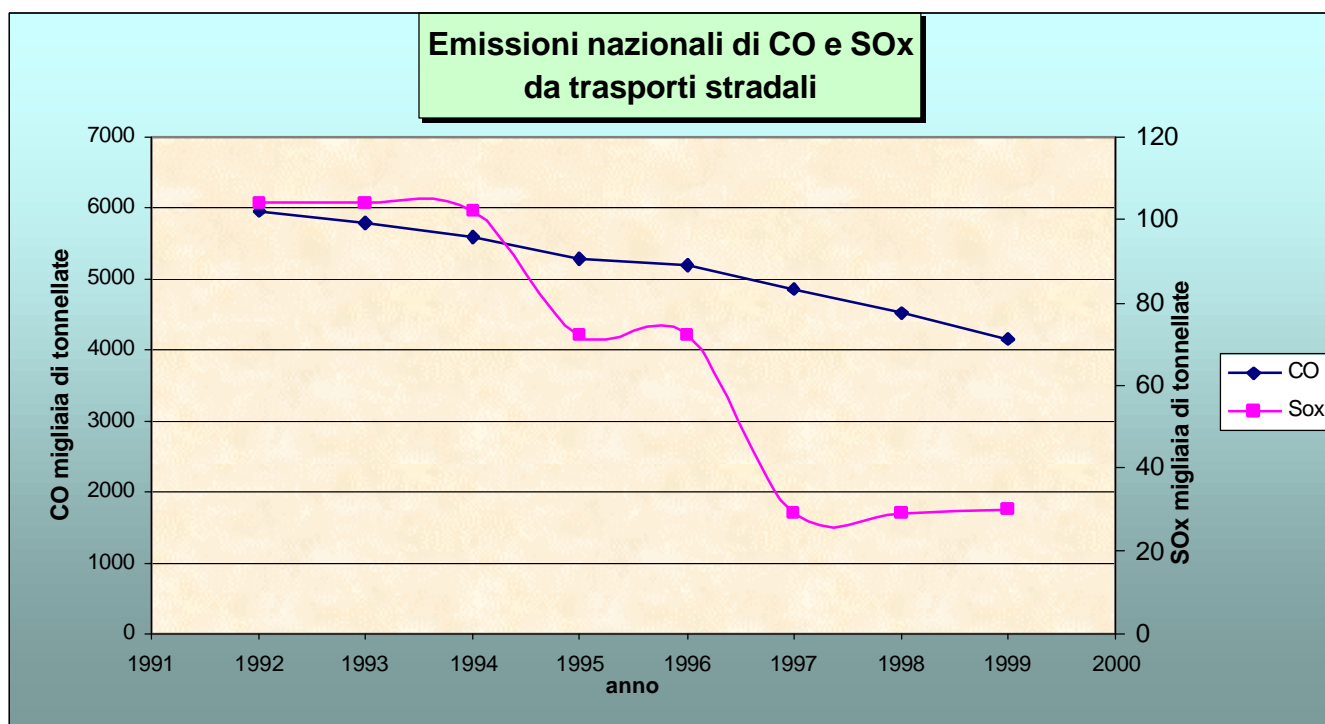
Per il monitoraggio del CO è utilizzato un analizzatore automatico MONITOR LABS mod. 9830. Si tratta di strumenti con cui si effettua la misura di tale inquinante con la tecnica di correlazione nell'infrarosso ad una lunghezza d'onda di 4,7 micron.

Una emissione a larga banda emessa da una sorgente IR attraversa un disco rotante contenente due celle con funzione di filtri interferenziali gassosi. Una di queste è riempita con ossido di carbonio, l'altra con azoto. La prima è utilizzata per produrre un raggio di riferimento che non può ulteriormente essere attenuato in maniera apprezzabile dal CO presente nel campione, la seconda è invece trasparente alle radiazioni IR e quindi trasmette inalterato un raggio di misura che può essere invece assorbito dal CO presente nel campione introdotto nella cella.

Superato il disco rotante i due fasci alternati raggiungono la camera di misura dove fluisce il campione e, per mezzo di un sistema ottico di riflessione, l'attraversano più volte, per giungere infine ad un rilevatore a semiconduttore. Quest'ultimo correla gli spettri del fascio nei due casi misurandone la differenza energetica, proporzionale alla concentrazione dell'ossido di carbonio nel campione.

## Considerazioni generali

I tassi di CO presenti sul territorio hanno evidenziato un chiaro trend discendente nel corso degli anni, particolarmente marcato a partire dal 1998 e diffuso su tutto il territorio provinciale in maniera sostanzialmente omogenea. Tale riduzione è principalmente attribuibile al progressivo rinnovamento del parco veicolare con veicoli sottoposti a vincoli emissivi sempre più stringenti a partire in particolare dai veicoli immatricolati dal 1993. Le emissioni da CO, che hanno sempre trovato nel traffico la fonte emissiva di gran lunga preponderante nelle aree urbane, hanno subito una drastica riduzione man mano che per i veicoli di nuova immatricolazione hanno sono stati imposti limiti emissivi sempre più stringenti imposti dalle direttive europee in materia. Il trend di riferimento a livello nazionale è quello descritto nel grafico seguente da cui si rileva una riduzione lineare nel corso degli ultimi anni delle emissioni di tale inquinante (ancora non è interrotta). A tale netta riduzione delle emissioni ha fatto seguito una riduzione altrettanto marcata delle concentrazioni rilevate nelle varie stazioni di rilevamento. Allo stato attuale, i tassi registrati sono tali da garantire il rispetto di tutti i limiti normativi di concentrazione attualmente vigenti .



## Ossidi di azoto

Gli ossidi di azoto costituiscono un gruppo di 7 composti di cui rivestono particolare interesse dal punto di vista dell'inquinamento atmosferico il monossido ed il biossido (NO ed NO<sub>2</sub>).

Il monossido di azoto è un gas incolore, inodore e poco solubile in acqua. Si produce principalmente tramite la reazione:  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{3/4} 2 \text{NO}$  (in forma di N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Tale reazione alle basse temperature ha una costante di equilibrio talmente ridotta da non assumere alcun significato pratico, infatti pur essendo l'atmosfera composta essenzialmente di ossigeno ed azoto, le quantità di NO che si formano spontaneamente sono del tutto irrilevanti. Le quantità prodotte diventano invece sensibili a temperature superiori ai 1000°C: tale reazione assume quindi una certa rilevanza quando si viene a trattare con processi di combustione. In teoria, una volta espulsi i gas di scarico della combustione, il raffreddamento della miscela dovrebbe portare alla decomposizione del monossido in ossigeno ed azoto fino a ridurre la concentrazione a quella, trascurabile, di equilibrio alla temperatura ambiente. In realtà, il brusco raffreddamento e la diluizione subita con l'aria rallentano la cinetica di decomposizione al punto da permetterne lunghi tempi di permanenza nell'atmosfera.

Il biossido di azoto ha invece colore rossastro ed odore pungente e soffocante e si forma principalmente per ossidazione di monossido di azoto secondo la reazione:



La quantità di NO<sub>2</sub> che si può formare da questa reazione aumenta al diminuire della temperatura ma è, evidentemente, proporzionale alle concentrazioni di ossigeno e monossido disponibili. Così, mentre la sua formazione è ostacolata in camera di combustione dalle alte temperature e dalla relativa scarsità di ossigeno in essa presente, dopo l'espulsione dei gas di scarico in atmosfera essa viene ostacolata dal brusco raffreddamento subito dalla miscela dei gas di scarico e dalla diluizione che questi subiscono una volta scaricati nell'atmosfera.

Il risultato di questi fattori è che, di norma, la quantità di NO<sub>2</sub> generata nei normali processi di combustione è di gran lunga inferiore a quella del monossido che parallelamente si produce. Tuttavia, a causa di processi fotochimici che si verificano in seguito, parte del monossido di azoto (in percentuale fortemente dipendente dalle condizioni meteorologiche) che si produce si trasforma in biossido. Giocando, in tale tipo di processi, un ruolo determinante l'intensità dell'irraggiamento solare e la temperatura, i rapporti NO/ NO<sub>2</sub> sono pertanto significativamente più elevati nei periodi invernali piuttosto che nei periodi estivi, con notevoli escursioni anche tra le ore diurne e le ore notturne e con forti correlazioni con i tassi di ozono presenti.

A livello di tossicità vi è da dire che quella del biossido di azoto è notevolmente superiore a quella del monossido ed è probabilmente per questo motivo la normativa vigente prevede dei limiti solo per questa tipologia di inquinante.

### **Effetti degli ossidi di azoto sulla salute umana**

L'azione sull'uomo dell'ossido di azoto è relativamente blanda; inoltre, a causa della rapida ossidazione a biossido di azoto, si fa spesso riferimento esclusivo solo a quest'ultimo inquinante, in quanto risulta molto più tossico del monossido.

Il biossido di azoto è un gas irritante per le mucose e può contribuire all'insorgere di varie alterazioni delle funzioni polmonari, bronchiti croniche, asma ed enfisema polmonare. Lunghe esposizioni anche a basse concentrazioni provocano una drastica diminuzione delle difese polmonari con conseguente aumento di rischio di affezioni alle vie respiratorie.

Gli effetti del biossido di azoto si manifestano generalmente parecchie ore dopo l'esposizione, così che spesso le persone normalmente non si rendono conto che il loro malessere è dovuto all'aria inquinata che hanno respirato.

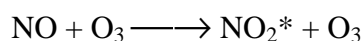
### **Effetti degli ossidi di azoto sull'ambiente**

Nelle piante esposte per brevi periodi, a basse concentrazioni agli ossidi di azoto, si possono rilevare incrementi dei livelli di clorofilla; lunghi periodi causano invece la senescenza e la caduta delle foglie più giovani. Il meccanismo principale di aggressione comunque è costituito dall'acidificazione del suolo; gli inquinanti acidi causano, infatti, un impoverimento del terreno per la perdita di ioni calcio, magnesio, sodio e potassio e conducono alla liberazione di ioni metallici tossici per le piante. Da notare che l'abbassamento del pH compromette anche molti processi microbici del terreno, fra cui l'azotofissazione.

Gli ossidi di azoto e i loro derivati danneggiano anche edifici e monumenti, provocando un invecchiamento accelerato in molti casi irreversibile.

### **Strumentazione utilizzata**

Gli analizzatori utilizzati sono stati in passato dei Monitor Labs mod. 9841. Il principio di funzionamento si basa sulla misura delle radiazioni emesse ("luminescenza") da molecole eccitate di NO<sub>2</sub>, prodotte nella reazione fra NO e O<sub>3</sub> (prodotto da un apposito generatore interno) in una camera sottovuoto. Il meccanismo di reazione è il seguente :



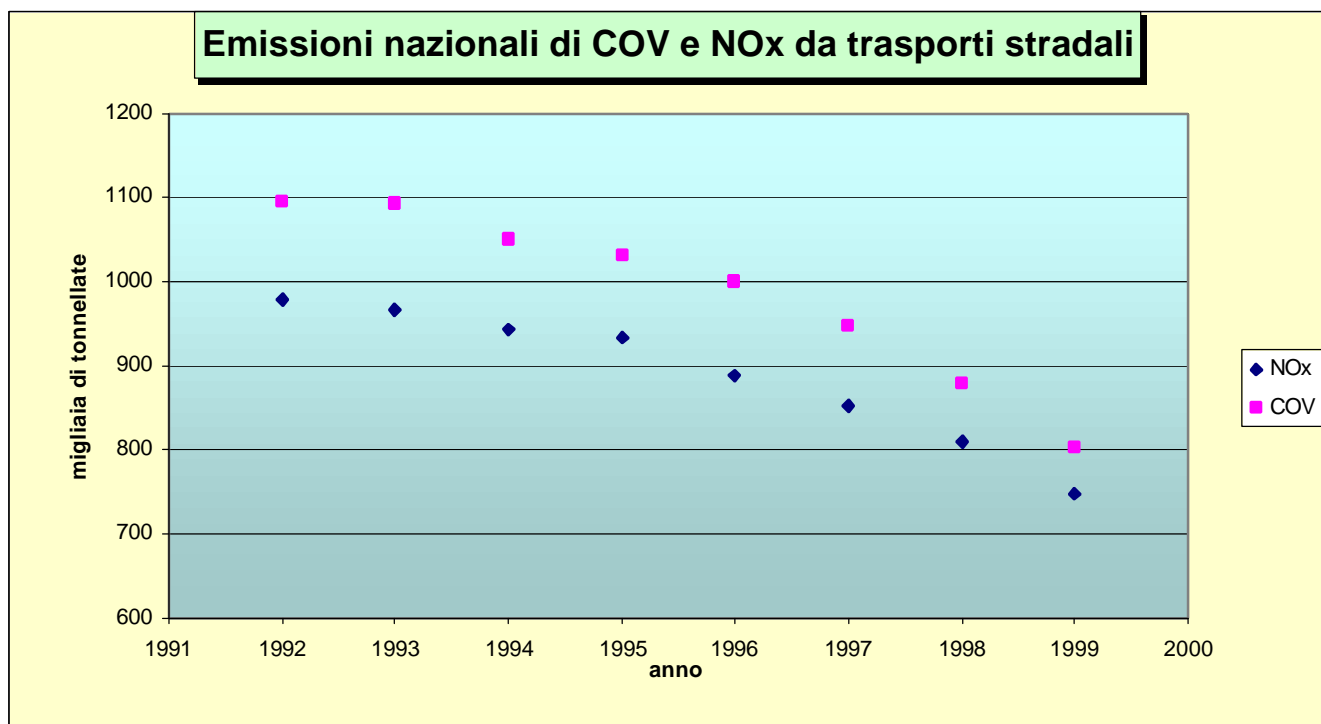
Dove il simbolo \* indica che la molecola formata si trova in uno stato energetico di eccitazione. La diseccitazione avviene tramite l'emissione di radiazioni la cui banda è compresa tra i 500 ed i 3000 nm con un'intensità massima alla lunghezza d'onda di circa 1100nm. Poiché è necessaria una molecola di NO per formarne una di NO<sub>2</sub> l'intensità della radiazione chemiluminescente è direttamente proporzionale alla concentrazione del campione. L'analisi avviene quindi in due stadi: il campione da analizzare viene diviso in due parti e sul primo viene analizzato direttamente l'NO presente mentre l'NO<sub>2</sub> del secondo viene convertito integralmente in NO mediante l'uso di un opportuno catalizzatore a base di ossidi di manganese e, di seguito, viene quantificato l'NO complessivo del campione, ottenendo così gli ossidi di azoto totali in esso presenti. La differenza tra le due misure effettuate corrisponde al contenuto di biossido di azoto del campione stesso.

Si riportano di seguito le distribuzioni dei dati valutate negli anni di riferimento. Per questa tipologia di inquinanti non si sono mai verificati casi di mancato rispetto dei limiti prescritti. Anche per questi composti si evidenzia il fatto che le stazioni che hanno fatto comunque registrare i valori più elevati sono ancora quelle ubicate in aree soggette ai maggiori flussi di traffico.

### **Considerazioni generali**

Il monitoraggio degli ossidi di azoto è stato condotto con sistematicità fino al 1999. Causa un guasto non riparabile del relativo analizzatore il monitoraggio è stato interrotto. Non essendosi mai evidenziate particolari situazioni di criticità relativamente a questa situazione di inquinanti è stato ritenuto sufficiente continuare la relativa sorveglianza attivando brevi campagne di controllo negli anni successivi (dal 2000 al 2003) sia utilizzando altri analizzatori della rete provinciale temporaneamente installati presso la stazione di monitoraggio sia mediante l'uso del laboratorio mobile.





## Anidride solforosa

L'anidride solforosa di origine antropogenica trova la sua origine principale nella combustione di combustibili contenenti zolfo. E' un gas incolore, più pesante dell'aria e di odore pungente e molto irritante. Fino a non molti anni fa le concentrazioni riscontrabili nelle aree urbanizzate (e nelle aree sede di grossi impianti di combustione alimentati a olio combustibile o gasolio) raggiungevano valori considerevoli, in particolare nei periodi invernali, in coincidenza con l'accensione degli impianti di riscaldamento. I tempi di permanenza di questo gas nell'atmosfera sono relativamente brevi essendo molte le reazioni chimiche in cui esso viene coinvolto. In particolare l'anidride solforosa viene facilmente ossidata ad anidride solforica dando successivamente origine, a contatto con il vapor acqueo atmosferico, alla formazione di acido solforico, uno dei principali costituenti delle cosiddette "piogge acide". Essendo inoltre la sua presenza legata direttamente alle quantità di combustibile utilizzato (e quindi indice delle attività antropogeniche) è stata considerata per molti anni un significativo parametro di valutazione della qualità dell'aria.

Con l'avvento dei combustibili liquidi a bassi tassi di zolfo e la sempre maggiore diffusione del metano in parziale sostituzione di questi, i tassi di anidride solforica sono drasticamente calati, raggiungendo in ampie zone valori del tutto trascurabili. Nella Provincia di Lucca, ad esempio, in tutte le zone monitorate le concentrazioni di  $\text{SO}_2$  sono risultate, per tutto il periodo finora monitorato e con l'eccezione di qualche raro episodio isolato, talmente basse da essere ai limiti della rilevabilità strumentale per gran parte dell'anno.

### **Effetti di SO<sub>2</sub> sulla salute umana**

Per l'elevata solubilità in acqua il biossido di zolfo viene facilmente assorbito dalle mucose del naso e del tratto superiore dell'apparato respiratorio (questo rappresenta una fortuna dato che solo quantità molto ridotte possono raggiungere gli alveoli polmonari). L'alta reattività lo rende un composto estremamente irritante. E' stato comunque notato un effetto sinergico con le polveri sospese per la capacità che queste hanno di veicolare gli inquinanti nelle zone più profonde dell'apparato respiratorio.

A basse concentrazioni gli effetti del biossido di zolfo sono principalmente legati a patologie dell'apparato respiratorio come bronchiti, asma e tracheiti e ad irritazioni della pelle, degli occhi e delle mucose.

### **Effetti di SO<sub>2</sub> sull'ambiente**

L'azione principale operata ai danni dell'ambiente da parte degli ossidi di zolfo consiste nell'acidificazione delle precipitazioni meteorologiche, con la conseguente compromissione dell'equilibrio degli ecosistemi interessati. Gli effetti corrosivi dell'acido solforico si riscontrano anche sui materiali da costruzione, sui metalli e sulle vernici. L'acido solforico trasforma i carbonati insolubili dei monumenti e delle opere d'arte in solfati solubili che vengono dilavati per azione della pioggia.

Il biossido di zolfo a basse concentrazioni provoca un rallentamento nella crescita delle piante, mentre ad alte concentrazioni ne provoca la morte alterandone la fisiologia in modo irreparabile. Nelle foglie il biossido di zolfo viene trasformato in acido solforoso e solfiti, da questi, per ossidazione, si generano i solfati (la forma in cui lo zolfo viene metabolizzato nelle piante). Quando il livello di anidride solforosa nell'aria diviene insostenibile, nelle foglie si accumulano inutilizzati i solfiti che ad alta concentrazione causano la distruzione della clorofilla, il collasso delle cellule e la necrosi dei tessuti.

### **Strumentazione utilizzata**

L'analizzatore utilizzato è un MONITOR LABS 9850 il cui principio di funzionamento si basa sull'eccitazione delle molecole di SO<sub>2</sub> per mezzo di radiazioni nel lontano UV (190 - 230 nm) e sulla misura della fluorescenza risultante. Una radiazione UV interrotta ciclicamente attraversa la cella di misura nella quale fluisce il campione in esame mentre un rilevatore di riferimento è inserito nel percorso della radiazione ai fini di correggere automaticamente la risposta per le variazioni di intensità della sorgente UV. L'emissione secondaria (fluorescenza) viene misurata da un fotomoltiplicatore accordato otticamente nel campo della lunghezza d'onda della fluorescenza

SO<sub>2</sub>. Le operazioni di taratura dello strumento vengono effettuate sfruttando un campione a concentrazione nota generato grazie alla presenza di un tubo a permeazione interno allo strumento.

## **Ozono**

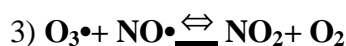
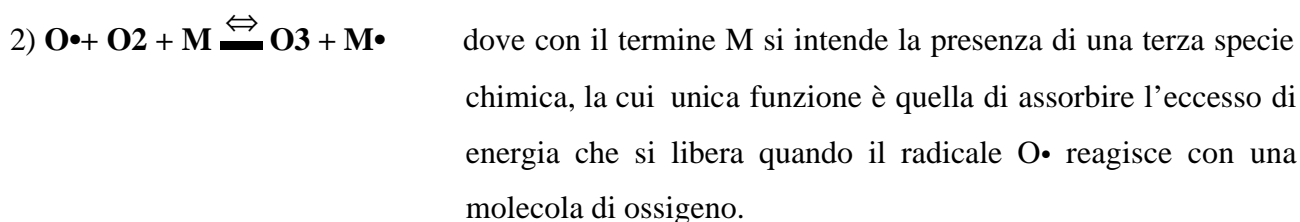
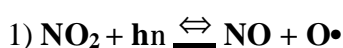
L'ozono, di formula chimica O<sub>3</sub>, è un gas di colore azzurrino presente in elevate concentrazioni nella stratosfera, in particolar modo ad altezze comprese tra i 15 ed i 40 Km. Qui si forma principalmente da reazioni che prendono il via dalla dissociazione dell'ossigeno atmosferico, causata dalle radiazioni ultraviolette solari. La presenza di ozono a queste quote è essenziale per la vita sulla terra in quanto le molecole di questa sostanza sono in grado di assorbire le radiazioni ultraviolette a maggior energia dello spettro solare. Tali radiazioni avrebbero, se non assorbite, gravissimi effetti mutageni sui tessuti viventi di piante ed animali; basti ricordare che aumenti anche limitati della quantità di raggi UV che giungano sulla superficie del pianeta possono causare aumenti abnormi dei casi di cancro alla pelle. E' interessante notare che l'ordine di grandezza della concentrazione di ozono alla quota di 20 Km è di 400 µg/m<sup>3</sup>, che corrisponde alla concentrazione che viene definita di allarme nei centri urbani (ma l'ozono a basse quote viene inspirato e viene a contatto con gli alveoli polmonari, quello stratosferico evidentemente no...). Nella stratosfera quindi tale presenza, lungi dall'essere dannosa, è invece indispensabile per la vita umana, al punto che uno dei maggiori problemi ecologici attuali è legato all'immissione nell'atmosfera di sostanze (le più note sono i cosiddetti CFC) il cui effetto è quello di interagire con l'ozono stratosferico, distruggendolo e determinando un graduale assottigliamento della fascia protettiva di cui viene di conseguenza ridotto il potere filtrante. Questo fenomeno non si manifesta in modo uniforme in tutta la stratosfera, ma si presenta in modo particolare in determinate aree, soprattutto sopra la regione antartica.

Questa sostanza ha effetti tossici sugli organismi viventi. Introdotto nel tratto respiratorio può infatti danneggiare i tessuti polmonari. La quantificazione dei danni causati sugli esseri umani non è ancora ben definita, è certo comunque che bambini, soggetti asmatici e persone sottoposte a sforzi fisici intensi possono soffrire di problemi respiratori in presenza di elevate concentrazioni di tali inquinante. Effetti negativi vengono esercitati pure sulla vegetazione, questa sostanza viene infatti assorbita dalle piante a livello fogliare, esercitando una azione dannosa sul loro metabolismo: secondo alcune stime la riduzione della produzione agricola europea dovuta alla presenza di ozono si aggira su valori prossimi al 10%. Effetti dannosi si esplicano pure su una ampia gamma di materiali, la cui durata viene sensibilmente ridotta dall'esposizione prolungata ad elevati tassi di questo inquinante.

La sua presenza nella troposfera è attribuibile a due meccanismi distinti ed indipendenti tra loro:

- a) Trasporto verso il basso di aria stratosferica ricca di ozono che si verifica in particolari situazioni meteorologiche.
- b) Produzione diretta per reazioni chimiche di altri composti, detti precursori, catalizzate generalmente dalle radiazioni solari.

Sul primo di questi fenomeni non hanno evidentemente influenza le attività umane, che influenzano invece notevolmente il secondo. La relativa produzione chimica, che già avviene per cause naturali, può essere infatti incrementata in larga misura dall'immissione in atmosfera di inquinanti antropici. Il meccanismo di produzione principale è costituito da una serie di reazioni in cui giocano un ruolo fondamentale gli ossidi di azoto. Gran parte della produzione di ozono ha infatti inizio in genere dalla fotolisi del biossido di azoto secondo il ciclo di reazioni:



Il ciclo descritto è di per sé un ciclo chiuso che tenderebbe a stabilizzarsi portando nel complesso ad una concentrazione all'equilibrio di  $\text{O}_3$  relativamente bassa, in quanto questa verrebbe limitata dalla reazione 3). Si è verificato infatti che, in assenza di sostanze interferenti col ciclo descritto, si raggiunge uno stato stazionario nel quale la concentrazione di equilibrio è determinata dal rapporto tra processi di produzione e di rimozione secondo l'equazione :

$$\underline{[O_3]} = K \times \frac{[NO_2]}{[NO]}$$

In realtà tale equilibrio può essere alterato dalla presenza di idrocarburi o di altre specie chimiche quali ad esempio il radicale  $\text{OH}\bullet$ , in grado di interagire con il monossido di azoto, inibendone così il ruolo di moderatore nei confronti dell'ozono.

L'inquinante prodotto nel corso di questi processi può essere rimosso, almeno parzialmente, grazie ad una serie abbastanza ampia di meccanismi che vanno da processi di deposizione al suolo, a processi di rimozione chimica, a meccanismi di trasporto verso gli strati alti dell'atmosfera. Di particolare importanza, essendo questa sostanza fortemente ossidante e quindi in grado di interagire con un gran numero di composti presenti nell'aria e nel suolo, sono i processi di rimozione chimica. A questo riguardo un ruolo notevole può essere giocato dalla vegetazione nelle aree più verdi. La vegetazione gioca infatti un duplice ruolo sul bilancio di ozono: può infatti contribuire alla sua

formazione in quanto sorgente di idrocarburi (derivanti dai processi di decomposizione organica) oppure fungere da elemento limitante mediante processi di ossidazione al suolo derivanti dal contatto tra questo inquinante ed i tessuti vegetali.

L'insieme dei processi di produzione e di rimozione è quindi estremamente variegato e complesso e per di più influenzato in modo determinante dalle variabili meteorologiche quali l'irraggiamento solare, la temperatura dell'aria, la direzione e velocità del vento, le condizioni di stabilità atmosferica e l'altezza dello strato di rimescolamento. In modo particolare, l'energia necessaria per attivare i processi fotochimici è fornita dall'irraggiamento solare mentre la cinetica delle reazioni sopra descritte è strettamente correlata alla temperatura ambientale: per questi motivi l'inquinamento da ozono è un fenomeno che raggiunge i suoi apici nel periodo estivo.

I tempi di formazione dell'inquinante oscillano in un intervallo variabile da poche ore ad alcuni giorni. In questo periodo i precursori vengono trasportati dalle correnti d'aria e si rimescolano con le masse d'aria (e quindi anche con i precursori in esse contenute) circostanti. Questi fenomeni di trasporto fanno sì che i precursori originati da sorgenti diverse possano rimescolarsi anche a grandi distanze dai loro punti di emissione, provocando la formazione di ozono in aree che, al limite, potrebbero non aver nulla a che fare con la loro formazione. Questo meccanismo spiega il motivo per cui spesso i picchi in concentrazione non si verificano nei pressi delle sorgenti di precursori, ma a distanze che possono giungere a decine, se non centinaia, di chilometri. Inoltre si deve tener conto che l'ozono che si forma nelle adiacenze dei punti di emissione dei precursori è in parte abbattuto dal monossido di azoto prodotto dai processi di combustione che generalmente si accompagnano alla loro formazione. Si è verificato a questo proposito che in vicinanza di estese sorgenti di NO, quali ad esempio strade trafficate, le differenze di concentrazioni di NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> misurate sottovento e sopravvento sono all'incirca uguali come valore, ma opposte in segno, indicando che parte dell'ozono trasportato oltre la strada dal vento viene rimosso grazie alla presenza di NO a sua volta convertito ad NO<sub>2</sub>.

Questo insieme di fenomeni fa sì che spesso i relativi casi di inquinamento acuto non si verifichino in generale nelle zone produttrici di inquinanti precursori ma a distanze, anche notevoli, poste sottovento delle stesse. Tale stato di fatto rende complessa la predisposizione di piani che possano ridurre questa tipologia di inquinamento. Non è infatti sufficiente predisporre interventi su scala cittadina o provinciale, ma è necessario intervenire prendendo come riferimento aree più ampie, la cui estensione è fortemente correlata dall'orografia del territorio in esame. Una parte non irrilevante della presenza di ozono, inoltre, è sicuramente rapportabile ad una scala transfrontaliera e per incidere su di essi risultano pertanto necessari interventi coordinati tra governi diversi.

I provvedimenti più efficaci che possono essere suggeriti a livello di autorità locale devono quindi orientarsi verso la tutela sanitaria della popolazione coinvolta raccomandando l'adozione degli accorgimenti necessari per ridurre al minimo l'esposizione delle persone maggiormente a rischio, tra i quali ad esempio la permanenza in ambienti chiusi nelle ore più calde della giornata (dove la concentrazione di ozono è di norma sensibilmente più bassa di quella esterna).

### **Strumentazione utilizzata**

Gli analizzatori utilizzati sono MONITOR LABS mod. 9811. L'analizzatore rileva le concentrazioni di ozono misurando l'assorbimento di una radiazione ultravioletta a 254 nm. Ogni 10 secondi l'analizzatore effettua un ciclo analitico facendo fluire attraverso la camera di misura prima l'aria campione e successivamente aria esente da ozono (l'aria di "zero" viene ottenuta tramite l'uso di uno scrubber al biossido di manganese in grado di distruggere tutto l'ozono presente nel campione atmosferico). Un fotometro misura alternativamente l'assorbimento UV del campione atmosferico e quello dell'aria di zero, il microprocessore dell'analizzatore elabora poi i dati e, risolvendo l'equazione di Lambert-Beer, calcola il valore di concentrazione del campione. La taratura dello strumento viene effettuata normalmente utilizzando un generatore interno di ozono che fornisce un campione a concentrazione controllata.

### **Idrocarburi non metanici**

Sono compresi sotto questo nome tutti i composti formati essenzialmente da idrogeno e carbonio. I composti organici che si possono ritrovare nell'atmosfera sono estremamente numerosi e ad alcuni di questi possono essere attribuiti effetti dannosi per la salute umana diretti (ad esempio ai composti aromatici); gli effetti negativi di altri sono invece da associarsi a possibili reazioni principalmente di tipo fotochimico, a causa delle quali possono innescarsi meccanismi in grado di portare alla produzione di composti molto più tossici di quelli originali.

Poichè l'idrocarburo presente nelle quantità di gran lunga più rilevanti, il metano, non è coinvolto in modo significativo in reazioni fotochimiche e non è considerato un agente inquinante pericoloso, nella pratica comune gli analizzatori automatici utilizzati funzionano separando la componente metanica di questa classe di composti e valutando la concentrazione complessiva di tutti gli altri idrocarburi. La ricerca di specifici inquinanti è lasciata a campagne di monitoraggio mirate.

Per questa classe di composti, decaduti con l'entrata in vigore delle normative di recepimento delle direttive europee in materia di qualità dell'aria, non sono previsti specifici normativi che fanno invece riferimento a specifici composti organici (in particolare benzene). Non si sono finora evidenziati particolari trend in funzione del tempo. I valori di gran lunga più rilevanti, anche in questo caso, si sono riscontrati nelle stazioni situate nelle aree soggette ai maggiori flussi veicolari.

### **Strumentazione utilizzata**

L'analizzatore utilizzato in questo caso è l'R-526-RANCON. Il principio di funzionamento si basa sulla tecnica della rilevazione a ionizzazione di fiamma (FID). Quello che viene rilevato in questo strumento è l'aumento di intensità della corrente ionica in una fiamma di idrogeno quando è introdotta aria contenente composti organici. La risposta ottenuta è approssimativamente proporzionale al numero di atomi di carbonio con legami organici, per cui il rilevatore funziona in un certo senso come contatore di atomi di carbonio. La separazione del metano dagli altri composti viene ottenuta utilizzando una colonna gascromatografica.

Il campione prelevato viene suddiviso in due, la prima aliquota ottenuta in questo modo passa attraverso la colonna gascromatografica e di essa si analizza la componente metanica, la seconda aliquota viene inviata direttamente al rilevatore per ottenere la misura della quantità di idrocarburi totali (THC). La differenza tra i due valori misurati permette la valutazione della quantità di idrocarburi non metanici (NMHC) presenti.

Ad ogni ciclo di misura l'analizzatore procede ad effettuare un azzeramento elettronico del segnale del rilevatore.

Al servizio dell'analizzatore vi sono un generatore di idrogeno destinato ad alimentare la fiamma ed un fornello utilizzato per produrre aria esente da idrocarburi.

## **Risultati dei rilevamenti effettuati nel periodo 1996 – 2003**

Si riportano di seguito i risultati dei rilevamenti effettuati nel periodo di monitoraggio presso la stazione di rilevamento.

### **Monossido di Carbonio**

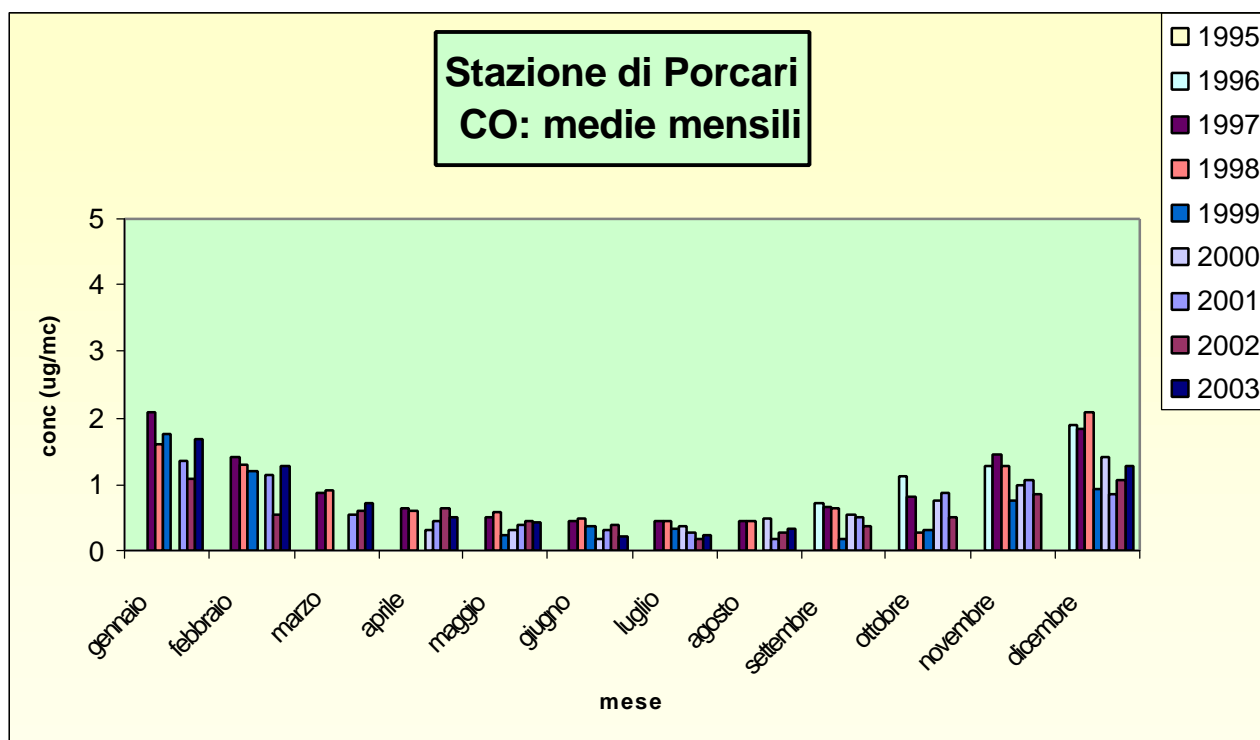
I dati rilevati si attestano su valori piuttosto limitati evidenziando una leggera tendenza alla riduzione nel tempo. Tale riduzione è molto meno accentuata di quella registrata in altre aree maggiormente urbanizzate (dove però i tassi presenti sono significativamente superiori). Appare comunque nel complesso abbastanza definita, salvo parziale eccezione per alcuni mesi del periodo invernale 2003 particolarmente sfavorevoli dal punto di vista meteorologico, in particolare per quanto concerne i valori di punta registrati sia su base annuale che mensile.

Si riportano di seguito le distribuzioni dei valori registrati, per ciascun anno, nella stazione del comune. Le frequenze indicate corrispondono alle percentuali dei dati che superano i valori di

riferimento riportati. Tali distribuzioni ovviamente, per questo e per gli altri inquinanti di seguito esaminati, sono significative in misura proporzionale al numero ed alla distribuzione temporale per ciascun anno di riferimento dei dati.

**Stazione di Porcari, inquinante CO, tempo di mediazione: 1 ora**

Anno	n° dati	Media annuale (mg/m <sup>3</sup> )	massimo annuale (mg/m <sup>3</sup> )	Frequenza di superamento dei valori di riferimento (mg/m <sup>3</sup> )				
				2.5	5	7.5	10	15
1996	2410	ns <sup>1</sup>	9.3	ns	Ns	ns	ns	ns
1997	7986	1.0	8.6	0.6	0.05	0.01	0.0	0.0
1998	7320	0.9	6.7	6.3	0.4	0.0	0.0	0.0
1999	5022	0.6	7.4	6.1	0.4	0.0	0.0	0.0
2000	5968	Ns <sup>2</sup>	5.5	2.6	0.01	0.0	0.0	0.0
2001	8072	0.6	4.9	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0
2002	8051	1.0	4.6	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2003	5967	0,8	7,2	6,0	0,2	0,0	0,00	0,00



<sup>1</sup> Stazione entrata in servizio nel mese di settembre

<sup>2</sup> media aprile – dicembre = 0.6



## Biossido di azoto

Anche per quanto attiene la presenza di questo inquinante non si sono mai verificati superamenti dei limiti normativi vigenti. I valori registrati si sono attestati su valori ben inferiori da quelli previsti dagli standards di qualità dell'aria fissati dalla normativa e, almeno per ora, conformi a quanto previsto dal DPR 551/99 di recepimento delle direttive CEE in materia. Purtroppo una serie di guasti gravi dell'analizzatore, che oramai risulta definitivamente fuori servizio, non ha permesso un monitoraggio completo nel 2001 e, in particolare, nel 2000. Da agosto 2001 l'analizzatore è da considerarsi definitivamente come non più operativo. Considerate le caratteristiche dell'area monitorata e la serie storica di dati disponibili, ritenuta sufficiente a caratterizzare l'area per quanto attiene la presenza di questo inquinante, non si ritiene strettamente necessario procedere alla sostituzione dell'analizzatore in questione.

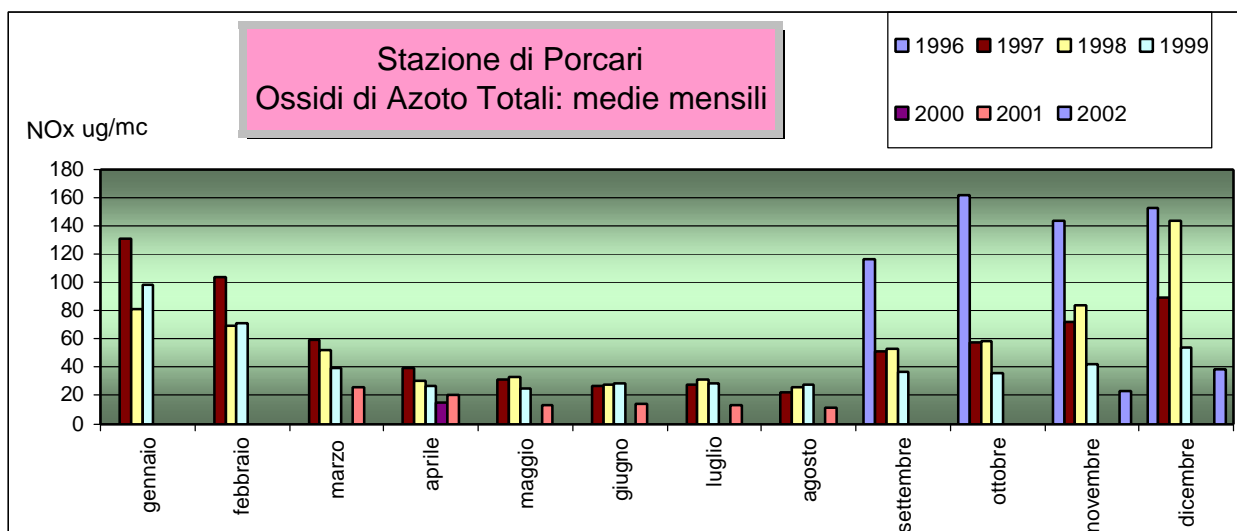
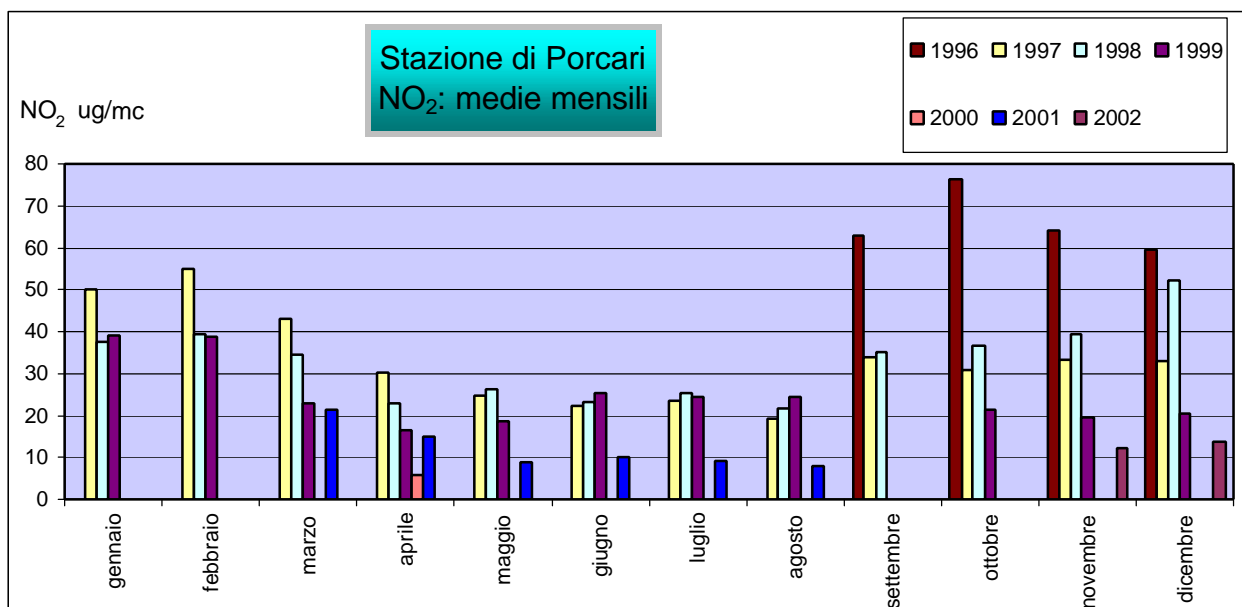
Per il futuro si ritiene possa essere sufficiente, ai fini del controllo di questo parametro e salvo radicali variazioni della situazione emissiva locale, effettuare delle campagne di verifica o utilizzando il laboratorio mobile di rilevamento della qualità dell'aria o destinando temporaneamente alla stazione un analizzatore prelevato da altre stazioni di monitoraggio (come già fatto nel 2002).

**Stazione di Porcari, inquinante NO<sub>2</sub>, tempo di mediazione: 1 ora**

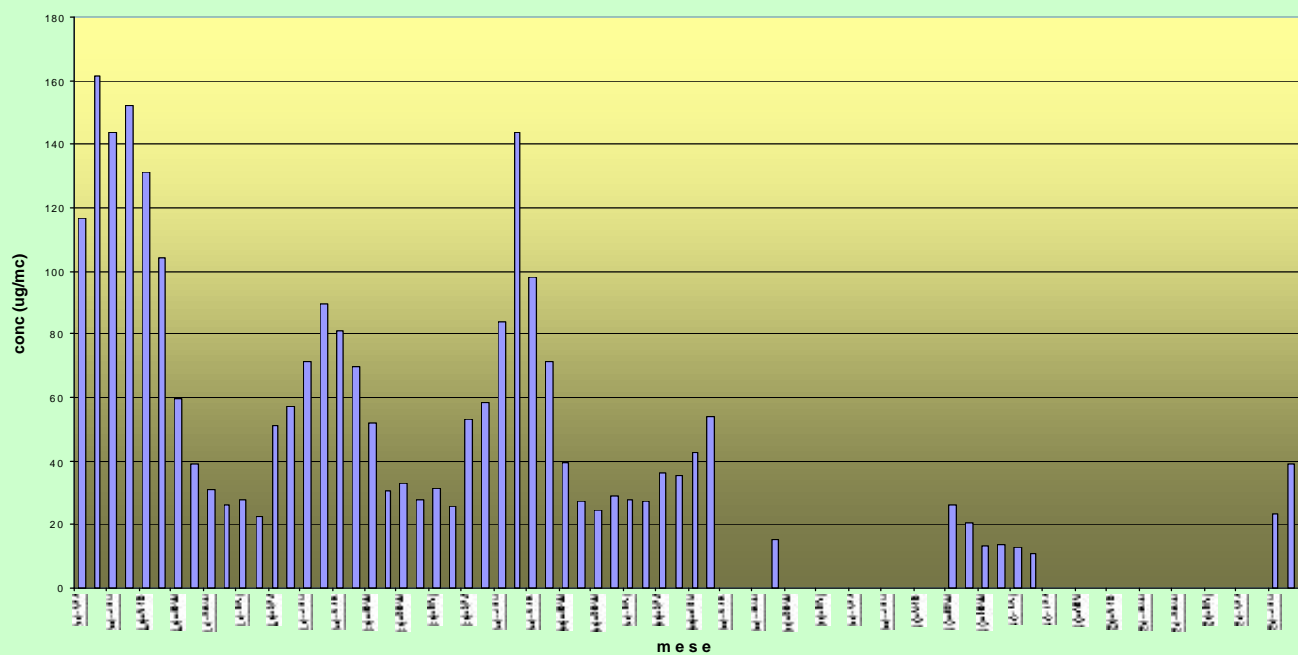
Anno	n° dati	Media annuale (µg/m <sup>3</sup> )	98° pc (µg/m <sup>3</sup> )	Frequenza di superamento dei valori di riferimento (µg/m <sup>3</sup> )				
				25	50	75	100	150
1996 <sup>3</sup>	2214	ns	138	ns	ns	ns	ns	ns
1997	7786	33	84	61.0	17.8	4.0	0.5	0.0
1998	7726	33	78	60.6	17.4	2.6	0.4	0.0
1999	6879	24	75	39.2	8.9	1.9	0.6	0.2
2000	585	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
2001	2807	ns	ns	8.3	0.0	0.0	0.0	0.0
2002	689	ns	ns	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0

---

<sup>3</sup> analizzatore entrato in servizio a settembre 1996



# **Stazione di Porcari** **ossidi di azoto totali: medie mensili**



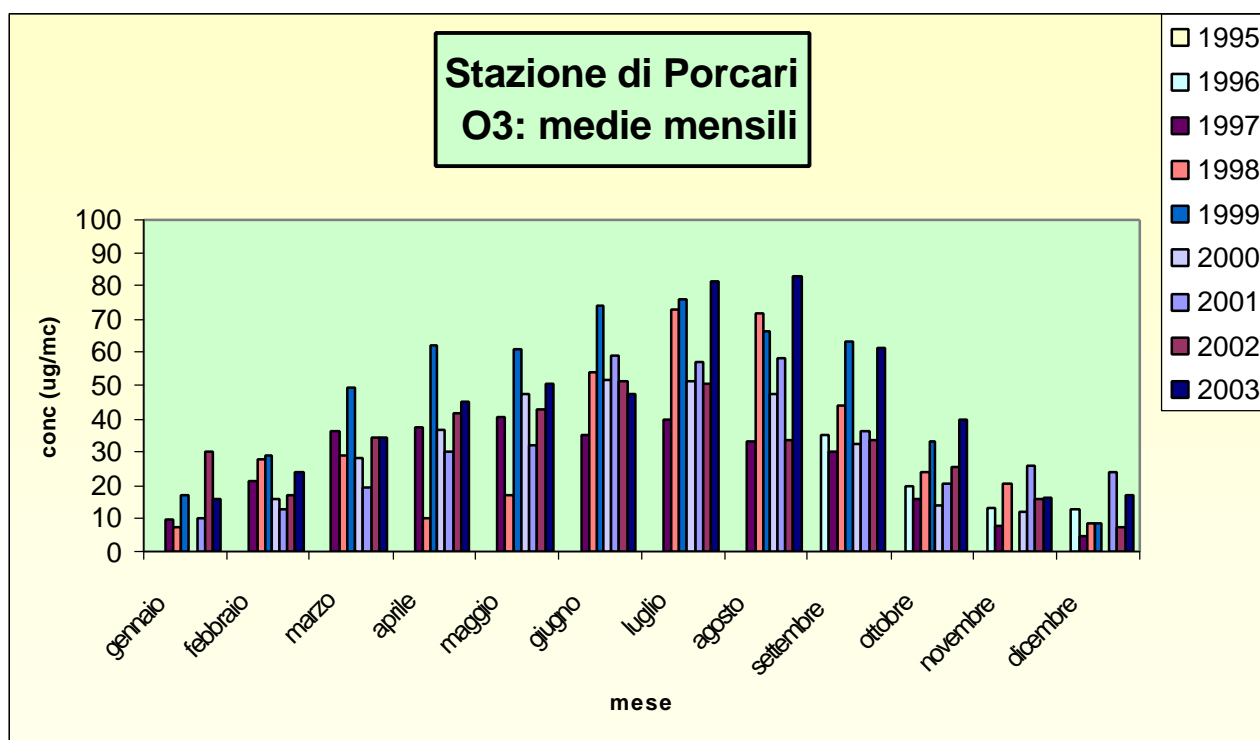
## Ozono

E', tra gli inquinanti monitorati, quello che per ora ha evidenziato le problematiche di maggior rilievo non sempre rispettando in passato gli standards di qualità dell'aria all'epoca vigenti..

La presenza di questo inquinante è fortemente condizionata dalle condizioni metereologiche, in particolare del periodo estivo. Nel corso degli anni si è pertanto assistito ad una forte variabilità dei valori registrati con numerosi superamenti dei limiti all'epoca vigenti negli anni di maggior criticità. In varie occasioni sono state condotte specifiche campagne di monitoraggio con il laboratorio mobile con l'obiettivo di raccogliere altri dati utili sul territorio i cui risultati sono stati oggetto di specifiche relazioni. Si riporta di seguito la sintesi dei risultati raccolti con la campagna effettuata nel tra giugno e luglio 2001 per permettere un confronto diretto con i valori rilevati presso la stazione.

**Stazione di Porcari, inquinante Ozono, tempo di mediazione : 1 ora**

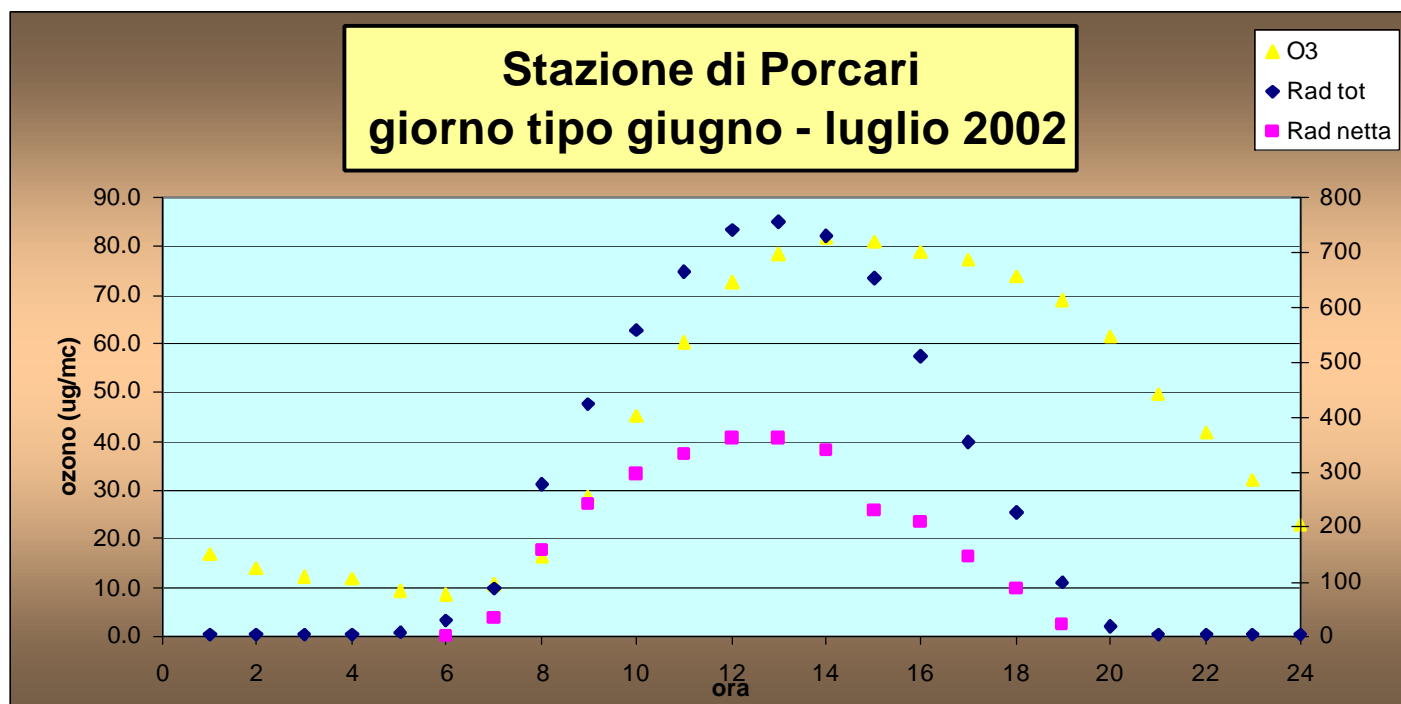
Anno	n° dati	Media annuale ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Frequenza percentuale di superamento dei valori di riferimento				
			50	100	150	180	200
1996	2218	ns	12.1	1.4	0.0	0.0	0.0
1997	8000	25.9	23.1	0.8	0.1	0.0	0.0
1998	7483	32.2	25.2	8.6	1.1	0.5	0.1
1999	6836	49.0	41.9	17.8	4.1	0.8	0.3
2000	5951	34.6	30.9	3.4	0.0	0.0	0.0
2001	6424	34.3	27.8	5.4	0.2	0.0	0.0
2002	7807	32	28.9	2.0	0.0	0.0	0.0
2003	7213	42	36,9	9,7	1,5	0,14	0,0



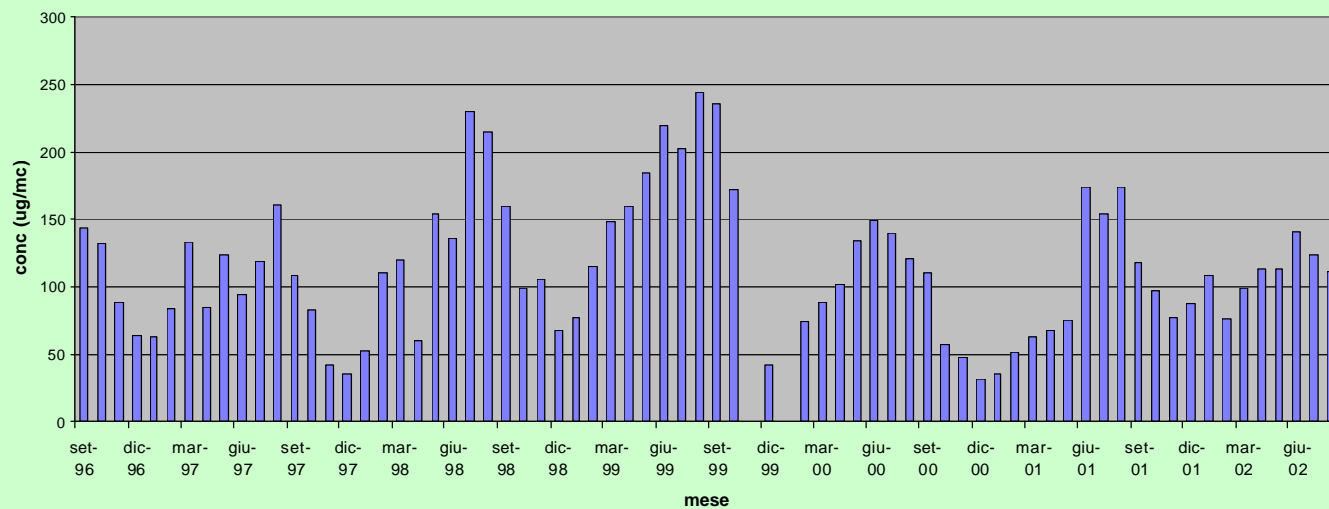
## Risultati del rilevamento laboratorio mobile e confronto con la stazione di Porcari

Concentrazione ozono: periodo 13 giugno 2001 –9 luglio 2001

Data	13 giu	14 giu	15 giu	16 giu	17 giu	18 giu	19 giu	20 giu	21 giu	22 giu	23 giu	24 giu	25 giu	26 giu	27 giu	28 Giu	29 giu	30 giu	01 lug	02 lug	03 lug	04 lug
Lab. Mob Media	80	71	62	73	67	49	50	77	68	71	67	74	76	85	78	55		91	72	63	68	61
Cabina	87	82	65	76	72	52	51	79	78	74	69	64	67		73	41	43	80	70	62	52	60
Lab Mob Massimi	149	126	121	126	82	87	112	139	120	140	125	143	181	198	191	110		152	149	142	122	132
Cabina Massimi	142	120	111	121	83	86	105	136	119	140	120	133	166		164	101	97	134	136	130	114	121



**STAZIONE DI PORCARI**  
**Ozono: massimi mensili**



<b>N. superamenti del livello per la protezione della salute previsto dalla Direttiva 2002/3/CE (120 µg/m<sup>3</sup> come media trascinata di 8 ore)</b>		
<b>Anno</b>	<b>1995</b>	//
	<b>1996</b>	7
	<b>1997</b>	9
	<b>1998</b>	345
	<b>1999</b>	672
	<b>2000</b>	51
	<b>2001</b>	224
	<b>2002</b>	19
	<b>2003</b>	274

**Nota: stazione entrata in servizio nel settembre 96**

Nell'anno 2003 si sono registrati valori di ozono mediamente piuttosto elevati. **Il confronto con il limite per la “protezione della salute” previsto dalla Direttiva 2002/3/CE (limite di 120 µg/m<sup>3</sup> calcolato come media trascinata di 8 ore) evidenzia un mancato rispetto dello stesso per 44 giorni.**

Va comunque rilevato che la presenza di questo inquinante è mediamente elevata in tutto il territorio nazionale e regionale e che, stante la natura ed origini dello stesso, interventi atti a ridurre la presenza necessitano di azioni da effettuare su ambiti territoriali di gran lunga maggiori di quello comunale.

### **Anidride solforosa**

Anche per il comune di Porcari, come in tutto il territorio provinciale, i dati relativi a questo inquinante sono rassicuranti. Nel corso del periodo di monitoraggio i valori rilevati sono sempre stati estremamente ridotti e ben inferiori ai limiti imposti dalla normativa. Nei periodi estivi spesso i valori rilevati si sono aggirati ai limiti della sensibilità della strumentazione disponibile. Si riportano di seguito le elaborazioni effettuate per la valutazione della qualità dell'aria nelle aree monitorate.

**Anche il confronto con i limiti previsti in seguito all'applicazione del D.M.A. 2 aprile 2002, n. 60 evidenzia valori abbondantemente inferiori ai limiti imposti.**

### Anno solare 2003, valori medi giornalieri

Ubicazione	Anno				
	N. dati	Mediana	98° pc	Media	S
Via Carrara	335	1	7	1	2

Inquinante : **Biossido di Zolfo** in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; Tempo di mediazione: **24 ore**;  
 Periodo osservazione: anno; periodo di rilevamento: da 1° aprile a 31 marzo;

Anno	Elaborazione annuale					Semestre invernale			
	N. dati	Mediana	98° pc	Media	S	N. dati	Mediana	Media	S
1996 - 1997	ns	ns	ns	ns	ns	155	5	8	7.8
1997 - 1998	3335	01	6	1	1.6	165	1	2	2.0
1998 - 1999	299	1	3	1	0.9	154	0	1	0.9
1999 - 2000	189	1	15	5	3.2	69	5	6	6.0
2000 - 2001	345	2	7	2	1.7	170	2	2	2.1
2001 - 2002	357	2	10	3	2.2	182	3	3	2.7
2002 - 2003	340	1	7	2	1.8	165	2	3	2.0

## Idrocarburi non metanici

Per questa tipologia di inquinanti non si sono finora evidenziati particolari trend in funzione del tempo.

Questa classe di inquinanti, come già accennato in precedenza, non è oggetto di una specifica normativa (salvo un limite imposto come standard di qualità dell'aria da rispettare nei periodi in cui sia registrato un superamento dei parametri relativi all'ozono). I valori registrati, pur non trascurabili, si sono attestati su valori significativamente inferiori a quelli registrati presso le stazioni ubicate nelle aree urbane di maggiori dimensioni, a conferma della notevole incidenza che assume anche sulla presenza di questi inquinanti il traffico veicolare.



**Stazione di Porcari, inquinante NMHC, tempo di mediazione: 1 ora**

Anno	n° dati	Media annuale ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	massimo annuale ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Frequenza di superamento dei valori di riferimento ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
				300	600	900	1200	1500
1996	1168	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
1997	6137	199.3	1482	18.3	3.4	0.7	0.2	0.0
1998	5157	195.0	1283	13.5	2.3	0.5	0.1	0.0
1999	4980	234.0	1369	21.1	3.8	0.9	0.1	0.0
2000	3040	ns	1183	38.4	0.02	0.02	0.01	0.0
2001	5960	267.6	1618	23.8	0.02	0.02	0.01	0.01
2002	5649	313.0	1761	35.9	7.3	2.2	0.8	0.2
2003	4022	329	1447	44,9	6,6	0,7	0,05	0,00

