

Direzione Scientifica
Centro Regionale Aria

Corso Trieste 27, 70126 Bari
Tel. 080 5460201
E-mail: ds@arpa.puglia.it

Unica AOO
Protocollo 0005520 del 01/02/2012
UOR: CHA, DG, Dist.
UOR-CC:
T. 0032



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e
del Mare - Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E.prot DVA-2012-0002997 del 08/02/2012



- Spett. Regione Puglia
Assessorato Ambiente e Ecologia
Via delle Magnolie, 6/8
70026 Modugno (BA)
- e p.c.
- Spett. ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione e la
Ricerca Ambientale
Via V. Brancati 48
00144 ROMA
c.a. Ing. Alfredo Pini
- Spett. Provincia di Taranto
Via Anfiteatro 4
74100 TARANTO
- Spett. Comune di Taranto
P.zza Municipio 1
74100 TARANTO
- Spett. Dipartimento di Prevenzione
ASL Taranto
Via D. Peluso, 117
74100 TARANTO
- Spett. Ministero dell'Ambiente e della
Tutela del Territorio
DG Salvaguardia Ambientale
Via Cristoforo Colombo, 44
00147 Roma
- Spett. Procura della Repubblica
Presso il Tribunale di Taranto
Via Marche,
74100 Taranto

Oggetto: Trasmissione relazione tecnica.

In allegato si trasmette relazione tecnica contenente i risultati del monitoraggio
"diagnostico" del benzo(a)pirene effettuato a Taranto in ottemperanza al Protocollo
Integrativo di Intesa ARPA - Regione Puglia siglato in data 4/3/2010.

Distinti saluti.

IL DIRETTORE SCIENTIFICO
(dott. Massimo BLONDA)

IL DIRETTORE GENERALE
(Prof. Giorgio ASSENNATO)

Il Dirigente Responsabile
Centro Regionale Aria
(dott. Roberto GIUA)

Perrone Raffaele

Da: PEC ARIA ARPA PUGLIA [aria.arpapuglia@pec.rupar.puglia.it]

Inviato: lunedì 6 febbraio 2012 13.50

A: DGSalvaguardia.Ambientale@PEC.minambiente.it

Cc: aria.arpapuglia@pec.rupar.puglia.it

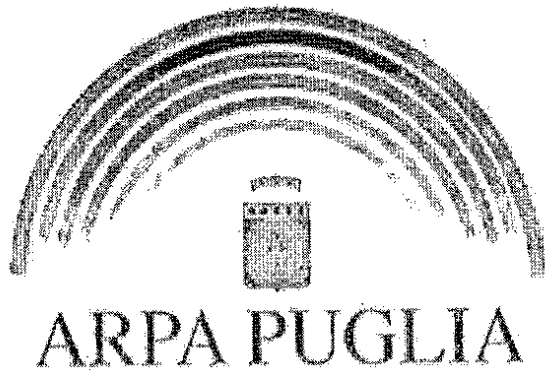
Oggetto: RELAZIONE FINALE MONITORAGGIO BaP TARANTO

Allegati: Nota_trasmissione_relazione_BaP_Taranto.pdf;
Relazione_finale_monitoraggio_BaP_Taranto.pdf

Con la presente, si trasmette la relazione in oggetto.
Distinti saluti.

Centro Regionale Aria
ARPA Puglia
Corso Trieste, 27
70126 Bari

07/02/2012



RELAZIONE TECNICA

**Monitoraggio "diagnostico" del Benzo(a)Pirene
a Taranto in ottemperanza a
Protocollo Integrativo di Intesa ARPA - Regione Puglia**



Indice

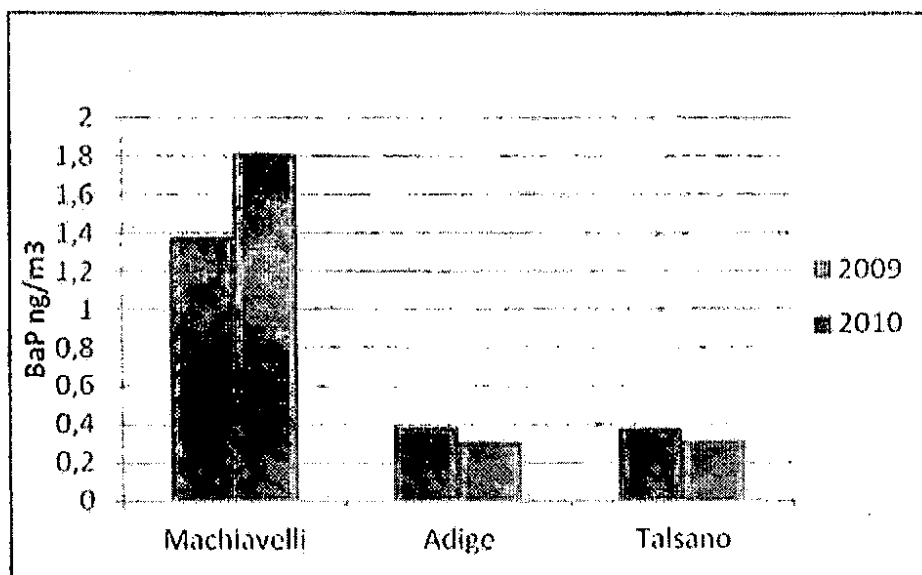
1.	Premessa	3
2.	Il progetto di monitoraggio e la strumentazione utilizzata	4
3.	Risultati del monitoraggio vento-selettivo	7
4.	L'indagine sugli IPA in cokeria	13
5.	Risultati del monitoraggio "diagnostico"	15
5.1	Contributi 'esogeni' al PM	15
5.2	Monitoraggio degli IPA totali	16
5.3	Risultati delle analisi del BaP nel PM ₁₀	18
5.3.1	Analisi degli "eventi" di BaP	20
5.3.2	Direzionalità di provenienza del BaP	30
6.	Considerazioni finali	35
	ALLEGATO 1 - Il protocollo QA/QC	38

1. Premessa

L'area di Taranto è caratterizzata da emissioni di benzo(a)pirene¹ di origine industriale di particolare rilievo. Nell'area sono presenti infatti: uno stabilimento siderurgico, comprendente una cokeria composta di 12 batterie di forni (di cui 10 in attività), un impianto di sinterizzazione, cinque altoforni (di cui tre in attività), due acciaierie; una raffineria di petrolio; una cementeria.

Nel 2009 e nel 2010, il valore obiettivo di $1,0 \text{ ng/m}^3$ previsto dal D.Lgs. 155/2010 per la media annuale della concentrazione di benzo(a)pirene nell'aria è stato superato a Taranto nella stazione di via Machiavelli, la più vicina all'area industriale.

Figura 1 – Concentrazioni medie annuali di BaP nel PM_{10} a Taranto



Una prima analisi dei dati disponibili da parte di un gruppo di lavoro di ARPA Puglia e dell'Università di Bari portava alla redazione, nel giugno 2010, di una relazione tecnica preliminare; questa concludeva che: il contributo emissivo all'origine del superamento del valore obiettivo di $1,0 \text{ ng/m}^3$ per il benzo(a)pirene nel sito di monitoraggio di via Machiavelli a Taranto è correlato, in modo preponderante, ai processi produttivi condotti nell'area a caldo dello stabilimento siderurgico e in modo maggioritario, all'interno di tale area, all'impianto di distillazione del carbon fossile per la produzione di coke metallurgico (cokeria).

Tuttavia, allo scopo di fornire ulteriori elementi sull'attribuzione degli IPA e su espressa richiesta dell'Assessorato Regionale all'Ecologia, ARPA Puglia progettava una approfondita attività di monitoraggio del benzo(a)pirene in più postazioni dislocate nell'area di Taranto.

Tale progetto veniva ratificato dall'Assessorato all'Ecologia della Regione Puglia che sottoscriveva con ARPA Puglia un apposito Protocollo Integrativo di Intesa, recepito da ARPA Puglia con Delibera n. 669 del 25/10/2010, per il potenziamento del monitoraggio della qualità dell'aria a Taranto, con particolare riferimento al benzo(a)pirene.

Lo stesso Assessorato all'Ecologia ricercava un'intesa con le aziende industriali del territorio per ampliare, con la collaborazione delle stesse, il monitoraggio all'interno dei rispettivi

¹ Composto a cinque anelli benzenici condensati, facente parte della famiglia degli idrocarburi policiclici aromatici, o IPA.

perimetri aziendali estendendo l'integrazione della rete di monitoraggio della qualità dell'aria definita nel tavolo istituzionale.

Questa integrazione aveva l'obiettivo di fornire i dati di concentrazione dell'inquinante indagato con una maggiore risoluzione temporale (valori giornalieri) e con una distribuzione spaziale tale da determinare la correlazione dei dati rilevati con le condizioni meteorologiche.

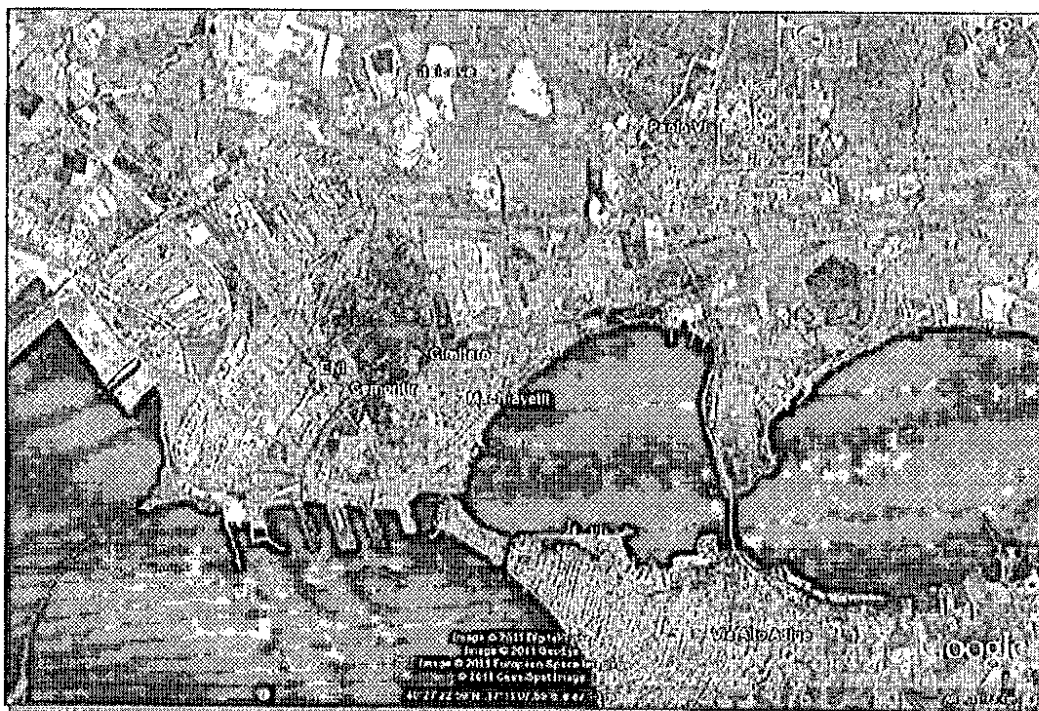
L'intesa veniva raggiunta con la Raffineria di Taranto ENI Refining and Marketing e con la cementeria Cementir Italia s.r.l, che sottoscrivevano in data 10/9/2010 apposite convenzioni con ARPA Puglia per contribuire fattivamente al potenziamento del monitoraggio della qualità dell'aria a Taranto, con specifico riferimento al BaP, partecipando al Tavolo Tecnico istituito dalla Regione Puglia e finanziando l'acquisizione di strumentazione e le attività di monitoraggio e validazione dei dati.

Lo stabilimento siderurgico ILVA S.p.A. di Taranto, al contrario, respingeva la possibilità di partecipare a tale attività.

2. Il progetto di monitoraggio e la strumentazione utilizzata

Il progetto della campagna ha previsto l'esecuzione del monitoraggio nell'aria del benzo(a)pirene in sette postazioni di rilevazione dislocate nell'area del comune di Taranto, secondo la mappa riportata nella seguente Figura 2.

Figura 2 – Postazioni di monitoraggio del benzo(a)pirene



Le postazioni sono state individuate allo scopo di costituire due "transetti" di misura, disposti secondo le direzioni dei venti dominanti nell'area, come illustrato nella successiva Figura 3.

Figura 3 – "Transetti" di monitoraggio



Due delle postazioni di misura risultavano interne alle aziende ENI e Cementir, mentre le rimanenti si trovavano collocate intorno all'area industriale; tre erano in corrispondenza di altrettante centraline della Rete Regionale di Qualità dell'Aria (RRQA); una in una collocazione scelta per la particolare vicinanza con l'area industriale (Cimitero); la settima postazione, realizzata attraverso il mezzo mobile di rilevazioni degli inquinanti dell'aria in dotazione all'Università di Bari, era collocata in corrispondenza del sito Italcave.

Nella Tabella 1, che segue, si elencano le postazioni di campionamento e la relativa strumentazione.

Tabella 1 – Postazioni di monitoraggio e strumentazione installata

Postazione	Int/est area Industriale	Facente parte RRQA	Monitor IPA cont	Campion. PM ₁₀	Altri monitor macroinq.	Monitor PBL	Monitor PBL	Sensori meteo
Machiavelli	Esterna	si	si	si	si	si	no	si
Alto Adige	Esterna	si	si	si	si	no	no	si
Paolo VI	Esterna	si	si	si	si	no	no	no
Cimitero	Esterna	no	si	si	si	no	no	no
ENI (*)	Interna	no	si	si	si (**)	no	no	no
Cementir	Interna	no	si	si	no	no	no	no
Italcave	Esterna	no	no	si	si	no	si	no

(*) La postazione corrisponde ad una centralina della rete interna ENI, riadattata

(**) La centralina ENI aveva già una dotazione di monitor per macroinquinanti

Per lo svolgimento della campagna di misura, la strumentazione già in uso nella rete di monitoraggio della qualità dell'aria gestita da ARPA Puglia è stata integrata con analizzatori

acquistati appositamente per la campagna in oggetto sia dall'Agenzia, sia dalle aziende coinvolte, secondo le modalità stabilite nelle convenzioni sopra richiamate.

In particolare, per il campionamento della frazione PM₁₀ del particolato atmosferico, sulla quale effettuare le analisi chimiche per la determinazione degli IPA, venivano impiegati campionatori automatici "Swam", bicanale o monocanale, i quali consentono, oltre al campionamento su filtri in fibra di quarzo per una durata di 24 ore, la misura diretta della concentrazione del particolato aerodisperso, per attenuazione dei raggi β .

Nella tabella che segue si evidenziano, in dettaglio, la strumentazione utilizzata per il campionamento delle polveri ed i relativi periodi di campionamento.

Tabella 2 : Strumentazione per il campionamento delle polveri e periodi di campionamento

SITO CAMPIONAMENTO	STRUMENTAZIONE	PERIODO CAMPIONAMENTO
Machiavelli	SWAM BICANALE*	01 nov 2010 – 31 lug 2011
Alto Adige	SWAM BICANALE*	01 nov 2010 – 31 lug 2011
Paolo VI	SWAM BICANALE (2 teste PM10)**	01 nov 2010 – 31 lug 2011
Cimitero	SWAM MONOCANALE (testa PM10)	09 nov 2010 – 31 lug 2011
ENI	SWAM BICANALE (2 teste PM10)**	04 dic 2010 – 31 lug 2011
Cementir	SWAM BICANALE (2 teste PM10)**	03 dic 2010 – 27 lug 2011
Italcave	SWAM BICANALE (2 teste PM10)	28 gen 2011 – 16 lug 2011

*due SWAM bicanale entrambi con una linea di prelievo PM10 ed una PM2.5

** **Paolo VI** : dal 01nov2010 al 02feb2011 uno SWAM bicanale con una linea di prelievo PM10 ed una PM2.5; dal 03feb2011 al 31luglio2011 due linee di prelievo PM10; **ENI** : dal 04dic2010 al 04mag2011 uno SWAM bicanale con una linea di prelievo PM10 ed una PM2.5; dal 06mag2010 al 31lug2011 due linee di prelievo PM10; **Cementir**: dal 03dic2010 al 31gen2011 uno SWAM bicanale con una linea di prelievo PM10 ed una PM2.5; dal 02feb2011 al 27lug2011 due linee di prelievo PM10.

Al campionamento del particolato e analisi del BaP con metodo "manuale" veniva affiancata l'istallazione di monitor² per l'analisi in continuo degli idrocarburi policiclici aromatici legati al particolato aerodisperso mediante la fotoionizzazione selettiva di tali composti, adsorbiti sulle superfici degli aerosoli carboniosi aventi diametro aerodinamico compreso tra 0,01 e 1,5 μ m.

Un contributo fondamentale all'interpretazione dei dati rilevati veniva fornito dall'uso di un sistema automatico sequenziale, capace di stimare il grado di rimescolamento dei bassi strati del PBL (Planetary Boundary Layer). Questo strumento campiona, su base oraria, il materiale particellare atmosferico sul quale si fissa la progenie del Radon e, tramite un contatore Geiger-Muller, ne determina la radioattività; la concentrazione di Radon in atmosfera dipende, quindi, principalmente dal fattore di diluizione verticale e i prodotti del Radon possono essere considerati come traccianti naturali delle proprietà di rimescolamento dei bassi strati del PBL. La radioattività naturale si mantiene su valori costantemente bassi in caso di rimescolamento convettivo o avvezione, ed aumenta quando la stabilità atmosferica consente l'accumulo del Radon nei bassi strati del PBL.

A partire dall'inizio di aprile, infine, nella postazione Italcave è stato installato un monitor OPC (Optical Particle Counter) per il conteggio e la selezione dimensionale delle particelle aerodisperse mediante scattering di luce Laser.

² Standard Real-Time Monitor for Particle Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ECOCHEM mod. PAS 2000.

6

Sono stati inoltre effettuati, simultaneamente al monitoraggio del PM10, campionamenti vento selettivi di microinquinanti aerodispersi in due postazioni dislocate nella zona industriale e presso il cimitero di Taranto, nel quartiere Tamburi, mediante un'apparecchiatura (denominata "WindSelect+"³) che, permette il prelievo dei microinquinanti su cartucce separate con il vento proveniente da due diversi settori ed in condizioni di calma di vento. Il sistema di campionamento provvede in automatico allo "switch" in funzione della direzione del vento verso la cartuccia di campionamento definita in base alla programmazione effettuata e secondo il piano di campionamento da realizzare.

3. Risultati del monitoraggio vento-selettivo

ARPA Puglia ha effettuato nell'area tarantina, nel mese di maggio dell'anno 2011, campagne di monitoraggio in aria ambiente di polveri, microinquinanti inorganici (metalli) e microinquinanti organici (policlorodibenzodiossine - PCDD e policlorodibenzofurani - PCDF), idrocarburi policiclici aromatici - IPA e Policlorobifenili - PCB) mediante l'utilizzo di tre campionatori vento selettivi "Wind Select", in grado di catturare su diversi supporti di campionamento (PUF+filtro) i microinquinanti provenienti da due differenti settori di vento e in condizioni di calma di vento.

I tre campionatori 'WindSelect' sono stati collocati nei due siti di seguito descritti:

- un campionatore per il monitoraggio dei **microinquinanti organici** è stato posizionato sul lastrico solare della ditta Peyrani Sud SpA (WS A1) e il campionamento è stato effettuato a partire dalle ore 16 circa del 02/05/2011 alle ore 10 del 16/5/2011;
- un campionatore per il monitoraggio di **polveri e metalli** è stato posizionato sul lastrico solare della ditta Peyrani Sud SpA (WS A2) e il campionamento è stato effettuato a partire dalle ore 16 circa del 2/5/2011 alle ore 10,30 del 13/05/2011;
- un campionatore per il monitoraggio dei **microinquinanti organici** è stato posizionato sul lastrico solare dell'ingresso monumentale del Cimitero di Taranto (WS B) e il campionamento è stato effettuato a partire dalle ore 16 del 2/5/2011 alle ore 11 del 16/05/2011.

I settori di campionamento dei tre strumenti 'WindSelect' sono stati così impostati (flusso di campionamento 4,2 m³/h):

WS A1 e WS A2 (stessa programmazione - vedi figura 4):

CARTUCCIA 1: 321 - 139 deg;

CARTUCCIA 2: 140 - 320 deg;

CARTUCCIA 0: Calma di vento con $vv < 0,5$ m/s.

WS B (vedi figura 5):

CARTUCCIA 1: 211 - 39 deg;

CARTUCCIA 2: 30 - 210 deg;

CARTUCCIA 0: Calma di vento con $vv < 0,5$ m/s.

Il sito di campionamento Peyrani è collocato tra lo stabilimento ILVA e gli stabilimenti CEMENTIR ed ENI, e la scelta di tale sito e degli angoli di campionamento descritti è stata fatta con l'obiettivo di valutare il contributo di tali sorgenti emissive; In particolare, in tale sito il settore "sottovento" (intervallo angolare 321° - 139°) è stato definito in modo da comprendere l'area dello stabilimento ILVA; il settore "sopravento" (intervallo angolare 140° - 320°) in modo da comprendere le aree degli stabilimenti ENI e Cementir).

³ Vedi: http://www.dioxinmonitoring.com/prod_aams/aams_e_index.htm

La scelta del sito Cimitero e degli angoli riportati ha avuto l'obiettivo di valutare l'impatto delle sorgenti emissive presenti nella zona industriale rispetto alla zona urbana; in tale sito il settore "sottovento" (intervallo angolare $211^{\circ} - 39^{\circ}$) è stato definito in modo da comprendere l'area industriale; il settore "sopravento" (intervallo angolare: $30^{\circ} - 210^{\circ}$) in modo da includere la zona opposta all'area industriale).

Nelle figure seguenti è possibile visualizzare il posizionamento dei tre campionatori Wind Select nell'area di Taranto, con i relativi settori di vento.

Figura 4 - Sito di monitoraggio (WSA1 e WSA2) - ditta Peyrani Sud

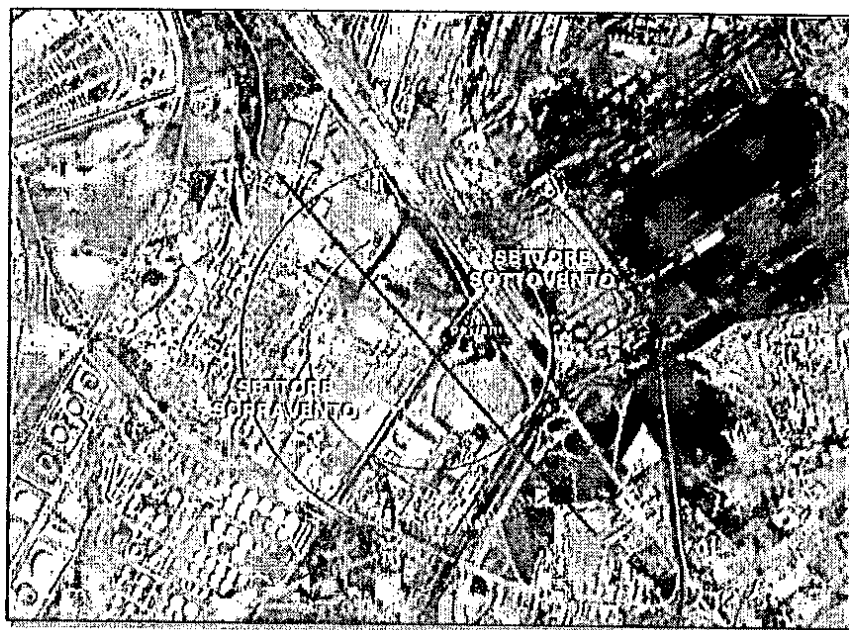


Figura 5 - Sito di monitoraggio (WSA2) - Cimitero

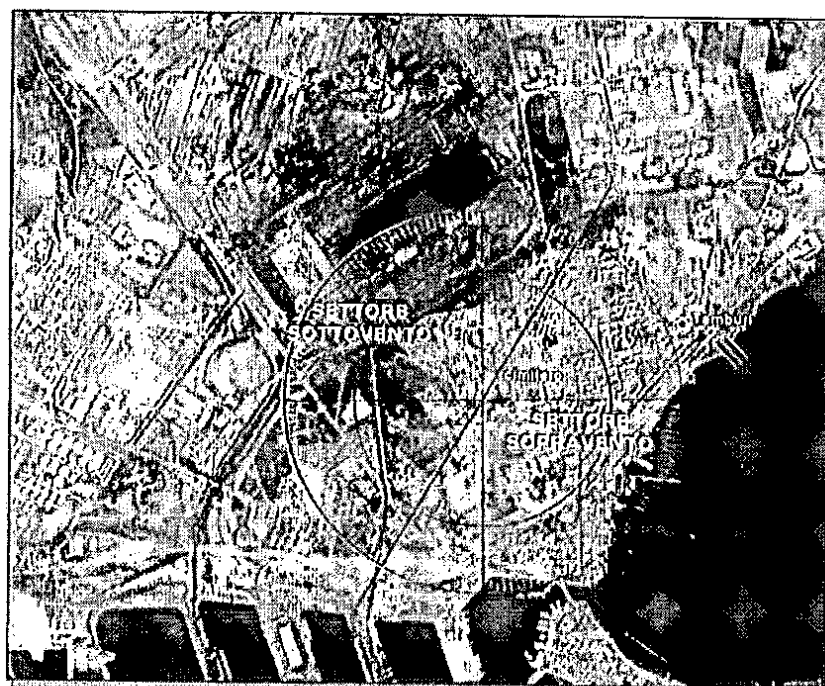


Figura 6 - Sito WSB - Cimitero di Taranto

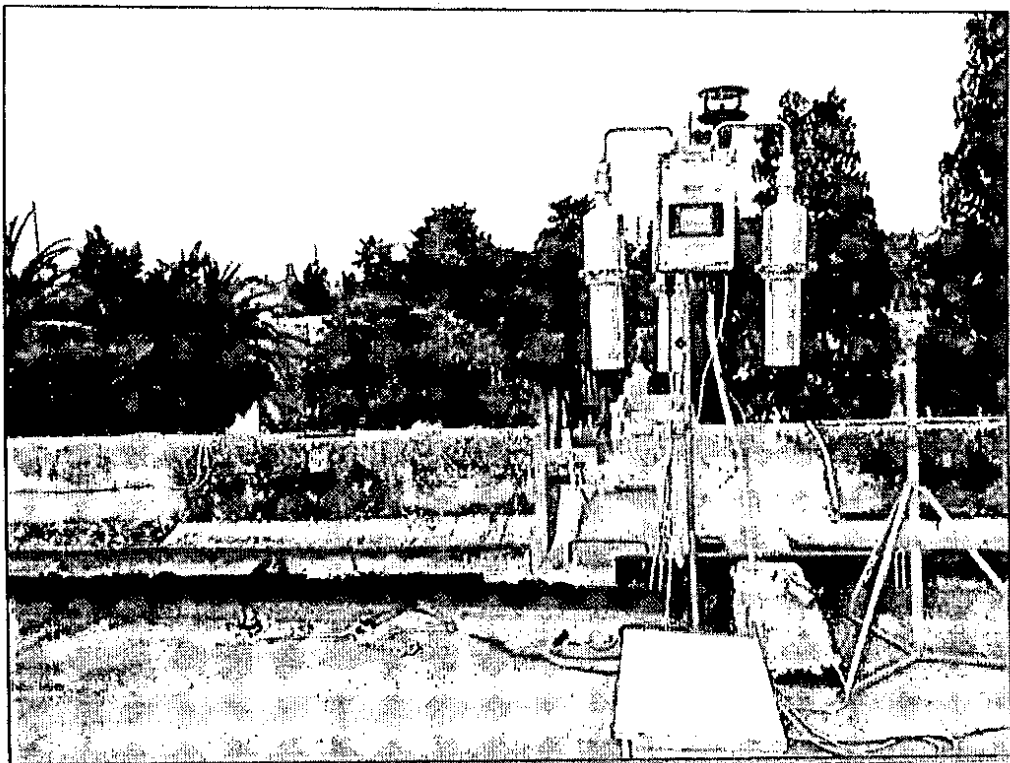
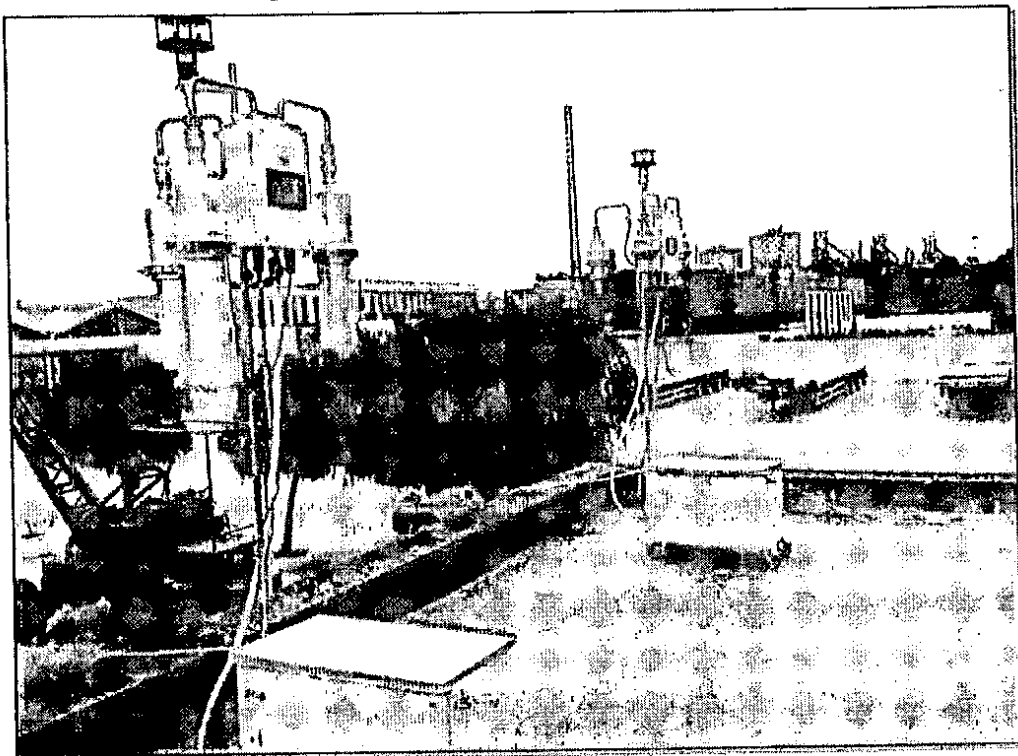


Figura 7 - Sito WSA1/WSA2 - ditta Peyrani



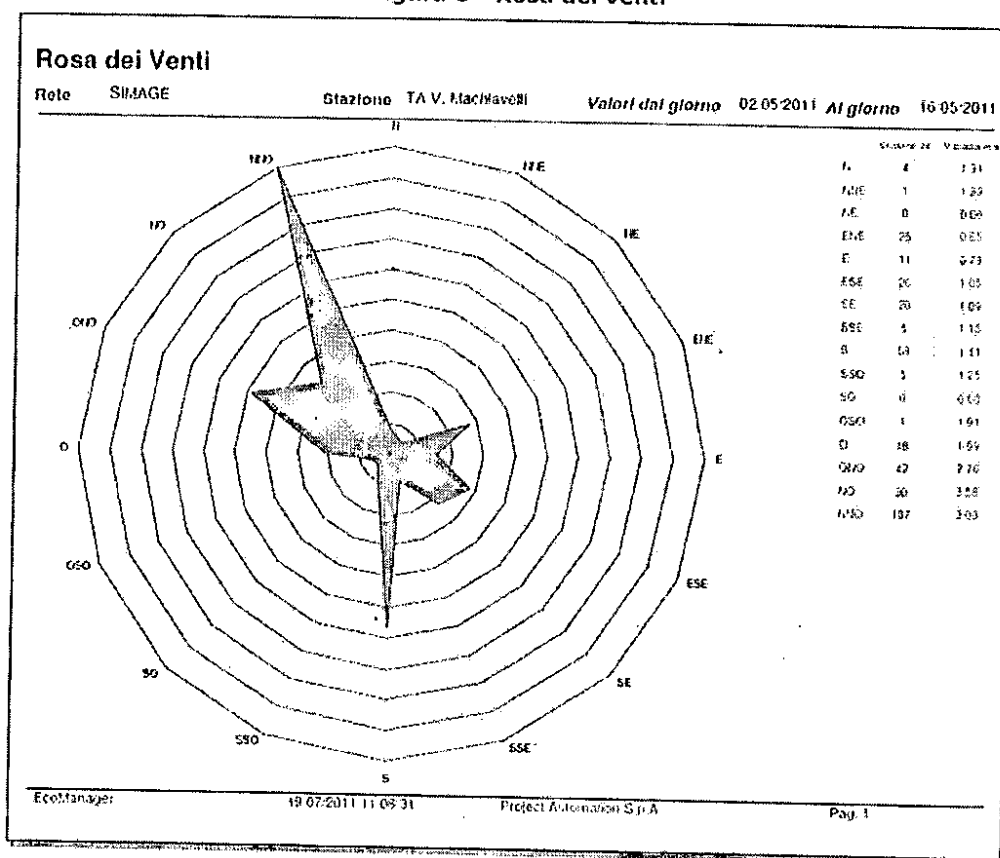
Le caratteristiche dei siti e alcuni dati meteorologici rilevati nel corso delle campagne sono riportati nella seguente tabella.

Tabella 3 - Siti e condizioni meteorologiche durante il monitoraggio Wind Select

	SITO	PERIODO	Distanza dai confini dell'area industriale	Altezza del punto di campionamento rispetto alla strada	Stagione	Media della Temperatura Ambiente	Pioggia
WSA1	PEYRANI	02-16/05/11	In area industriale	6 m	primavera	17,8 °C	7 mm
WSA2	PEYRANI	02-13/05/11	In area industriale	6 m	primavera	17,4 °C	6 mm
WSB	CIMITERO	02-16/05/11	600 m	10 m	primavera	17,8 °C	7 mm

Nella figura che segue si riporta la rosa dei venti durante il periodo di osservazione, insieme con i dati registrati della direzione del vento, delle occorrenze e della velocità media.

Figura 8 - Rosa dei venti



Nella tabella che segue si riporta uno schema riassuntivo dei risultati delle analisi effettuate dal Laboratorio Microinquinanti Organici del DAP di Taranto sui campioni sottovento, sopravvento e in calma di vento prelevati presso il sito PEYRANI (WSA1) nel periodo dal 2 al 16 maggio 2011.

Tabella 4 – Risultati delle rilevazioni di microinquinanti organici – sito Peyrani (WSA1)

	SETTORE	Periodo	IPA totali *	Benzo(a)pirene	PCB totali **	PCB WHO-TE	PCDD/Fs	PCDD/Fs	V camp.
			ng/mc	ng/mc	fg/mc	fg TE/mc	fg I-TE/mc	fg /mc	mc
Taranto - Ditta PEYRANI (rispetto all'area industriale)	SOTTOVENTO (321-139 deg)	02-16/05/2011	359.152	4.465	3454375,6	13,08	44,34	1057,5	269
	SOPRAVENTO (140-320 deg)	02-16/05/2011	33.522	0,057	1035533,5	13,05	13,21	500,8	973
	CALMA DI VENTO ***	02-16/05/2011	160.188	0,27	3388187,3	17,40	61,45	3020,9	213

* Nafthalene, Acenafilene, Aacenafilene, Fluorene, Fenantrene, Anthracene, Fluorantene, Pirene, Ciclopentadiene, Benzo(a)anthracene, Crisene, 5-metilcrisene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(a)pirene, Indeno(123-cd)pirene, Dibenzo(ah)anthracene, Benzo(ghi)perilene, Dibenzo(a)pirene, Dibenzo(ace)pirene, Dibenzo(a)pirene, Dibenzo(ah)pirene
 ** Somma Mono-Deca Clorobifenili
 *** Venti inferiori a 0,5 m/s

Come si vede, i risultati del campionamento nel sito Peyrani (WSA1) mostrano una netta direzionalità di provenienza degli IPA e del Benzo(a)pirene, con concentrazioni di IPA provenienti dal settore sottovento circa 80 volte maggiori rispetto a quelle rilevate da tutto il rimanente settore di provenienza (sopravento).

Anche per le diossine si osserva una direzionalità, meno accentuata rispetto agli IPA: la concentrazione nel campione sottovento risulta il triplo di quella misurata nel settore sopravvento. La concentrazione più elevata di diossine si registra, tuttavia, nella cartuccia relativa alla calma di vento.

In tale sito, quindi, i rapporti SOTTOVENTO/SOPRAVENTO individuano chiaramente nell'area industriale dello stabilimento ILVA un'evidente sorgente emissiva di IPA e BaP.

Nella tabella che segue si riporta uno schema riassuntivo dei risultati ottenuti dall'analisi dei campioni sottovento, sopravvento e calma prelevati presso il sito CIMITERO (WSB) nel periodo dal 2 al 16 maggio 2011.

Tabella 5 – Risultati delle rilevazioni di microinquinanti organici – Cimitero (WSB)

	SETTORE	Periodo	IPA totali *	Benzo(a)pirene	PCB totali **	PCB WHO-TE	PCDD/Fs	PCDD/Fs	V camp.
			ng/mc	ng/mc	fg/mc	fg TE/mc	fg I-TE/mc	fg /mc	mc
Taranto - CIMITERO (rispetto all'area industriale)	SOTTOVENTO (211-29 deg)	02-16/05/2011	181.277	6.177	469601,1	8,85	37,25	1001,4	738
	SOPRAVENTO (30-210 deg)	02-16/05/2011	69.623	0,239	914869,7	11,48	26,25	1065,3	403
	CALMA DI VENTO ***	02-16/05/2011	99.234	0,272	1656401,5	13,86	78,23	2892,3	235

* Nafthalene, Acenafilene, Aacenafilene, Fluorene, Fenantrene, Anthracene, Fluorantene, Pirene, Ciclopentadiene, Benzo(a)anthracene, Crisene, 5-metilcrisene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(a)pirene, Indeno(123-cd)pirene, Dibenzo(ah)anthracene, Benzo(ghi)perilene, Dibenzo(a)pirene, Dibenzo(ace)pirene, Dibenzo(a)pirene, Dibenzo(ah)pirene
 ** Somma Mono-Deca Clorobifenili
 *** Venti inferiori a 0,5 m/s

Nel sito CIMITERO si osserva, pure, una netta direzionalità per gli IPA ed il BaP. In questo sito (WSB) il rapporto per il benzo(a)pirene nella cartuccia sottovento rispetto al sopravvento risulta uguale a 26.

Per le diossine, invece, non si osserva una direzionalità come per gli IPA e le concentrazioni sottovento e sopravvento hanno valori paragonabili, mentre nella cartuccia di CALMA si rileva la concentrazione più elevata.

I rapporti fra le concentrazioni per i vari settori di vento sono evidenziati nella tabella che segue.

Tabella 6 - Rapporti concentrazioni sottovento/sopravvento

sito/periodo di campionamento		IPA	B(a)P	PCB tot.	PCB WHO-TE	PCDD/Fs	PCDD/Fs (I-TE)
WSA1	02÷16 maggio 2011	80	78	3	3	2	3
WSB	02÷16 maggio 2011	3	26	0.5	0.8	1	1.4

Per quanto riguarda il monitoraggio vento-selettivo di polveri e metalli, il campionatore 'WindSelect' è stato collocato sul lastrico solare della ditta Peyrani Sud SpA (WS A2) e il campionamento è stato effettuato a partire dalle ore 16 circa del 2/5/2011 alle ore 10,30 del 13/05/2011.

Tabella 7 - Condizioni del monitoraggio vento selettivo di polveri e metalli

	cartuccia 1	cartuccia 2	cartuccia 0
	SOTTOVENTO	SOPRAVENTO	CALMA DI VENTO (< 0,5 m/s)
Volumi d'aria campionata (m ³):	351	564	90
GRADI (deg)	321 - 139	140 - 320	CALMA

Tabella 8 - Risultati delle rilevazioni vento selettive di polveri- sito Peyrani (WSA2)

CAMPAGNA WS PEYRANI 02/05-13/05/2011	Sottovento (Cartuccia 1)	Sopravento (Cartuccia 2)	Calma (Cartuccia 3)
	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
PM2,5	55,84	407,21	842,22
PM10-PM2,5	23,93	9,75	63,33
PM10	79,77	416,96	905,55
PM2.5/PM10 (%)	70.0	97.7	93.0

Tabella 9 - Risultati delle rilevazioni vento selettive di metalli- sito Peyrani (WSA2)

CONCENTRAZIONE DI METALLI NELLA FRAZIONE PM10-PM2.5	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr tot	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
CARTUCCIA	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
SOTTOVENTO	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2247	<1	42	1	4	3	<1	<1	2
SOPRAVENTO	<1	<1	<1	<1	<1	<1	305	<1	7	6	4	4	<1	<1	1
CALMA	<1	<1	1	3	<1	5	7992	1	95	4	11	9	1	<1	3

CONCENTRAZIONE DI METALLI NELLA FRAZIONE PM2.5	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr tot	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
CARTUCCIA	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
SOTTOVENTO	<1	<1	<1	<1	<1	4	1154	<1	24	10	3	2	<1	<1	<1
SOPRAVENTO	<1	<1	<1	<1	<1	4	468	<1	10	16	3	3	<1	<1	2
CALMA	<1	<1	<1	<1	<1	15	3372	<1	48	46	13	12	2	<1	3

Si può vedere come le maggiori concentrazioni di polveri fini ($<2.5 \mu\text{m}$) provengano dal settore sopravento allo stabilimento ILVA, in cui si trovano i siti di stoccaggio delle materie prime della cementeria.

Dal settore sottovento proviene però una maggior quantità di Fe e Mn, che sono ancora maggiori nella frazione di "calma", mostrando una contaminazione diffusa di tali componenti metalliche.

4. L'indagine sugli IPA in cokeria

Nel periodo 20-24 giugno 2011 è stata effettuata da ARPA Puglia, in collaborazione con il Servizio di Prevenzione e Sicurezza degli Ambienti di Lavoro (SPESAL) della ASL di Taranto, una campagna di monitoraggio nella cokeria dell'impianto siderurgico ILVA di Taranto.

Tale campagna ha avuto l'obiettivo di determinare le concentrazioni di IPA aerodispersi ed, in particolare, di benzo(a)pirene, nei cinque gruppi termici delle batterie di forni 3-4, 5-6, 7-8, 9-10 e 11-12 della cokeria ILVA.

I campionamenti sono stati svolti durante l'intero primo turno di lavoro e sono stati mirati alla determinazione dei livelli di esposizione "personali" ad IPA dei lavoratori della ditta ILVA e della ditta di appalto Steel Service, che opera all'interno della cokeria, con riferimento alle mansioni ritenute a maggior rischio, alle concentrazioni "ambientali" di IPA aerodispersi in varie zone dell'area cokeria e ai livelli "indoor" presenti in alcuni locali individuati dalla ASL di Taranto, come riportato nella Tabella che segue.

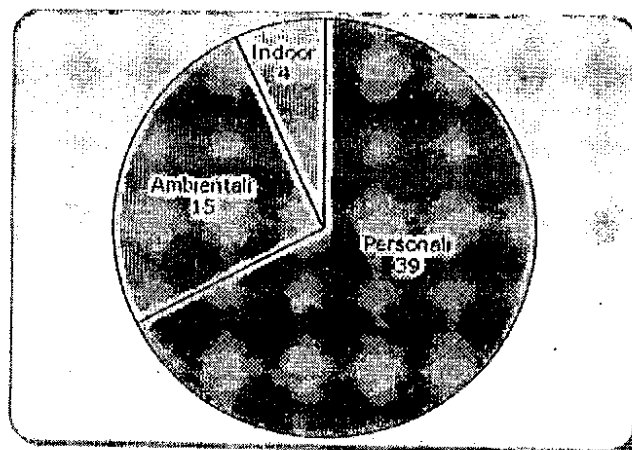
Tabella 10 – Postazioni di campionamento

PERSONALI	AMBIENTALI	INDOOR
Addetto passerella	Piano stradale fronte batterie – lato macchina sfornatrice	Refettorio presso torre fossile 4
Addetto registrazione porte	Piano passerella tra le batterie – lato macchina sfornatrice	Uffici manutenzione refrattari – sala carpenteria
Addetto regime termico	Piano di carica tra le batterie – lato macchina sfornatrice	Locale refettorio – batterie 3-6 presso la torre fossile n. 2
Addetto sfornatrice		Sala pronto intervento – batterie 3-6 presso la torre fossile n. 2
Addetto guida coke		
Addetto carcatrice		
Addetto bariletti		

I campionamenti sono stati effettuati seguendo il metodo NIOSH 5515, che prevede l'impiego di una linea di campionamento che, operando ad un flusso di 2 l/minuto, permette di prelevare sia gli IPA più volatili, presenti in fase vapore, che quelli adsorbiti sul particolato.

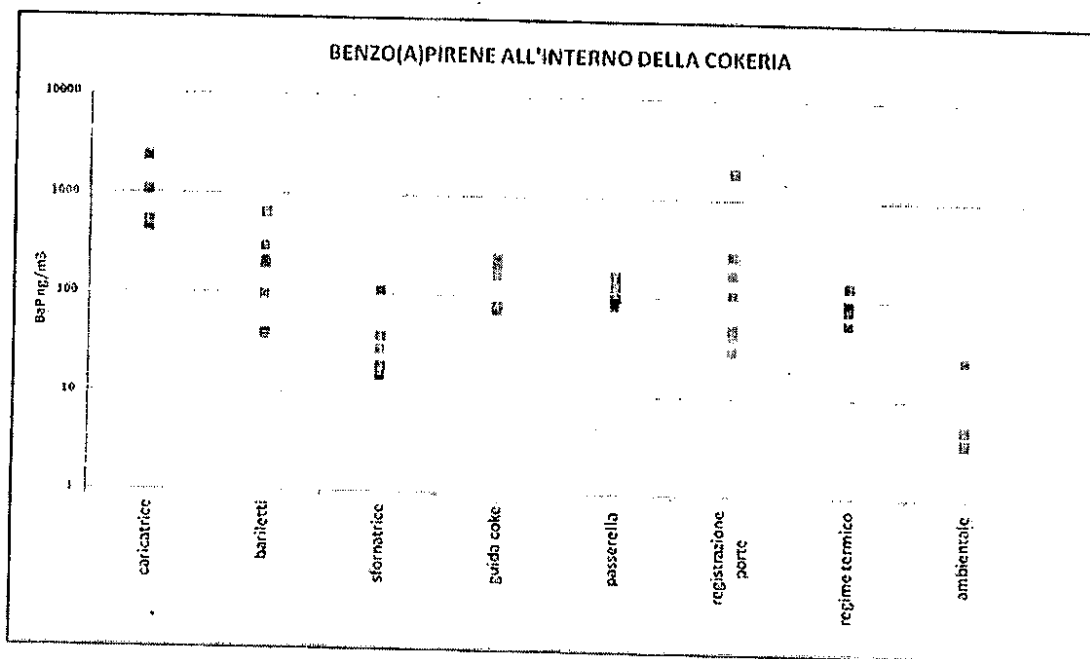
Nella figura che segue si indica la numerosità e la tipologia dei campionamenti effettuati.

Figura 9 - Numerosità e tipologia dei campionamenti



I risultati della campagna, per i quali si rimanda a dettagliata relazione che sarà redatta da ARPA Puglia congiuntamente con la ASL di Taranto, hanno evidenziato (vedi figura che segue) concentrazioni di benzo(a)pirene che, pur mostrando una riduzione rispetto a precedenti rilevazioni effettuate negli stessi ambienti, in tempi precedenti, risultano comunque superiori da uno (per i prelievi ambientali) a tre ordini di grandezza (per i prelievi personali) rispetto ai valori di benzo(a)pirene riscontrati, nel corso della presente campagna, negli ambienti di vita, individuando così nell'impianto cokeria una rilevante sorgente emissiva di IPA.

Figura 10 - Risultati del monitoraggio del BaP all'interno della cokeria



Parallelamente ai campionamenti sopra descritti, nei giorni 22, 23 e 24 giugno sono state effettuate misure di IPA totali in varie postazioni dell'impianto cokeria mediante un analizzatore in tempo reale di idrocarburi policiclici aromatici legati al particolato aerodisperso "ECOCHAM PAS 2000".

Nella Tabella che segue sono riassunti i risultati registrati dallo strumento, relativi ad osservazioni di circa 10 minuti per ciascun punto di misura.

Analogamente a quanto riscontrato con i prelievi effettuati con il metodo NIOSH 5515, le misure di IPA totali hanno mostrato valori più alti di IPA nelle postazioni collocate sul piano di carica e più contenuti sulle passerelle ai lati dei forni, con picchi connessi con la vicinanza a parti di impianti e la contiguità con fasi produttive sorgenti di emissioni di IPA.

Tabella 11 - Risultati delle misure effettuate con "Ecochem PAS 2000" (ng/m³)

DATA	BATTERIE	POSTAZIONE	MEDIA	MEDIANA	MINIMO	MASSIMO
22 giugno	7/8	Piano stradale	22	21	9	89
		Passerella (lato sfornatrice)	27	24	8	84
		Piano di carica	318	35	6	2363
23 giugno	9/10	Piano stradale	22	17	2	81
		Passerella (lato caricatrice)	24	17	2	168
		Piano di carica	47	38	8	281
24 giugno	11/12	Piano stradale	117	95	12	327
		Passerella (lato caricatrice)	131	116	65	307
		Passerella (lato sfornatrice)	416	398	11	1873
		Piano di carica	564	552	193	1276

5. Risultati del monitoraggio "diagnostico"

5.1. Contributi 'esogeni' al PM

L'andamento degli inquinanti monitorati è stato messo in relazione alla capacità di dispersione dei bassi strati del PBL (strato limite di rimescolamento), attraverso le concentrazioni di gas Radon misurate nel sito di monitoraggio di Machiavelli a partire dal 28 gennaio 2011. L'accumulo di questo inquinante in atmosfera ha permesso di evidenziare, inoltre, l'apporto di sorgenti esogene nell'area considerata; tale apporto è risultato particolarmente evidente in corrispondenza di condizioni di alto PBL.

Come è possibile osservare dagli andamenti riportati nelle Figure 11 e 12 (28/01 - 30/04; 01/05 - 31/07), alte concentrazioni di PM₁₀ sono state osservate nei siti considerati durante l'intero periodo di campionamento (17-18 febbraio 2011; 13-17 marzo 2011; 27-28 marzo 2011; 1-3 maggio 2011; 6-8 giugno 2011): l'analisi delle mappe ottenute con modelli operanti su scala globale (NAAPS, Hysplit e Dream) ha permesso di confermare in tali giorni l'apporto di particolato atmosferico avente origine naturale (African Dust). Inoltre, come è possibile osservare dall'andamento delle concentrazioni di PM₁₀ riportato in Figura 12, il sito di Italcave presenta mediamente valori più elevati di quelli registrati negli altri siti: tale risultato è stato spiegato tenendo in considerazione le attività di movimentazione di materiale polverulento tipiche del sito in esame.

Le alte concentrazioni di PM₁₀ non ascrivibili a eventi di trasporto di masse d'aria esogene sono state messe in relazione alle attività antropiche presenti nell'area industriale e studiate in dettaglio per gli aspetti che riguardano lo specifico della campagna in oggetto (monitoraggio del B(a)P).

Figura 11 - Andamento delle concentrazioni di PM₁₀ (µg/m³) e della radioattività naturale (counts/min) (28 gennaio – 30 aprile)

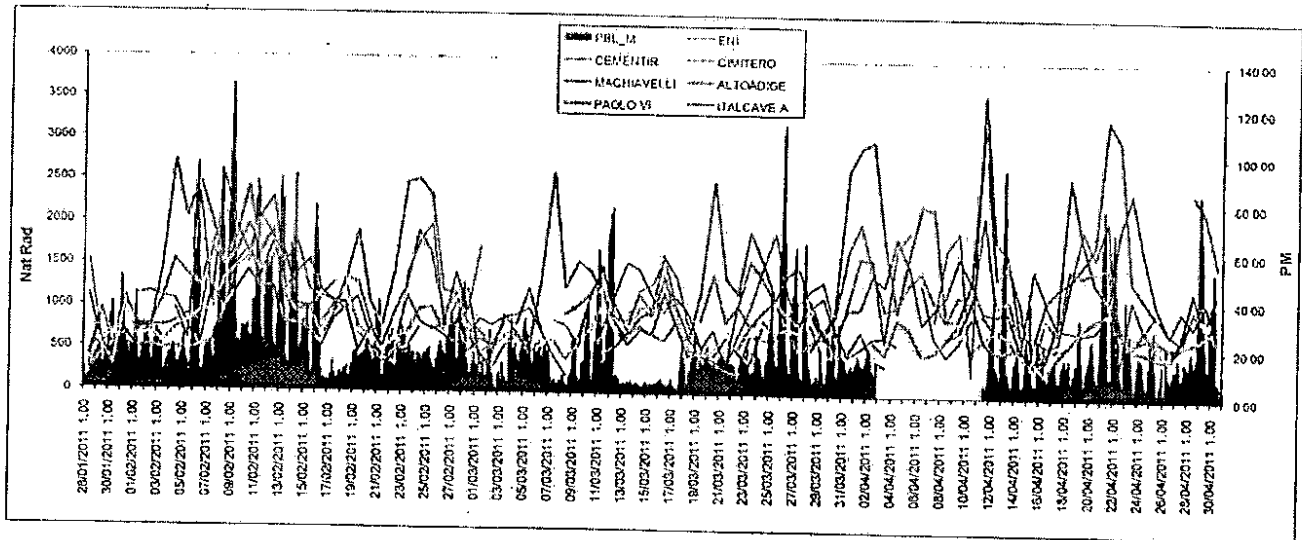
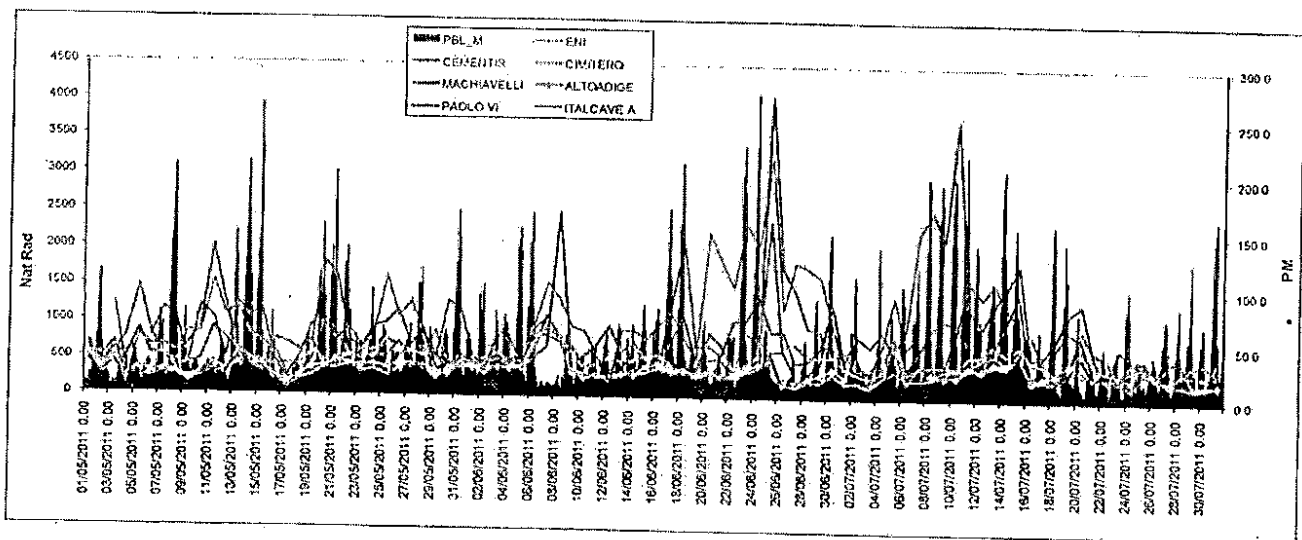


Figura 12 - Andamento delle concentrazioni di PM₁₀ (µg/m³) e della radioattività naturale (counts/min) (1 maggio – 31 luglio)



5.2. Monitoraggio degli IPA totali

Nel corso della campagna è stato effettuato il monitoraggio degli IPA totali in sei siti di campionamento (Cimitero, Machiavelli, Alto Adige, Paolo VI, ENI, Cementir).

I periodi di funzionamento dei monitor di IPA totali installati sono illustrati nella tabella che segue.

Tabella 12 - Periodi di monitoraggio IPA totali

Postazione	Inizio	Termine
Machiavelli	1/11/2010	31/7/2011
Alto Adige	11/12/2010	31/7/2011
Paolo VI	1/12/2010	31/7/2011
Cimitero	7/12/2010	31/7/2011
ENI	25/11/2010	31/7/2011
Cementir	25/11/2010	31/7/2011

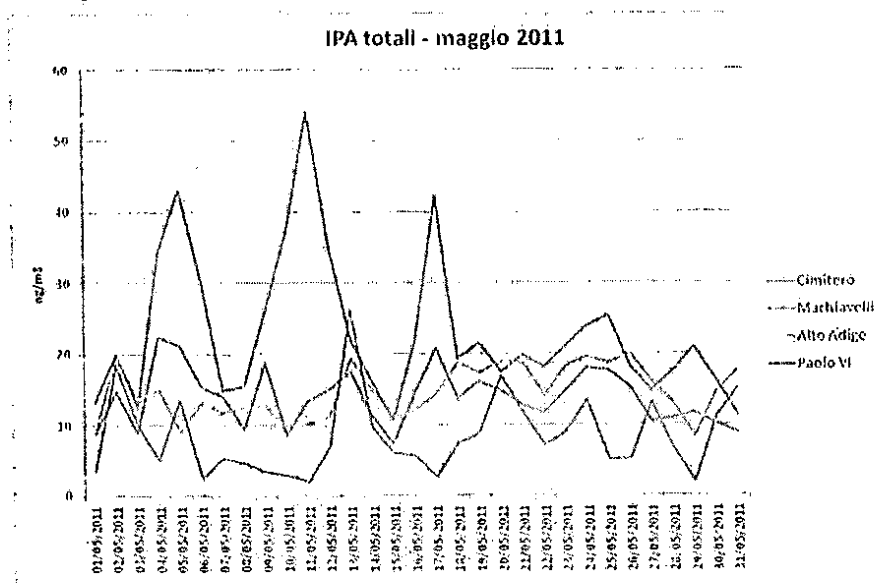
Tuttavia, a causa delle difficoltà di installazione e messa a regime e della scarsa stabilità di alcuni apparecchi, i dati validi sono limitati solo all'ultima parte della campagna e ad alcune postazioni di monitoraggio.

Tabella 13 - Percentuali di dati validi di IPA totali

DATI VALIDI	nov-10	dic-10	gen-11	feb-11	mar-11	apr-11	mag-11	giu-11	lug-11
IPA TOTALI - TARANTO									
PAOLO VI	2	87	66	66	74	100	100	100	96
MACHIAVELLI	99	99	84	0	93	79	100	97	100
CEMENTIR	0	0	0	0	79	96	100	100	100
ALTO ADIGE	0	0	0	0	55	96	100	87	100
CIMITERO	0	82	100	100	100	96	100	100	99

Si riporta, di seguito, l'andamento degli IPA totali rilevati nel mese di maggio 2011.

Figura 13 - Risultati del monitoraggio IPA totali - maggio 2011

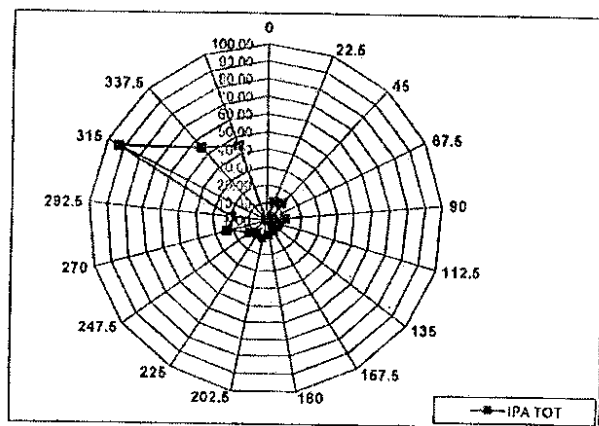


Si evidenzia come le concentrazioni rilevate nel sito Cimitero siano maggiori rispetto a quelle osservate nel sito Machiavelli e, in misura anche maggiore, rispetto agli altri siti di monitoraggio, come possibile conseguenza della maggiore vicinanza alla sorgente emissiva.

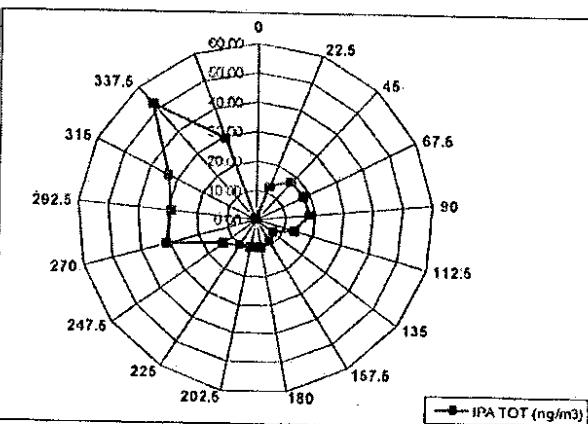
Si riportano, di seguito, le rose dell'inquinamento per gli IPA totali, relative sempre al mese di maggio 2011 per i siti Machiavelli e Cimitero. In entrambi i casi, si nota una netta direzionalità

di provenienza degli IPA dal settore di vento Nord-Ovest (corrispondente allo stabilimento siderurgico).

**Figura 14 – Rosa dell'inquinamento
sito di monitoraggio Machiavelli**

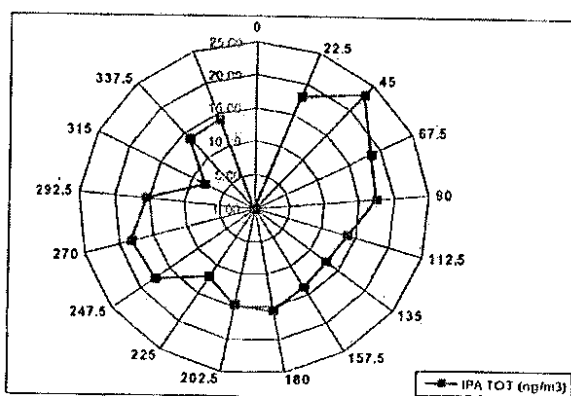


**Figura 15 – Rosa dell'inquinamento
sito di monitoraggio Cimitero**

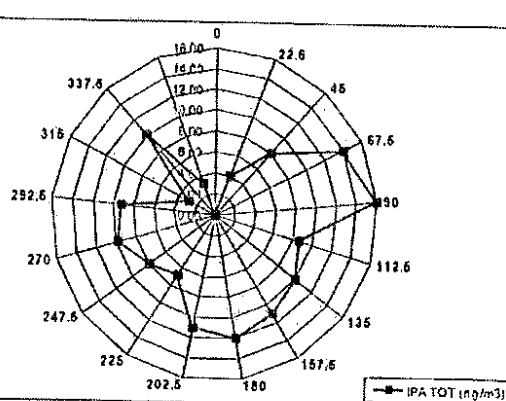


La stessa direzionalità non si evidenzia, invece, per postazioni di monitoraggio più lontane dall'area industriale e dal quartiere siderurgico, come i siti Alto Adige e Paolo VI

**Figura 16 – Rosa dell'inquinamento
sito di monitoraggio Alto Adige**



**Figura 17 – Rosa dell'inquinamento
sito di monitoraggio Paolo VI**



5.3. Risultati delle analisi del BaP nel PM₁₀

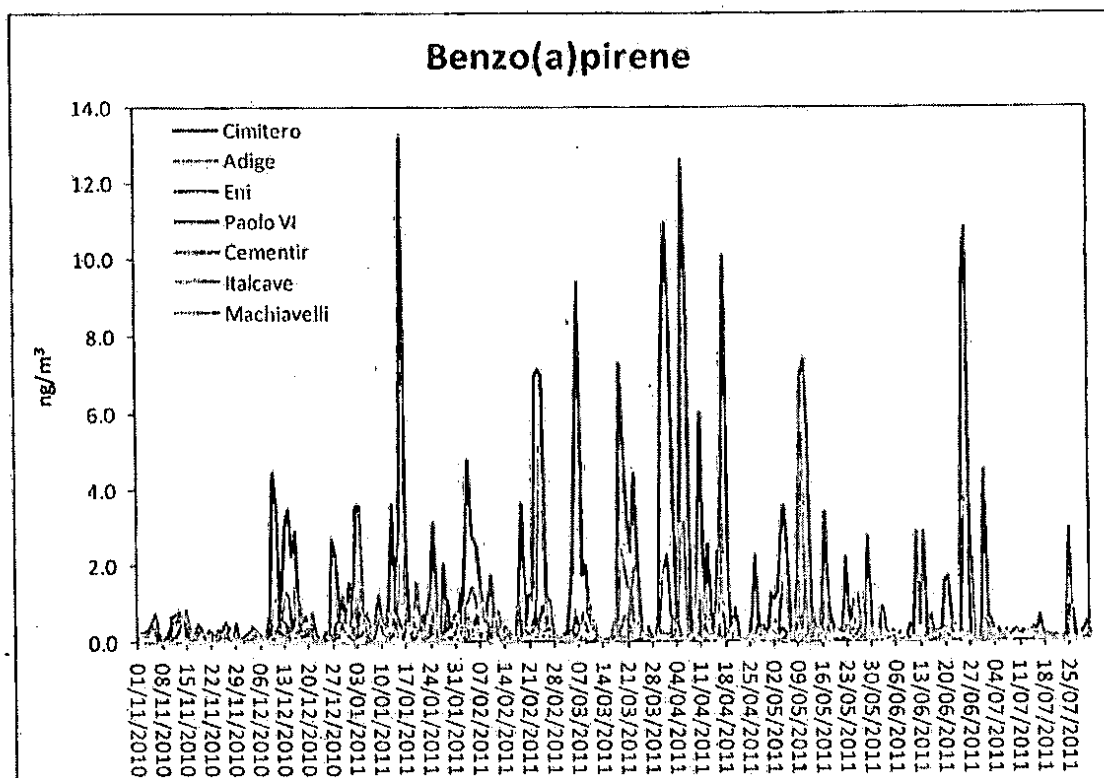
Nel corso dell'indagine, sono stati raccolti approssimativamente 2300 filtri per le successive analisi di laboratorio del benzo(a)pirene sul PM₁₀.

Il metodo di analisi impiegato per la determinazione del BaP ed i controlli di qualità adottati sono riportati in allegato (Allegato 1). In proposito, va preliminarmente ricordato che le concentrazioni di BaP risultate dalle analisi possono essere inferiori a quelle effettivamente presenti in atmosfera, a causa di perdite nella fase di campionamento dovute alla reazione del BaP con l'ozono⁴ o con altri gas presenti nell'aria che attraversa il filtro di campionamento.

I dati raccolti hanno permesso di evidenziare come le concentrazioni più alte sono state registrate nei siti di Cimitero e Machiavelli (vedi figura che segue).

⁴ Chemosphere, 2009, 77(10), 1275-1284

Figura 18 - Andamenti BaP (ng/m³) - intera campagna



I dati di BaP rilevati sono stati confrontati fra loro e con le concentrazioni di PM₁₀ rilevate negli stessi giorni e nelle stesse postazioni, mostrando le correlazioni più alte per le postazioni di monitoraggio Cimitero e Machiavelli.

Tabella 14 - Coefficienti di correlazione BaP/BaP

Postazione	Cimitero	Machiavelli	Paolo VI	Cementir	Alto Adige	ENI	Italcave
Cimitero	1,0	0,8	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
Machiavelli	0,8	1,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,2
Paolo VI	0,2	0,0	1,0	0,0	0,4	0,1	0,6
Cementir	0,2	0,0	0,0	1,0	0,0	0,6	0,0
Alto Adige	0,1	0,4	0,4	0,0	1,0	0,1	0,2
ENI	0,1	0,0	0,1	0,6	0,1	1,0	0,0
Italcave	0,2	0,2	0,6	0,0	0,2	0,0	1,0

Tabella 15 - Coefficienti di correlazione BaP/PM₁₀

Postazione	Correlazione
Cimitero	0,5
Machiavelli	0,4
Paolo VI	0,2
Cementir	0,1
Alto Adige	0,1
ENI	0,0

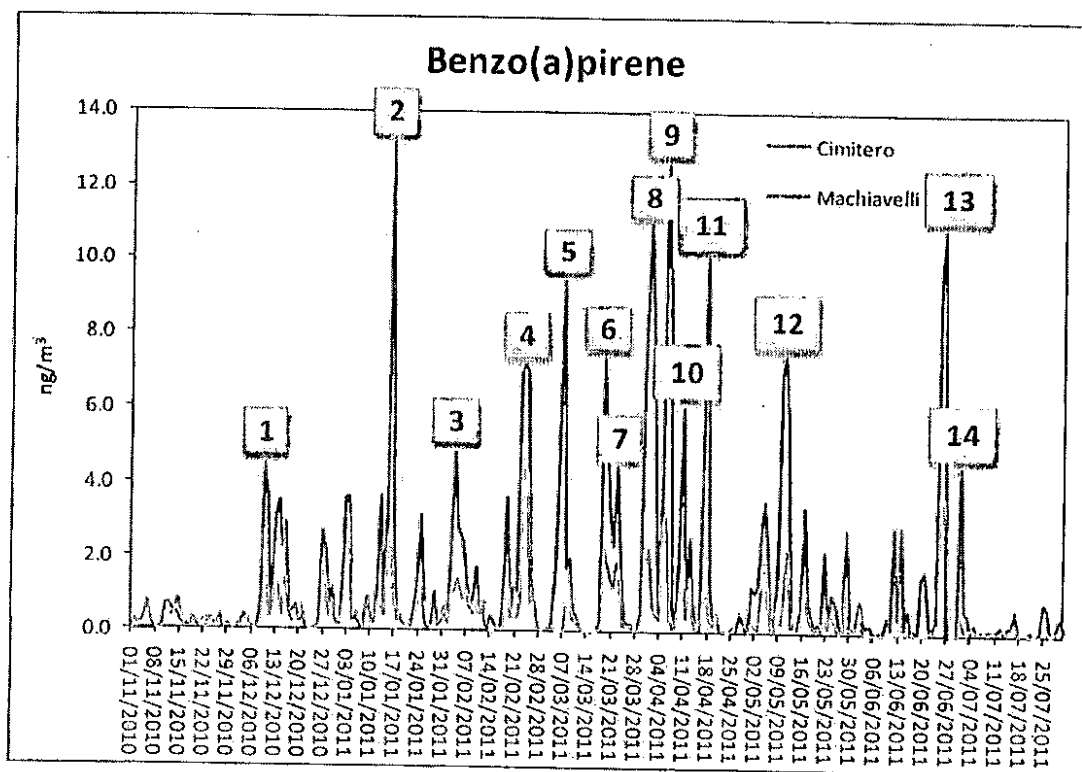
5.3.1 Analisi degli "eventi" di BaP

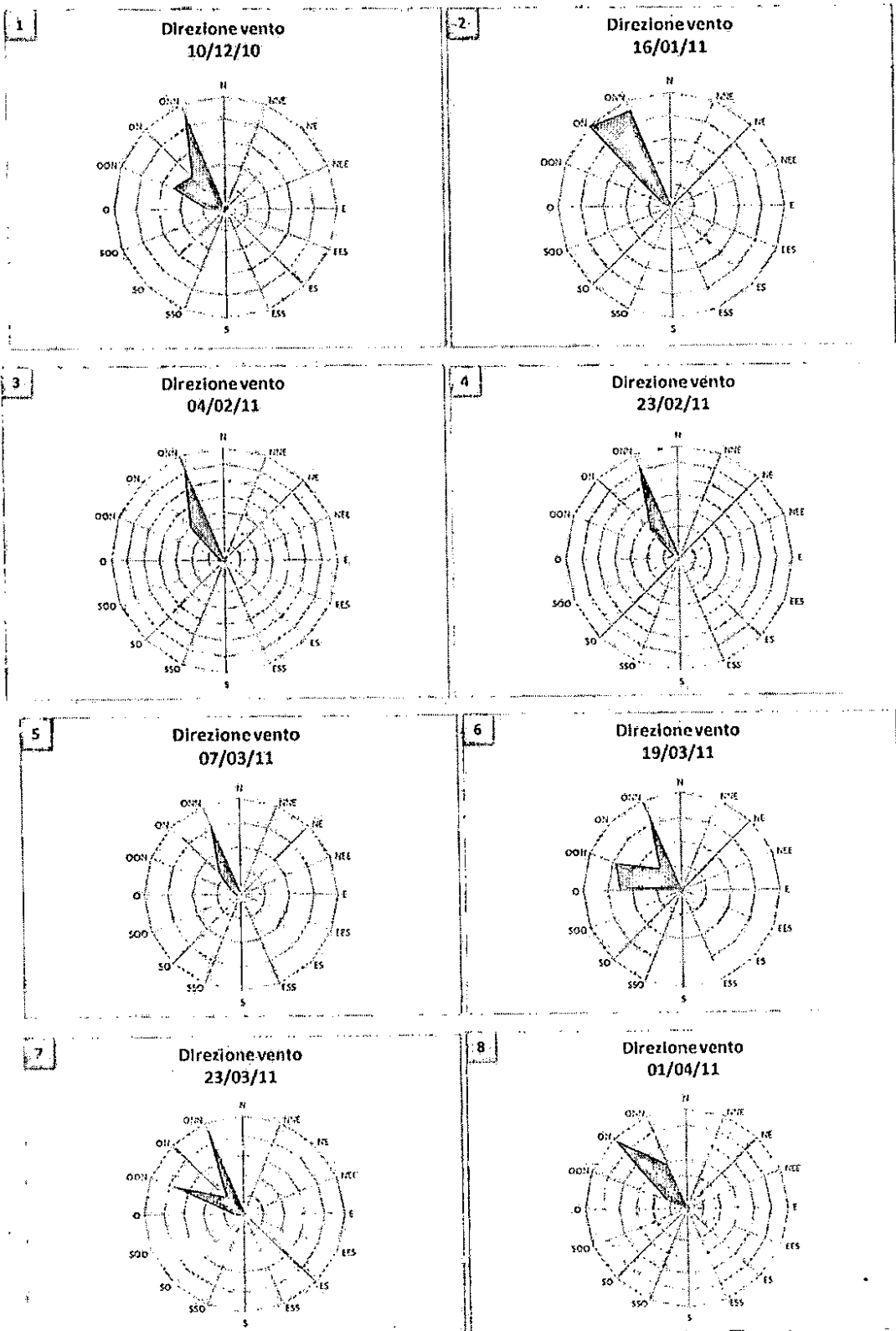
Di seguito è riportata un'analisi di dettaglio degli "eventi" più significativi osservati per i siti di Cimitero e Machiavelli durante l'intera campagna; considerazioni analoghe possono essere effettuate anche per i giorni che, per necessità di sintesi, non sono stati discussi in dettaglio in questo paragrafo.

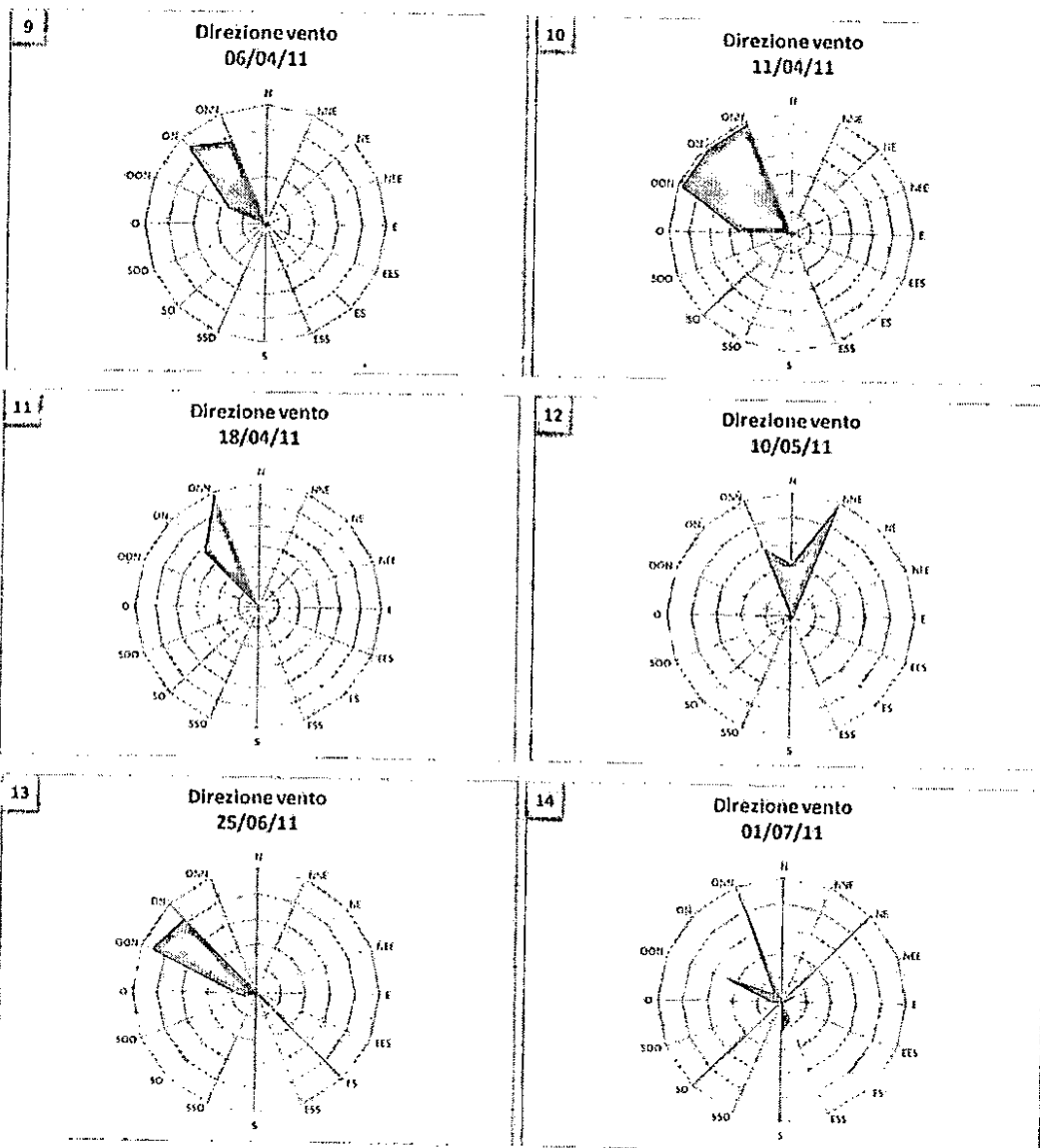
Come è possibile notare dai grafici riportati di seguito, concentrazione elevate di BaP si sono determinate in corrispondenza di venti provenienti dal settore ONO-N. L'incremento osservato risulta coerente per i due siti considerati per la quasi totalità degli "eventi" discussi, fatta eccezione per il periodo 7-8 marzo 2011, dove ad un incremento significativo delle concentrazioni di BaP nel sito di Cimitero non ne è corrisposto uno analogo nel sito di Machiavelli.

L'andamento orario della concentrazione di radioattività naturale ha mostrato una capacità disperdente dei bassi strati dell'atmosfera nel periodo indicato (7-8 marzo: 165 counts/min) maggiore di quella determinata in un altro giorno di evento prossimo a quello considerato (23-25 febbraio: 440 counts/min): tale risultato consente di concludere che le elevate concentrazioni di BaP nel sito di Cimitero in condizioni di alto PBL (7-8 marzo) sono da ascrivere alla sua vicinanza alla sorgente in esame.

Figura 19 - Andamenti BaP (ng/m^3) nei siti di Cimitero e Machiavelli - intera campagna



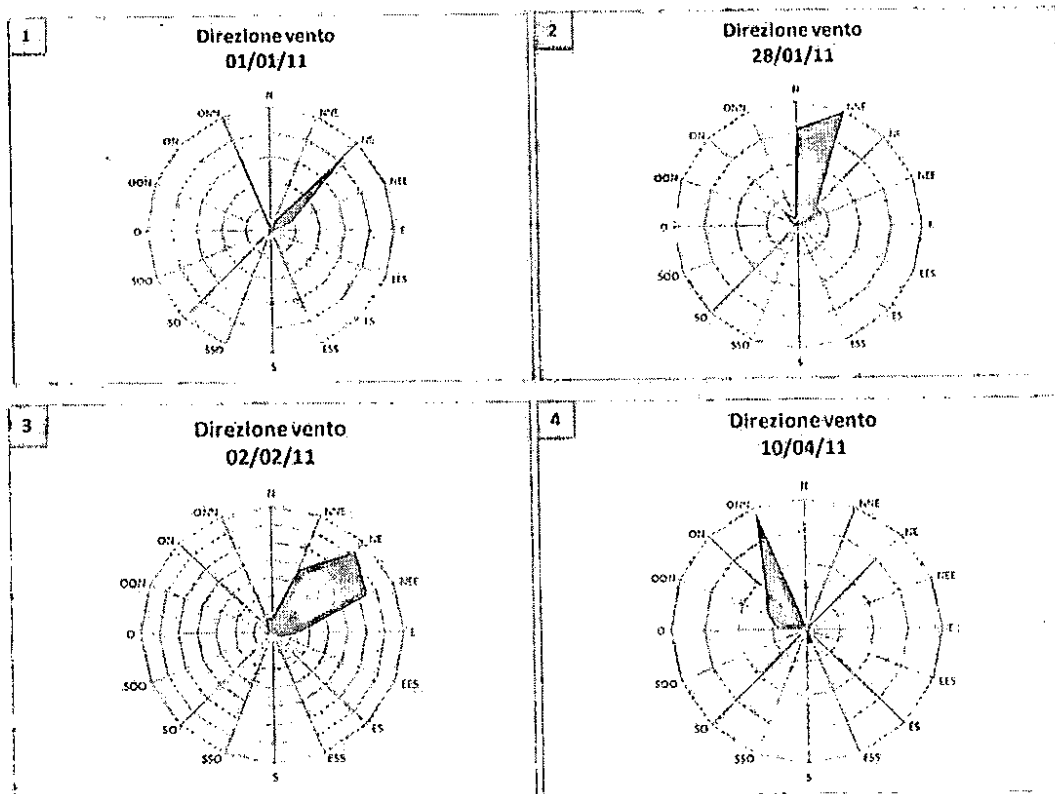
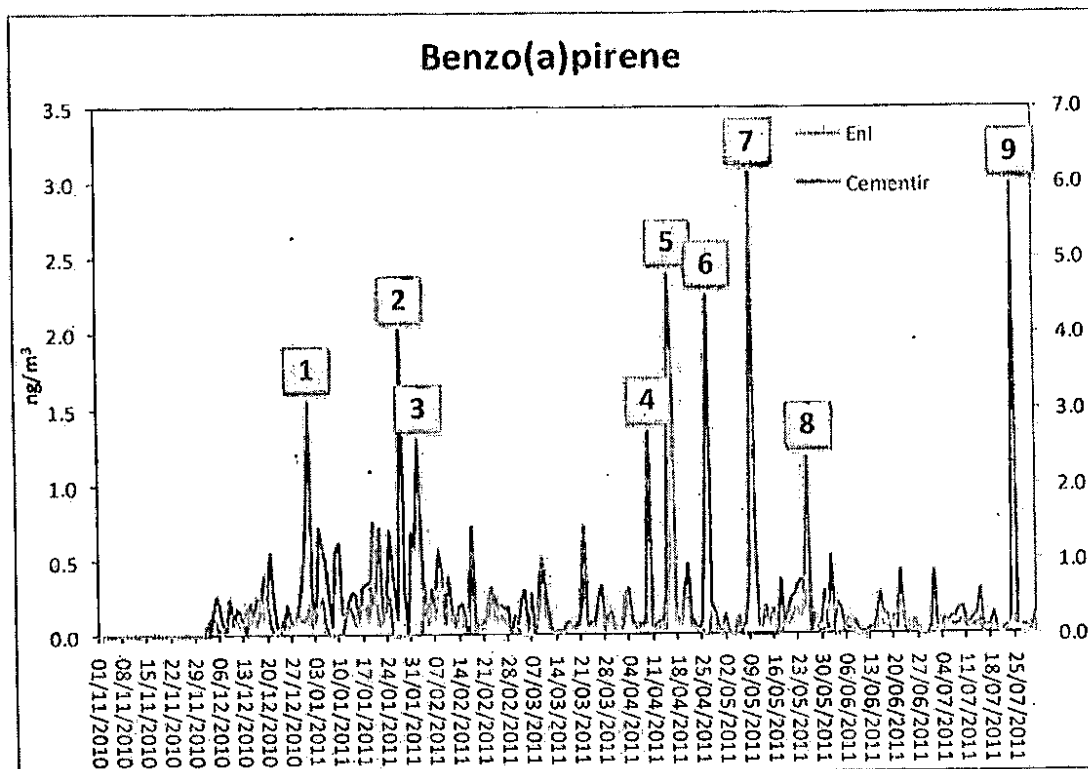


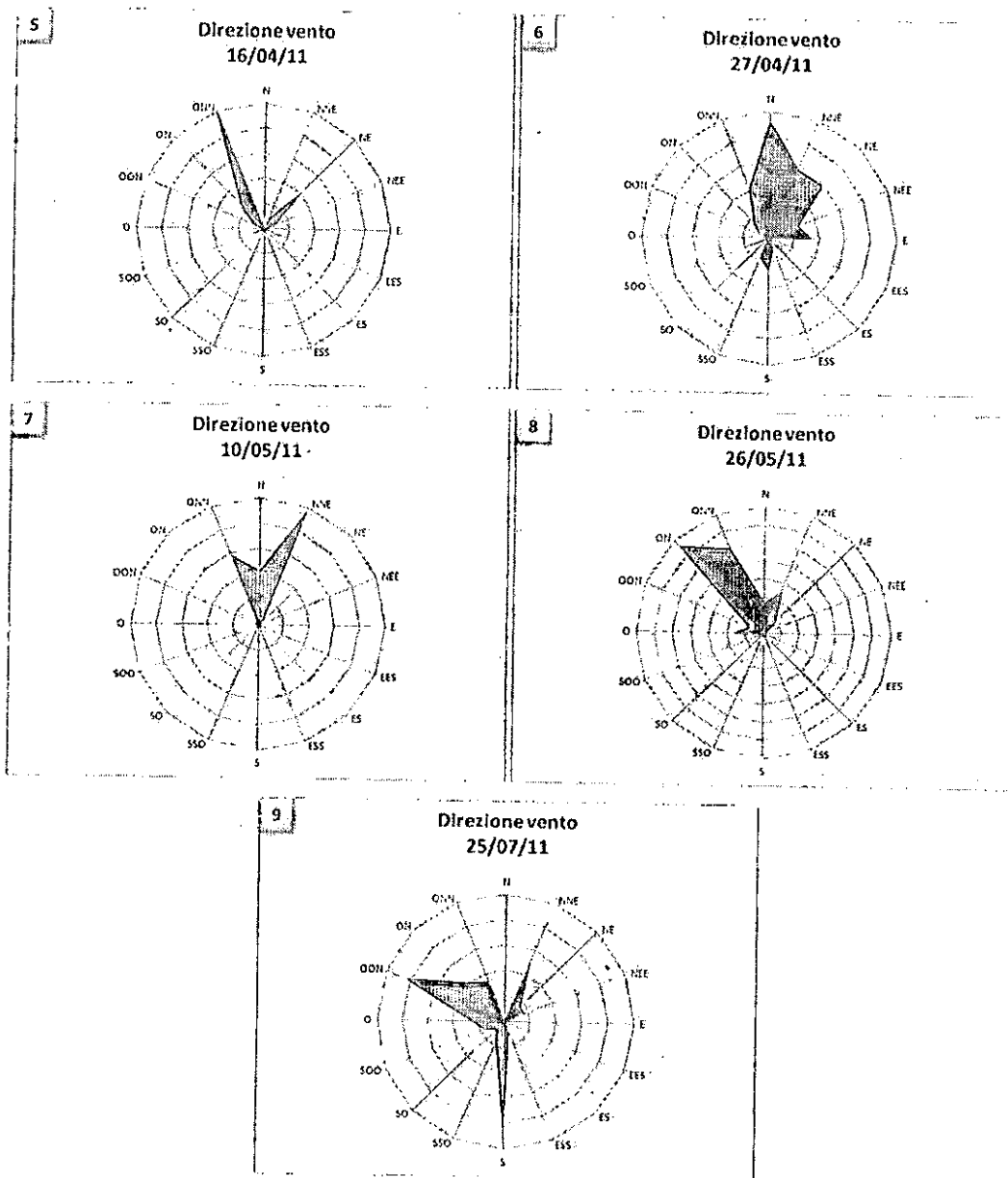


Per quanto concerne gli "eventi" verificatisi nell'area che ospita i siti di Eni e Cementir, un incremento nelle concentrazioni di BaP è stato determinato in corrispondenza di venti provenienti dal settore NNE-ENE (vedi figura che segue).

Nei giorni indicati, è stato osservato un buon accordo negli andamenti delle concentrazioni dei due siti considerati, fatta eccezione per i giorni in cui la non disponibilità di dati relativi all'uno o all'altro sito non ha permesso tale confronto (26/01 - 03/02; 26/04 - 27/04; 07/05 - 17/05).

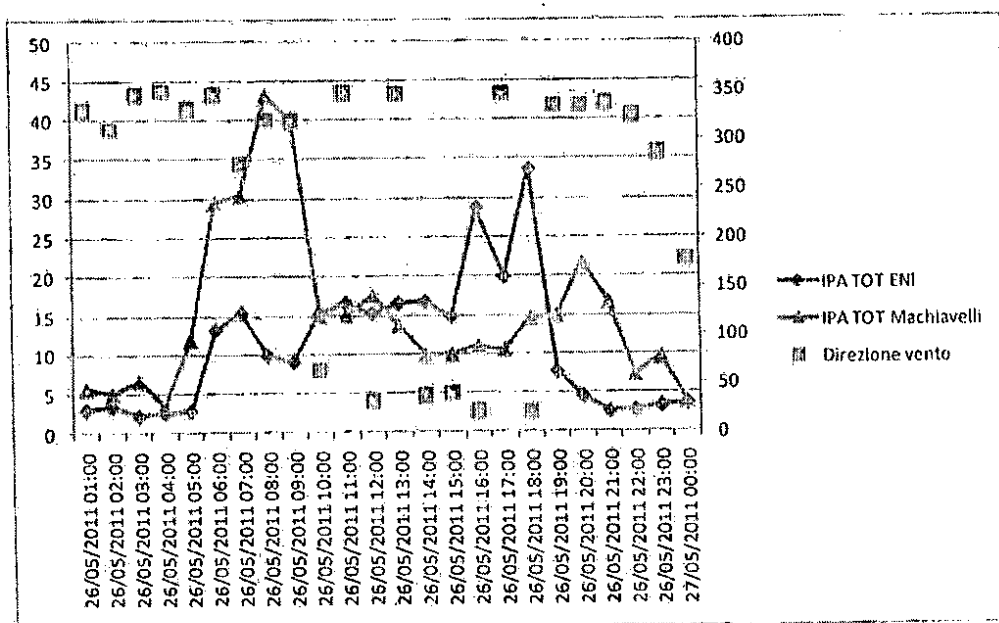
Figura 20 - Andamenti BaP (ng/m³) nei siti di Eni e Cementir - intera campagna
(Sull'asse Y principale sono riportati i dati di Eni)





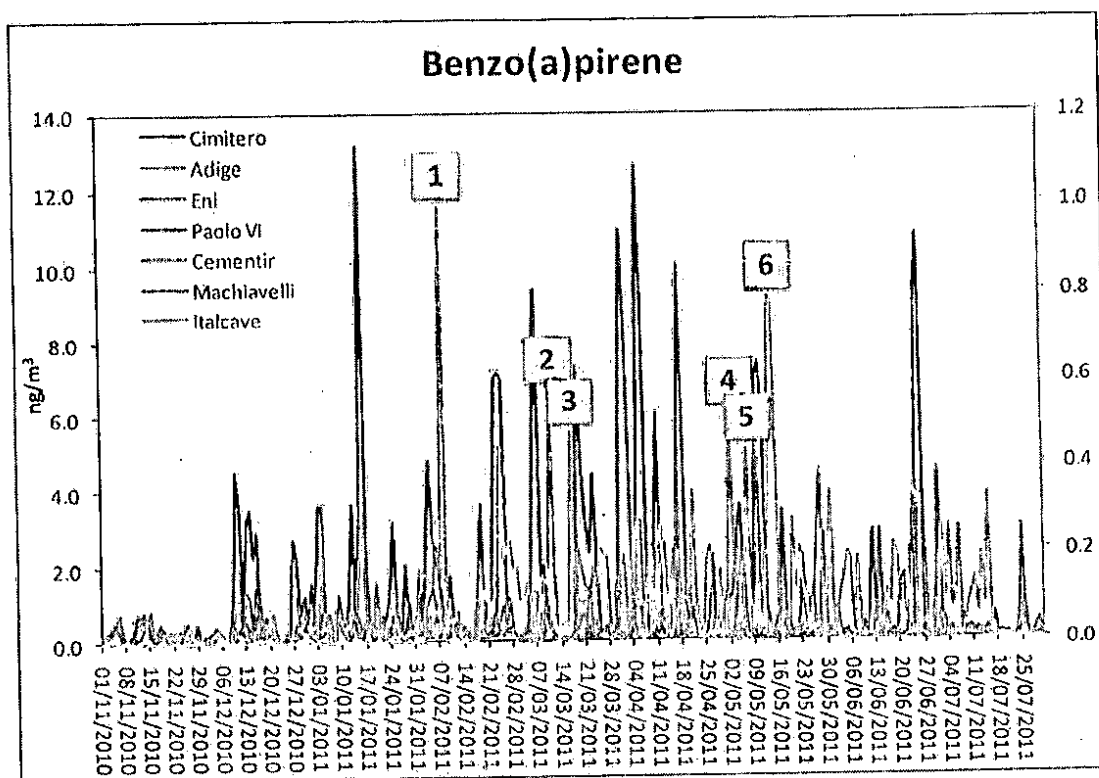
Un'analisi più dettagliata permette di chiarire anche eventi osservati in corrispondenza di venti provenienti in prevalenza da settori diversi da quello di interesse. A titolo di esempio, si può analizzare l'evento osservato il 26 maggio, in cui si è avuto un picco nella concentrazione di BaP per il sito di Eni in corrispondenza di venti provenienti prevalentemente da Nord Ovest. Tuttavia, osservando le concentrazioni orarie di IPA totali monitorate nell'ambito della stessa campagna, si può verificare un incremento degli IPA nel sito in via Machiavelli nelle ore in cui il vento è spirato da N-NO, e l'accumulo di questi inquinanti nel sito di Eni in corrispondenza di venti provenienti da NE.

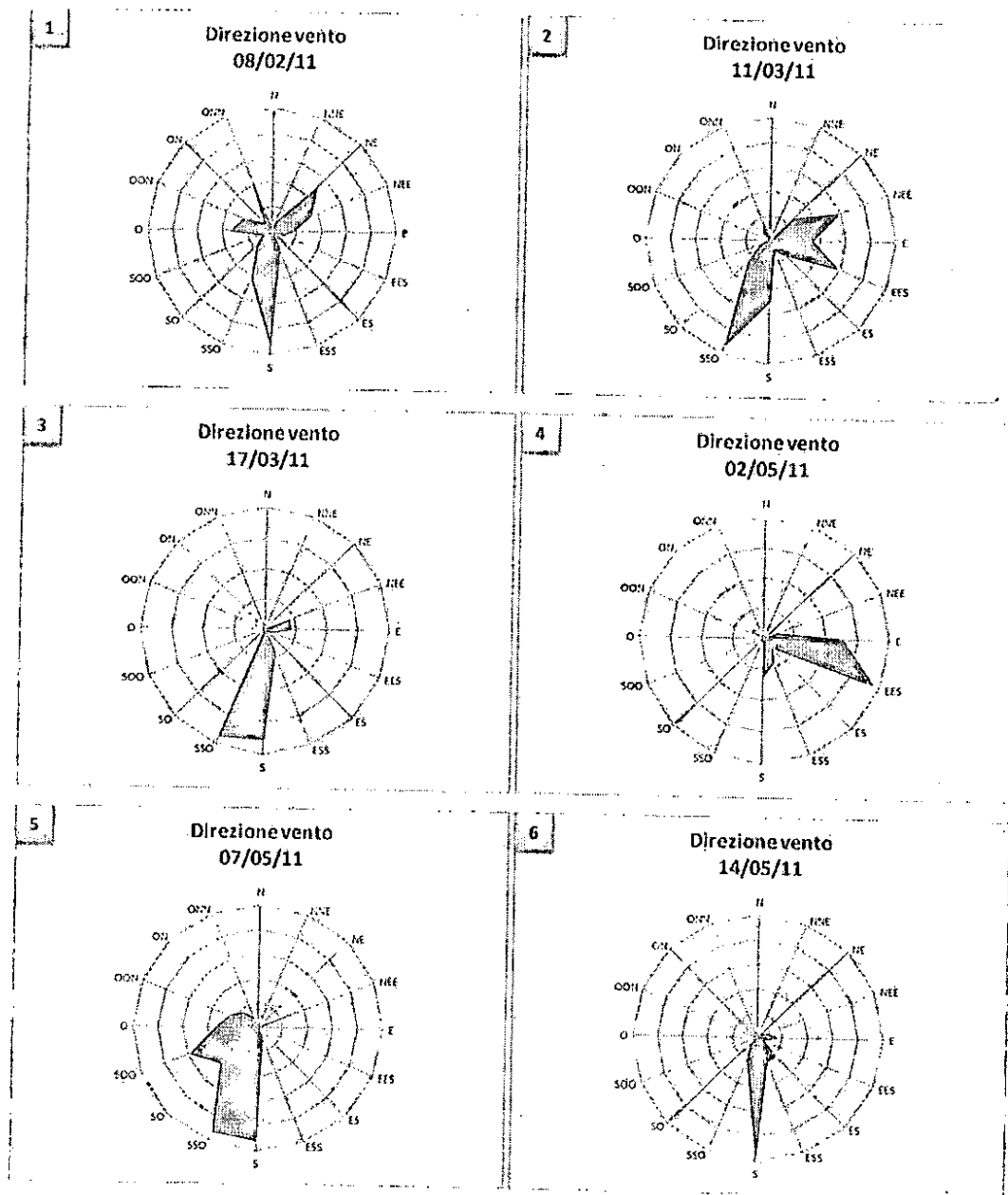
Figura 21 - Andamento di IPA totali (ng/m^3) e direzione del vento (DV) per il giorno 26 maggio 2011



In corrispondenza di venti provenienti da Sud, invece, è stato possibile osservare un incremento di concentrazione di BaP nella stazione Italcave, sita a nord del polo siderurgico.

Figura 22 - Andamenti BaP (ng/m^3) - intera campagna
(Sull'asse Y secondario sono riportati i dati di Italcave)

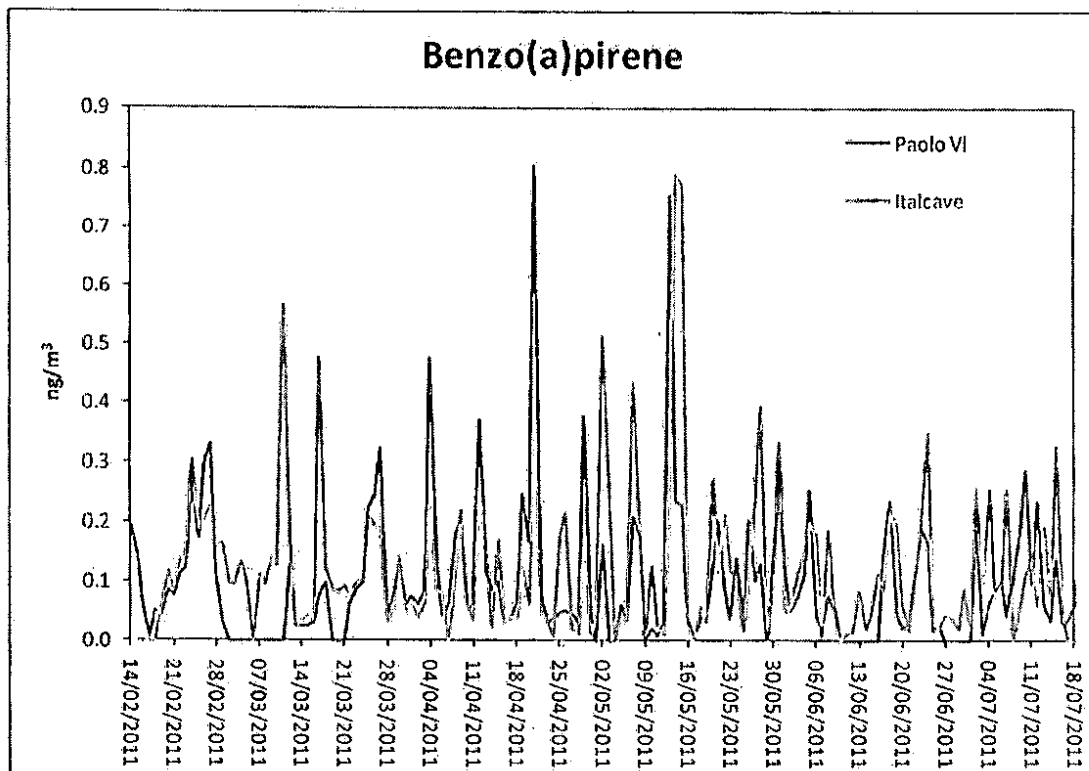




Come è mostrato nel grafico riportato in fig. 23, l'andamento delle concentrazioni osservate nel periodo 14 febbraio - 18 luglio nel sito di Italcave è confrontabile con quello osservato per il sito di Paolo VI (in presenza di disponibilità di dati per entrambi i siti, nel periodo indicato).

L'impatto nei due siti, determinato dal trasporto di inquinanti dalla sorgente al recettore, risulta più o meno evidente a seconda dell'ampiezza del settore di provenienza dei venti (Settore II: $180^\circ - 270^\circ$ (N)).

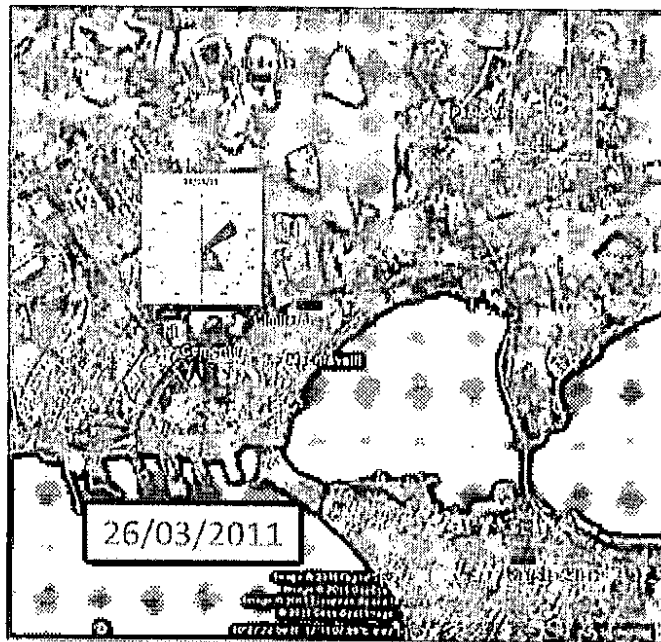
Figura 23 - Andamenti BaP (ng/m³) nei siti di Italcave e Paolo VI - Intera campagna



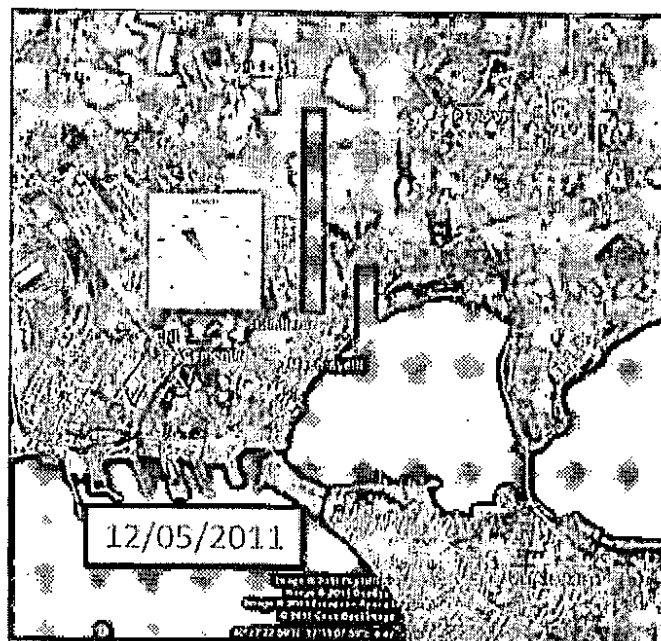
Infine, si riportano a titolo esemplificativo alcune delle mappe prodotte nell'ambito del presente studio, relative all'evoluzione temporale delle concentrazioni di BaP osservate durante la campagna. La visione d'insieme qui proposta consente di "visualizzare" l'impatto determinato dal polo siderurgico sulle concentrazioni di BaP nell'area monitorata, valutando l'apporto della sorgente ai diversi siti recettore in funzione delle condizioni meteorologiche che favoriscono il trasporto e/o l'accumulo degli inquinanti in atmosfera.

Marzo 2011





Maggio 2011





5.3.2 Direzionalità di provenienza del BaP

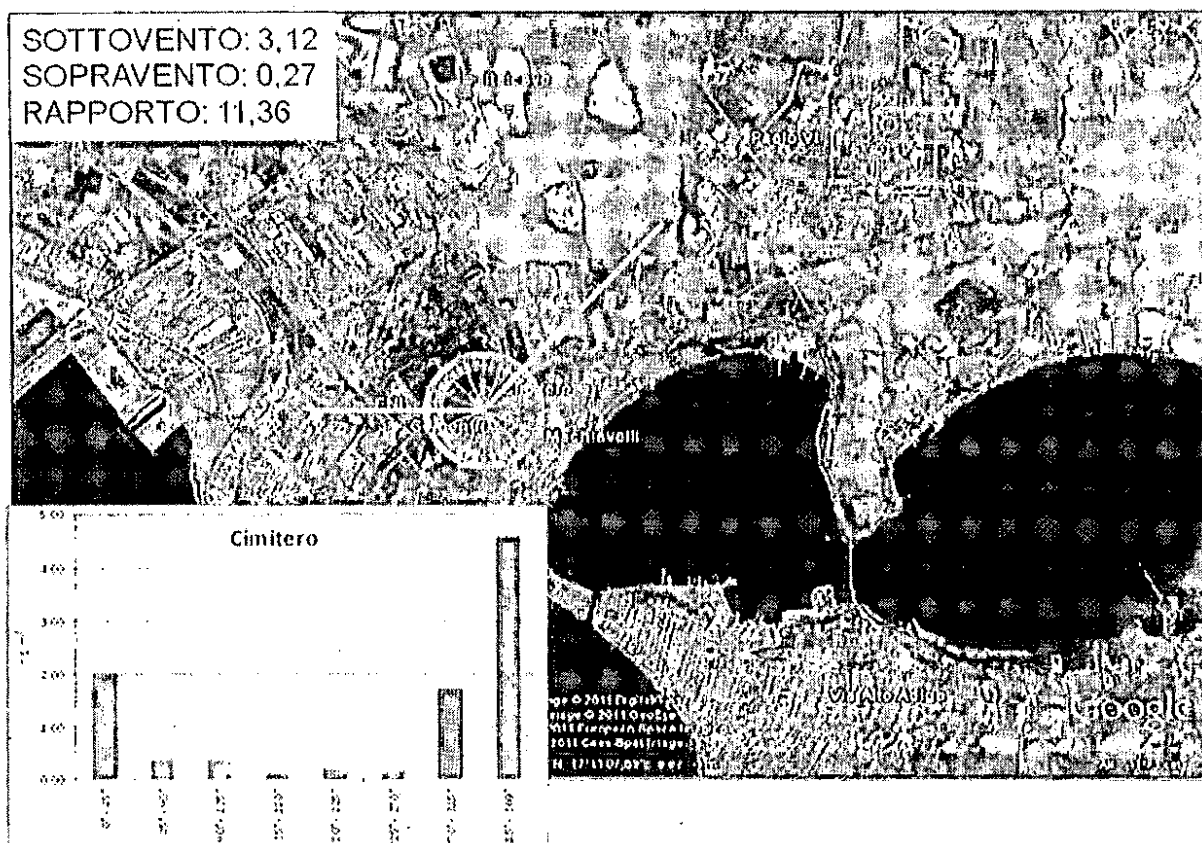
Si riporta di seguito l'analisi delle concentrazioni giornaliere del benzo(a)pirene nell'aria dei diversi siti di campionamento esplorati, ripartite in base alla direzione di vento "prevalente"⁵ in ciascun giorno del periodo di indagine.

Tale analisi fornisce una possibile ripartizione dei contributi di benzo(a)pirene nel particolato originato dalle differenti sorgenti emissive, con una metodologia concettuale analoga a quella impiegato dal campionamento vento-selettivo, in un periodo di tempo molto più prolungato ed in un numero di siti molto più esteso.

In particolare, per ogni sito di campionamento, i dati analitici sono stati ripartiti tra quelli rientranti nei settori "sottovento" o "sopravento" rispetto allo stabilimento siderurgico, e per ciascun settore è stata calcolata la media del BaP aerodisperso relativo a tutto il periodo dell'indagine. Si sono inoltre calcolati, per completezza di indagine, le medie del BaP aerodisperso per gli otto settori di vento di 45°, che coprono tutto l'arco angolare di 360°.

Nelle figure che seguono sono riportati i risultati ottenuti da tali elaborazioni⁶.

Figura 24 - Cimitero - settore sottovento da 270° a 45°



⁵ L'uso della direzione "prevalente" del vento può portare a sottodimensionare la direzionalità di un fenomeno, data la possibilità di una variazione della direzione del vento, nel corso di una giornata.

⁶ Negli istogrammi, le barre sono indicate in rosso quando il settore di vento è tutto compreso nell'angolo sottovento, in arancione quando lo è solo parzialmente.

Figura 25 - Machiavelli - settore sottovento da 270° a 45°

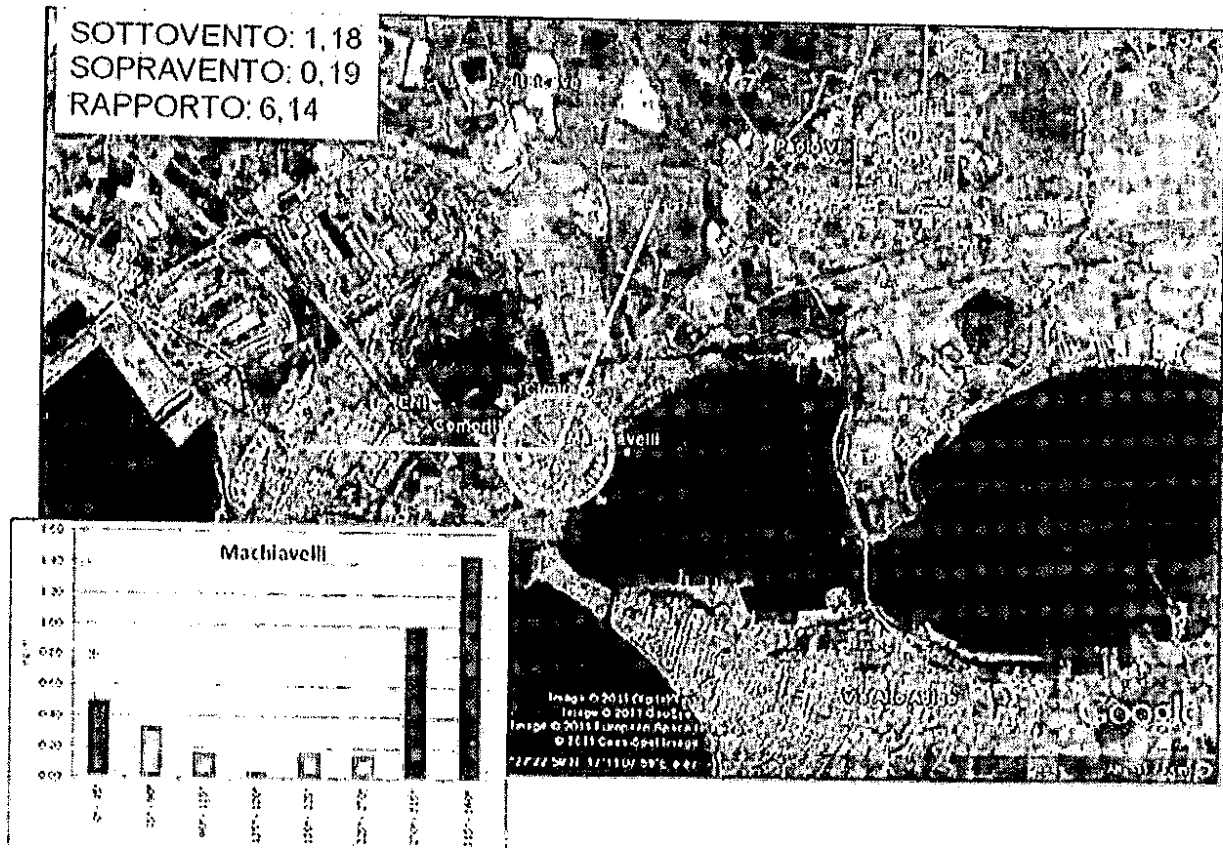


Figura 26 - Cementir - settore sottovento da 320° a 45°

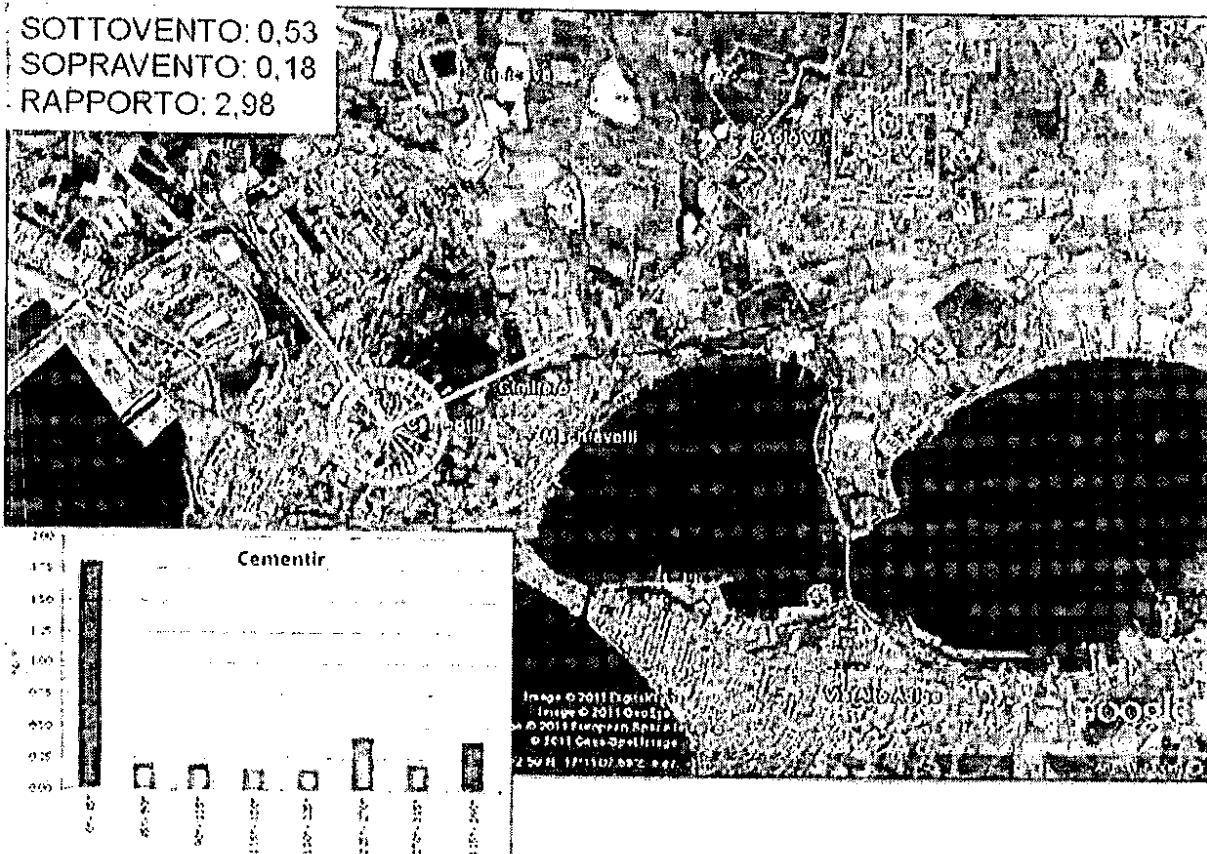


Figura 27 - ENI - settore sottovento da 0° a 90°

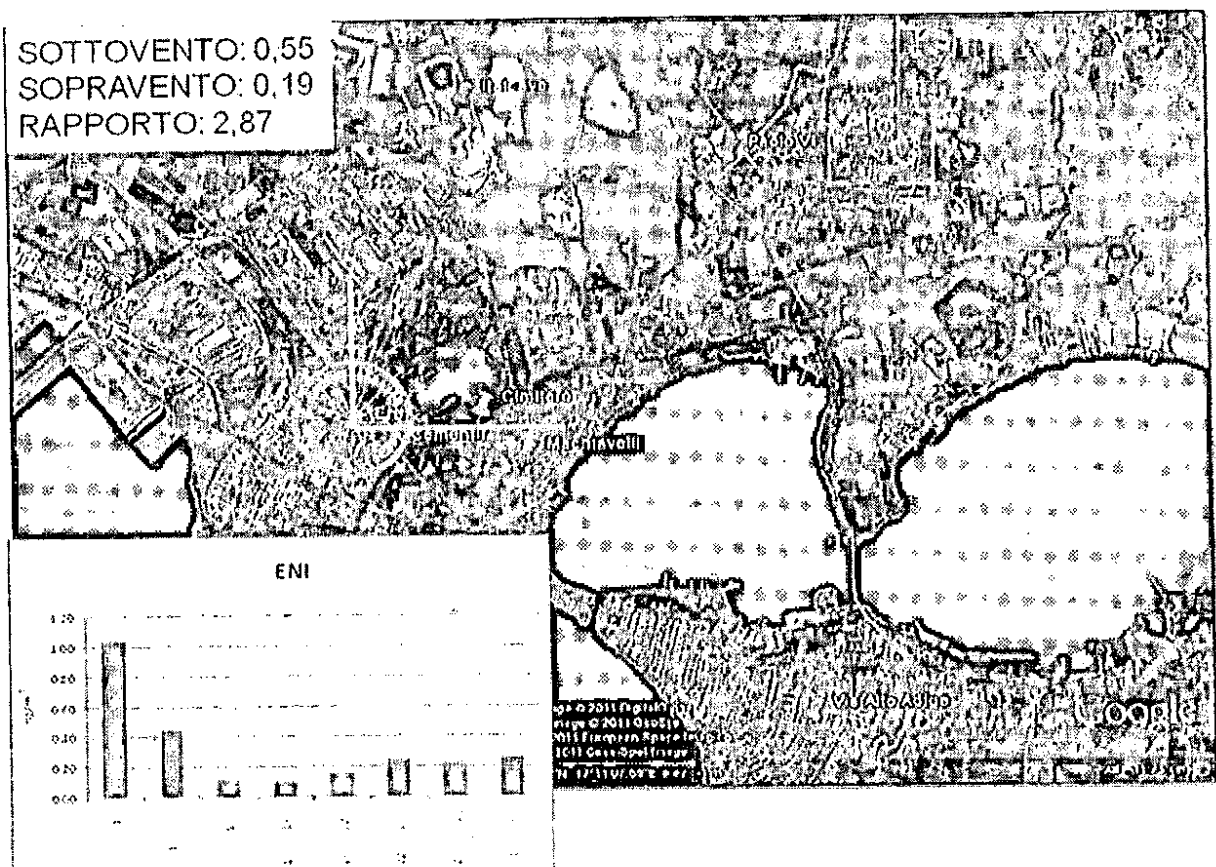


Figura 28 - Alto Adige - settore sottovento da 0° a 90°

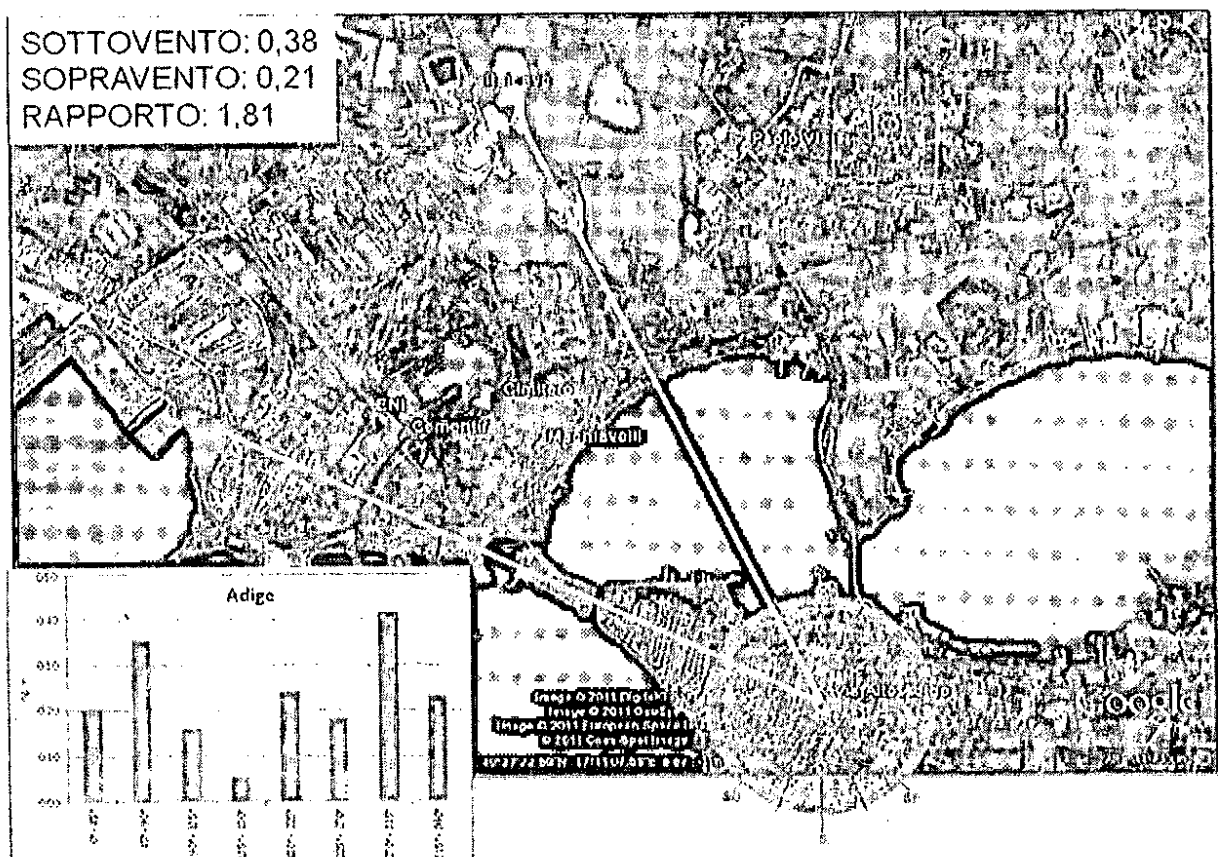


Figura 29 - Italcave - settore sottovento da 150° a 225°

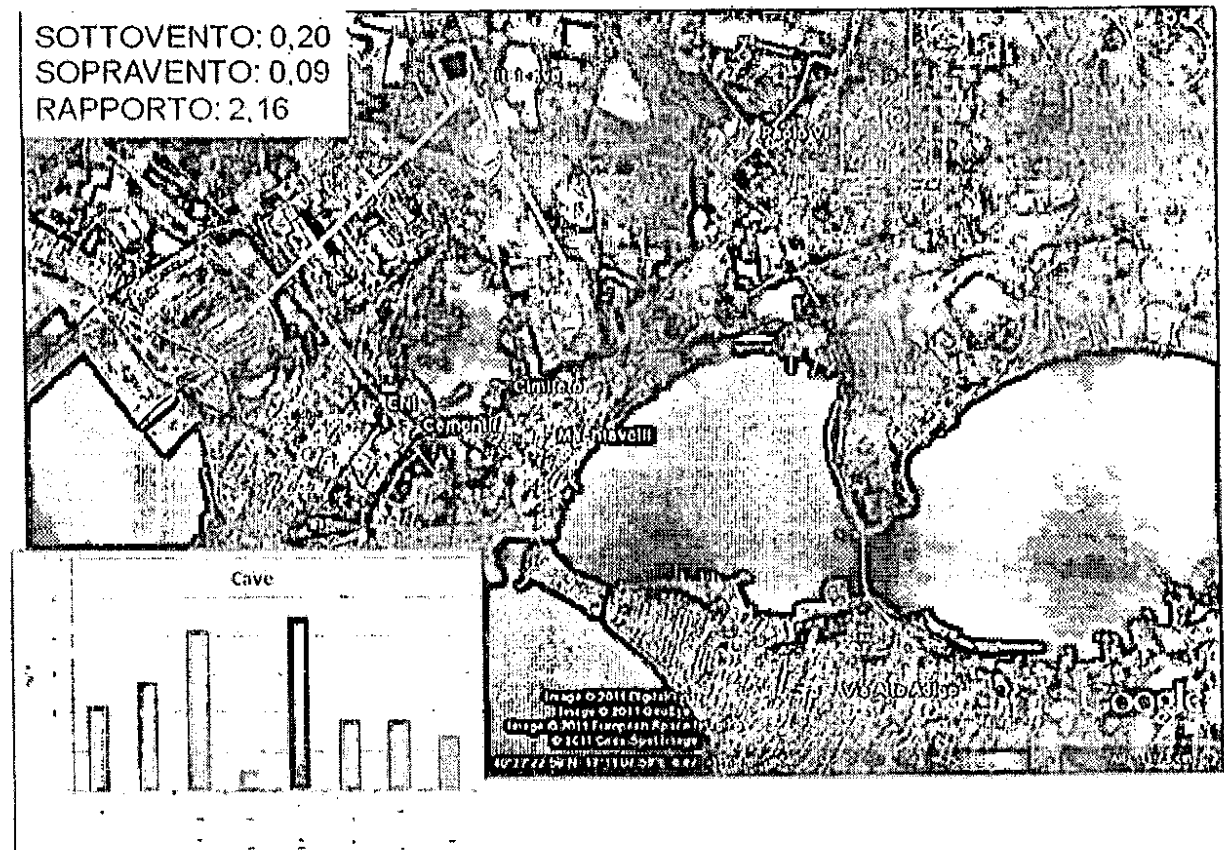
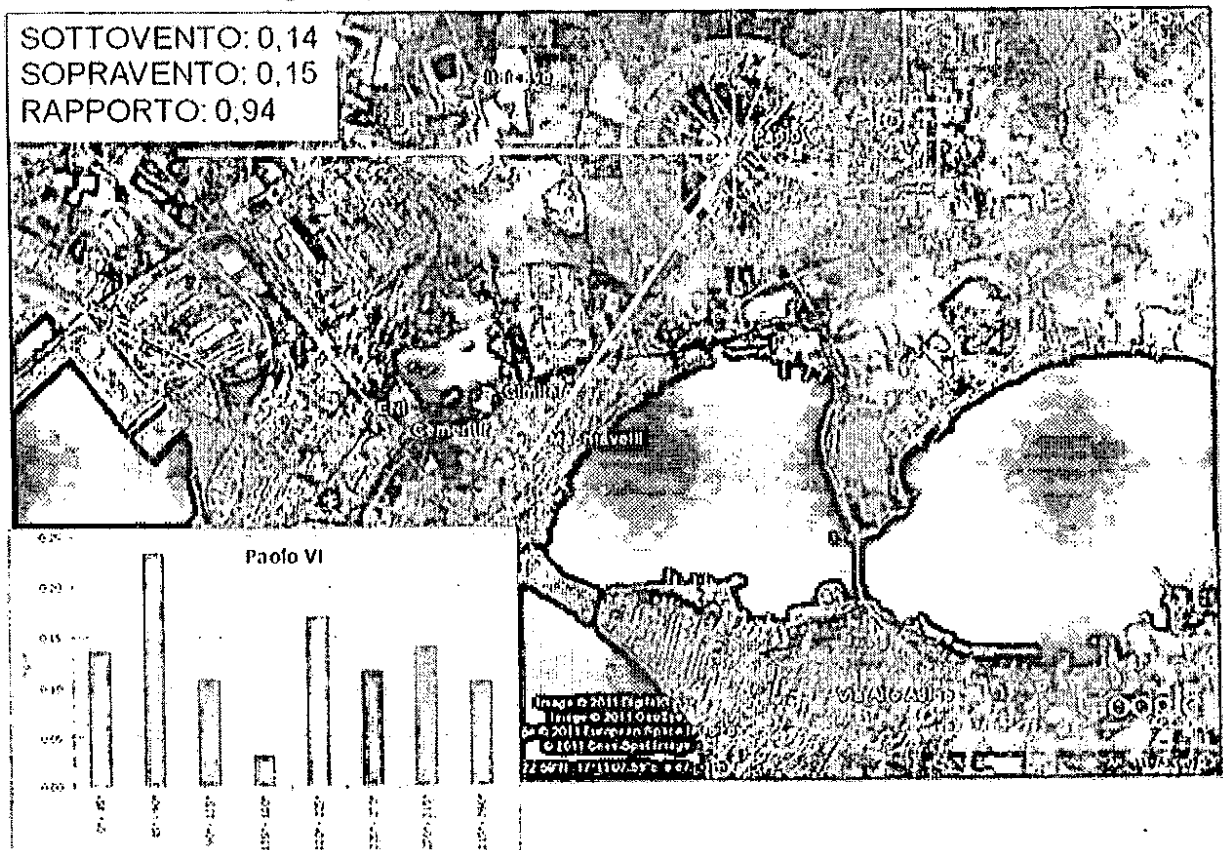


Figura 30 - Paolo VI - settore sottovento da 150° a 225°



Si può notare come in tutti i siti di campionamento, tranne che in quello di Paolo VI, la concentrazione di BaP "sottovento" rispetto allo stabilimento siderurgico risulti superiore rispetto a quella rilevata "sopravento".

Il rapporto sotto/sopra vento aumenta con l'avvicinarsi all'area dello stabilimento siderurgico, e risulta massimo per i due siti Machiavelli (rapporto = 6,14) e Cimitero (rapporto = 11,36).

La diminuzione del rapporto sotto/sopravento all'allontanarsi dalla sorgente individuata come principale (l'area siderurgica) può essere provocata dalla stessa area siderurgica nelle situazioni di calma di vento o di fenomeni isotropi di trasporto orizzontale (nessuna direzione prevalente del vento), o dalla presenza, in aree urbane, di altre sorgenti locali (traffico), oltre alla possibile componente legata al risollevarimento del particolato, contenente del BaP; in presenza di minori concentrazioni di tale contaminante.

Per i siti Cimitero, Machiavelli e Italcave si riportano di seguito i grafici che ridistribuiscono i singoli campioni sui singoli settori di vento e dai quali si evidenzia come le concentrazioni più elevate si osservino nelle condizioni di sottovento rispetto allo stabilimento siderurgico.

Figura 31 - Cimitero - distribuzione concentrazioni BaP per settori di vento

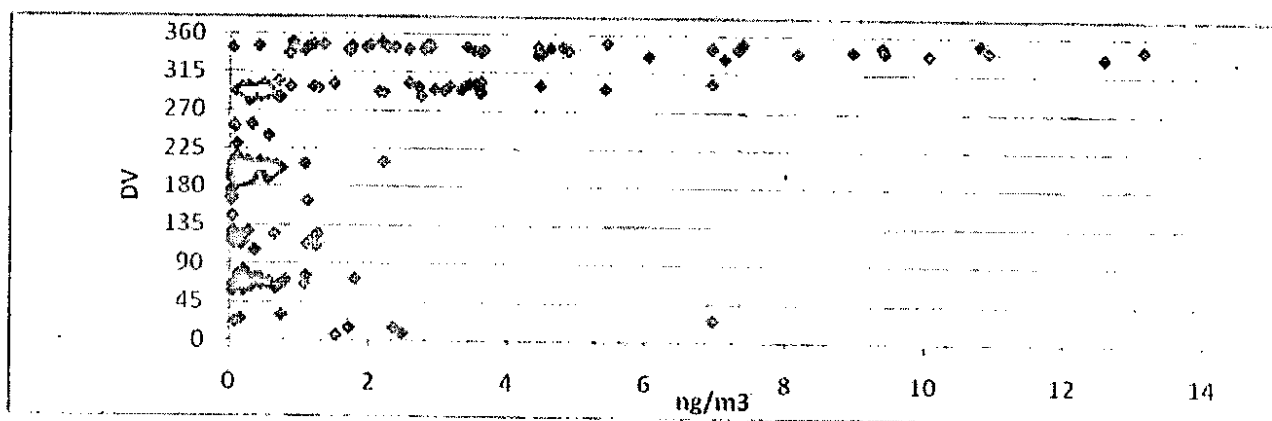


Figura 32 - Machiavelli - distribuzione concentrazioni BaP per settori di vento

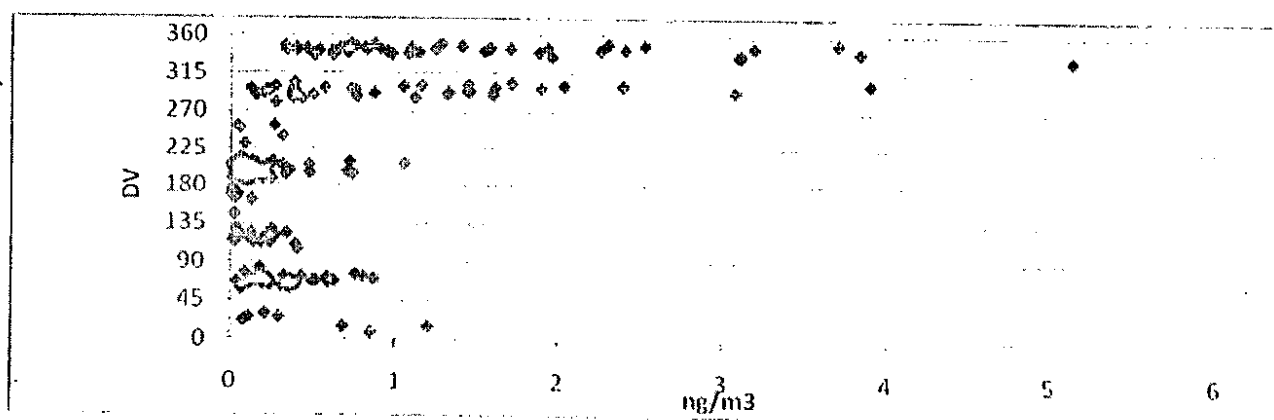
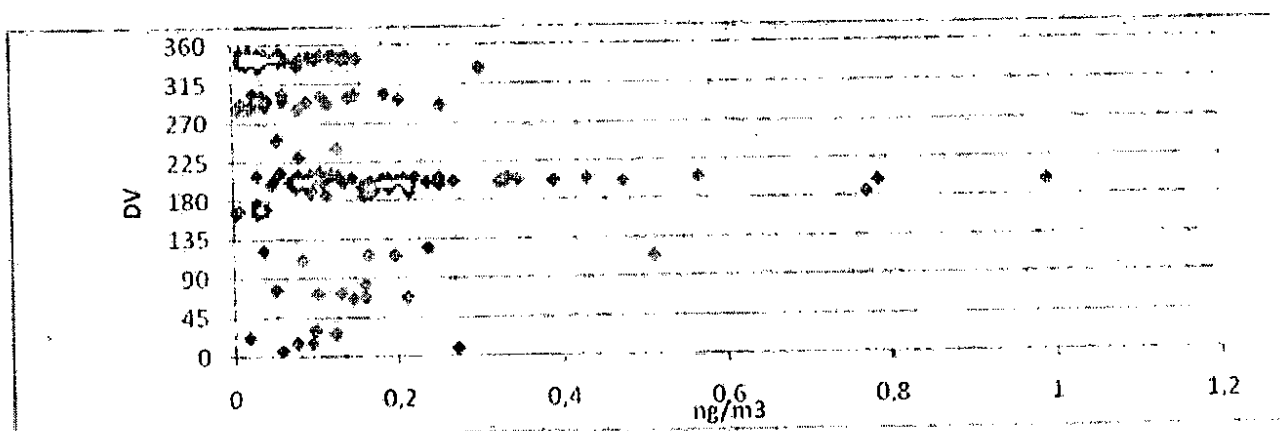


Figura 33 - Italcave - distribuzione concentrazioni BaP per settori di vento



6. Considerazioni finali

Le indagini svolte, su mandato dell'Assessorato all'Ecologia della Regione Puglia, avevano lo scopo di fornire ulteriori elementi sull'attribuzione alle sorgenti emmissive degli IPA e del benzo(a)pirene, rilevati nell'aria del Quartiere Tamburi di Taranto in corrispondenza della centralina di via Machiavelli.

Gli accertamenti sono consistiti nel monitoraggio del BaP nel particolato aerodisperso (PM_{10}) in sette postazioni dislocate intorno all'area industriale di Taranto ed all'interno di questa, per una durata di circa otto mesi e per un totale di circa 2.300 prelievi e relative analisi di laboratorio, all'effettuazione di rilevazioni dei microinquinanti aerodispersi con campionatori vento-selettivi e ad una campagna di monitoraggio degli IPA e del BaP, effettuata congiuntamente con la ASL di Taranto, nell'interno della cokeria dello stabilimento siderurgico.

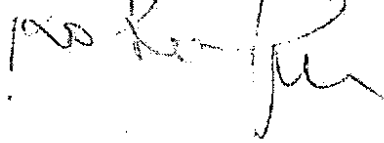
I risultati di tali analisi hanno permesso di accertare quanto segue.

- Le rilevazioni vento-selettive hanno evidenziato, nei due siti di misura, una **netta direzionalità di provenienza dallo stabilimento siderurgico degli idrocarburi policiclici aromatici e, in particolare, del benzo(a)pirene**. I rapporti tra le concentrazioni di benzo(a)pirene sotto e sopravento rispetto a detto stabilimento sono risultati, rispettivamente, pari a 78 e 26. Il primo di tali valori appare particolarmente significativo in quanto corrispondente al sito di monitoraggio (Peyrani) collocato fra lo stabilimento siderurgico e gli stabilimenti ENI Refining & Marketing e Cementir, permettendo così di accertare la netta prevalenza della sorgente emmissiva di BaP costituita dallo stabilimento siderurgico, rispetto alla raffineria e alla cemeniteria.
- Le rilevazioni di benzo(a)pirene effettuate negli ambienti della cokeria dello stabilimento siderurgico permettono di configurare la cokeria come **rilevante sorgente di emissioni diffuse di IPA e benzo(a)pirene**. Le concentrazioni misurate, pur mostrando una riduzione rispetto a precedenti rilevazioni effettuate negli stessi ambienti, in tempi precedenti, da vari soggetti, evidenziano valori di BaP da uno a tre ordini di grandezza superiori rispetto ai livelli riscontrati negli ambienti di vita.
- Il monitoraggio in continuo degli IPA basato sulla fotoionizzazione selettiva in sei siti di campionamento ha mostrato concentrazioni maggiori nei due siti Cimitero e Machiavelli, più vicini allo stabilimento siderurgico; le rose dell'inquinamento hanno mostrato una **netta direzionalità di provenienza degli IPA dal settore di vento Nord-Ovest** (corrispondente allo stabilimento siderurgico).

- Il monitoraggio giornaliero del benzo(a)pirene nelle sette postazioni indagate ha messo in evidenza, in concomitanza ad "eventi" corrispondenti ai picchi alti di BaP, **direzioni di provenienza del vento dall'area dello stabilimento siderurgico**. In particolare, nei siti di Cimitero e Machiavelli, concentrazioni elevate di BaP si sono determinate in corrispondenza di venti provenienti dal settore ONO-N. Per gli "eventi" registrati nei siti Eni e Cementir, un incremento nelle concentrazioni di BaP è stato determinato in corrispondenza di venti provenienti dal settore NNE-ENE. In corrispondenza di venti provenienti da sud si è osservato un incremento di concentrazione di BaP nel sito Italcave, a nord del polo siderurgico.
- L'elaborazione delle concentrazioni giornaliere del benzo(a)pirene nell'aria dei diversi siti di campionamento, ripartite in base alla direzione di vento "prevalente" in ciascun giorno del periodo di indagine, ha permesso di accertare come in tutti i siti di campionamento, tranne che in quello di Paolo VI, **la concentrazione del BaP "sottovento" rispetto allo stabilimento siderurgico risulti superiore rispetto a quella rilevata "sopravento", con rapporti particolarmente elevati per i siti più vicini all'area dello stabilimento siderurgico**, in presenza di concentrazioni più elevate di BaP nel particolato. Il rapporto del BaP sottovento rispetto a quello sopravento è risultato pari a 6,14 nel sito Machiavelli e a 11,36 nel sito Cimitero, corrispondenti a percentuali di attribuzione del BaP proveniente dallo stabilimento siderurgico non inferiori rispettivamente all'86% e al 91%.

In definitiva, l'indagine svolta permette di affermare che il contributo emissivo alla concentrazione di BaP rilevata nell'aria Quartiere Tamburi di Taranto, derivante dallo stabilimento siderurgico, con presumibile riferimento all'impianto cokeria, appare **preponderante e valutabile intorno al 90%**.

CENTRO REGIONALE ARIA
Il Dirigente Responsabile
(Dott. Roberto GIUA)



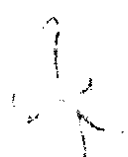
GRUPPO DI LAVORO

ARPA Puglia:

- Prof. Giorgio Assennato
- Dott. Massimo Blonda
- Dott. Roberto Giua
- Dott.ssa Maria Spartera
- Dott. Salvatore Ficocelli
- Dott.ssa Micaela Menegotto
- Dott. Valerio Rosito
- P.C. Maria Mantovan
- Dott. Antonio Carrus
- Dott.ssa Candida Colucci
- Dott.ssa Anna Maria D'Agnano
- Dott. Vincenzo Musolino
- Dott.ssa Rossella Paolillo
- Dott. Lorenzo Angiuli
- Dott.ssa Alessandra Nocioni

Università di Bari:

- Dott.ssa Eleonora Andriani
- Dott. Paolo Rosario Dambruoso
- Dott.ssa Barbara Elisabetta Daresta
- Dott. Gianluigi de Gennaro
- Dott.ssa Annamaria Demarinis Loiotile
- Dott.ssa Alessia Di Gilio
- Dott.ssa Maria Tutino



ALLEGATO 1

Il protocollo QA/QC

Al fine di verificare la qualità dei dati prodotti, di stimare la variabilità e l'affidabilità delle misure e con l'obiettivo di garantire un processo analitico documentato, è stato definito un protocollo di qualità per le misure di PM e di BaP. Il disegno sperimentale è stato organizzato in modo da ottenere, con la strumentazione descritta in tabella 2 per tutti i siti (ad eccezione del sito Cimitero), un campione di PM₁₀ (LINEA A) per la misura giornaliera del BaP ed un campione di PM₁₀ (LINEA B) per indagini di confronto. Per i siti di via Machiavelli e di via Alto Adige, la LINEA A e la LINEA B appartengono a due differenti strumenti; per gli altri siti, invece, le due linee fanno parte dello stesso strumento. Il sito Cimitero ha avuto a disposizione, per l'intera durata della campagna, un unico strumento con una unica linea di prelievo.

Al fine di determinare la qualità del campionamento del PM₁₀ il Dipartimento di Chimica dell'Università di Bari (UNIBA) con un ulteriore campionatore SWAM bicanale ha campionato e misurato tale frazione, in parallelo agli strumenti descritti in tabella 2, per un periodo di sette giorni in ciascuno dei sette siti indagati. Lo schema di campionamento seguito con tale strumento è riportato nella tabella che segue.

Tabella 1 - Schema di campionamento controllo qualità

Siti	Inizio campionamento	Fine campionamento
Machiavelli	12/04	18/04
Alto adige	20/04	26/04
Paolo VI	30/04	06/05
Italcave	12/05	18/05
Cementir	20/05	26/05
ENI	10/06	16/06
Cimitero	18/06	24/06

Lo strumento ha operato con due linee di prelievo di PM₁₀, in modo da poter eseguire il controllo di qualità anche sulle due linee dello stesso campionatore (LINEA C e LINEA D). I risultati del controllo qualità sul campionamento sono riportati nelle tabelle 2-8. Per ciascun sito sono state calcolate le differenze assolute (PM_{10A}-PM_{10C}) e quelle percentuali calcolate come (PM_{10A}-PM_{10C})/PM_{10C}*100.

Nelle tabelle e figure che seguono, PM_{10C} e PM_{10D} si riferiscono allo strumento UNIBA mentre PM_{10A} e PM_{10B} ai diversi strumenti utilizzati durante tutta la campagna di monitoraggio per ciascuno dei sette siti di indagine.

Tabella 2 - Concentrazioni medie giornaliere di PM₁₀ (µg/m³) nel sito di via Machiavelli

MACHIAVELLI	PM10C	PM10D	PM10A	Diff.	Diff.%
12-apr-11	43,8	44,1	37,8	-6	-13,7
13-apr-11	46,8	48,6	40,9	-5,9	-12,6
14-apr-11	26,9	27,6	22,4	-4,5	-16,7
15-apr-11	16,8	15,9	14,8	-2	-11,9
16-apr-11	28,6	29,6	33,2	4,6	16,1
17-apr-11	25,5	26,3	26,8	1,3	5,1
18-apr-11	61,1	60,9	53	-8,1	-13,3
media	35,6	36,1	32,7	-2,9	-8,3

Tabella 3 - Concentrazioni medie giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nel sito di via Alto Adige

ALTOADIGE	PM10C	PM10D	PM10A	Diff.	Diff. %
20-apr-11	36,7	35,9	34,9	-1,8	-4,9
21-apr-11	38,7	39,9	38,2	-0,5	-1,3
22-apr-11	29,2	29,9	27	-2,2	-7,5
23-apr-11	26,6	28	23,9	-2,7	-10,2
24-apr-11	29,8	30,6	30,7	0,9	3,0
25-apr-11	24,1	24,9	22	-2,1	-8,7
26-apr-11	20,8	20,7	17,7	-3,1	-14,9
media	29,4	30,0	27,8	-1,6	-5,6

Tabella 4 - Concentrazioni medie giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nel sito di Paolo VI

PAOLO VI	PM10C	PM10D	PM10A	PM10B	Diff.	Diff. %
30-apr-11	29	30,1	24,2	23,5	-4,8	-16,6
01-mag-11	35,8	36,5	32,2	32,4	-3,6	-10,1
02-mag-11	24,7	25,1	20,6	20,8	-4,1	-16,6
03-mag-11	31,6	30,8	30,6	29,9	-1	-3,2
04-mag-11	22,6	23,4	20,2	20,8	-2,4	-10,6
05-mag-11	23,9	22,7	18,4	19,1	-5,5	-23,0
06-mag-11	16,5	15,7	16,3	16,7	-0,2	-1,2
media	26,3	26,3	23,2	23,3	-3,1	-11,7

Tabella 5 - Concentrazioni medie giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nel sito di Italcave

ITALCAVE	PM10C	PM10D	PM10A	PM10B	Diff.	Diff. %
12-mag-11	79,7	80,8	86,5	87,9	6,8	8,5
13-mag-11	81,6	82,5	77,4	78,2	-4,2	-5,2
14-mag-11	58,8	58,2	62,4	61,6	3,6	6,1
15-mag-11	49,5	50,0	50,8	51,5	1,3	2,6
16-mag-11	41,5	40,3	32,9	33,3	-8,6	-20,7
17-mag-11	19,6	18,8	22,8	25,1	3,2	16,3
18-mag-11	36,3	37	36,3	37,6	<0,1	<0,1
media	52,4	52,5	52,7	53,6	0,3	0,57

Tabella 6 - Concentrazioni medie giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nel sito di Cementir

CEMENTIR	PM10C	PM10D	PM10A	PM10B	Diff.	Diff. %
20-mag-11	141,6	145,8	130,1	140,1	-11,5	-8,1
21-mag-11	175,8	180,7	115,5	130	-60,3	-34,3
22-mag-11	68,2	69,5	55,2	57,9	-13	-19,1
23-mag-11	53,7	52,7	45,9	48,6	-7,8	-14,5
24-mag-11	77,8	77,5	68,1	74	-9,7	-12,5
25-mag-11	90,8	92,3	72,6	76,9	-18,2	-20,0
26-mag-11	103,7	100,6	85,1	86	-18,6	-17,9
media	101,7	102,7	81,8	87,6	-19,9	-19,6

Tabella 7 - Concentrazioni medie giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nel sito di ENI

ENI	PM10C	PM10D	PM10A	PM10B	Diff.	Diff. %
10-giu-11	28,6	28,4	19,9	19,7	-8,7	-30,4
11-giu-11	29,6	28,8	22,7	21,3	-6,9	-23,3
12-giu-11	21,4	21,3	16,6	17,9	-4,8	-22,4
13-giu-11	27,6	28,5	22,3	21,6	-5,3	-19,2
14-giu-11	29,8	29,4	28,6	25,7	-1,2	-4,0
15-giu-11	38,6	38,5	31		-7,6	-19,7
16-giu-11	39,9	38,8	35,9	35,4	-4	-10,0
Media	30,8	30,5	25,3	23,6	-5,5	-17,9

Tabella 8 - Concentrazioni medie giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nel sito di Cimitero

CIMITERO	PM10C	PM10D	PM10A	Diff.	Diff. %
18-giu-11	30,6	30,8	28,4	-2,2	-7,2
19-giu-11	26,9	27,8	25,3	-1,6	-5,9
20-giu-11	76,5	73,1	65,4	-11,1	-14,5
21-giu-11	65,2	65,6	54	-11,2	-17,2
22-giu-11	28,9	30,2	25,9	-3	-10,4
23-giu-11	46	46,8	34,9	-11,1	-24,1
24-giu-11	47,4	47,8	41,5	-5,9	-12,5
media	45,9	46,0	39,3	-6,6	-14,3

Su entrambe le linee sono stati montati supporti filtranti di quarzo (ID 47mm) e ciascun filtro campionato è stato diviso a metà.

Il laboratorio del Dipartimento ARPA di Brindisi (ARPA) ha effettuato l'analisi di una metà di tutti i campioni delle LINEE A e di un campione per settimana dei filtri della LINEE B. Alcuni dei campioni delle LINEE B sono stati analizzati da un secondo laboratorio, il laboratorio di Chimica Ambientale del Dipartimento di Chimica dell'Università di Bari (UNIBA). Le restanti metà filtro dei campioni delle LINEE A e delle LINEE B, non analizzate, sono state conservate presso il laboratorio del Dipartimento ARPA di Taranto.

I due laboratori hanno utilizzato una metodica di estrazione con solvente assistita da microonde seguita da analisi GC-MS dell'estratto in conformità alla Norma UNI EN 15549/2008.

In particolare la metodica impiegata dal laboratorio ARPA prevede l'estrazione di metà filtro in vessel sigillati con 10 ml di solvente (mix composto di acetone ed esano nel rapporto 1:1) ed analisi gascromatografica dell'estratto utilizzando un iniettore Multimode inlet large volume injector (MMI) in modalità "solvent vent" e rivelazione mediante spettrometro di massa. Tale metodica consente l'estrazione contemporanea di 16 campioni.

La metodologia utilizzata laboratorio UNIBA prevede l'estrazione di metà filtro campionato con 10 ml di solvente (mix composto di acetone ed esano nel rapporto 1:1) in vessel sigillati e la successiva analisi gascromatografica con iniettore a temperatura programmabile di vaporizzazione (PTV) in modalità "solvent vent" e rilevazione mediante spettrometro di massa a triplo quadrupolo con sorgente inerte. La procedura di estrazione è stata ottimizzata al fine di operare contemporaneamente con 4 vessel ottenendo 4 campioni per volta.

La metodica UNIBA è stata precedentemente testata e validata un campione certificato "Urban Dust" SRM 1649a (National Institute of Standards and Technology, NIST) (Talanta, 2007, 72, 1357-1361).

Di seguito si riportano i risultati ottenuti dal confronto delle misure effettuate nell'ambito delle attività di QC. Sono stati valutati differenti livelli di confronto:

LIVELLO 1 - Confronto tra metodi

Questo primo livello permette di confrontare i risultati dei due metodi analitici (che comprendono le fasi di estrazione del filtro campionato ed analisi dell'estratto) utilizzati dai laboratori di ARPA e di UNIBA. Ciascun filtro campionato, ottenuto dalle diverse linee di prelievo dei campionatori bicanale impiegati nella campagna, è stato suddiviso in due parti uguali: una metà è stata estratta ed analizzata da ARPA e l'altra estratta ed analizzata da UNIBA. Quanto descritto è stato eseguito con filtri della Linea B dei siti Machiavelli, Italcave, Cementir, Alto Adige, Paolo VI, ed ENI (2 filtri per ciascun mese di campionamento) e con filtri della Linea D del campionatore di UNIBA nei siti Machiavelli, Italcave, Cementir, Alto Adige, Paolo VI, ENI e Cimitero.

Il numero complessivo di campioni a disposizione è pari ad 80, ripartiti tra le linee B e D come riportato nella seguente Tabella.

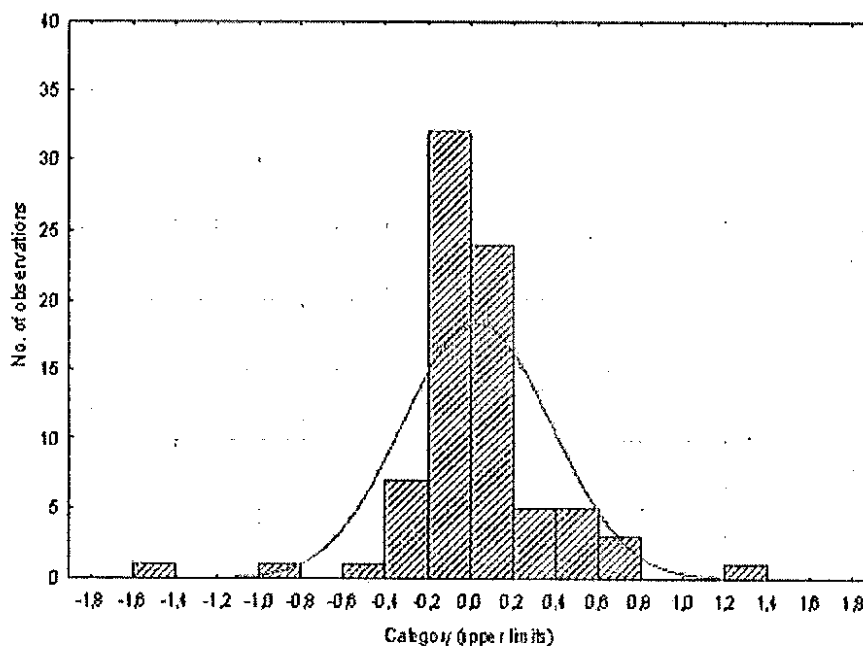
Tabella 9 - campioni utilizzati per il confronto tra metodi

Siti di Campionamento	n. campioni linea B	n. campioni linea D
MACHIAVELLI	16	1
ITALCAVE	13	1
CEMENTIR	12	1
ADIGE	14	1
PAOLO VI	12	1
ENI	6	1
CIMITERO	/	1
TOTALE	73	7

Al fine di verificare l'eventuale significativa differenza tra i metodi è stato calcolato per ciascun dato di BaP (ng/m^3) il rapporto tra la differenza dei valori ottenuti da ARPA e UNIBA e la media dei suddetti valori (differenze relative). Successivamente, verificato che la distribuzione di tali valori fosse gaussiana, si è proceduto con il calcolo della media e della deviazione standard della distribuzione.

In Figura 1 è mostrata la distribuzione di tali differenze relative che hanno media (M) pari a 0.03 e deviazione standard (SD) pari a 0.35. Nell'ipotesi che i metodi fossero significativamente differenti si dovrebbe verificare che il valore medio M si dimostri significativamente differente da 0 ossia che il valore 0 sia fuori dall'intervallo di confidenza del valore M. L'intervallo di confidenza può essere ottenuto dall'equazione $M \pm t_{n,0} \times SD$ con gradi di libertà $n=80$ e livello di significatività $\alpha=0.05$ (95%). ($t_{80,0.05} = 1.99$). Ne consegue che i due metodi non sono significativamente differenti.

Figura 1 - Distribuzione delle differenze relative



Nelle Figure seguenti si riportano i risultati ottenuti dal confronto tra i due metodi analitici. In particolare si riportano il confronto tra le concentrazioni giornaliere di BaP determinate dai due gruppi di lavoro sullo stesso filtro nonché l'andamento e la distribuzione delle corrispondenti differenze relative. È possibile verificare che un buon numero di differenze relative rilevanti si associano alle basse concentrazioni.

Figura 2 - Confronto tra le concentrazioni medie giornaliere di BaP utilizzando le due metodiche

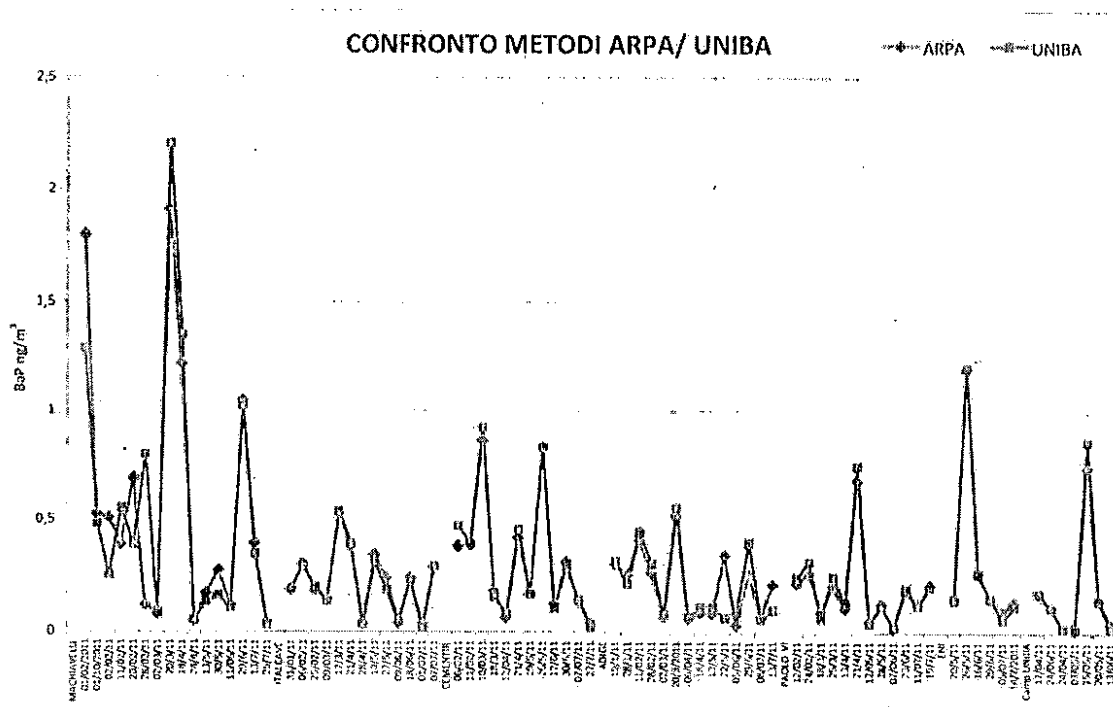


Figura 3 - Confronto tra le concentrazioni rilevate dai due gruppi di lavoro e andamento delle corrispondenti differenze relative

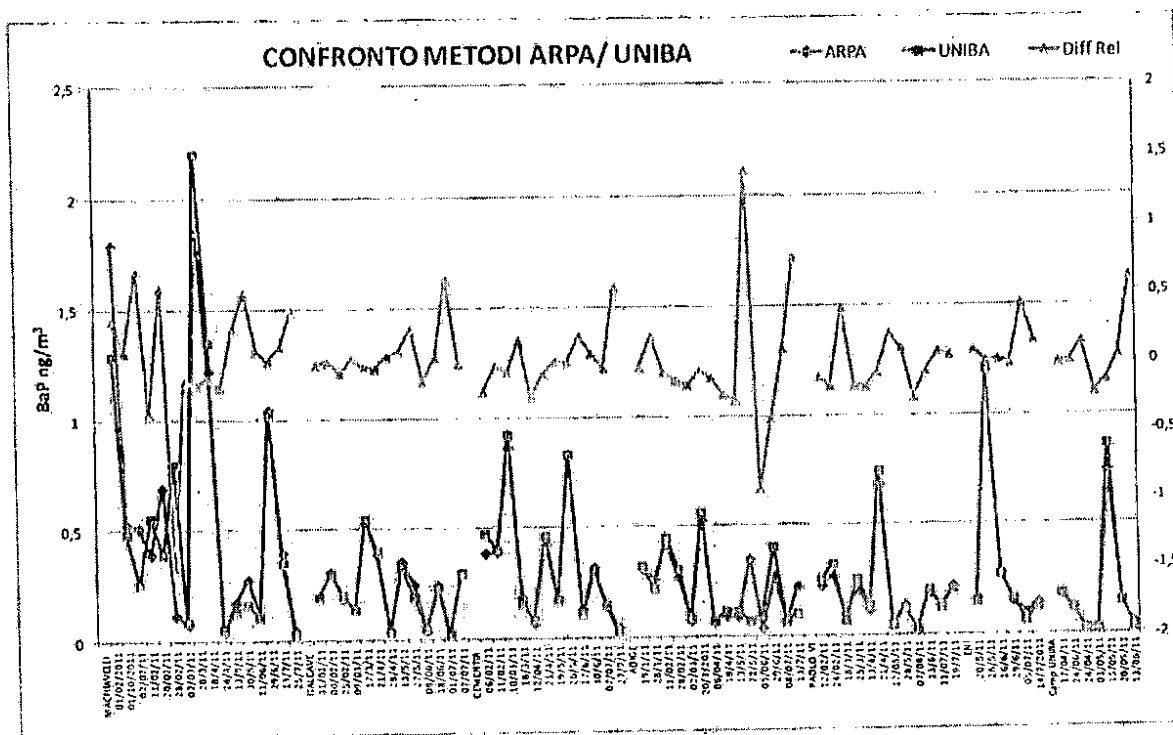
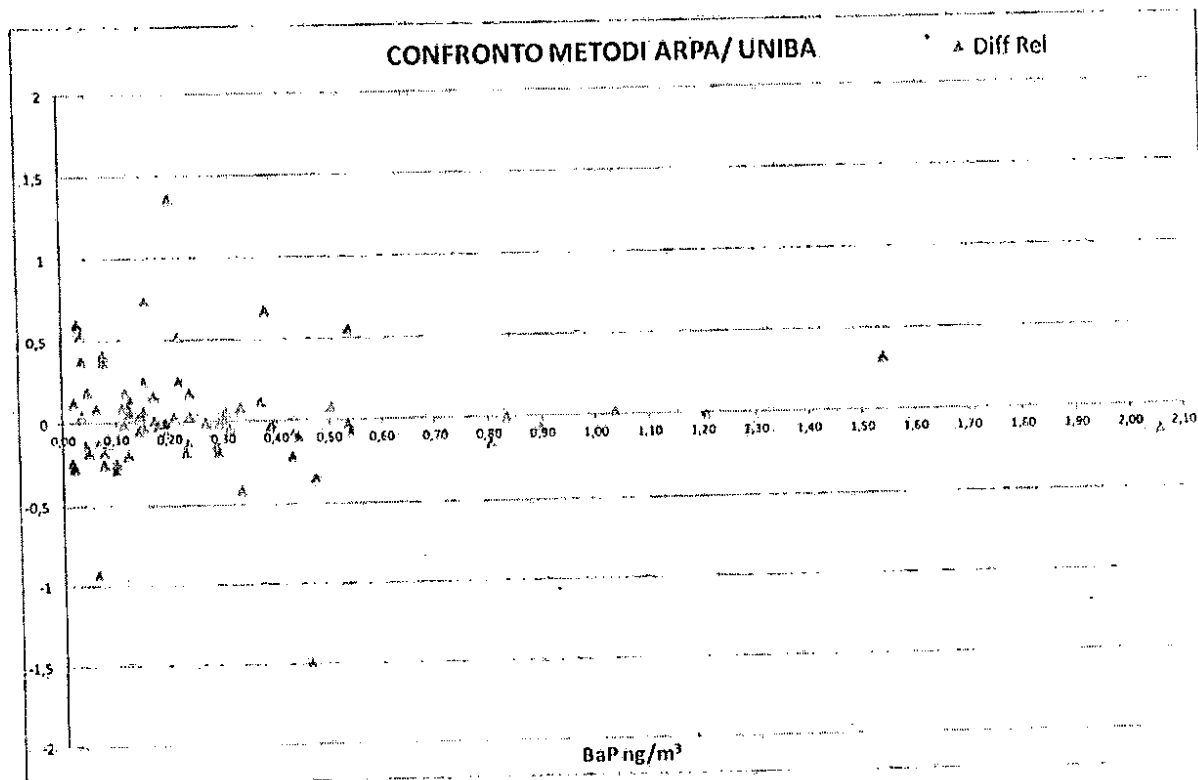


Figura 4 - Distribuzione delle differenze relative in funzione delle concentrazioni di BaP



LIVELLO 2 - Confronto tra linee di campionamento

Questo livello permette di confrontare le di BaP ottenute utilizzando lo stesso campionatore e la stessa metodica analitica, ma diversa linea di prelievo. In particolare si confrontano le concentrazioni determinate da ARPA su filtri delle linee A e B dello stesso campionatore per ciascun sito e le concentrazioni rilevate da UNIBA su filtri collezionati con le linee di prelievo C e D dello stesso campionatore nei diversi siti di monitoraggio.

Al fine di stimare il contributo del campionamento all'incertezza della misura, si riportano nelle tabella seguenti le concentrazioni di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle linee A e B nei siti in cui le linee di prelievo appartengono allo stesso campionatore e delle linee C e D del campionatore di UNIBA. Per ciascun giorno di campionamento è stata calcolata la differenza percentuale relativa alla media.

Tabella 10 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea B e A nei siti di Cementir

CEMENTIR	PM10 linea B	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (linea A- linea B) rispetto alla media
06/02/11	81.8	81.3	-0.6
11/02/11	72.2	72.6	0.6
10/03/11	40.3	40.3	0.0
18/3/11	23.2	22.8	-2
12/04/11	34.8	34.7	-0.3
21/4/11	118.9	115.8	-3
19/5/11	51.9	48.5	-7
26/5/11	78.4	77.6	-1.0
17/6/11	95.9	87.2	-10
30/6/11	83.4	85.3	2
07/07/11	155.6	151.4	-3
27/7/11	46.5	48.5	4

Tabella 11 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea B e A nei siti di Italcave

ITALCAVE	PM10 linea B	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (lineaA - lineaB) rispetto alla media
31/01/11	32.9	34.8	6
06/02/11	28	28.0	0.0
25/02/11	67.5	68.0	0.7
09/03/11	19.5	19.0	-3
17/3/11	48.8	45.5	-7
21/4/11	69.7	69.9	0.3
28/4/11	28.7	28.3	-1.4
13/5/11	81.3	79.5	-2
27/5/11	83.7	84.8	1.3
09/06/11	62.8	63.0	0.3
18/06/11	52.9	54.5	3
01/07/11	31.5	30.2	-4
07/07/11	65.3	59.9	-9

Tabella 12 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea B e A nei siti di Paolo VI

PAOLO VI	PM10 linea B	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (linea A- linea B) rispetto alla media
12/02/11	43.5	43.4	-0.2
24/02/11	26.2	26.4	0.8
18/3/11	16.5	16.5	0.0
25/3/11	28.4	28.3	-0.4
13/4/11	16	15.7	-2
21/4/11	38.4	39.2	2
12/05/11	17.2	17.4	1.2
28/5/11	26.1	26.2	0.4
07/06/11	46.3	46.2	-0.2
23/6/11	23.7	24.0	1.3
11/07/11	29.1	29.1	0.0
19/7/11	27.7	27	-3
14/7/2011	44.4	31.8	-33

Tabella 13 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea B e A nei siti di Eni

ENI	PM10 linea B	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (linea A- linea B) rispetto alla media
20/5/11	70.9	24.0	-99
26/5/11	48.8	23.4	-70
16/6/11	32.9	26.7	-21
29/6/11	32.8	15.8	-70
05/07/11	21.1	26.1	21
14/7/2011	44.4	31.8	-33

Tabella 14 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea C e D nei diversi siti di campionamento

SITO	PM10 linea C	PM10 linea D	Differenze % del valore di PM10 (linea C- linea D) rispetto alla media
MACHIARELLI			
17/04/11	25.5	26.3	-3
CIMITERO			
24/06/11	47.4	47.8	-1
ADIGE			
24/04/11	29.8	30.6	-3
PAOLO VI			
03/05/11	31.6	30.8	3
ITALCAVE			
15/05/11	49.5	50.0	-1
CEMENTIR			
20/05/11	141.6	145.8	-3
ENI			
13/06/11	27.6	28.5	-3

Non si osserva un'elevata variabilità tra le concentrazioni ottenute con le linee di prelievo A e B degli stessi campionatori ad eccezione del sito ENI in cui le differenze raggiungono il 99%. La stessa variabilità si riscontra ad ENI per le concentrazioni di BaP.

Per ogni sito di campionamento sono stati determinati il numero di campioni disponibili, la differenza relativa tra le concentrazioni di BaP ottenute con le due linee, calcolata come rapporto tra la differenza dei valori delle due linee e la media dei suddetti valori. Da queste è stata calcolata la media delle differenze (M) e la deviazione standard (SD). Infine, è stato determinato l'intervallo in cui è contenuto il valore medio al livello di significatività $\alpha=0.05$ (95%) e per n gradi di libertà pari al numero di campioni disponibili.

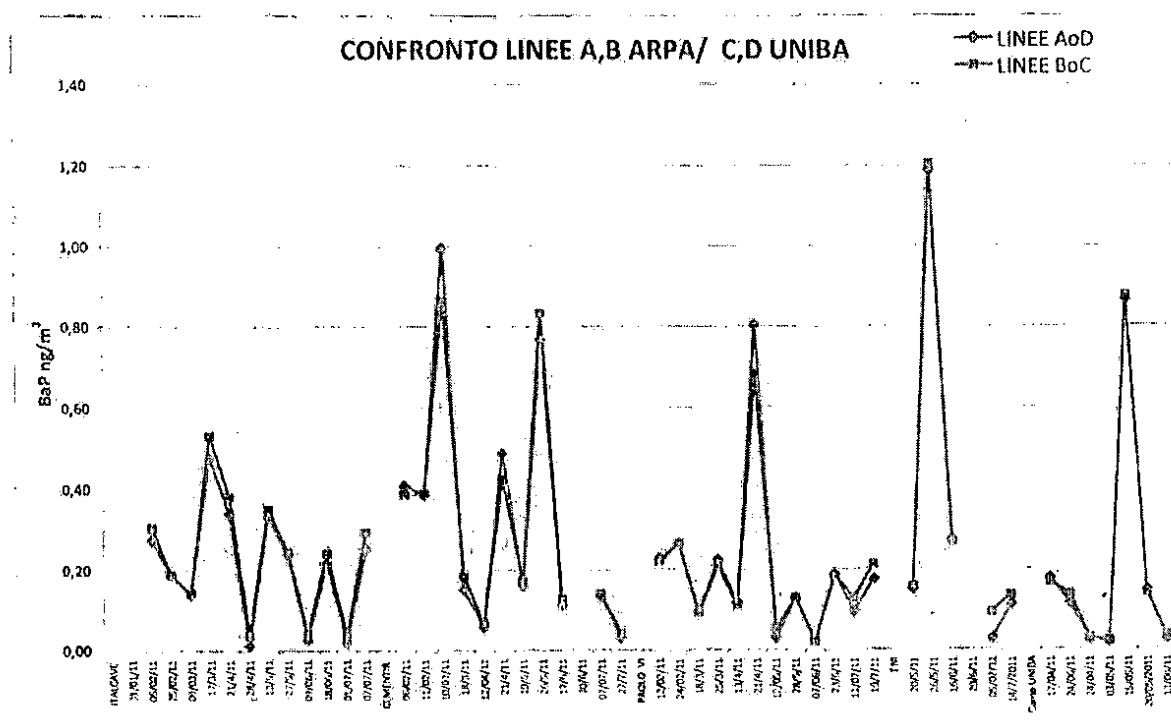
Tabella 15 - Controllo di qualità utilizzando differenti linee di prelievo

Siti di campionamento	n. campioni	M	SD	$t_{n,0.05}$	$M - t_{n,0.05} * SD$	$M + t_{n,0.05} * SD$
ITALCAVE	12	-0.24	0.33	3.01	-1.23	0.75
CEMENTIR	11	-0.07	0.16	2.18	-0.41	0.27
PAOLO VI	12	-0.04	0.21	2.18	-0.49	0.41
ENI	5	-0.28	0.48	2.57	-1.52	0.96
Campionatore UNIBA	7	-0.08	0.15	2.36	-0.44	0.27

I risultati dimostrano che non vi è significativa differenza tra le grandezze confrontate; una maggiore variabilità tra le due linee del sito ENI potrebbe essere attribuita in parte alle differenze già presenti nel campionamento del PM10.

In Figura 5 si riporta il confronto tra i dati delle linee A e B e quelle di C e D analizzate con la stessa metodica.

Figura 5 - Confronto tra le concentrazioni medie giornaliere di BaP utilizzando due linee di prelievo



LIVELLO 3 - confronto tra metodi e linee di campionamento

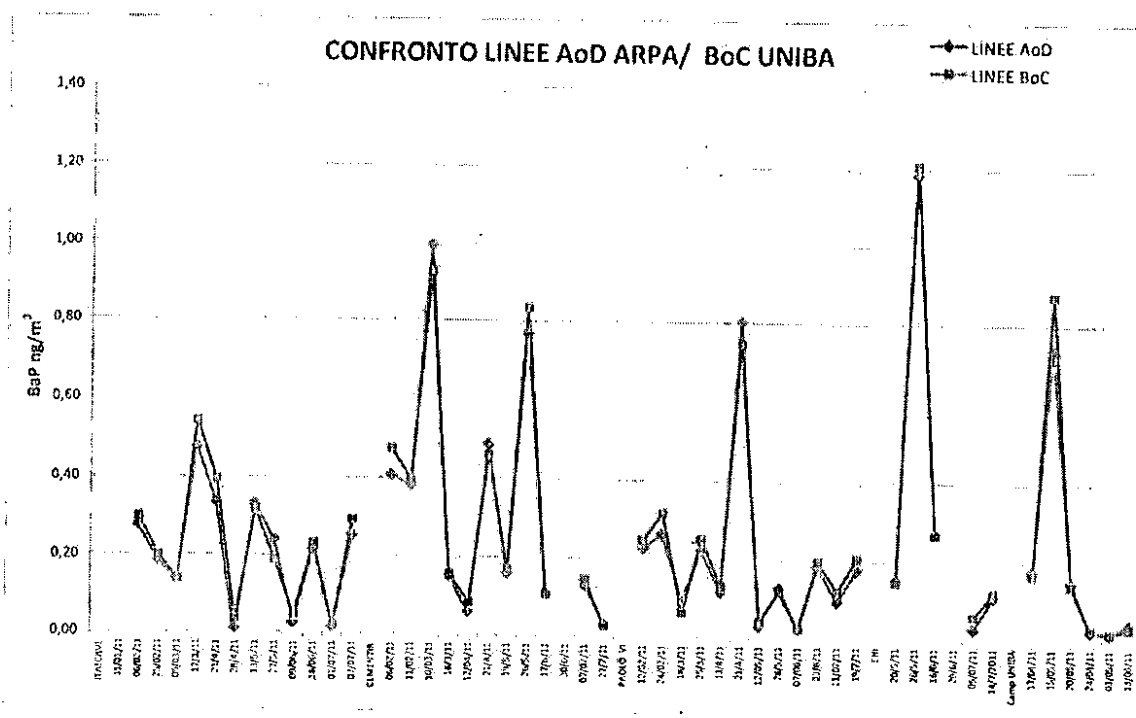
Questo livello permette di confrontare le concentrazioni di BaP ottenute utilizzando lo stesso campionatore, ma differenti metodiche analitiche e linee di prelievo. Tale disegno permette di combinare le incertezze del campionamento e dell'analisi per verificarne l'entità. In particolare si confrontano le concentrazioni determinate da ARPA su filtri della linea A e le concentrazioni rilevate da UNIBA su filtri della linea B dello stesso campionatore. A tali dati sono aggiunti quelli ottenuti da ARPA su filtri della linea D e da UNIBA dalla linea C dello stesso campionatore. Per ogni sito di campionamento sono stati determinati il numero di campioni disponibili, la differenza relativa tra le concentrazioni di BaP ottenute con le due linee, calcolata

come rapporto tra la differenza dei valori alle due linee e la media dei suddetti valori. Da queste è stata calcolata la media delle differenze (M) e la deviazione standard (SD). Infine, è stato determinato l'intervallo in cui è contenuto il valore medio al livello di significatività $\alpha=0.05$ (95%) e per n gradi di libertà pari al numero di campioni disponibili. Anche in questo caso le differenze non sono significative.

Tabella 16 - Controllo di qualità utilizzando differenti metodi e linee di prelievo

Siti di campionamento	n. campioni	M	SD	$t_{n,0.05}$	$M - t_{n,0.05} * SD$	$M + t_{n,0.05} * SD$
ITALCAVE	12	-0.17	0.32	2.18	-0.86	0.52
CEMENTIR	11	-0.05	0.13	2.20	-0.33	0.24
PAOLO VI	12	-0.07	0.19	2.18	-0.48	0.34
ENI	5	-0.17	0.33	2.57	-1.01	0.67
Campionatore UNIBA	6	-0.02	0.17	2.45	-0.44	0.39

Figura 6 - Confronto tra le concentrazioni medie giornaliere di BaP utilizzando due metodologie e linee di prelievo



LIVELLO 4 - confronto tra metodi e strumenti di campionamento

Questo livello permette di confrontare le concentrazioni di BaP ottenute utilizzando differenti campionatori e metodiche analitiche. Nelle tabelle che seguono si riportano le concentrazioni di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle linee A e C e le relative differenze percentuali.

Tabella 17 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea A e C nel sito di Machiavelli

MACHIAVELLI	PM10 linea C	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (ARPA linea A - UNIBA linea C) rispetto alla media
12/04/11	43.8	37.8	-15
13/04/11	46.8	40.9	-13
14/04/11	26.9	22.4	-18
15/04/11	16.8	14.8	-13
16/04/11	28.6	33.2	15
17/04/11	25.5	26.8	5
18/04/11	61.1	53.0	-14

Tabella 18 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea A e C nel sito di Cimitero

CIMITERO	PM10 linea C	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (ARPA linea A - UNIBA linea C) rispetto alla media
18/06/11	30.6	25.9	-17
19/06/11	26.9	23	-16
20/06/11	76.5	59.2	-25
21/06/11	65.2	49.1	-28
22/06/11	28.9	23.6	-20
23/06/11	46	31.7	-37
24/06/11	47.4	37.5	-23

Tabella 19 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea A e C nel sito di Adige

ADIGE	PM10 linea C	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (ARPA linea A - UNIBA linea C) rispetto alla media
20/04/11	36.7	32.5	-12
21/04/11	38.7	35.8	-8
22/04/11	29.2	25.2	-15
23/04/11	26.6	22.3	-18
24/04/11	29.8	28.7	-4
25/04/11	24.1	20.5	-16
26/04/11	20.8	16.6	-22

Tabella 20 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea A e C nel sito di Paolo VI

PAOLO VI	PM10 linea C	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (ARPA linea A - UNIBA linea C) rispetto alla media
30/04/11	29	24.2	-18
01/05/11	35.8	30.0	-18
02/05/11	24.7	19.3	-25
03/05/11	31.6	28.2	-11
04/05/11	22.6	18.8	-18
05/05/11	23.9	17.4	-31
06/05/11	16.5	15.5	-6

Tabella 21 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea A e C nel sito Italcave

ITALCAVE	PM10 linea C	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (ARPA linea A - UNIBA linea C) rispetto alla media
12/05/11	79.7	73.6	-8
13/05/11	81.6	79.5	-3
14/05/11	58.8	56.3	-4
15/05/11	49.5	47.8	-3
16/05/11	41.5	40.2	-3
17/05/11	19.6	17.7	-10
18/05/11	36.3	34.4	-5

Tabella 22 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea A e C nel sito di Cementir

CEMENTIR	PM10 linea C	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (ARPA linea A - UNIBA linea C) rispetto alla media
20/05/11	141.6	121.1	-16
21/05/11	175.8	107.3	-48
22/05/11	68.2	51.0	-29
23/05/11	53.7	42.5	-23
24/05/11	77.8	62.8	-21
25/05/11	90.8	66.4	-31
26/05/11	103.7	77.6	-29

Tabella 23 – Concentrazione medie giornaliere di PM10 e differenze percentuali relative alla linea A e C nel sito di Eni

ENI	PM10 linea C	PM10 linea A	Differenze % del valore di PM10 (ARPA linea A - UNIBA linea C) rispetto alla media
10/06/11	28.6	18.2	-44
11/06/11	29.6	20.9	-34
12/06/11	21.4	15.2	-34
13/06/11	27.6	20.4	-30
14/06/11	29.8	26.1	-13
15/06/11	38.6	28.4	-30
16/06/11	39.9	32.5	-20

Si osserva che il confronto tra linee di strumentazioni differenti è caratterizzato da una maggiore variabilità tra i dati. Anche in questo caso il sito di ENI presenta variabilità più elevate tra le concentrazioni di PM10.

Per quel che concerne il BaP si confrontano le concentrazioni determinate da ARPA su filtri della linea A e le concentrazioni rilevate da UNIBA su filtri della linea C di differenti campionatori. Per ogni sito di campionamento sono stati determinati il numero di campioni disponibili, la differenza relativa tra le concentrazioni di BaP ottenute con le due linee, calcolata come rapporto tra la differenza dei valori delle due linee e la media dei suddetti valori. Da queste è stata calcolata la media delle differenze (M) e la deviazione standard (SD). Infine, è stato determinato l'intervallo in cui è contenuto il valore medio al livello di significatività $\alpha=0.05$ (95%) e per n gradi di libertà pari al numero di campioni disponibili.

Tabella 24 - Controllo di qualità utilizzando differenti metodi e strumenti di campionamento

Siti di campionamento	n. campioni	M	SD	$t_{n,0.05}$	$M - t_{n,0.05} * SD$	$M + t_{n,0.05} * SD$
MACHIAVELLI	7	0.20	0.65	2.36	-1.34	1.75
CIMITERO	7	-0.16	0.48	2.36	-1.30	0.99
ADIGE	7	0.01	0.58	2.36	-1.35	1.38
PAOLO VI	4	0.08	0.49	2.78	-1.29	1.45
ITALCAVE	6	-0.45	0.34	2.45	-1.28	0.37
CEMENTIR	7	0.004	0.16	2.36	-0.37	0.37
ENI	7	0.27	1.28	2.36	-2.75	3.28

In Figura 7 si riporta il confronto tra le concentrazioni ottenute dalla linea A analizzata da ARPA e dalla linea C analizzata da UNIBA. La maggiore variabilità, seppur non significativa, sui dati di ENI ed ITALCAVE si verifica a livelli di concentrazione molto bassi che, specie nei periodi estivi, è da associare ad artefatti legati a fenomeni di evaporazione degli analiti. Nel sito di ENI la variabilità potrebbe essere legata anche alle maggiori incertezze riscontrate sui dati di PM₁₀ come mostrato nella Tabella 23.

Figura 7 - Confronto tra le concentrazioni medie giornaliere di BaP utilizzando diversi campionatori e metodologie analitiche

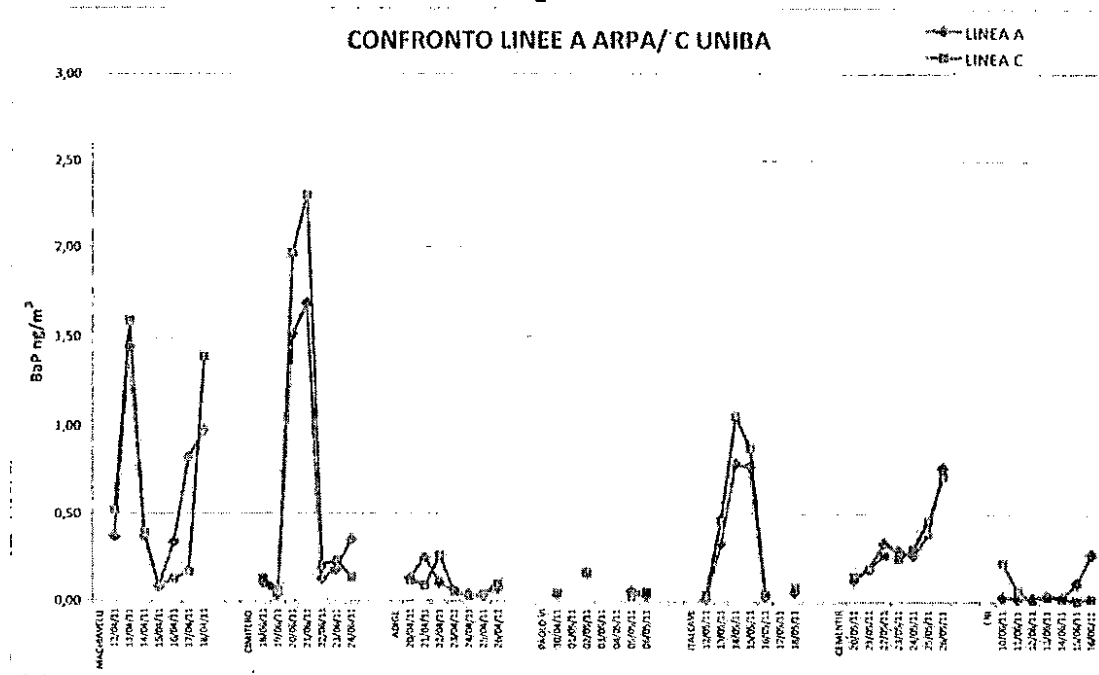


Figura 8 - Confronto tra le concentrazioni rilevate dai due gruppi di lavoro e andamento delle corrispondenti differenze relative

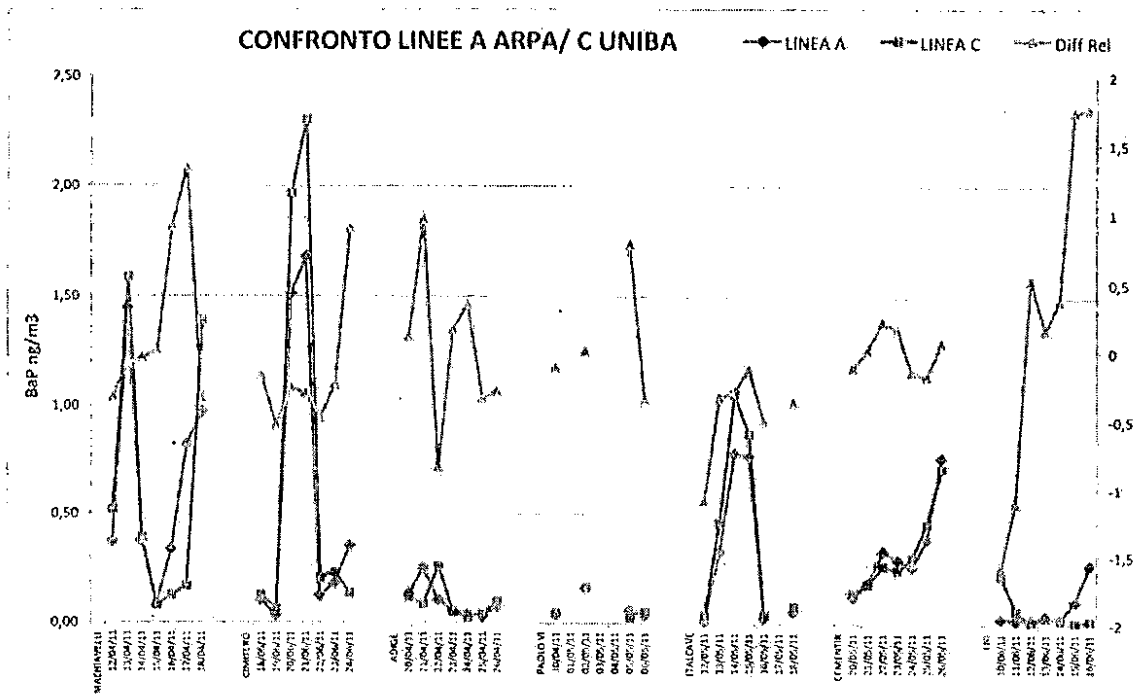
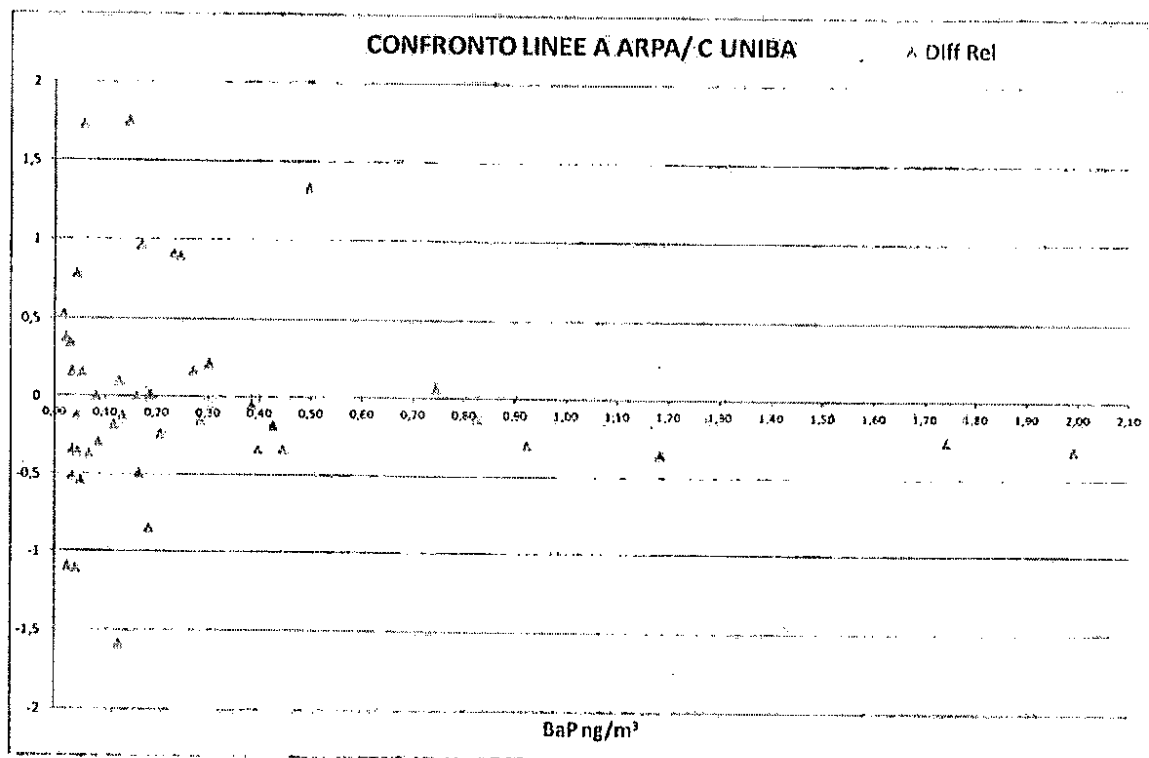
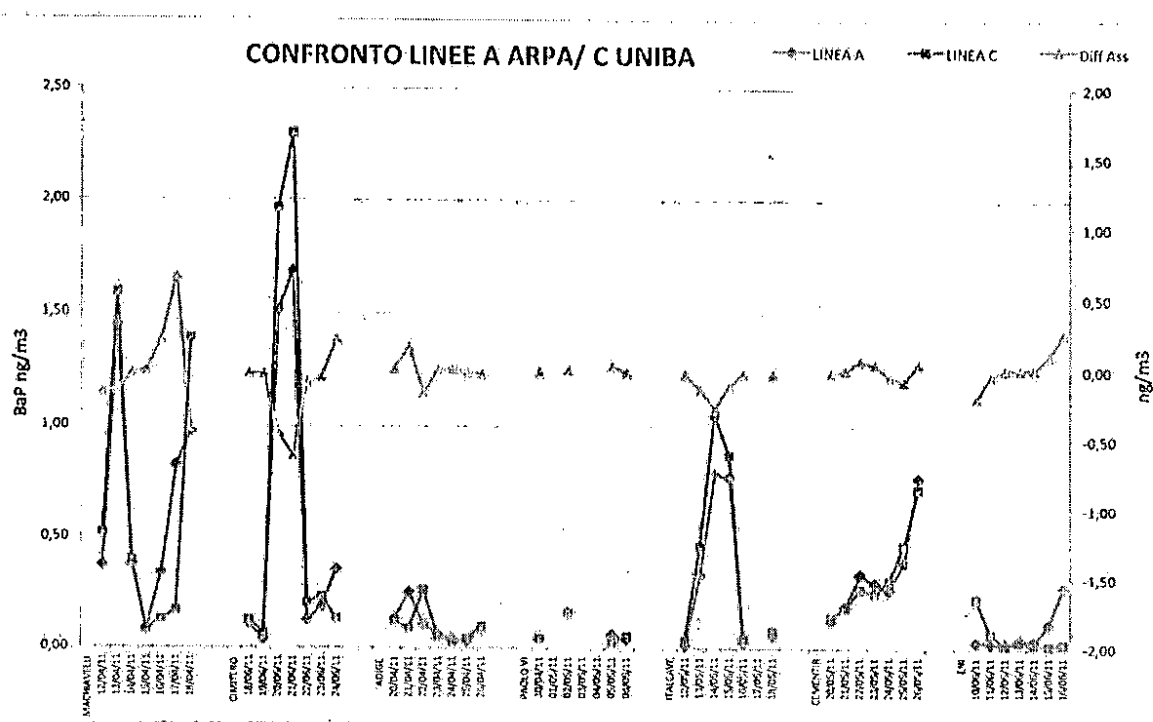


Figura 9 - Distribuzione delle differenze relative in funzione delle concentrazioni di BaP



Al fine di effettuare una valutazione della qualità dei dati e della robustezza delle metodologie utilizzate si riportano in Figura 10 i confronti tra le linee di campionamento A e C e le differenze assolute.

Figura 10 - Confronto tra le concentrazioni medie giornaliere di BaP utilizzando differenti campionatori e linee di prelievo



Infine, per confermare la variabilità tra i dati, sono stati effettuati confronti ad un maggiore livello di complessità. In particolare si confrontano le concentrazioni determinate da ARPA su filtri delle linee A e B che, come detto precedentemente, per i siti di Machiavelli e Adige appartengono a strumenti differenti con le concentrazioni ottenute nei restanti siti dove le due linee appartengono allo stesso strumento. Quindi si valuta il caso in cui i dati sono stati prodotti con diverso campionatore e linee di prelievo, ma stessa metodica analitica.

Tabella 25 - Controllo di qualità utilizzando differenti strumenti di campionamento, ma stessa metodica analitica

Siti di campionamento	n. campioni	M	SD	$t_{n,0.05}$	$M - t_{n,0.05} * SD$	$M + t_{n,0.05} * SD$
MACHIAVELLI	14	-0.23	0.72	2.14	-1.78	1.32
ITALCAVE	12	-0.24	0.33	3.01	-1.23	0.75
CEMENTIR	11	-0.07	0.16	2.18	-0.41	0.27
ADIGE	13	-0.07	0.59	2.16	-1.35	1.21
PAOLO VI	12	-0.04	0.21	2.18	-0.49	0.41
ENI	5	-0.28	0.48	2.57	-1.52	0.96
Campionatore UNIBA	7	-0.08	0.15	2.36	-0.44	0.27

Si nota immediatamente che i siti di Machiavelli e Adige presentano una maggiore variabilità tra i dati con SD pari rispettivamente a 0.72 e 0.59. Pertanto è possibile ipotizzare che il campionamento e quindi l'utilizzo di diversa strumentazione, influenza in modo rilevante la qualità del dato.

Di seguito, nell'ultimo caso, si confrontano le concentrazioni di BaP ottenuto utilizzando diversi campionatore, linea di prelievo e metodica analitica. In particolare si confrontano le concentrazioni determinate da ARPA su filtri della linea A con quelle ottenute da UNIBA su filtri della linea B di diversi campionatori nei siti di Machiavelli e Adige. Questi risultati sono comparati a quelli ottenuti negli altri siti di monitoraggio dove le due linee appartengono allo stesso campionatore.

Tabella 26 - Controllo di qualità utilizzando differenti strumenti di campionamento e metodica analitica

Siti di campionamento	n. campioni	M	SD	$t_{n,0.05}$	$M - t_{n,0.05} * SD$	$M + t_{n,0.05} * SD$
MACHIAVELLI	14	-0.24	0.68	2.14	-1.70	1.23
ITALCAVE	12	-0.17	0.32	2.18	-0.86	0.52
CEMENTIR	11	-0.05	0.13	2.20	-0.33	0.24
ADIGE	13	-0.04	0.23	2.16	-0.54	0.46
PAOLO VI	12	-0.07	0.19	2.18	-0.48	0.34
ENI	5	-0.17	0.33	2.57	-1.01	0.67
Campionatore UNIBA	6	-0.02	0.17	2.45	-0.44	0.39

In questo caso la variabilità è legata sia all'utilizzo di campionatori diversi sia di metodiche differenti, determinando una minore criticità per i due siti in esame. Tuttavia il sito di Machiavelli resta quello caratterizzato da maggiore variabilità tra i dati con media pari a -0.24 ± 0.68 . In tutti i casi le differenze non si rilevano statisticamente significative.