



*IRCCS Azienda Ospedaliera Universitaria San Martino – IST  
Istituto Nazionale per la Ricerca sul Cancro  
Largo Rosanna Benzi, 10 16132 GENOVA*

**U.O. Chimica Ambientale  
Epidemiologia Biostatistica e Clinical Trials**

**“CONVENZIONE PER LO STUDIO SULLA QUALITA’  
DELL’ARIA DEL COMUNE DI CAIRO MONTENOTTE (SV)  
ED IL MONITORAGGIO DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI”**

**MONITORAGGIO CON SISTEMI PASSIVI DI COMPOSTI  
ORGANICI VOLATILI (COV) PER VALUTARE LA QUALITA’  
DELL’ARIA NEL COMUNE DI CAIRO MONTENOTTE (SV)**

**RELAZIONE FINALE**

**10 Luglio 2012**

**Maria Teresa Piccardo, Massimo Cipolla, Anna Stella, Daniele Balducci,  
Federico Valerio, Domenico Franco Merlo**

---

Ubicazione: CBA T1 - E-mail: [mariateresa.piccardo@stge.it](mailto:mariateresa.piccardo@stge.it)

*A.O.U. Certificata secondo la norma UNI EN ISO 9001:2008 numero cert. 9122 OSSM – CSQ  
IST Certificato secondo la norma UNI EN ISO 9001:2008 numero cert. 229628 – BUREAU VERITAS*

## Indice

Introduzione.....	3
Campionamento .....	4
Materiali e Metodi .....	7
Condizioni anemologiche .....	7
Risultati .....	7
Concentrazioni di BTEX e naftalene .....	7
Concentrazioni medie annuali di benzene, naftalene e somma dei BTEX .....	8
Correlazioni benzene-toluene e benzene-naftalene .....	9
Mappe di isoconcentrazione di benzene .....	10
Confronto tra sistemi attivi e passivi.....	10
Individuazione delle fonti di inquinamento.....	11
a) analisi statistiche multivariate di BTEX-N .....	11
b) analisi statistiche multivariate di BTEX-N e altri COV ione specifici.....	12
Conclusioni.....	15
Referenze bibliografiche.....	15
Tabelle e Figure.....	17

## Introduzione

La struttura di Chimica Ambientale dell'IRCCS Azienda Ospedaliera Universitaria San Martino - IST Istituto Nazionale Ricerca sul Cancro, di Genova, ha effettuato uno studio di monitoraggio ambientale nel Comune di Cairo Montenotte (SV), finalizzato a individuare le principali fonti di emissione di composti organici volatili (COV) e a stimare il loro specifico contributo sulla qualità dell'aria.

Per raggiungere questi obiettivi è stata realizzata una rete temporanea di 34 siti di campionamento, dove a mesi alterni, dal 23/03/2011 al 27/02/2012, sono stati effettuati sei campionamenti simultanei di durata mensile, utilizzando campionatori passivi.

In particolare è stata effettuata un'analisi quantitativa dei seguenti idrocarburi aromatici: benzene, toluene, etilbenzene e xileni.

Questi idrocarburi sono oggetto di grande attenzione per gli effetti tossici connessi alla loro esposizione e per quelli ambientali legati alla loro emissione nell'ambiente. I problemi sanitari sono soprattutto legati agli effetti del benzene, sostanza per la quale esiste una accertata evidenza di cancerogenicità per l'uomo. Per questo motivo la normativa vigente (D.Lgs 155/2010) fissa il valore limite per la protezione della salute umana di  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , come media di misurazioni annuali.

Il benzene è un componente naturale del petrolio greggio e la benzina lo contiene per 1-5% del volume. In Italia il tenore massimo consentito è l'1% (D.Lgs. 21-3-2005 n. 66).

Il benzene viene ottenuto in gran parte dal petrolio ed utilizzato per la sintesi chimica di altri idrocarburi aromatici. Una particolare fonte di benzene è rappresentata dalle cokerie. Infatti il benzene si trova nel carbone e viene rimosso, tramite distillazione, dal gas di cokeria. Nel passato il benzene era uno dei principali sottoprodotti delle cokerie. Tracce di benzene rimangono nel gas di cokeria ed è presumibile che benzene incombusto sia presente anche nelle emissioni dei camini degli impianti termici che utilizzano il gas di cokeria come combustibile.

Oltre alle sorgenti industriali, le emissioni provengono anche da differenti fonti di combustione, quali motori, combustione di legname ed utilizzo di combustibili fossili. La principale fonte è costituita da emissioni esauste ed evaporazione dai motori dei veicoli, nonché da perdite per evaporazione durante la manipolazione, la distribuzione e l'immagazzinamento della benzina. Concentrazioni elevate di benzene si possono riscontrare in varie circostanze, come durante il rifornimento di carburante delle auto. Anche il fumo di sigaretta rappresenta un'importante fonte di benzene negli ambienti chiusi.

Il benzene è presente nell'aria principalmente nella fase di vapore, con tempi di permanenza variabili dalle poche ore ad alcuni giorni, in funzione delle condizioni meteorologiche, dell'ambiente

e della concentrazione relativa di altri inquinanti. In generale è comunque una molecola stabile e relativamente inerte e per questo motivo è possibile quantificarla nell'ambiente oltre che attraverso i campionamenti attivi tradizionali anche attraverso i sistemi passivi, che hanno il vantaggio di mediare le concentrazioni emesse nell'ambiente durante il periodo di campionamento.

In questo studio sono state effettuate misure accurate di BTEX (analisi quantitative), l'analisi semiquantitativa di naftalene ed il riconoscimento mediante il detector massa dei seguenti composti organici volatili 2-propanolo, n-pentano, 2,2-dimetilpentano, 2-butanone, 3-metilpentano, cicloesano, trimetilbenzene, 1-metiletilbenzene. La diversa composizione di queste sostanze è stata poi utilizzata per identificare, con specifiche procedure di "source apportionment" quali analisi multivariata, analisi dei componenti principali (Buzcu and Fraser, 2006; Cai et al., 2010; Sosa et al., 2009), le fonti prevalenti di COV presenti sul territorio e a determinare quindi il ruolo della cokeria sul territorio comunale di Cairo.

## **Campionamento**

Inizialmente erano stati individuati nel territorio di pertinenza del comune di Cairo Montenotte 26 siti di campionamento, ma a partire dalla seconda campagna sono stati inseriti altri 8 siti.

La figura 1 mostra i 34 siti di monitoraggio. Ognuno di questi siti è stato referenziato geograficamente determinandone le coordinate geografiche, tramite GPS (Tabella 1). La lettera S seguita da numero contraddistingue i siti di campionamento localizzati nell'area industriale di Bragno, intorno alla cokeria, mentre la lettera F seguita da numero corrisponde a residenze di Cairo Montenotte. Nei siti S2, S3 e S8 i campionatori passivi sono stati posizionati in vicinanza delle centraline di rilevazione dell'ARPAL.

Tutti i siti sono stati monitorati simultaneamente con campionatori passivi, mantenuti in loco per circa 30 giorni. Per il posizionamento dei campionatori ci siamo avvalsi della collaborazione di personale CEA (Centro di Educazione Ambientale) e di personale del comune di Cairo, da noi istruito sulle modalità di campionamento. Sono state effettuate 6 campagne, a partire dal mese di marzo 2011, a mesi alterni, fino al febbraio 2012, per avere una copertura annuale. Le date dei campionamenti sono mostrate in tabella (Tabella 2).

Figura 1. Punti di campionamento

F17

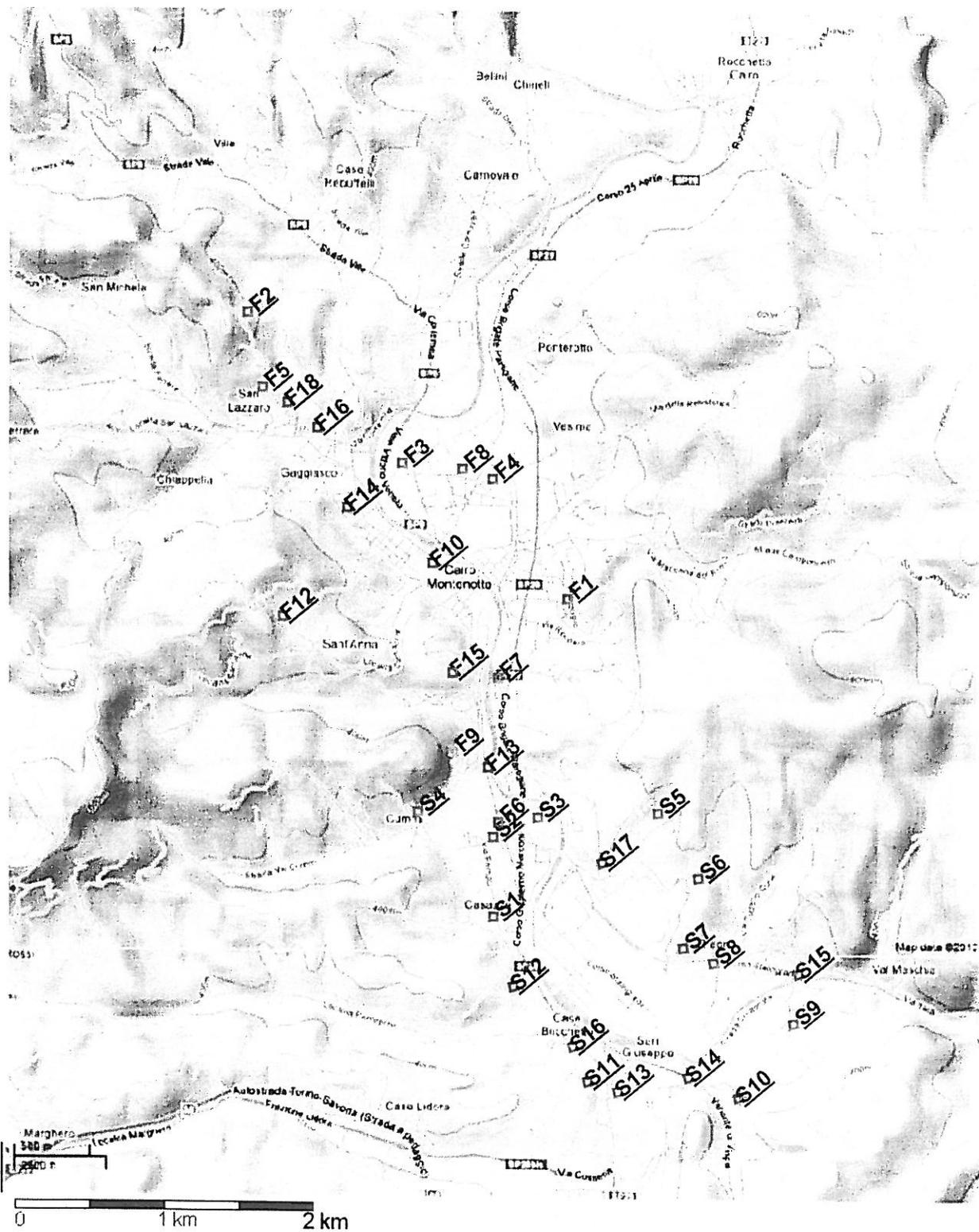


Tabella 1. Siti di campionamento

COD.ID	LOCALIZZAZIONE SITI	LATITUDINE	LONGITUDINE
S1	Località Casazza	44° 22' 37.8"	8° 16' 53.9"
S2	Bivio Farina (Centralina Provincia)	44° 22' 53.7"	8° 16' 53.9"
S3	Discarica Mazzucca	44° 22' 57.7"	8° 17' 7.5"
S4	Centrale Enel Strada Val Cummi (bivio Fornaci)	44° 22' 58.7"	8° 16' 31.3"
S5	Valle Argenta	44° 22' 58.7"	8° 17' 43.6"
S6	Valle Argenta (presso proprietà famiglia G.)	44° 22' 45.8"	8° 17' 55.7"
S7	Valle Argenta - Palazzo Rosso	44° 22' 31.9"	8° 17' 51.2"
S8	Bragno – dietro Società Operaia (Centralina Provincia)	44° 22' 28.9"	8° 18' 0.2"
S9	Sopra ex Stabilimento Magrini	44° 22' 17.0"	8° 18' 24.3"
S10	Monte Cavaglione	44° 22' 2.0"	8° 18' 7.7"
S11	Dietro Campo da calcio S. Giuseppe di Cairo	44° 22' 5.0"	8° 17' 22.5"
S12	Strada Casazza	44° 22' 23.9"	8° 16' 59.9"
S13	Strada Curugnata (Ponte Bormida)	44° 22' 3' 0"	8° 17' 31.6"
S14	Moncavaione (dopo sottopasso strada provinciale)	44° 22' 6.0"	8° 17' 52.7"
S15	C.so Stalingrado (di fronte scuole elementari)	44° 22' 26.9"	8° 18' 25.8"
S16	Via Indipendenza (parcheggio di fronte FF.SS)	44° 22' 12.0"	8° 17' 18.0"
S17	Valle Argenta (Località case sparse)	44° 22' 48.8"	8° 17' 27.1"
F1	Via Buglio, 34	44° 23' 41.5"	8° 17' 16.5"
F2	Strada Moncastello, 25	44° 24' 38.2"	8° 15' 40.1"
F3	Via Tecchio, 4	44° 24' 8.3.0"	8° 16' 26.8"
F4	Via della Repubblica, 19	44° 24' 5.3"	8° 16' 53.9"
F5	Via Gallo, 5	44° 24' 23.2"	8° 15' 44.6"
F6	C.so Marconi, 143	44° 22' 56.7"	8° 16' 55.4"
F7	C.so B. Partigiane, 26	44° 23' 25.6"	8° 16' 55.4"
F8	Via dei Mille, 11	44° 24' 7.3"	8° 16' 44.9"
F9	Via Fornaci, 40	44° 23' 10.7"	8° 16' 41.9"
F10	Via Roma, 89	44° 23' 48.4"	8° 16' 35.8"
F12	Strada Sant'Anna, 10	44° 23' 37.5"	8° 15' 50.6"
F13	C.so Marconi, 122	44° 23' 7.7"	8° 16' 52.4"
F14	Via Ferraro, 24	44° 23' 59.4"	8° 16' 10.2"
F15	C.so Marconi, 52	44° 23' 26.6"	8° 16' 41.9"
F16	Strada la Maddalena, 2	44° 24' 15.3"	8° 16' 1.2"
F17	Località Vignaroli	44° 25' 58.7"	8° 15' 47.6"
F18	Via Moncastello, 17	44° 24' 20.3"	8° 15' 52.1"

## Materiali e Metodi

Campionatori passivi Perkin Elmer, costituiti da un tubo cilindrico contenente come materiale adsorbente Chromosorb 106, sono stati utilizzati per il monitoraggio di benzene (BZ), toluene (TOL), etilbenzene (ETILBZ) e i tre isomeri dello xilene, *meta*-xilene, *para*-xilene, *orto*-xilene. Nei risultati è riportata la somma dei tre isomeri (XILENI). La somma di tutti i composti sopracitati è invece indicata come  $\Sigma$ BTEX o BTEX totali.

Nelle 48 ore antecedenti l'inizio dei campionamenti, i campionatori erano condizionati (Pala et al., 2006) e inviati, tramite corriere, al comune di Cairo. Qui venivano prontamente prelevati dal personale precedentemente istruito ed esposti nei diversi siti di rilevazione. Al termine del campionamento i soliti addetti recuperavano i campionatori, che venivano immediatamente riportati in laboratorio per essere analizzati.

Le analisi dei composti organici volatili era effettuata mediante desorbitore termico (TurboMatrix ATD 650 – Perkin Elmer) accoppiato a un gascromatografo con detector massa (Clarus 500 – Perkin Elmer).

### Condizioni anemologiche

Direzione e velocità dei venti, con dettaglio orario, sono state rilevate da tre centraline meteo dell'ARPAL situate nelle località Farina, Mazzucca e Bragno. Le centraline meteo erano situate in prossimità degli analizzatori automatici in continuo di BTEX, sempre in dotazione all'ARPAL.

## Risultati

### Concentrazioni di BTEX e naftalene

Le concentrazioni dei BTEX e del naftalene, misurate nei singoli siti di campionamento durante le sei campagne di monitoraggio, sono riportate nelle tabelle 3 - 8.

In ciascuna campagna sono stati calcolati, la media, la deviazione standard, la mediana, la media geometrica, il valore minimo e massimo, tenendo separate le rilevazioni dei siti S dai siti F, per meglio evidenziare possibili differenze tra l'area industriale di Bragno e il centro abitato di Cairo Montenotte.

Nelle tabelle i valori inferiori al minimo determinabile sono riportati come  $< 0,2 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ . Per calcolare le media aritmetiche, deviazioni standard, mediane e medie geometriche, ai minimi determinabili è stato attribuito il valore di  $0,1 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Durante il primo campionamento, i valori di media aritmetica, mediana e media geometrica dei diversi composti non si discostano di molto, sia per i siti di rilevamento S che F. A partire dal

secondo campionamento, la media aritmetica dei siti S risulta sempre maggiore rispetto alla mediana e alla media geometrica, soprattutto per i due composti benzene e naftalene, a causa del maggiore inquinamento del sito S17, che viene monitorato a partire dalla seconda campagna.

In generale, dai dati delle differenti campagne sono evidenziate variazioni stagionali, con diminuzione delle concentrazioni dei composti organici volatili nei mesi estivi, legata a una maggiore intensità dei fenomeni foto-degradativi (più alte temperature e maggiore intensità delle radiazioni solari). Nella Figura 2 in cui è stato valutato l'andamento del benzene come media geometrica delle singole campagne, è evidenziato tale fenomeno.

### **Concentrazioni medie annuali di benzene, naftalene e somma dei BTEX**

Poiché le sei campagne di monitoraggio coprono un intero arco annuale, le concentrazioni medie annuali di benzene, della somma dei BTEX e di naftalene sono state valutate sito per sito (Tabella 9) e rappresentate graficamente in ordine crescente (Figure 3 - 4).

Il valore limite, come media di misurazioni annuali stabilito dalla legge per il benzene di  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , è superato solo nel sito S17 con un valore medio annuale di  $11,1 \pm 3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Per tutti gli altri siti la media annuale varia da un valore minimo di  $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ad un valore massimo di  $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La Figura 3 evidenzia una maggiore variabilità tra i siti dell'area industriale rispetto a quelli in ambito urbano. Concentrazioni medie annuali di benzene maggiori di  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sono misurate nei siti S15 (Corso Stalingrado), S5 (Valle Argenta), S3 (Discarica Mazzucca), S8 (Bragno), S7 (Valle Argenta, Palazzo Rosso), S6 (Valle Argenta, PP Giachello) e naturalmente S17 (Valle Argenta, località case sparse).

Per i siti F, le concentrazioni medie annuali di benzene sono tutte maggiori di  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , tranne che per i siti F17, F16 e F12.

Anche il naftalene ha un andamento simile al benzene, se pur con maggiore variabilità e con concentrazioni più elevate nei siti S rispetto agli F. Nella figura le barre bianche indicano i valori inferiori a  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Concentrazioni medie annuali maggiori o uguali a  $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sono state misurate nei siti S8, S6, S5, S3, S7 e S17. Le concentrazioni di benzene e naftalene sono correlate. I siti che hanno maggiori concentrazioni di benzene hanno anche maggiori concentrazioni di naftalene. Nei siti F, dove le misure di naftalene sono risultate più basse, la correlazione tra benzene e naftalene è meno marcata.

La rappresentazione del valore medio annuale della somma di BTEX (Figura 4) evidenzia le situazioni anomale dei siti S17, S13, S15 e F9. In S17 c'è sempre un'abbondanza relativa di benzene, che da solo rappresenta il 55% della somma dei BTEX, mentre per S13 e S15 l'anomalia è nella sesta campagna, dove l'abbondanza relativa di toluene, etilbenzene e xileni è dovuta alla verniciatura accidentale dei campionatori, durante le operazioni di verniciatura dei pali ai quali i campionatori erano stati fissati. Nel sito F9 (Via Fornaci, 40) c'è un'abbondanza relativa

di toluene, etilbenzene e xileni in tutte le campagne: questo sembra indicare la presenza di una fonte specifica di immissione nell'ambiente di solventi di derivazione industriale. La presenza di un'attività di lavorazioni superficiali di metalli, che prevede l'uso di solventi potrebbe essere responsabile di tale fonte (Finintra Engineering - Via Fornaci, 26).

### **Correlazioni benzene-toluene e benzene-naftalene**

Le correlazioni delle concentrazioni di benzene e toluene e benzene e naftalene sono state valutate in relazione alla prevalente direzione del vento, che durante le prime quattro campagne (Marzo-Aprile, Giugno, Luglio e Settembre) risultava in prevalente direzione da Sud – Sud-Est, mentre durante la quinta e sesta campagna (Novembre-Dicembre e Gennaio-Febrero) prevaleva la direzione da Nord – Nord-Ovest.

Per valutare la correlazione delle concentrazioni di benzene e toluene con venti prevalenti da Sud (Figura 5), sono stati presi tutti valori di benzene e di toluene misurati nelle prime quattro campagne, escludendo i valori al di sotto del minimo determinabile ( $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e il punto più alto, S17, situato vicino alla cokeria e che con i venti da Sud si trova sottovento ad essa. Da ciò si evidenziano due differenti andamenti lineari, con due distinti coefficienti angolari, uno per i siti S e uno per i siti F. L'abbondanza relativa di toluene nei siti F, rispetto ai siti S rivela due distinte fonti di inquinamento: emissioni miste a traffico e cokeria.

Per valutare la correlazione tra benzene e naftalene, sempre con venti prevalenti da Sud (Figura 6), sono state considerate le concentrazioni di benzene e naftalene delle prime tre campagne (nella quarta campagna il naftalene non è stato misurato) e come precedentemente sono stati esclusi i valori al di sotto del minimo determinabile e il punto S17. In questo caso si ha un unico andamento lineare (Figura 6). I siti con concentrazioni più elevate sia in benzene che di naftalene risultano essere in ordine crescente S3, S7, S6 e S5, appartenenti alla prima campagna e che corrispondono rispettivamente a discarica Mazzucca ed ai siti di rilevazione situati in Valle Argenta.

Nelle correlazioni tra le concentrazioni di benzene e toluene e di benzene e naftalene con i venti da Nord sono incluse tutte le misure effettuate nelle due campagne "invernali", escluso il sito S17 del campionamento di Gennaio-Febrero, per il quale risultavano concentrazioni particolarmente elevate di benzene e naftalene che avrebbero, quali punti estremi, influenzato l'andamento della retta di correlazione.

Nel grafico di correlazione tra benzene e toluene (Figura 7) si può notare un unico andamento lineare per tutti i siti. Tra questi si distinguono, per una più elevata concentrazione di toluene, i siti F9 e F13.

Riguardo la correlazione tra benzene e naftalene con i venti prevalenti da Nord (Figura 8), si rileva una più elevata concentrazione di naftalene nei siti S dell'area industriale. Ad esclusione delle due rilevazioni in S7 tutti i punti stanno su una stessa retta (Figura 8(b)).

### **Mappe di isoconcentrazione di benzene**

Le concentrazioni di benzene misurate nei diversi punti di rilevamento, hanno permesso di elaborare le mappe di isoconcentrazione che descrivono la diffusione del benzene nell'area studiata, secondo la direzione dei venti dominanti. La prima mappa (Figura 9) è realizzata ponendo in ciascun sito di rilevazione la concentrazioni media dei valori misurati nelle prime quattro campagne, caratterizzate da venti prevalenti da Sud-Est. La seconda mappa (Figura 10) è realizzata utilizzando i valori medi delle due campagne invernali con venti prevalenti da Nord-Ovest.

La concentrazione media di benzene in una determinata zona può essere desunta dal valore delle curve di isoconcentrazione entro cui il territorio esaminato è compreso e dalla tonalità di colore che lo caratterizza, in relazione alla scala cromatica che accompagna la figura.

Con i venti da Sud (Figura 9), la mappa evidenzia un punto massimo nel sito S17, concentrazioni degradanti sia nell'area industriale di Bragno che verso il centro abitato di Cairo verso cui si estende la curva di isoconcentrazione corrispondente a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Con i venti da Nord (Figura 10), il punto massimo è sempre nel sito S17. In questo caso la curva di livello dei  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  è allungata verso Sud-Est e contiene il sito S8. Tuttavia ci sono altre due aree caratterizzate da massimi relativi con concentrazioni di benzene superiori a  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , corrispondenti ai siti F1 e F5.

### **Confronto tra sistemi attivi e passivi**

La scelta di posizionare campionatori passivi in prossimità delle centraline di rilevazione dei BTEX dell'ARPAL non è stata casuale, ma motivata dal fatto di poter avere un confronto tra i due sistemi. Poiché i campionatori passivi mediano le concentrazioni ambientali del periodo preso in esame, le misure dei BTEX dei siti S3 e S8 di ciascuna campagna sono state confrontate con le misure orarie fornite da ARPAL, trasformate in misure giornaliere, che coprivano gli interi periodi dei nostri campionamenti. La Figura 11 rappresenta il confronto tra le singole misure dei campionatori passivi, a cui è stato attribuita una variazione del 15% (percentuale di errore) rispetto alla media e relativa deviazione standard delle misure giornaliere, derivanti dal campionamento attivo. Le rappresentazioni grafiche di benzene, toluene, etilbenzene e xileni evidenziano come i due sistemi siano in grado di fornire risultati assolutamente confrontabili.

I campionatori passivi con la loro semplicità di utilizzo, non avendo necessità di corrente elettrica, né costi di investimento elevati, si confermano come valido strumento per monitorare i composti

organici volatili anche in siti remoti, permettendo di aumentare la numerosità e la distribuzione geografica dei campionamenti.

## Individuazione delle fonti di inquinamento

### a) analisi statistiche multivariate di BTEX-N

Le concentrazioni in aria di BTEX e naftalene (BTEX-N) di tutte le campagne, esclusa la quarta in cui il naftalene non è stato determinato e che per questo motivo è stata analizzata separatamente con i soli BTEX, sono state sottoposte ad analisi con metodi statistici multivariati APCA (analisi componenti principali assoluti, seguite da rotazione Varimax). Questi metodi permettono di identificare dei fattori (fonti) che si differenziano per composizione dei singoli BTEX. In ciascun fattore il peso di ogni composto (loading) può variare tra 0 e 1 e la sua concentrazione relativa ai BTEX totali è espressa in termini percentuali. Il metodo permette anche di quantificare le concentrazioni BTEX provenienti dalle singole fonti. I campioni S13 e S15 della sesta campagna, accidentalmente verniciati durante il campionamento, sono stati esclusi dall'analisi.

L'analisi APCA ha identificato tre tipologie di fonti:

**fonte A)** caratterizzata da elevato loading di benzene e naftalene e un rapporto TOL/BZ=0.5, compatibile sia con le emissioni da cokeria che con impianti di riscaldamento a legna

**fonte B)** caratterizzata da elevato loading di etilbenzene e xileni, compatibile con emissioni di solventi e vernici

**fonte C)** caratterizzata da un elevato loading di toluene e un rapporto TOL/BZ=3.8, riconducibile a emissioni miste a traffico

I profili ad istogramma delle tre tipologie di fonti sono rappresentati in Figura 12.

La Figura 13 mostra i profili delle fonti derivanti dalle analisi dei soli BTEX della quarta campagna. Anche in questo caso permangono le tre tipologie di fonti valutate per le altre campagne.

Nelle Figure 14 e 15 sono rappresentati, campagna per campagna, i contributi della somma di BTEX ( $\Sigma$ BTEX) di ciascuna fonte nei singoli siti di campionamento insieme ai valori  $\Sigma$ BTEX misurati. Le differenze tra la somma dei contributi delle tre fonti e il valore misurato è da attribuire all'incertezza del metodo statistico.

Nella prima campagna le tre fonti sono presenti con differenti contributi in quasi tutti i siti. Fanno eccezione i siti S5, S6 e S7, corrispondenti ai tre siti in località valle Argenta, dove sono presenti solo la fonte "cokeria" e la fonte "traffico" e dove la fonte "cokeria" contribuisce rispettivamente per l'85%, il 71% e il 65%. Nel sito F9 sono presenti ancora due fonti, la fonte "solventi" e la fonte "traffico", che contribuiscono quasi in egual misura. La fonte "solventi" è più rappresentata nei siti F di Cairo, rispetto ai siti S di Bragno e questa caratteristica si mantiene anche nel secondo e quarto campionamento. Nelle campagne estive, caratterizzate da livelli bassi di BTEX, è sempre

evidente il forte contributo e unico della fonte "cokeria" nel sito S17 e il contributo della fonte "solventi" nel sito F9 dove si rileva anche un minor contributo di "traffico". Nella seconda campagna S16 sembra caratterizzato dalla sola fonte "traffico", così pure F13 della terza campagna e F16 della quarta. La posizione dei campionatori era rispettivamente nel parcheggio di fronte la stazione di Bragno (S16), lungo Corso Marconi (F13) e per F16 veniva dichiarata la presenza di traffico pesante in direzione della discarica Filippa. Questi siti sono caratterizzati soprattutto da alte concentrazioni di toluene. Nel quarto campionamento si differenziano ancora S17, con l'80% del contributo "cokeria" ai BTEX e F9 con il 95% di contributo "solventi".

Anche nei campionamenti invernali il sito S17, pur non essendo più sottovento alla cokeria come nelle campagne precedenti in cui i venti prevalenti soffiavano in direzione Sud, mantiene la sua caratteristica, con un contributo "cokeria" del 90% nella quinta campagna e del 100% nella sesta. Da notare infine la particolarità della sesta campagna, dove escluso S17, in tutti i siti di Bragno la componente "solventi" rappresenta il maggiore contributo ai BTEX. Poiché questa fonte prevalente caratterizza solo questa campagna non è attribuibile a specifiche attività industriali; nel periodo del campionamento però, tutti i pali Enel delle strade principali che attraversano l'abitato di Bragno sono stati ridipinti e quindi, è probabile che i nostri campionatori abbiano captato i componenti delle vernici. A riprova di questo abbiamo trovato i campionatori posizionati in S13 e S15, che erano stati fissati direttamente ai pali, dipinti di vernice nera.

#### **b) analisi statistiche multivariate di BTEX-N e altri COV ione specifici**

Per cercare ulteriori informazioni sulle fonti di inquinamento che impattano l'area studiata, e determinare le quote contributive al benzene, ai BTEX-N misurati sono stati aggiunti alcuni composti organici volatili, riconosciuti mediante il GC-MS con la tecnica dello ione specifico: 2-propanolo, n-pentano, 2,2-dimetilbutano, 2-butanone, 3-metilpentano, metilciclopentano, cicloesano, trimetilbenzene, 1-metiletilbenzene.

I dati della quarta campagna, essendo incompleti, non sono stati inseriti in questo tipo di indagine, perché altrimenti avremmo dovuto togliere il naftalene da tutte le campagne.

L'analisi delle componenti principali su tutti i COV sia misurati che semplicemente identificati delle cinque campagne, resi simmetrici mediante trasformazione logaritmica, evidenzia sulla seconda componente una separazione ben definita tra le campagne: prima, quinta e sesta da una parte e seconda e terza dall'altra (Figura 16). Ciò autorizza a cercare le fonti di COV separatamente nelle due stagioni. I profili ottenuti con tutti i composti evidenziano situazioni differenti tra inverno ed estate e questo è compatibile con la variabilità stagionale legata per esempio, all'aumento della temperatura e dell'irraggiamento, tipico dei mesi estivi, che favoriscono la fotodegradazione e fotossidazione dei COV con conseguente minore concentrazione in atmosfera o ancora alla presenza o meno delle emissioni degli impianti di riscaldamento.

Nel periodo invernale, sono stati trovati sei fattori, di cui tre contenenti i BTEX tra i picchi caratterizzanti, per cui si è potuto calcolare il contributo percentuale alla  $\Sigma$ BTEX. Il loro profilo, seppur con alcune differenze, convalida le tre fonti principali viste in precedenza, caratterizzate da BTEX, talvolta associati ad altri composti caratteristici (Figura 17).

I composti caratterizzanti la **fonte A)** sono ancora benzene e naftalene; la **fonte B)** è caratterizzata da xileni con aggiunta di trimetilbenzene e 1-metiletilbenzene; la **fonte C)** si arricchisce di 2-2 dimetilbutano, 3-metilpentano e metilciclopentano e di n-pentano, tutte sostanze contenute nelle benzine.

Nella stagione estiva (seconda e terza campagna) i profili appaiono un po' modificati (Figura 18): il profilo **A)**, pur arricchendosi di toluene, resta sostanzialmente immutato; il profilo **B)** mostra più etilbenzene rispetto a quello invernale e perde sostanzialmente 1-metiletilbenzene; il profilo **C)** rimane inalterato nella parte iniziale e semmai si arricchisce ulteriormente di n-pentano, 2-2dimetilbutano, 3-metilpentano, metilciclopentano e cicloesano, composti più leggeri che evaporano più facilmente durante l'estate. Infatti l'inquinamento da traffico deriva per la maggior parte direttamente dai gas di scarico degli automezzi (combustione incompleta) e secondariamente dall'evaporazione dei composti presenti nel serbatoio e nel carburatore durante le soste, ma la componente evaporazione diventa più importante con l'aumentare delle temperature.

Gli altri fattori caratterizzati da composti singoli sono: 2-propanolo (sia d'estate che d'inverno), 2-butanone (estate e inverno), 1-metiletilbenzene (estate), toluene (estate), cicloesano (inverno). Di questi, solo il 2-propanolo può essere considerato una fonte puntuale, mentre per gli altri composti si tratta sempre di situazioni sporadiche.

Le mappe di isoconcentrazione, rappresentative delle fonti, sono presentate tenendo conto sia delle temperature che del regime dei venti. I dati della prima campagna con venti prevalenti da Sud e temperatura media di 11.3°C sono trattati separatamente da quelli della seconda e terza, sempre con venti da Sud e temperature medie intorno ai 20°C che sono mappati insieme. I dati delle due campagne invernali con venti prevalenti da Nord e temperature medie inferiori a 5°C sono pure mappati insieme.

La Figura 19 mostra le mappe di isoconcentrazione del contributo del benzene, calcolato secondo il modello, derivante dalla **fonte A)**. Nella prima campagna si evidenzia un punto di massimo in S5, area Bragno, segno evidente dell'emissione da cokeria. Da notare che in questa campagna il punto S17, che in tutte le campagne risulta sempre il punto più inquinato, non era ancora monitorato. La mappa di isoconcentrazione relativa al periodo estivo, evidenzia il punto di massimo in S17 e l'interessamento di tutta l'area industriale circostante, che con i venti provenienti da Sud si trova sottovento alla cokeria. Il contributo del benzene, calcolato dal modello è risultato 8.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Questo valore è praticamente uguale al benzene realmente misurato (8.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), in

quanto questa fonte è caratterizzata da un contributo prevalente di benzene e naftalene. Nella quinta e sesta campagna il punto di massimo è ancora una volta in S17 e poi si estende sull'area industriale di Bragno. Ci sono poi altri due punti di massimo in F1, F5 e F18 in corrispondenza di abitazioni con impianti di riscaldamento a legna. La mappa del contributo del benzene della quarta campagna, calcolato con i soli BTEX mostra, come per le campagne estive, l'interessamento dell'area di Bragno direzionato verso il centro abitato di Cairo.

Poiché in tutte le campagne la fonte è centrata nella stessa area, questo ci autorizza a mappare il valore medio di benzene contribuito dalla **fonte A)** nelle sei campagne (Figura 20). Poiché il modello non tiene conto della complessa orografia del territorio, si è preferito disegnare solo la parte coperta dai punti di campionamento, oscurando le aree senza punti (lasciate bianche).

Il benzene annuo contribuito dalla **fonte A)** arriva a  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in S17, contro un valore medio misurato di  $11.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La Figura 21 mostra le mappe di isoconcentrazione della fonte compatibile con emissioni di solventi **fonte B)**. Sia durante la prima campagna che durante i campionamenti estivi il punto di massimo si localizza in F9. Durante le campagne invernali la presenza di solventi si diffonde in tutta l'area di Bragno e questo a causa del contributo della sesta campagna.

Le mappe di isoconcentrazione del contributo del benzene, derivante dalla **fonte C)** sono mostrate in Figura 22. Il contributo al benzene derivante dalla fonte traffico risulta sempre estremamente basso. Questo aspetto potrebbe essere legato all'assenza di siti attribuibili specificatamente alla misura di questa tipologia di inquinamento, quindi questa componente anche se presente in alcuni siti, ad esempio dell'area industriale, non riesce a separarsi da altre fonti di inquinamento, ma rimane mista a queste. Durante la prima campagna viene registrato un punto di massimo in F9, durante i campionamenti estivi compaiono due punti di massimo in F13 e S16 e durante i campionamenti invernali si conferma, come per gli estivi, un punto di massimo in F13.

Alle tre fonti principali si aggiungono anche altre fonti caratterizzate da assenza di BTEX e sola presenza di composti caratteristici. La più significativa è quella caratterizzata dal 2-propanolo in quanto l'area interessata da questa fonte è sempre la stessa in tutte le campagne, segno evidente di una contaminazione puntuale. Il 2-propanolo o alcool isopropilico è usato comunemente come detergente, disinfettante, come solvente o come intermedio per sintesi chimiche.

La Figura 23 mostra la mappatura della **fonte 2-propanolo**. Questa fonte è costituita da una sola sostanza e quindi non potendo essere convertita in concentrazioni di BTEX, si è reso necessario l'utilizzo di una scala diversa. L'intensità della fonte in ciascun punto è stata confrontata con la mediana sui siti campionati ed è stato mappato il loro rapporto moltiplicato per 0.5, ottenendo così una scala arbitraria senza unità di misura, dove le curve di isolivello tracciate ai valori di 1, 2, 3, sono pari, rispettivamente, al doppio, al quadruplo e al sestuplo della mediana. Durante la prima campagna si distinguono due punti di massimo vicini in F9 e in F6 mentre nei due campionamenti

estivi e nei due invernali si presentano situazioni analoghe con un punto di massimo in F10 e un punto di massimo nei due siti vicini S2 e F6.

## Conclusioni

I sistemi passivi hanno dimostrato di essere un valido strumento per valutare la qualità dell'aria e individuare le principali fonti di COV. Sono state effettuate sei campagne di monitoraggio lungo la direzione Sud-Est Nord-Ovest del territorio comunale di Cairo Montenotte, a copertura di un intero anno, con l'obiettivo di valutare l'impatto della cokeria e dell'area industriale adiacente sul centro abitato. I risultati ottenuti hanno dimostrato che il valore limite stabilito dalla legge per il benzene di  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , come media di misurazioni annuali, è stato superato solo in un sito dell'area di Bragno, S17, situato vicino alla cokeria, con un valore medio annuale di  $11,1 \pm 3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Per tutti gli altri siti la media annuale variava da un valore minimo di  $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ad un valore massimo di  $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sono state individuate tre fonti principali di COV, che in ordine di importanza sono: *fonte A*) compatibile con le emissioni da cokeria e con impianti di riscaldamento a legna; *fonte B*) compatibile con emissioni di solventi e vernici; *fonte C*) riconducibile a emissioni miste a traffico. Alla luce di questi risultati, sarebbe interessante condurre una indagine mirata a determinare i traccianti chimici che permettano di separare il più possibile le fonti identificate in questo studio. A tal fine, ai siti già monitorati, sarebbe opportuno aggiungere di nuovi:

- i. per meglio identificare il profilo "cokeria" sarebbe importante poter effettuare un confronto con altri siti adiacenti l'impianto;
- ii. per identificare il profilo "riscaldamento a legna" occorrerebbe monitorare qualche sito in prossimità di abitazioni con questa tipologia di impianto di riscaldamento, ma lontane da traffico e da emissioni industriali;
- iii. per verificare se i solventi rilevati e con impatto sull'abitato (sito F9) derivano effettivamente dall'attività della Finintra Engineering, sarebbe utile aggiungere qualche sito di rilevazione nella zona di Via Fornaci;
- iv. per il profilo "traffico" si potrebbero inserire dei siti in prossimità del casello autostradale più vicino.

Infine in considerazione della complessa orografia del territorio, sarebbe importante condurre rilevazioni nelle aree Sud-Ovest e Nord-Est del territorio.

## Referenze bibliografiche

Buzcu, B. and Fraser, M.P., 2006. Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. *Atmospheric Environment*, 40(13): 2385.

Cai, C., Geng, F., Tie, X., Yu, Q. and An, J., 2010. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 44(38): 5005.

Sosa, E. R., Bravo, A. H., Mugica, A. V., Sanchez, A. P., Bueno, L. E., Krupa S., 2009. Levels and source apportionment of volatile organic compounds in southwestern area of Mexico City. *Environmental Pollution*, 157(3): 1038.

Pala M., Cipolla M., Martinelli C., Castello G., Valerio F., 2006. Precision of outdoor benzene concentration measurement, for short sampling time, by passive and active personal samplers. *Fresenius Environmental Bulletin* 15:176.

## Tabelle e Figure

Tabella 2. Date di campionamento

CAMPIONAMENTO	PERIODO
1	23/03/2011 - 21/04/2011
2	01/06/2011 - 01/07/2011
3	01/07/2011 - 01/08/2011
4	01/09/2011 - 03/10/2011
5	11/11/2011 - 13/12/2011
6	25/01/2012 - 27/02/2012

Tabella 3. I CAMPIONAMENTO (23/03/2011- 21/04/2011)

COD.ID	concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )							TOL/BZ
	BZ	TOL	ETILBZ	XILENI	$\Sigma\text{BTEX}$	Naph	$\Sigma\text{BTEX}_N$	
S1	0,6	1,3	<0,2	0,8	2,7	<0,2	2,7	2,1
S2	1,5	3,1	0,5	2,2	7,2	0,5	7,6	2,1
S3	2,2	3,3	0,5	1,7	7,6	0,7	8,2	1,5
S4	0,6	1,3	<0,2	0,7	2,6	0,2	2,8	2,0
S5	2,7	2,3	0,2	0,9	6,1	0,9	7,0	0,8
S6	2,5	2,5	0,3	1,1	6,4	0,7	7,1	1,0
S7	2,1	2,9	0,3	1,3	6,5	0,8	7,3	1,4
S8	1,7	2,6	0,3	1,0	5,6	0,3	6,0	1,6
S9	1,2	2,5	0,3	0,9	4,9	0,2	5,1	2,0
S10	1,2	2,6	0,2	0,8	4,8	0,3	5,3	2,2
S11	-	-	-	-	-	-	-	-
S12	1,3	2,0	0,3	1,0	6,1	0,2	6,3	0,8
S13	-	-	-	-	-	-	-	-
S14	-	-	-	-	-	-	-	-
S15	-	-	-	-	-	-	-	-
S16	-	-	-	-	-	-	-	-
S17	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Media</b>	<b>1,7</b>	<b>2,4</b>	<b>0,3</b>	<b>1,1</b>	<b>5,5</b>	<b>0,5</b>	<b>6,0</b>	<b>1,6</b>
<b>d.s.</b>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,1</b>	<b>0,4</b>	<b>1,6</b>	<b>0,3</b>	<b>1,8</b>	<b>0,5</b>
<b>Mediana</b>	<b>1,7</b>	<b>2,5</b>	<b>0,3</b>	<b>1,0</b>	<b>6,1</b>	<b>0,5</b>	<b>6,3</b>	<b>1,6</b>
<b>media geometrica</b>	<b>1,5</b>	<b>2,3</b>	<b>0,3</b>	<b>1,1</b>	<b>5,3</b>	<b>0,4</b>	<b>5,7</b>	<b>1,5</b>
<b>MIN</b>	<b>0,6</b>	<b>1,3</b>	<b>0,2</b>	<b>0,7</b>	<b>2,9</b>	<b>0,1</b>	<b>2,9</b>	<b>0,8</b>
<b>MAX</b>	<b>2,7</b>	<b>3,3</b>	<b>0,5</b>	<b>2,2</b>	<b>7,6</b>	<b>0,9</b>	<b>8,2</b>	<b>2,2</b>
F1	1,8	2,4	0,4	1,5	6,1	0,5	6,6	1,3
F2	1,4	1,6	0,3	0,9	4,0	0,3	4,3	1,1
F3	1,5	2,8	0,5	1,9	6,6	0,4	7,0	1,9
F4	1,5	2,7	0,4	1,8	6,3	0,4	6,7	1,8
F5	1,3	2,5	0,4	1,8	6,1	0,5	6,6	1,9
F6	1,6	2,9	0,6	2,0	7,1	0,5	7,6	1,9
F7	1,7	2,1	0,4	1,5	5,8	0,5	6,2	1,3
F8	1,5	3,4	0,6	2,3	7,7	0,4	8,1	2,3
F9	1,7	8,2	1,3	5,7	16,9	0,4	17,4	4,8
F10	1,4	3,2	0,6	2,1	7,3	0,4	7,6	2,2
F12	1,2	2,1	0,4	1,2	4,9	0,1	5,0	1,7
F13	1,6	3,1	0,6	2,2	7,5	0,4	7,9	2,0
F14	1,4	2,6	0,4	1,9	6,3	0,3	6,6	1,9
F15	1,3	2,4	0,4	1,6	5,7	0,3	6,0	1,8
F16	-	-	-	-	-	-	-	-
F17	-	-	-	-	-	-	-	-
F18	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Media</b>	<b>1,5</b>	<b>3,0</b>	<b>0,5</b>	<b>2,0</b>	<b>7,0</b>	<b>0,4</b>	<b>7,4</b>	<b>2,0</b>
<b>d.s.</b>	<b>0,2</b>	<b>1,6</b>	<b>0,2</b>	<b>1,1</b>	<b>3,0</b>	<b>0,1</b>	<b>3,0</b>	<b>0,9</b>
<b>Mediana</b>	<b>1,5</b>	<b>2,7</b>	<b>0,4</b>	<b>1,9</b>	<b>6,3</b>	<b>0,4</b>	<b>6,7</b>	<b>1,9</b>
<b>media geometrica</b>	<b>1,5</b>	<b>2,8</b>	<b>0,5</b>	<b>1,8</b>	<b>6,6</b>	<b>0,4</b>	<b>7,0</b>	<b>1,9</b>
<b>MIN</b>	<b>1,2</b>	<b>1,6</b>	<b>0,3</b>	<b>0,9</b>	<b>4,0</b>	<b>0,2</b>	<b>4,3</b>	<b>1,1</b>
<b>MAX</b>	<b>1,8</b>	<b>8,2</b>	<b>1,3</b>	<b>5,7</b>	<b>16,9</b>	<b>0,5</b>	<b>17,4</b>	<b>4,8</b>

Tabella 4. II CAMPIONAMENTO (01/06/2011- 01/07/2011)

COD.ID	concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )							TOL/BZ
	BZ	TOL	ETILBZ	XILENI	$\Sigma\text{BTEX}$	Naph	$\Sigma\text{BTEX}_N$	
S1	0,2	0,5	<0,2	0,3	1,0	<0,2	1,0	2,4
S2	0,4	1,1	<0,2	0,8	2,3	<0,2	2,3	2,5
S3	0,8	1,0	<0,2	0,6	2,4	0,4	2,8	1,3
S4	0,2	1,1	1,4	0,9	3,6	<0,2	3,6	4,5
S5	0,3	0,4	<0,2	0,2	1,0	<0,2	1,0	1,3
S6	0,5	0,6	<0,2	0,3	1,4	<0,2	1,4	1,1
S7	0,5	0,9	<0,2	0,7	2,2	0,3	2,5	1,9
S8	0,3	0,8	<0,2	0,5	1,6	<0,2	1,6	2,6
S9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-	<0,2	-	-
S10	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-	<0,2	-	-
S11	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	0,2	<0,2	0,2	-
S12	<0,2	0,9	<0,2	0,5	1,7	<0,2	1,7	-
S13	<0,2	0,8	<0,2	0,4	1,3	<0,2	1,3	-
S14	0,2	0,7	<0,2	0,3	1,2	<0,2	1,2	3,4
S15	<0,2	0,3	<0,2	0,2	0,6	<0,2	0,6	-
S16	<0,2	5,9	<0,2	0,7	6,8	<0,2	6,8	-
S17	11,4	5,5	0,2	2,8	19,9	3,6	23,4	0,5
media	0,9	1,2	0,2	0,5	2,8	0,3	3,0	1,3
d.s.	2,7	1,7	0,3	0,6	4,7	0,8	5,5	1,4
mediana	0,2	0,8	<0,2	0,4	1,4	<0,2	1,4	1,1
media geometrica	0,2	0,7	<0,2	0,3	1,4	<0,2	1,3	0,6
MIN	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,5
MAX	11,4	5,9	1,4	2,8	19,9	3,6	23,4	4,5
F1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-
F2	0,5	0,5	<0,2	0,2	1,2	<0,2	1,2	1,0
F3	0,4	1,2	0,2	0,9	2,7	<0,2	2,7	2,7
F4	0,5	1,2	1,4	1,5	4,5	<0,2	4,6	2,4
F5	0,4	1,0	0,6	1,0	2,9	<0,2	3,1	2,7
F6	0,9	1,5	0,2	0,9	3,4	0,3	3,8	1,7
F7	0,8	2,3	0,3	1,5	4,9	<0,2	5,1	2,8
F8	0,5	1,0	<0,2	0,6	2,2	<0,2	2,2	2,0
F9	0,8	4,5	2,2	5,6	13,1	0,2	13,4	5,7
F10	1,0	1,5	<0,2	0,7	3,5	<0,2	3,5	1,5
F12	<0,2	0,5	<0,2	0,4	1,0	<0,2	1,0	-
F13	0,5	1,2	0,5	1,1	3,3	<0,2	3,5	2,5
F14	0,5	1,0	<0,2	0,6	2,3	<0,2	2,3	2,0
F15	0,4	0,9	<0,2	0,6	2,1	<0,2	2,2	2,3
F16	0,3	0,7	<0,2	0,5	1,5	<0,2	1,5	2,7
F17	0,7	0,8	0,9	1,0	3,4	<0,2	3,4	1,3
F18	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-
media	0,5	1,2	0,4	1,0	3,1	-	3,2	2,4
d.s.	0,3	1,0	0,6	1,3	2,9	-	3,0	1,2
mediana	0,5	1,0	0,2	0,7	2,8	<0,2	2,9	2,3
media geometrica	0,4	0,8	<0,2	0,6	2,1	<0,2	2,2	2,2
MIN	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	1,0
MAX	1,0	4,5	2,2	5,6	13,1	0,3	13,4	5,7

Tabella 5. III CAMPIONAMENTO (01/07/2011- 01/08/2011)

COD.ID	concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )							TOL/BZ
	BZ	TOL	ETILBZ	XILENI	$\Sigma\text{BTEX}$	Naph	$\Sigma\text{BTEX}_N$	
S1	<0,2	0,5	0,6	1,1	2,3	<0,2	2,3	-
S2	0,5	0,8	<0,2	0,5	1,9	<0,2	1,9	1,7
S3	1,2	1,2	<0,2	0,7	3,2	0,5	3,7	1,0
S4	<0,2	0,4	<0,2	0,2	0,7	<0,2	0,7	-
S5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-
S6	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	0,4	<0,2	0,6	-
S7	0,4	0,7	<0,2	0,3	1,5	<0,2	<0,2	1,9
S8	<0,2	0,5	<0,2	0,2	0,8	<0,2	0,8	-
S9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-
S10	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-
S11	<0,2	0,5	0,3	0,8	1,8	<0,2	1,8	-
S12	0,3	0,8	<0,2	0,5	1,7	<0,2	1,7	2,8
S13	<0,2	0,4	<0,2	0,2	0,9	<0,2	0,9	-
S14	0,2	0,6	<0,2	0,3	1,3	<0,2	1,3	2,9
S15	0,3	0,8	<0,2	0,5	1,6	<0,2	1,6	3,1
S16	<0,2	0,6	<0,2	<0,2	0,6	<0,2	0,6	-
S17	16,6	7,3	0,2	3,6	27,8	5,4	33,2	0,4
Media	1,2	0,9	<0,2	0,9	2,8	0,4	3,0	2,2
d.s.	4,0	1,7	<0,2	0,9	6,5	1,3	7,8	1,2
Mediana	<0,2	0,5	<0,2	0,3	1,3	<0,2	0,9	0,9
media geometrica	0,2	0,5	<0,2	0,4	1,1	<0,2	0,9	0,9
MIN	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5	0,8	0,4
MAX	16,6	7,3	0,6	3,6	27,8	5,4	33,2	3,9
F1	0,3	0,5	<0,2	0,5	1,4	<0,2	1,4	1,9
F2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-
F3	0,5	1,0	<0,2	0,7	2,3	<0,2	2,3	2,2
F4	0,3	0,6	<0,2	0,5	1,4	<0,2	1,4	2,4
F5	0,3	0,6	<0,2	0,4	1,4	<0,2	1,4	1,9
F6	0,2	0,4	<0,2	0,3	1,0	<0,2	1,0	1,8
F7	0,2	0,5	<0,2	0,5	1,3	<0,2	1,3	2,0
F8	0,5	0,9	0,3	0,9	2,6	<0,2	2,6	1,7
F9	1,0	3,9	2,1	6,1	13,1	0,3	13,4	3,8
F10	0,4	0,8	<0,2	0,5	1,8	<0,2	1,8	1,9
F12	0,2	0,6	<0,2	0,5	1,4	<0,2	1,4	3,0
F13	0,7	5,6	0,3	1,1	7,7	<0,2	7,7	7,8
F14	0,4	1,0	0,4	0,6	2,4	0,3	2,7	2,3
F15	0,6	1,0	0,2	0,8	2,6	0,3	2,8	1,8
F16	0,3	0,6	<0,2	0,4	1,4	<0,2	1,4	1,8
F17	0,4	0,5	<0,2	0,3	1,3	<0,2	1,3	1,2
F18	0,3	0,6	<0,2	0,3	1,3	<0,2	1,3	1,9
Media	0,4	1,1	0,3	0,8	2,6	<0,2	2,8	2,3
d.s.	0,2	1,4	0,5	1,4	3,1	<0,2	3,2	1,6
Mediana	0,3	0,6	<0,2	0,5	1,4	<0,2	1,6	1,9
media geometrica	0,3	0,7	<0,2	0,5	1,8	<0,2	1,9	1,9
MIN	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,6
MAX	1,0	5,6	2,1	6,1	13,1	0,3	13,4	7,8

Tabella 6. IV CAMPIONAMENTO (01/09/2011- 03/10/2011)

COD.ID	concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						TOL/BZ	
	BZ	TOL	ETILBZ	XILENI	$\Sigma$ BTEX	Naph		$\Sigma$ BTEX_N
S1	<0,2	1,0	<0,2	0,6	1,6	-	-	-
S2	0,3	1,5	<0,2	1,4	3,3	-	-	4,4
S3	1,5	2,2	0,2	1,5	5,3	-	-	1,5
S4	0,5	1,6	0,2	1,2	3,4	-	-	3,2
S5	0,9	0,9	<0,2	0,4	2,3	-	-	1,1
S6	3,8	3,5	0,5	1,9	9,7	-	-	0,9
S7	1,8	3,2	0,4	2,3	7,7	-	-	1,8
S8	1,2	2,1	<0,2	1,2	4,5	-	-	1,8
S9	0,5	1,6	0,3	1,0	3,4	-	-	3,1
S10	0,8	1,6	0,3	1,0	3,6	-	-	2,2
S11	0,4	1,5	<0,2	1,1	3,0	-	-	3,7
S12	0,5	2,2	0,4	1,7	4,8	-	-	4,2
S13	0,5	1,6	<0,2	1,1	3,4	-	-	3,0
S14	0,4	1,4	<0,2	0,8	2,7	-	-	3,2
S15	0,9	2,2	<0,2	1,5	4,7	-	-	2,4
S16	0,5	2,3	0,4	2,0	5,1	-	-	4,6
S17	16,7	10,2	0,6	6,6	34,2	-	-	0,6
media	1,9	2,4	0,2	1,6	6,0	-	-	2,6
d.s.	3,9	2,1	0,2	1,4	7,5	-	-	1,3
mediana	0,5	1,6	0,2	1,2	3,6	-	-	2,7
media geometrica	0,8	2,0	<0,2	1,3	4,4	-	-	2,3
MIN	0,2	0,9	0,2	0,4	1,9	-	-	0,6
MAX	16,7	10,2	0,6	6,6	34,2	-	-	6,6
F1	2,2	4,2	0,8	3,6	10,9	-	-	1,9
F2	0,8	1,9	0,2	1,3	4,2	-	-	2,3
F3	0,8	3,4	0,5	3,1	7,7	-	-	4,4
F4	1,3	4,6	0,8	3,6	10,2	-	-	3,5
F5	0,9	4,1	0,7	3,1	8,8	-	-	4,6
F6	1,4	3,9	0,7	3,6	9,5	-	-	2,9
F7	2,5	4,3	0,9	3,1	10,8	-	-	1,7
F8	1,6	4,9	1,2	3,9	11,5	-	-	3,1
F9	1,6	8,6	3,5	20,3	34,0	-	-	5,2
F10	1,9	5,3	1,2	4,7	13,0	-	-	2,7
F12	1,0	2,3	0,6	2,0	5,9	-	-	2,4
F13	1,2	5,4	0,5	2,9	10,1	-	-	4,5
F14	1,9	6,6	1,3	6,2	16,1	-	-	3,4
F15	1,5	4,7	1,0	4,4	11,5	-	-	3,1
F16	0,9	8,4	0,8	2,9	13,1	-	-	9,0
F17	0,5	1,4	0,2	1,2	3,4	-	-	2,8
F18	1,8	6,3	1,3	5,0	14,4	-	-	3,5
media	1,4	4,7	0,9	4,4	11,5	-	-	3,6
d.s.	0,6	2,0	0,7	4,3	6,7	-	-	1,7
mediana	1,4	4,6	0,8	3,6	10,8	-	-	3,1
media geometrica	1,3	4,3	0,8	3,5	10,1	-	-	3,3
MIN	0,5	1,4	0,2	1,2	3,4	-	-	1,7
MAX	2,5	8,6	3,5	20,3	34,0	-	-	9,0

Tabella 7. V CAMPIONAMENTO (11/11/2011- 13/12/2011)

COD.ID	concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )							TOL/BZ
	BZ	TOL	ETILBZ	XILENI	$\Sigma\text{BTEX}$	Naph	$\Sigma\text{BTEX}_N$	
S1	0,4	0,4	<0,2	0,5	1,3	<0,2	1,3	1,1
S2	0,9	0,6	<0,2	0,6	2,1	<0,2	2,1	0,7
S3	0,7	0,8	<0,2	0,9	2,6	0,2	2,6	1,2
S4	1,8	1,9	0,3	1,3	5,3	0,3	5,5	1,0
S5	0,6	0,5	<0,2	0,4	1,5	0,3	1,8	0,7
S6	2,1	1,8	0,3	0,9	5,1	0,5	5,5	0,8
S7	2,9	2,5	0,3	1,5	7,2	0,7	8,0	0,9
S8	3,0	2,9	0,4	1,8	8,1	0,6	8,7	0,9
S9	0,5	0,3	<0,2	0,4	1,3	<0,2	1,3	0,6
S10	0,4	0,4	<0,2	0,5	1,4	<0,2	1,4	0,9
S11	1,9	2,1	0,3	1,3	5,6	0,2	5,9	1,1
S12	0,5	0,6	<0,2	0,5	1,7	<0,2	1,7	1,2
S13	0,4	0,4	<0,2	0,5	1,4	<0,2	1,4	0,9
S14	0,6	0,5	<0,2	0,5	1,6	<0,2	1,6	0,9
S15	0,9	0,9	<0,2	0,6	2,7	0,4	2,7	0,9
S16	0,6	0,6	<0,2	0,6	1,9	<0,2	1,9	1,0
S17	2,5	1,1	<0,2	0,9	4,6	0,6	4,6	0,5
media	1,2	1,1	0,2	0,8	3,3	0,3	3,4	0,9
d.s.	0,9	0,8	0,1	0,4	2,2	0,2	2,5	0,2
mediana	0,7	0,6	<0,2	0,6	2,1	0,2	2,1	0,9
media geometrica	0,9	0,8	<0,2	0,7	2,7	0,2	2,7	0,9
MIN	0,4	0,3	0,3	0,4	1,2	0,1	1,4	0,5
MAX	3,0	2,9	0,4	1,8	8,1	0,7	8,7	1,2
F1	3,0	3,0	0,4	1,7	8,2	0,5	8,7	1,0
F2	1,9	2,3	0,3	0,9	5,4	0,3	5,7	1,2
F3	2,0	2,3	0,4	1,5	6,2	0,3	6,5	1,2
F4	1,8	1,9	0,3	1,3	5,3	0,3	5,7	1,1
F5	2,8	2,3	0,4	1,6	7,0	0,5	7,5	0,8
F6	0,9	1,2	0,2	1,1	3,4	0,2	3,6	1,4
F7	1,4	0,8	<0,2	0,5	2,8	0,2	2,8	0,5
F8	0,6	0,6	<0,2	0,4	1,8	<0,2	1,9	0,9
F9	1,1	1,2	0,3	1,4	4,0	0,3	4,2	1,1
F10	2,0	2,4	0,4	1,8	6,6	0,3	6,9	1,2
F12	1,3	1,5	0,3	0,9	4,0	<0,2	4,0	1,1
F13	2,3	5,1	0,6	2,5	10,5	0,4	10,8	2,2
F14	0,9	0,7	<0,2	0,7	2,3	0,2	2,3	0,8
F15	0,8	0,7	<0,2	0,8	2,4	0,2	2,7	1,0
F16	0,8	0,4	<0,2	0,4	1,6	0,2	1,8	0,6
F17	1,2	2,0	0,3	1,4	5,0	<0,2	5,0	1,6
F18	1,0	0,7	<0,2	0,4	2,2	0,3	2,5	0,7
media	1,5	1,7	0,3	1,1	4,6	0,3	4,9	1,1
d.s.	0,7	1,2	0,1	0,6	2,5	0,1	2,6	0,4
mediana	1,3	1,5	0,3	1,1	4,0	0,3	4,2	1,1
media geometrica	1,4	1,4	0,2	1,0	4,0	0,2	4,2	1,0
MIN	0,6	0,4	0,2	0,4	1,6	0,2	1,8	0,5
MAX	3,0	5,1	0,6	2,5	10,5	0,5	10,8	2,2

**Tabella 8. VI CAMPIONAMENTO (25/01/2011- 27/02/2011)**

(S13 e S15: campioni verniciati esclusi dai calcoli statistici)

COD.ID	concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						TOL/BZ	
	BZ	TOL	ETILBZ	XILENI	$\Sigma\text{BTEX}$	Naph		$\Sigma\text{BTEX}_N$
S1	1,8	1,4	0,4	1,8	5,5	0,2	5,7	0,8
S2	2,6	2,7	0,7	3,6	9,7	0,4	10,1	1,1
S3	1,9	1,7	0,3	1,9	5,8	0,3	6,1	0,9
S4	1,7	1,4	0,4	2,8	6,2	<0,2	6,4	0,8
S5	2,4	1,7	0,8	3,3	8,2	0,3	8,5	0,7
S6	2,0	1,5	0,6	4,6	8,8	0,3	9,1	0,7
S7	3,1	1,9	0,3	2,5	7,8	0,8	8,6	0,6
S8	2,6	1,8	0,4	2,4	7,2	0,4	7,7	0,7
S9	1,9	1,8	1,0	2,8	7,5	0,3	7,8	0,9
S10	2,0	1,6	0,4	2,2	6,1	0,3	6,4	0,8
S11	1,7	1,4	0,3	2,1	5,6	<0,2	5,8	0,8
S12	1,6	1,3	0,4	2,4	5,7	0,2	5,9	0,8
S13 *	1,9	12,3	13,1	64,6	92,1	0,3	80,1	6,5
S14	1,8	1,4	0,5	2,6	6,3	0,3	6,5	0,8
S15 *	3,1	14,5	13,6	64,1	92,4	0,4	43,6	4,7
S16	0,6	0,4	0,2	0,5	1,6	<0,2	1,7	0,6
S17	8,5	3,5	0,4	2,5	14,9	2,3	17,2	0,4
media	2,4	1,7	0,5	2,5	7,1	0,4	7,6	0,8
d.s.	1,8	0,7	0,2	0,9	2,8	0,5	3,3	0,2
mediana	1,9	1,6	0,4	2,5	6,3	0,3	6,5	0,8
media geometrica	2,1	1,6	0,4	2,3	6,5	0,3	6,9	0,7
MIN	0,6	0,4	0,2	0,5	1,6	0,1	1,7	0,4
MAX	8,5	3,5	1,0	4,6	14,9	2,3	17,2	1,1
F1	2,3	1,5	0,20	0,5	4,4	0,3	4,7	0,7
F2	2,4	1,6	<0,2	0,3	4,4	0,3	4,8	0,7
F3	1,7	1,3	<0,2	0,5	3,6	0,2	3,8	0,8
F4	1,9	1,6	0,2	1,1	4,8	0,3	5,1	0,9
F5	2,9	1,9	0,2	0,7	5,7	0,3	6,0	0,6
F6	2,2	1,9	0,2	0,8	5,1	0,3	5,4	0,9
F7	1,0	0,7	<0,2	0,1	1,7	<0,2	1,9	0,7
F8	2,1	1,9	<0,2	0,9	5,0	0,3	5,3	0,9
F9	2,2	3,1	0,4	1,8	7,6	0,3	7,9	1,4
F10	2,2	2,0	0,3	1,1	5,5	0,3	5,9	0,9
F12	1,5	1,1	<0,2	0,2	2,9	<0,2	3,0	0,7
F13	2,3	2,3	0,3	1,0	5,8	0,3	6,2	1,0
F14	2,3	1,9	0,3	1,0	5,6	0,3	5,9	0,8
F15	2,1	1,9	0,2	0,9	5,1	0,3	5,5	0,9
F16	2,1	1,9	0,2	0,8	5,1	0,3	5,4	0,9
F17	1,4	1,0	<0,2	<0,2	2,6	<0,2	2,8	0,7
F18	2,5	2,2	1,2	2,2	8,0	0,4	8,4	0,9
media	2,1	1,8	0,3	0,8	4,9	0,3	5,2	0,8
d.s.	0,5	0,6	0,3	0,6	1,6	0,1	1,7	0,2
mediana	2,2	1,9	0,2	0,8	5,1	0,3	5,4	0,9
media geometrica	2,0	1,7	0,2	0,6	4,6	0,2	4,9	0,8
MIN	1,0	0,7	0,2	0,2	1,7	0,2	1,9	0,6
MAX	2,9	3,1	1,2	2,2	8,0	0,4	8,4	1,4

**Tabella 9. Concentrazione media annuale con semiampiezza dell'intervallo di confidenza al 95% ( $\delta$ ) di benzen, BTEX totali e naftalene sito per sito.**

(S13 e S15: esclusi i valori della sesta campagna, campioni verniciati)

COD.ID	concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )					
	BZ		$\Sigma$ BTEX		NAPH	
	Media	$\delta$	media	$\delta$	media	$\delta$
S1	0,6	0,4	2,5	0,9	<0,2	-
S2	1,0	0,5	4,5	1,8	0,2	0,1
S3	1,4	0,3	4,5	1,2	0,4	0,1
S4	0,8	0,4	3,7	1,1	<0,2	-
S5	1,2	0,6	3,2	1,8	0,3	0,2
S6	1,8	0,8	5,3	2,2	0,3	0,2
S7	1,8	0,7	5,5	1,7	0,5	0,2
S8	1,5	0,7	4,7	1,7	0,3	0,1
S9	0,7	0,4	2,9	1,7	<0,2	-
S10	0,8	0,4	2,7	1,4	0,2	0,1
S11	0,8	0,5	3,3	1,3	<0,2	-
S12	1,0	0,6	3,6	1,2	<0,2	-
S13	0,3	0,1	1,8	0,6	<0,2	-
S14	0,6	0,4	2,6	1,2	<0,2	-
S15	0,5	0,3	2,4	1,0	0,2	0,1
S16	0,4	0,2	3,3	1,5	<0,2	-
S17	11,1	3,4	20,3	6,6	3	1,2
F1	1,6	0,7	5,2	2,3	0,3	0,1
F2	1,2	0,5	3,3	1,2	0,2	0,1
F3	1,1	0,4	4,9	1,3	0,2	0,1
F4	1,2	0,4	5,4	1,7	0,2	0,1
F5	1,4	0,7	5,3	1,6	0,3	0,1
F6	1,2	0,4	4,9	1,7	0,3	0,1
F7	1,3	0,5	4,5	2,1	0,2	0,1
F8	1,1	0,4	5,2	2,2	0,2	0,1
F9	1,4	0,3	14,8	6,0	0,3	0,1
F10	1,5	0,4	6,3	2,2	0,2	0,1
F12	0,9	0,3	3,3	1,1	<0,2	-
F13	1,4	0,4	7,5	1,6	0,3	0,1
F14	1,2	0,4	5,8	3,0	0,2	0,1
F15	1,1	0,4	4,9	2,1	0,2	0,1
F16	0,9	0,4	4,6	2,9	<0,2	-
F17	0,8	0,3	3,1	0,7	<0,2	-
F18	1,1	0,9	5,2	3,5	0,2	0,1

Figura 2. Andamento del benzene (media geometrica) durante le sei campagne a Cairo e Bragno (Marzo 2011 -\_Febbraio 2012)

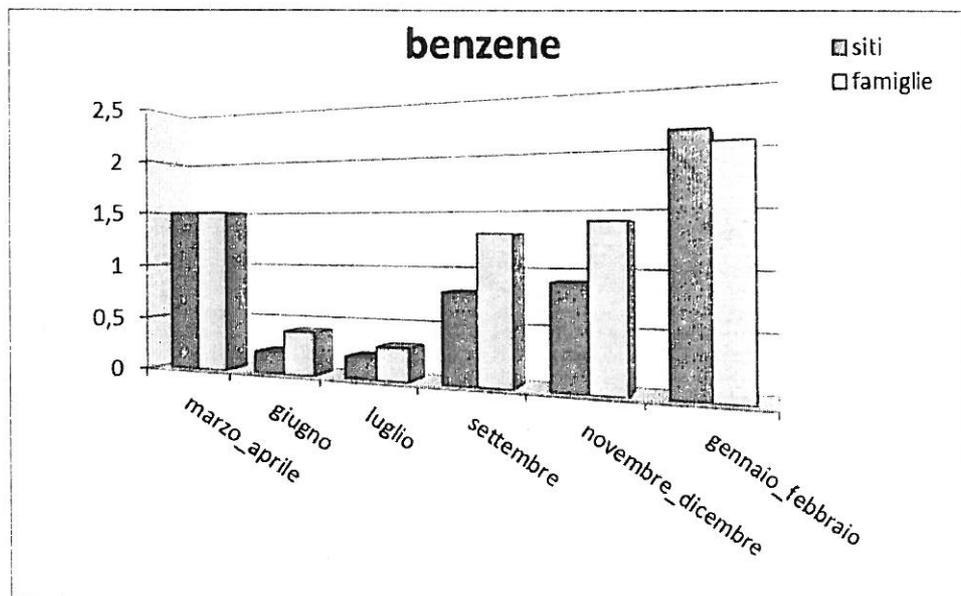
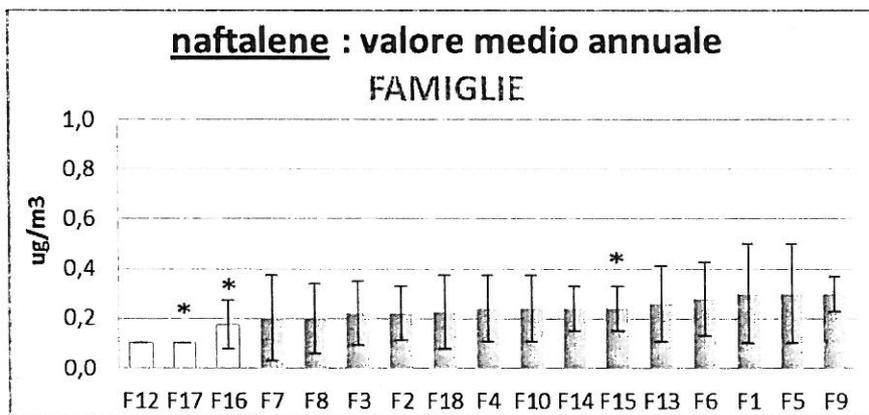
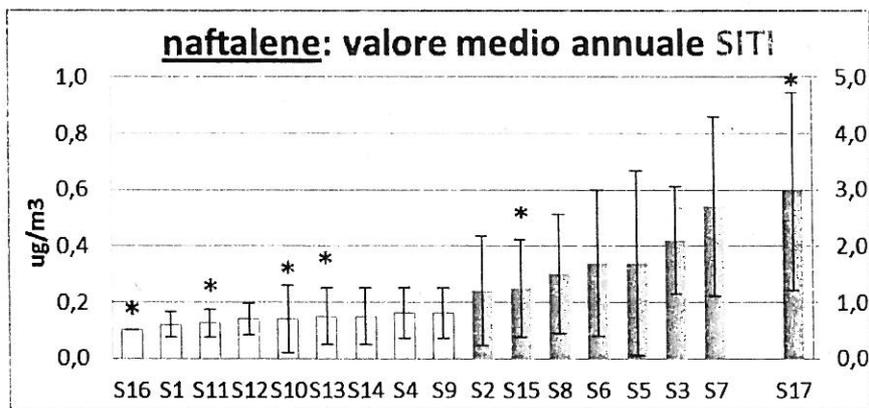
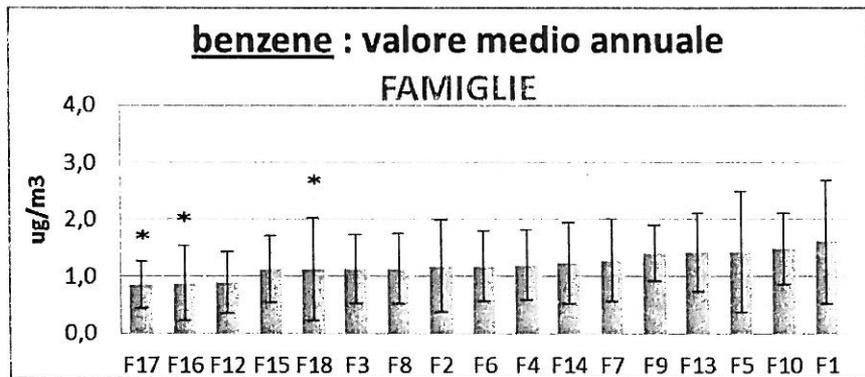
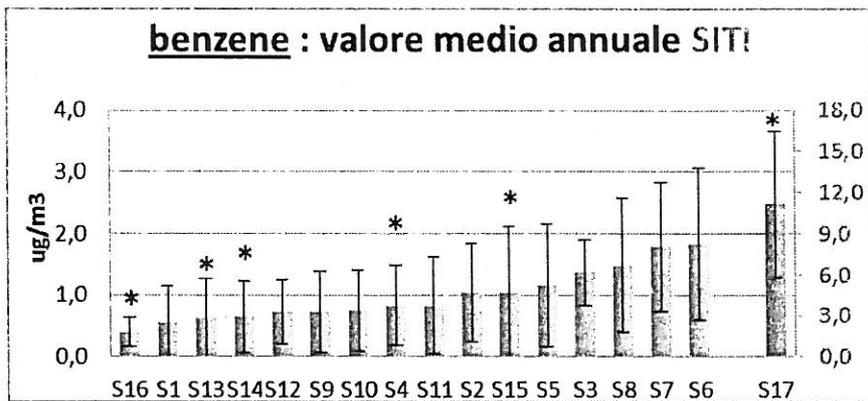
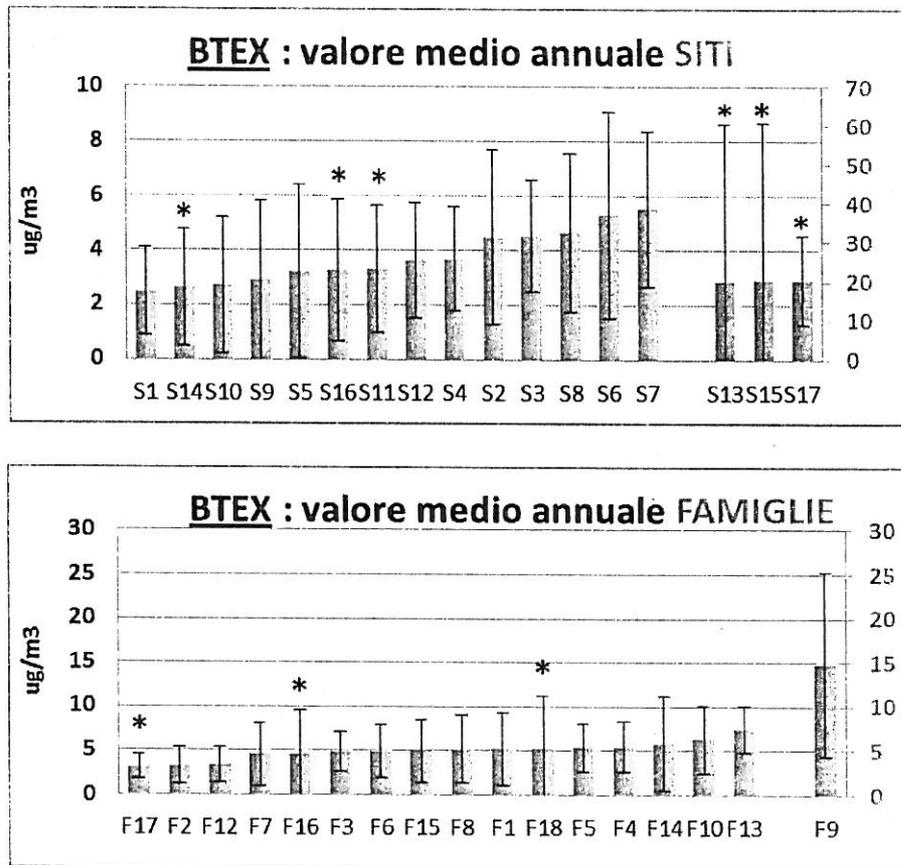


Figura 3. Concentrazione media annuale (23/3/2011 - 27/2/2012) di benzene e naftalene



(\* indica i siti non monitorati durante la prima campagna)

Figura 4. Concentrazione media annuale (23/3/2011 - 27/2/2012) di  $\Sigma$ BTEX



(\* indica i siti non monitorati durante la prima campagna)

Figura 5. Correlazioni benzene-toluene durante i campionamenti con venti dominanti da SUD

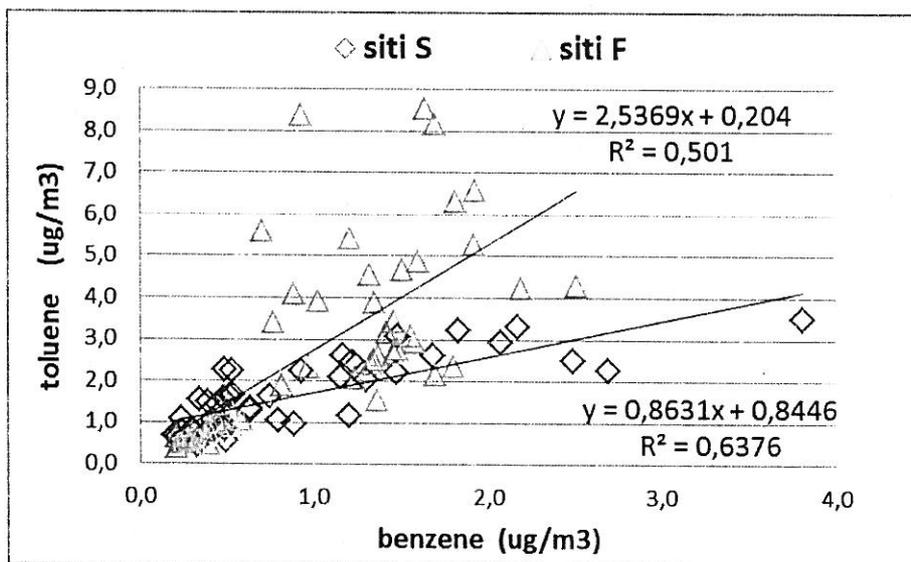
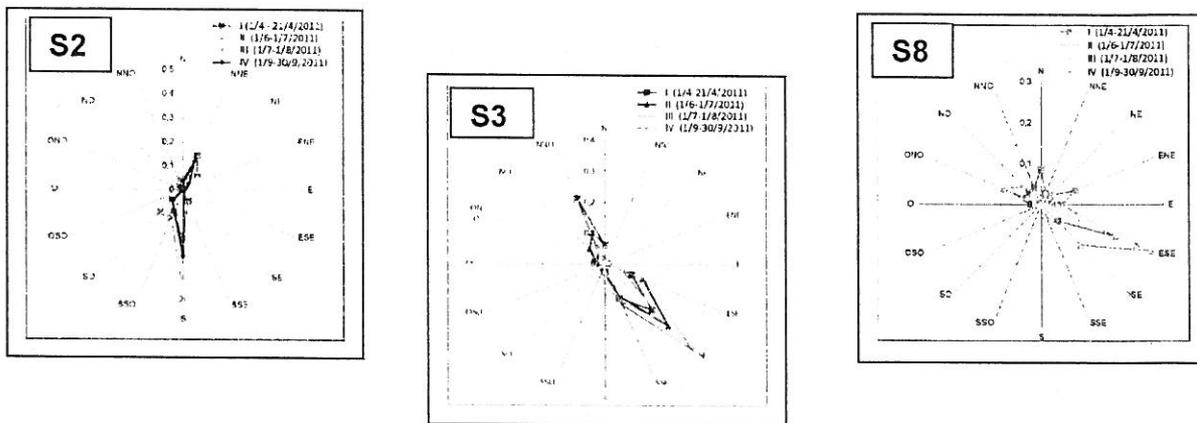


Figura 6. Correlazioni benzene - naftalene durante i campionamenti con venti dominanti da **SUD**

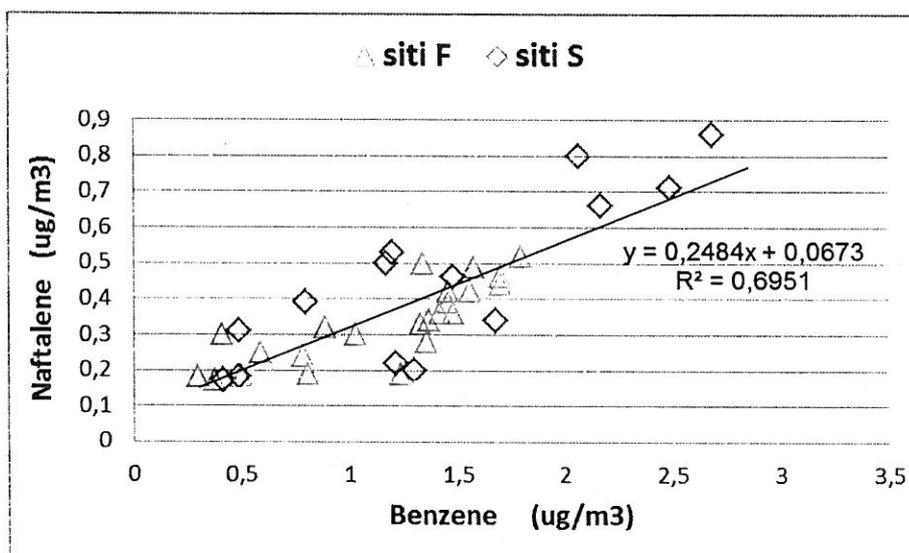
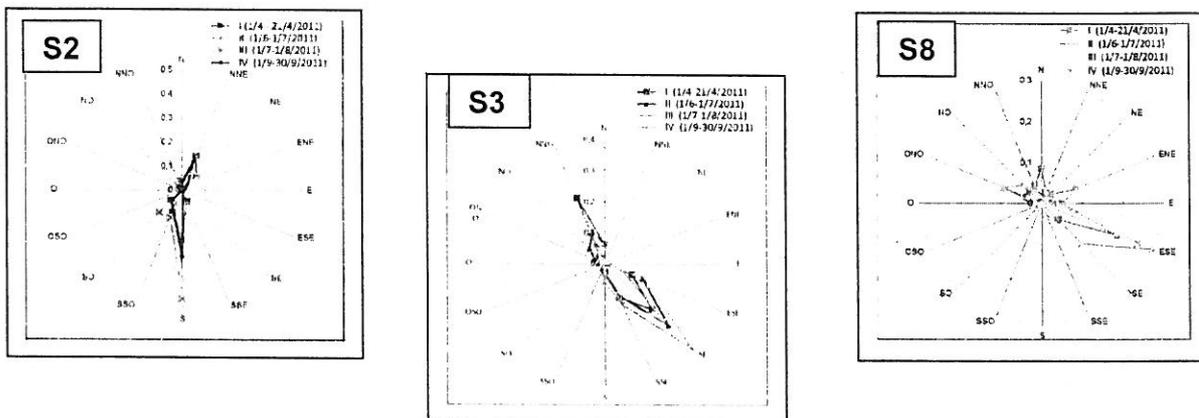


Figura 7. Correlazioni benzene - toluene durante i campionamenti con venti dominanti da **NORD**

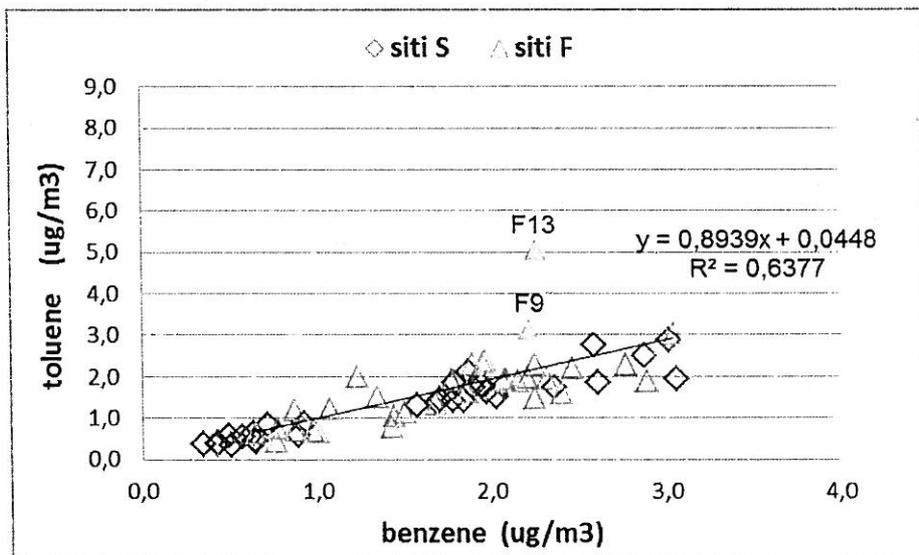
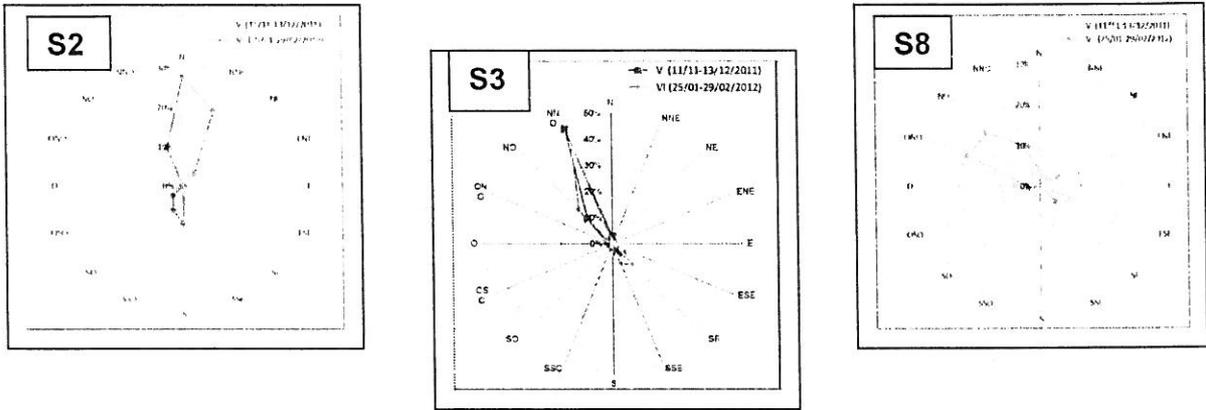


Figura 8. Correlazioni benzene - naftalene durante i campionamenti con venti dominanti da **NORD**

(a) tutti i siti; (b) escluso sito S7

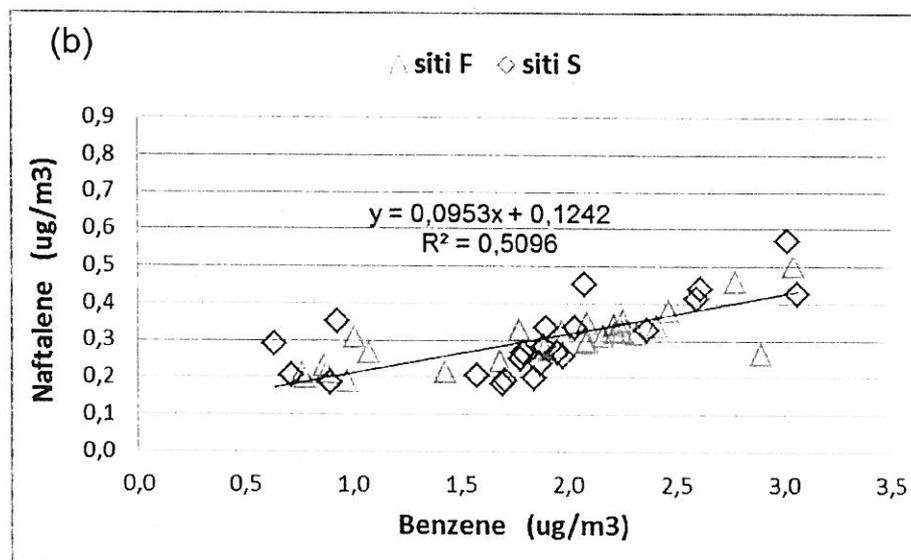
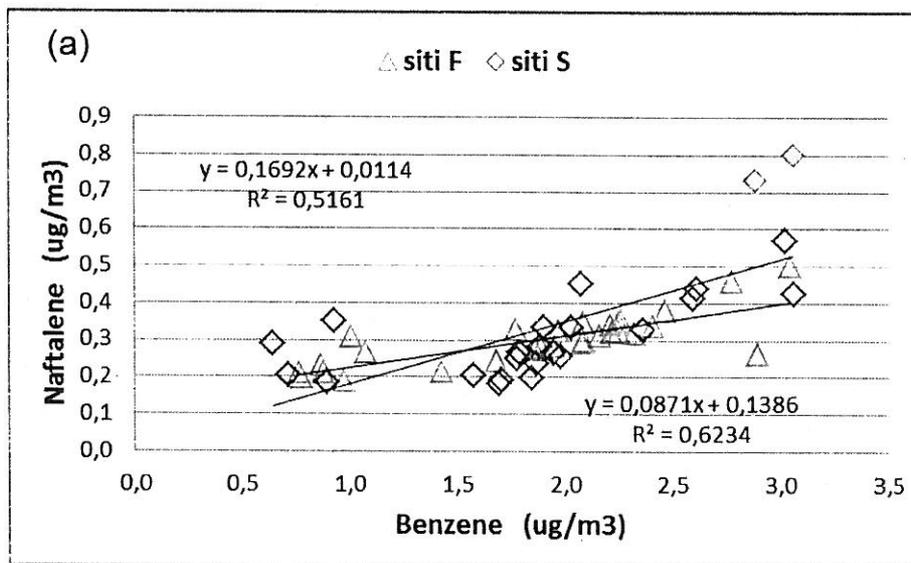
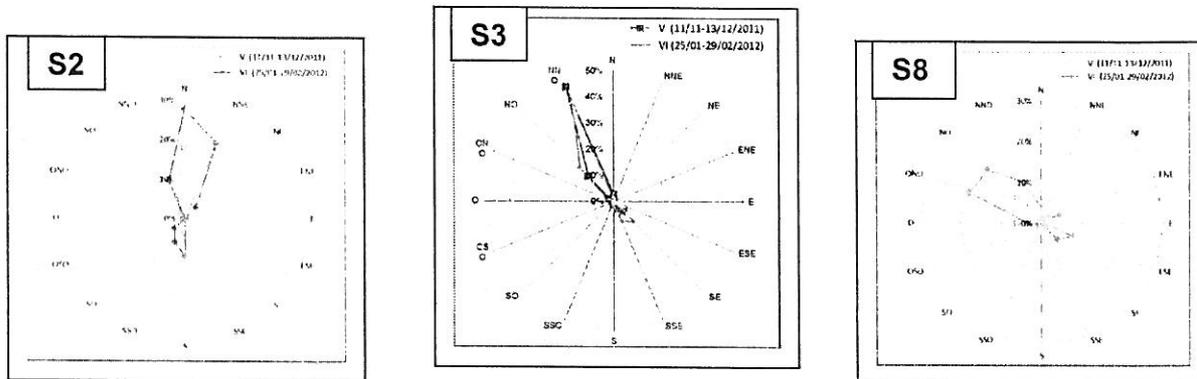


Figura 9. Mappa di isoconcentrazione del benzene con venti da SUD

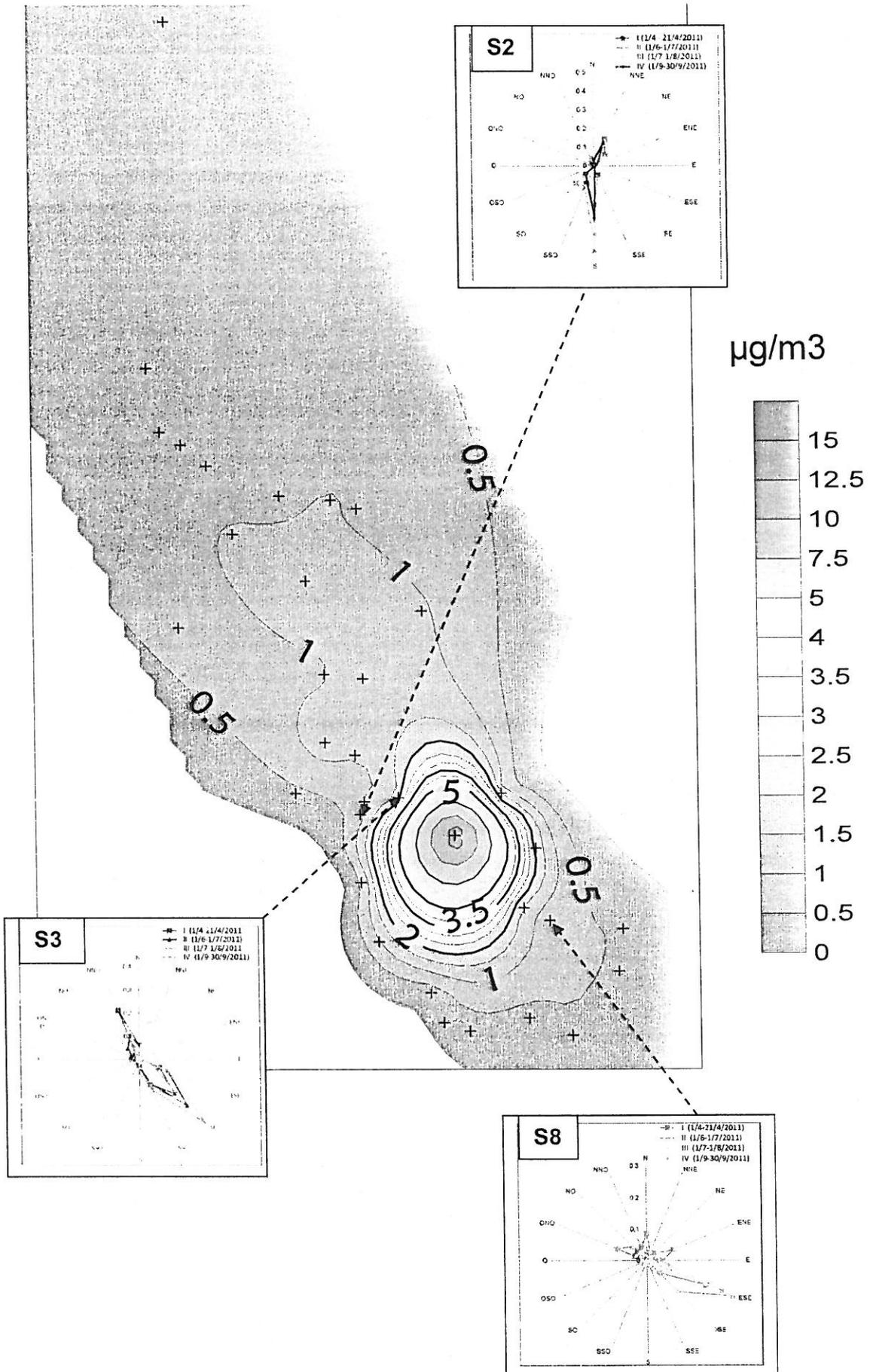


Figura 10, Mappa di isoconcentrazione del benzene con venti da NORD

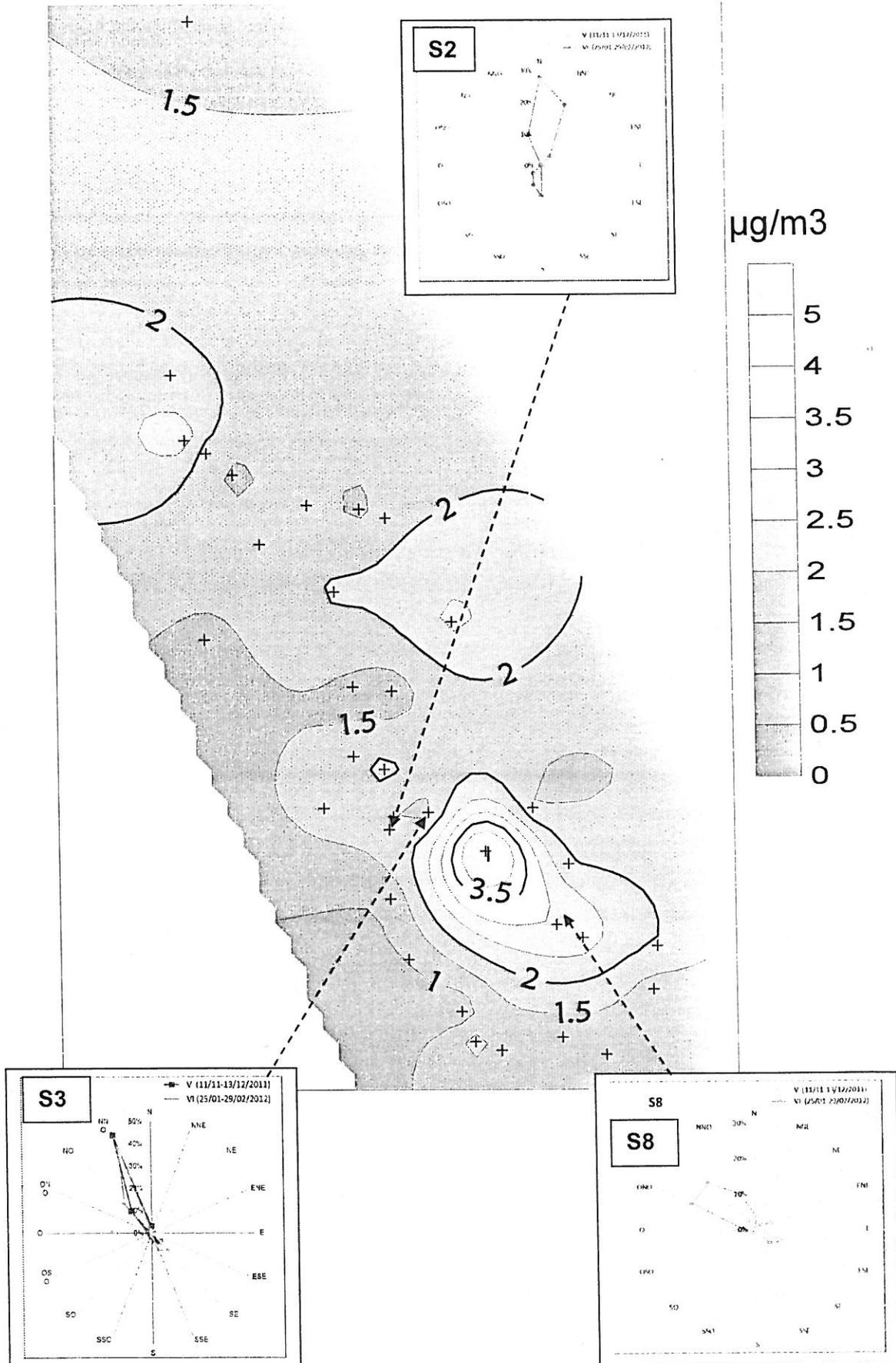


Figura 11. Confronto tra le concentrazioni medie di BTEX misurate nei siti S3 e S8, mediante campionamenti orari (ARPAL) e le concentrazioni misurate negli stessi siti mediante sistemi passivi

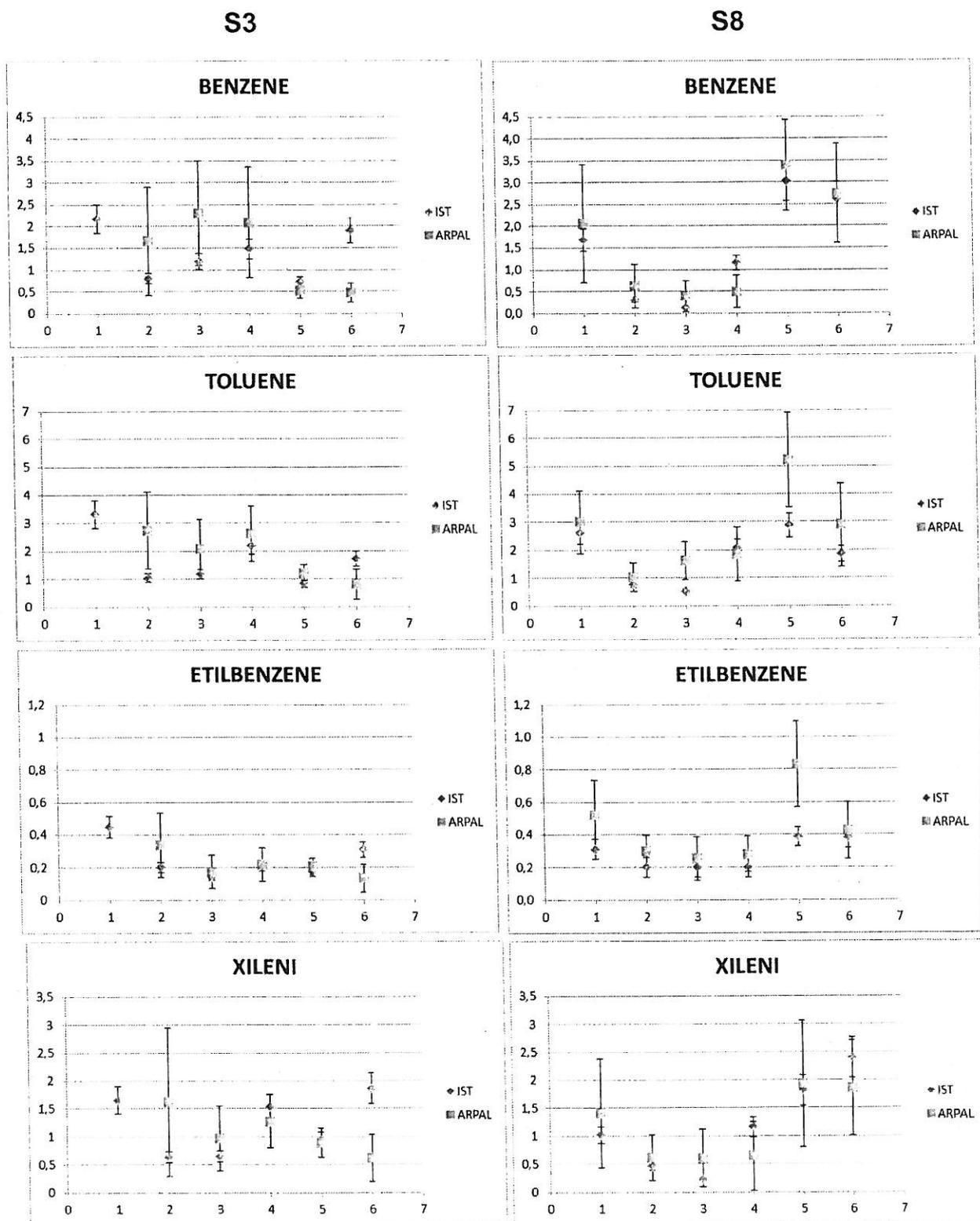
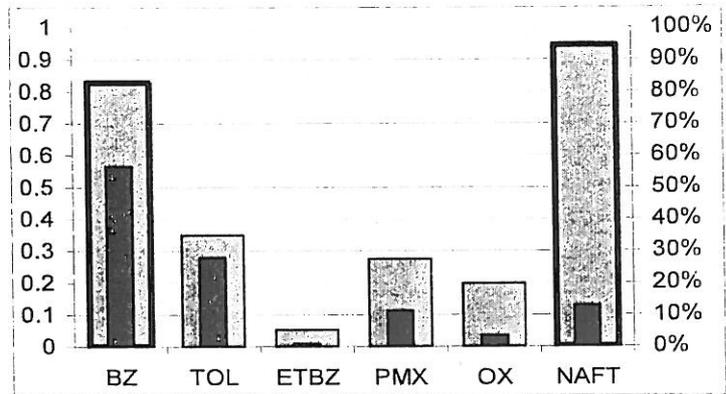


Figura 12. Profilo delle fonti derivanti da analisi statistiche multivariate di BTEX-N (campagne I, II, III, V e VI).

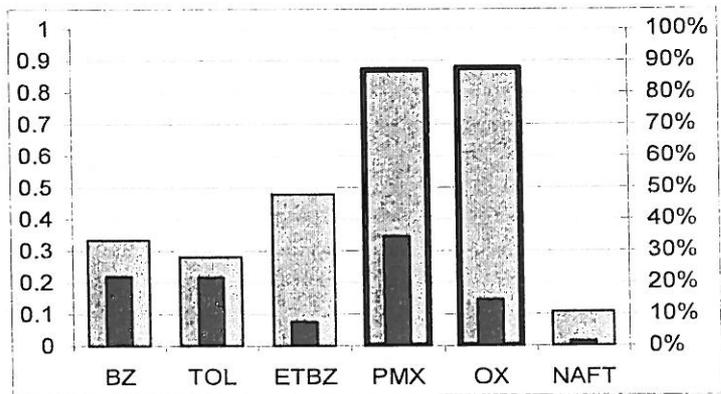
**Fonte A)**

*emissioni da cokeria e da impianti di riscaldamento a legna*



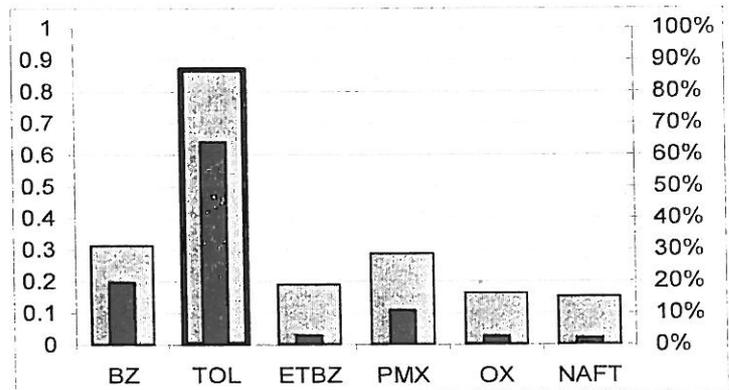
**Fonte B)**

*emissioni di solventi*



**Fonte C)**

*emissioni da traffico*



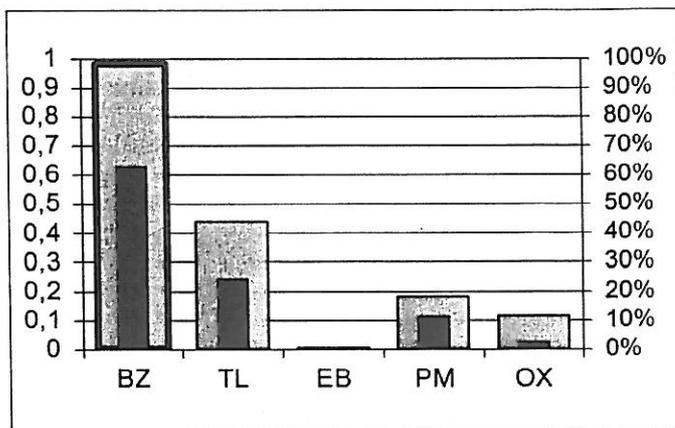
(Nota: L'altezza delle barre grigio chiaro indicata sull'asse sinistro indica la frazione del composto che si proietta sull'asse del componente principale. La sostanza caratterizza il profilo se la sua proiezione è  $\geq 0.7$ . Le barre più scure, all'interno di quelle grigio chiaro, rappresentano la composizione percentuale dei BTEX-N (con  $\Sigma\text{BTEX} = 1$ ) che si legge sull'asse destro.)

Figura 13. Profilo delle fonti derivanti da analisi statistiche multivariate di BTEX

(IV campagna)

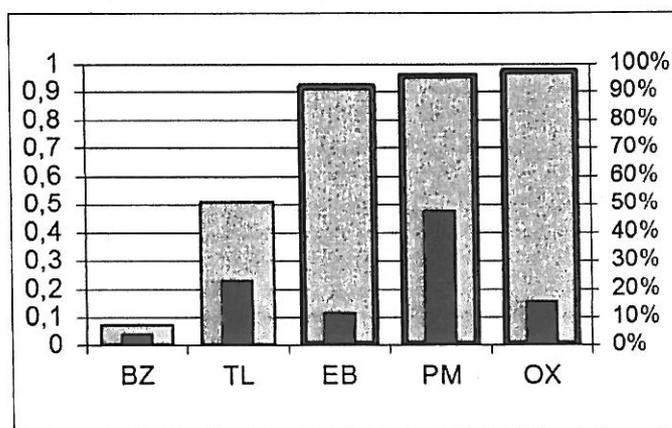
**Fonte A)**

*emissioni da cokeria e da impianti di riscaldamento a legna*



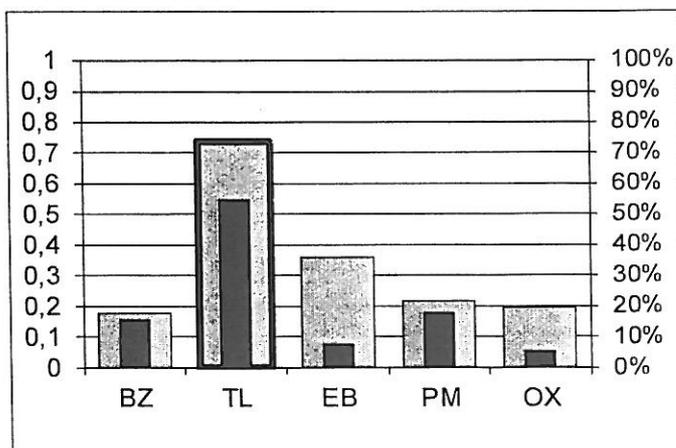
**Fonte B)**

*emissioni di solventi*



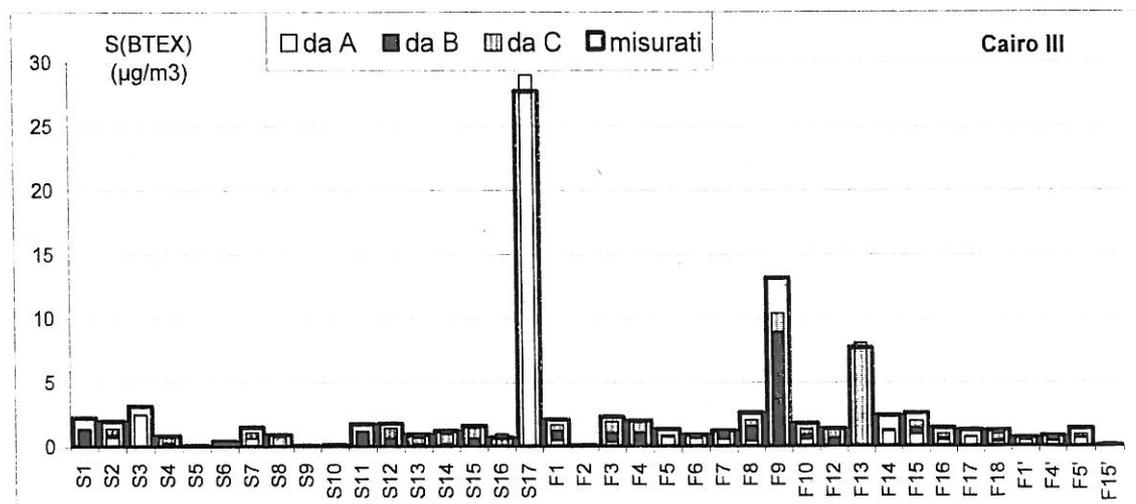
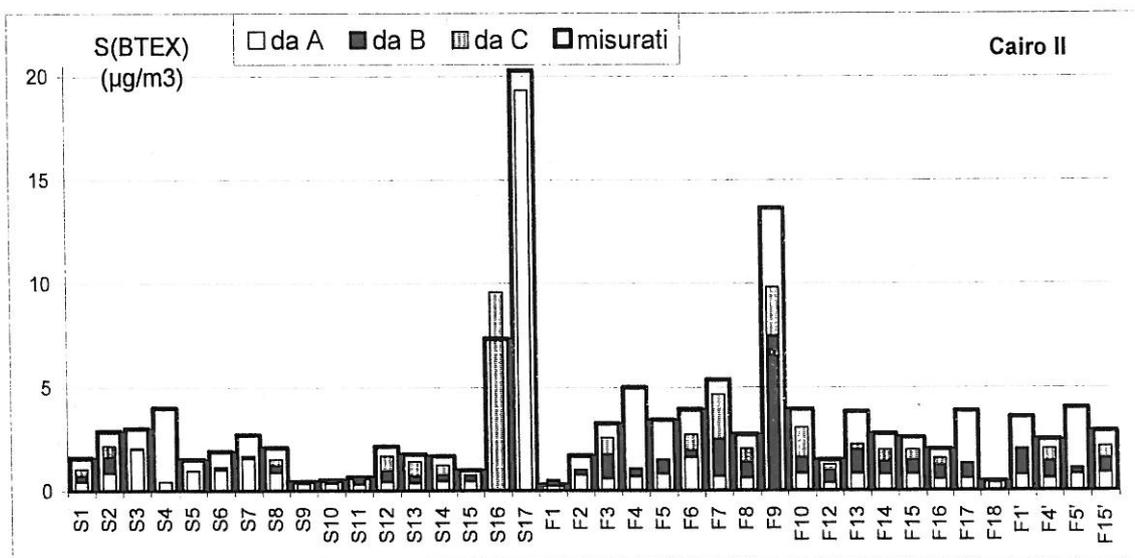
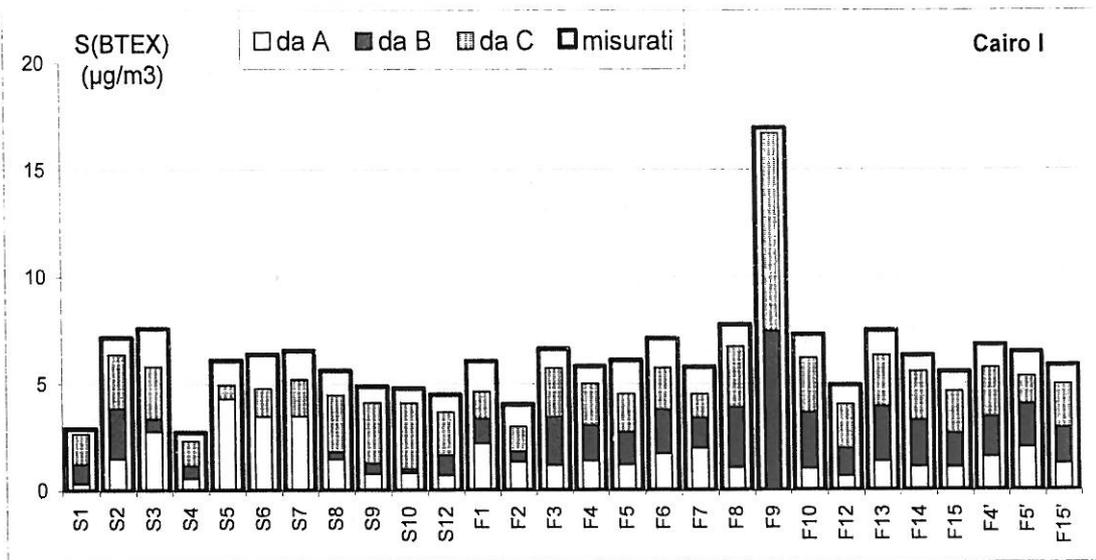
**Fonte C)**

*emissioni da traffico*



(vedere la Nota di Figura 12)

Figura 14. Istogramma in pila del contributo  $\Sigma$ BTEX, ripartito tra le varie fonti (A, B e C) confrontato con  $\Sigma$ BTEX misurati nei vari siti di campionamento della prima, seconda e terza



campagna

Figura 15

Istogramma in pila del contributo  $\Sigma$ BTEX, ripartito tra le varie fonti (A, B e C) confrontato con  $\Sigma$ BTEX misurati nei vari punti di campionamento della quarta, quinta e sesta campagna

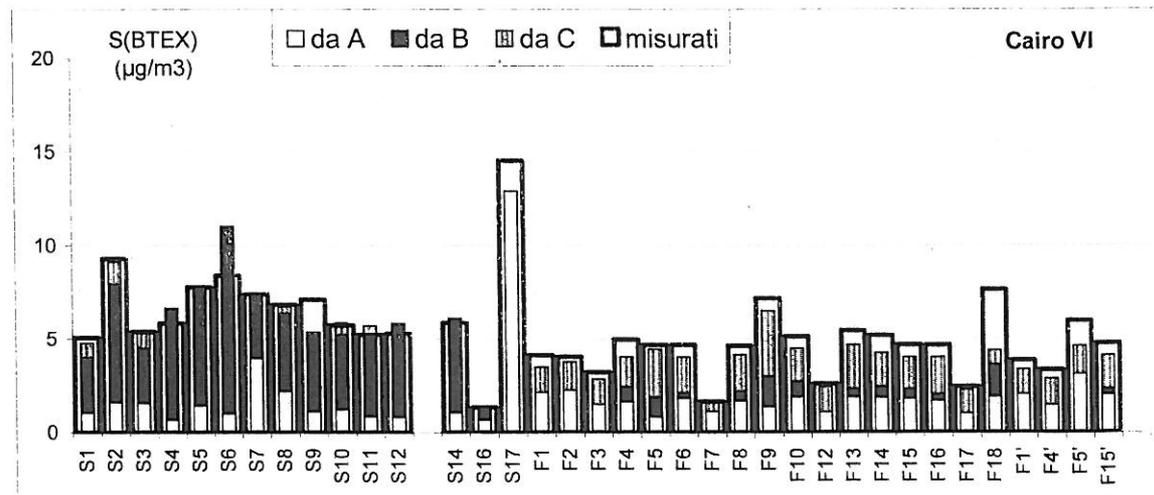
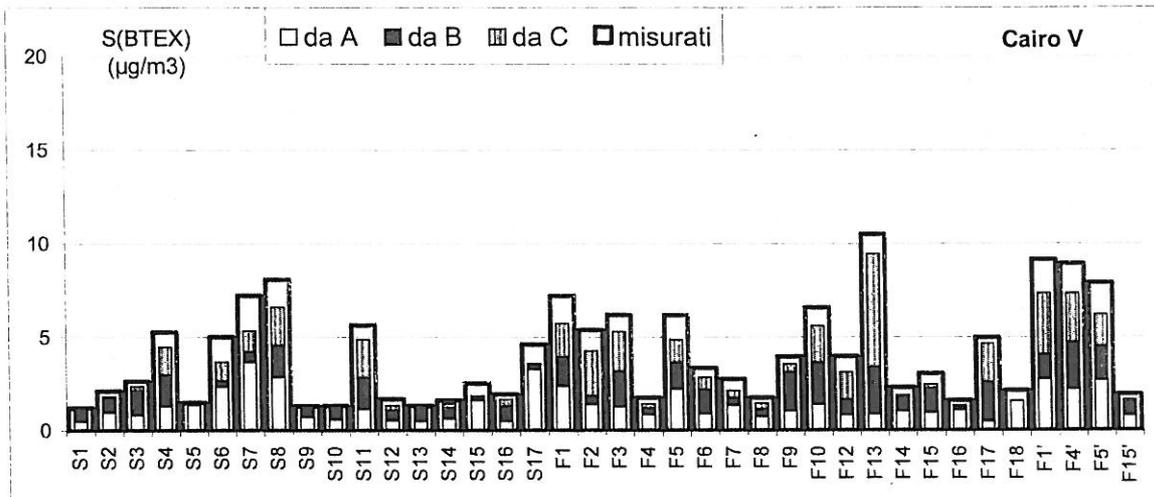
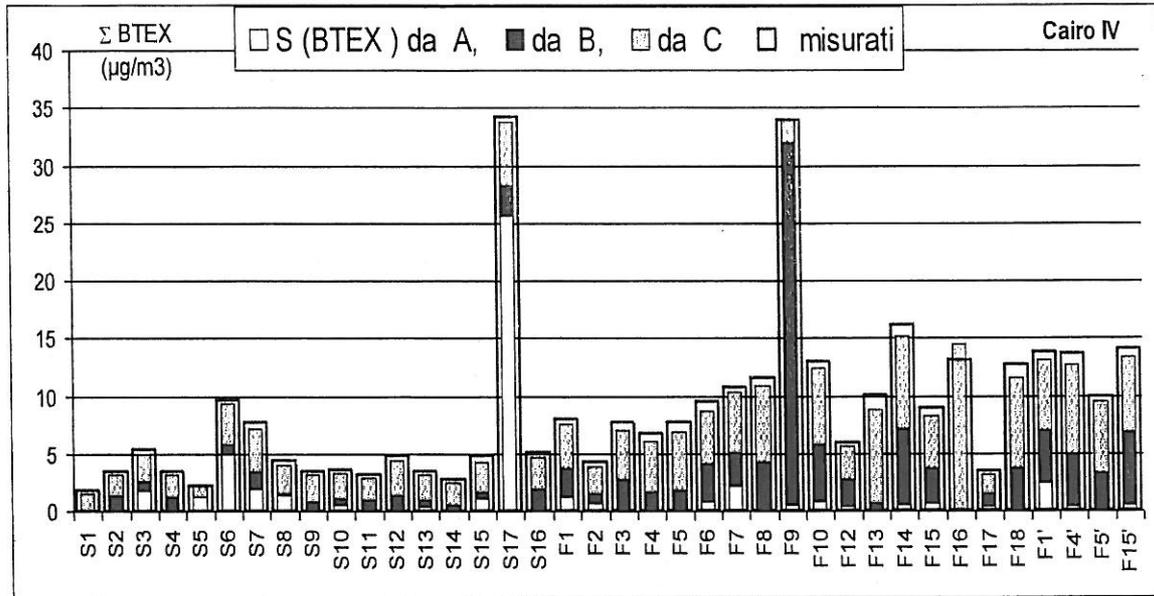


Figura 16. Analisi delle componenti principali su BTEX-N misurati e su COV identificati mediante lo ione specifico.

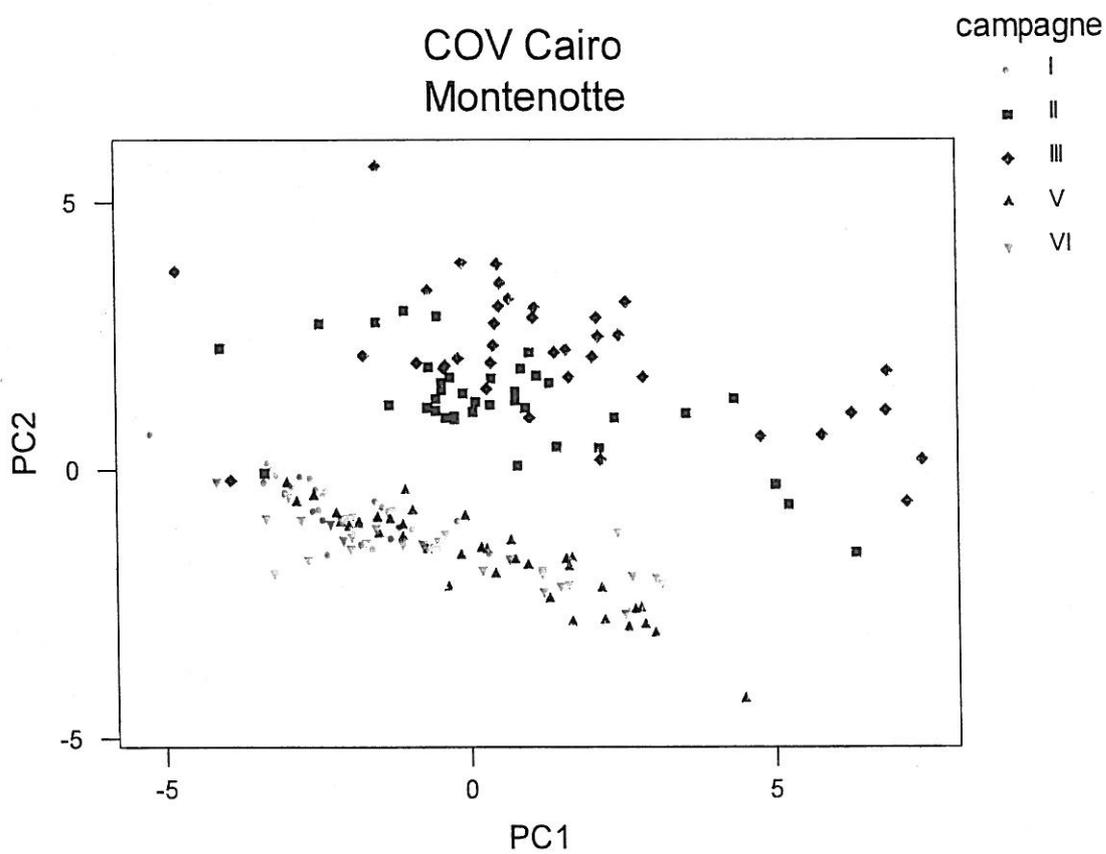
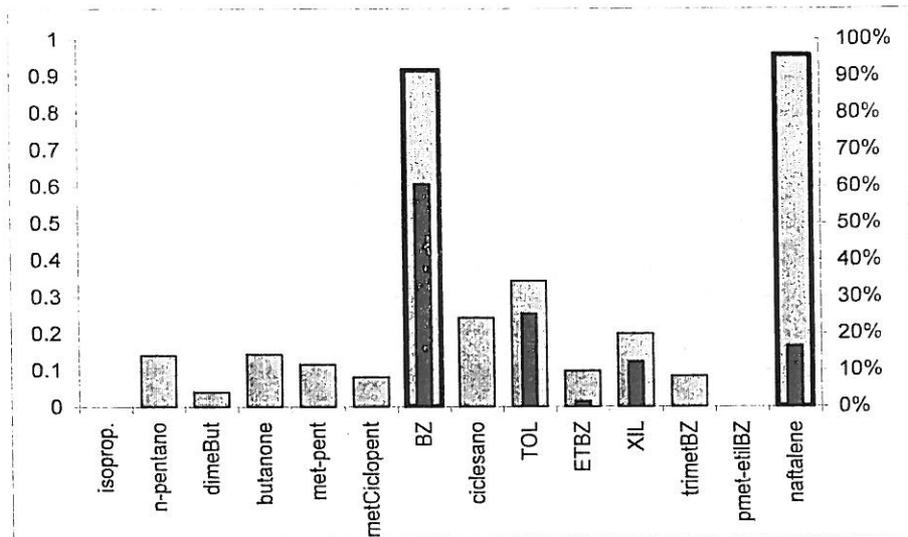
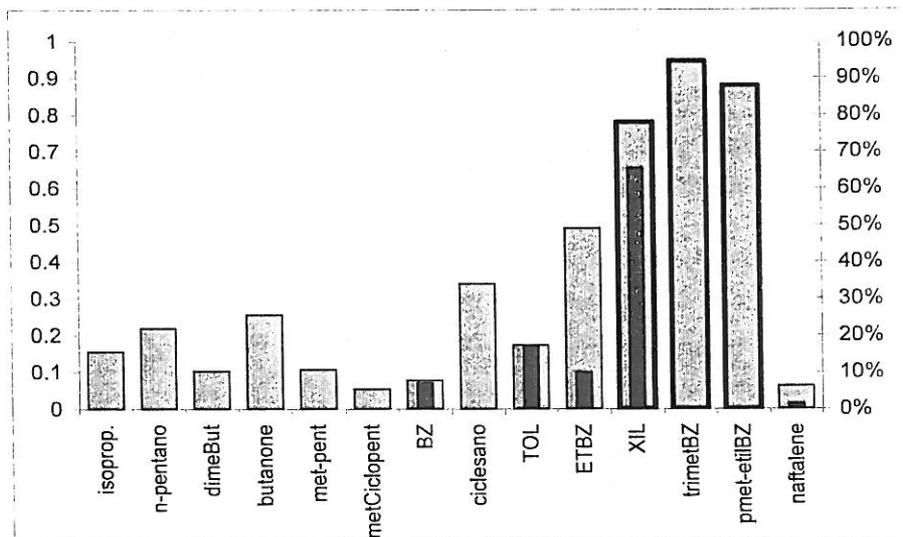


Figura 17. Profilo invernale delle fonti derivanti da analisi di BTEX e COV ione specifici

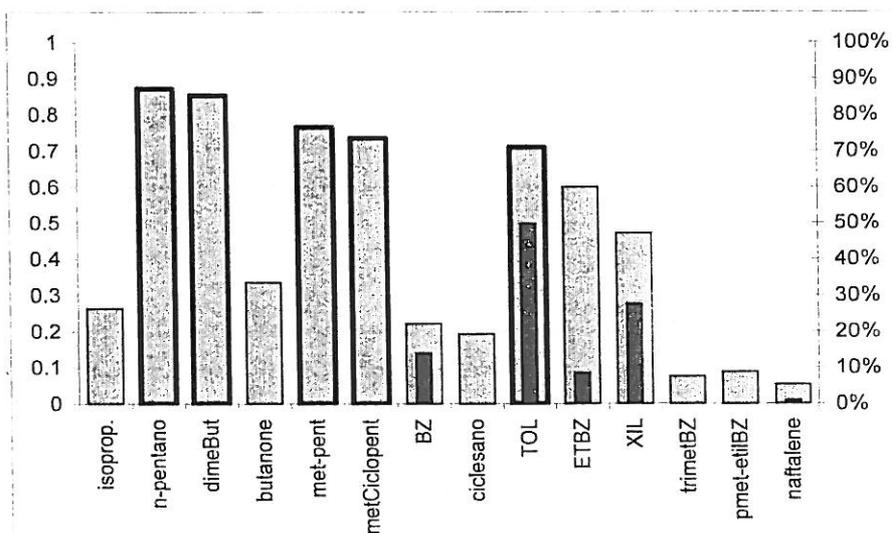
Fonte A)



Fonte B)



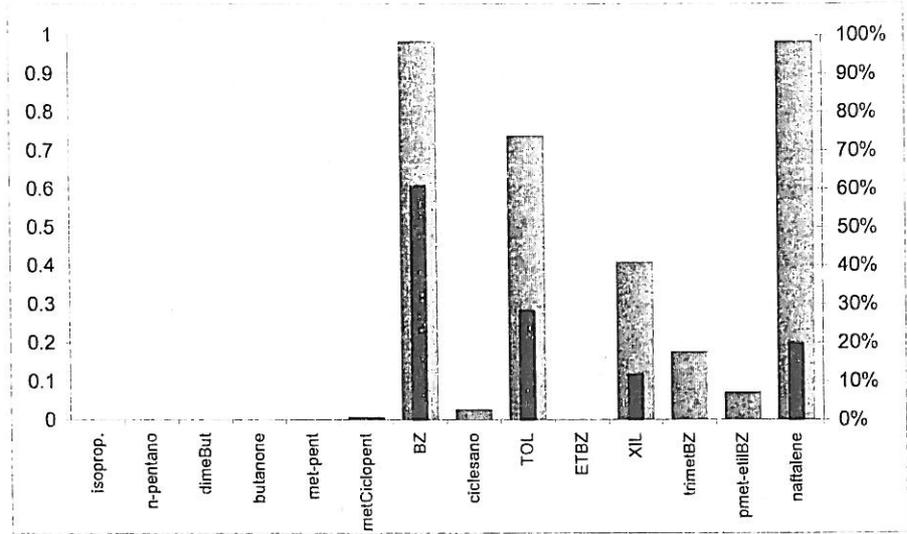
Fonte C)



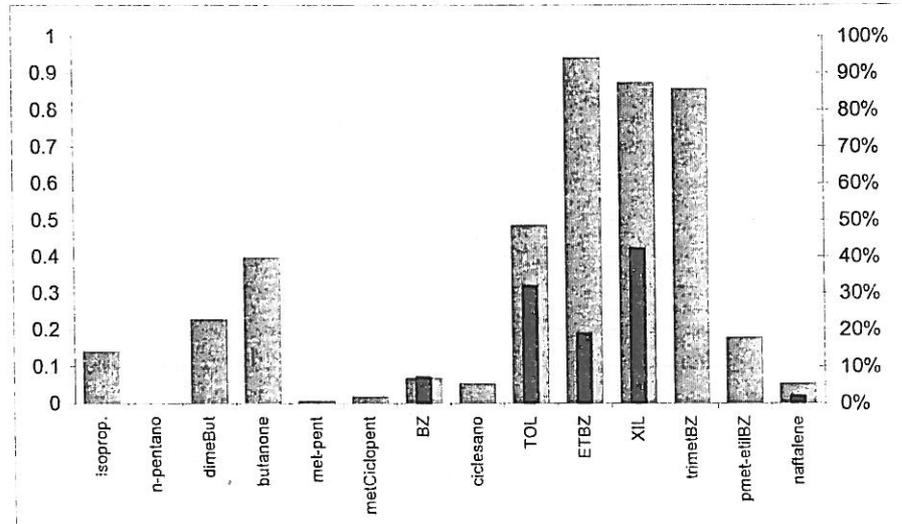
(vedere la Nota di Figura 12)

Figura 18. Profilo estivo delle fonti derivanti da analisi di BTEX e COV ione specifici

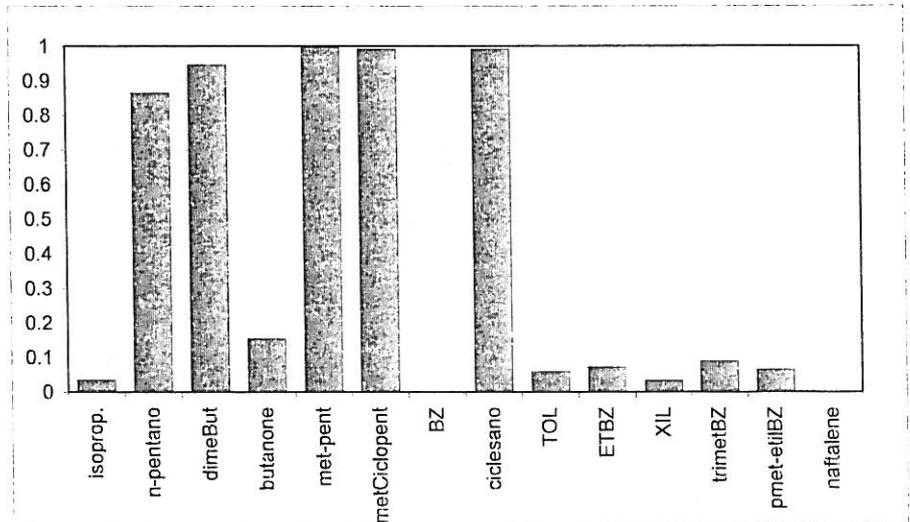
Fonte A)



Fonte B)



Fonte C)



(vedere la Nota di Figura 12)

Figura 19. Mappe di isoconcentrazione del contributo di benzene, derivante dalla fonte A)

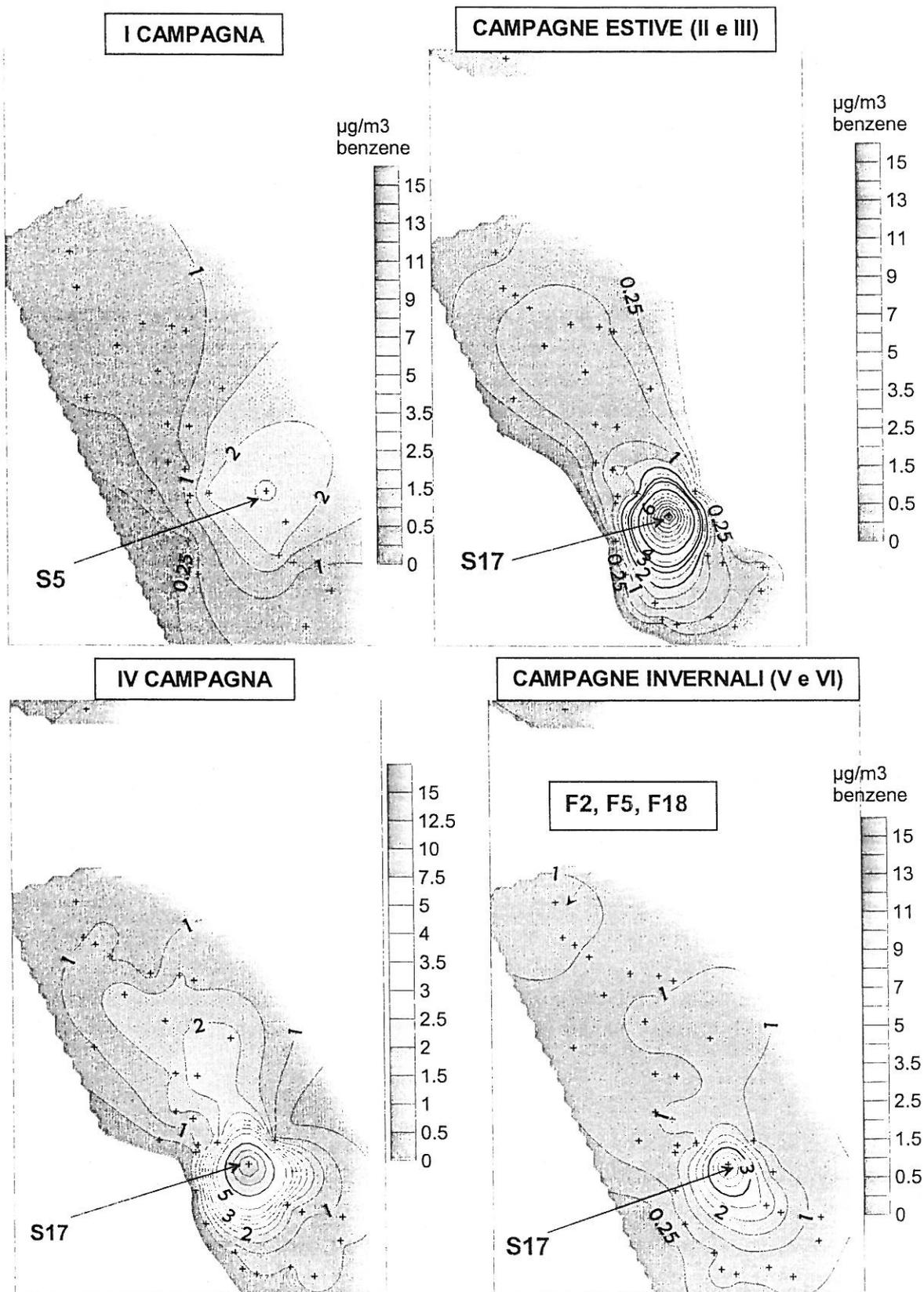


Figura 20. Mappa di isoconcentrazione del benzene annuo contribuito dalla fonte A (media delle sei campagne)

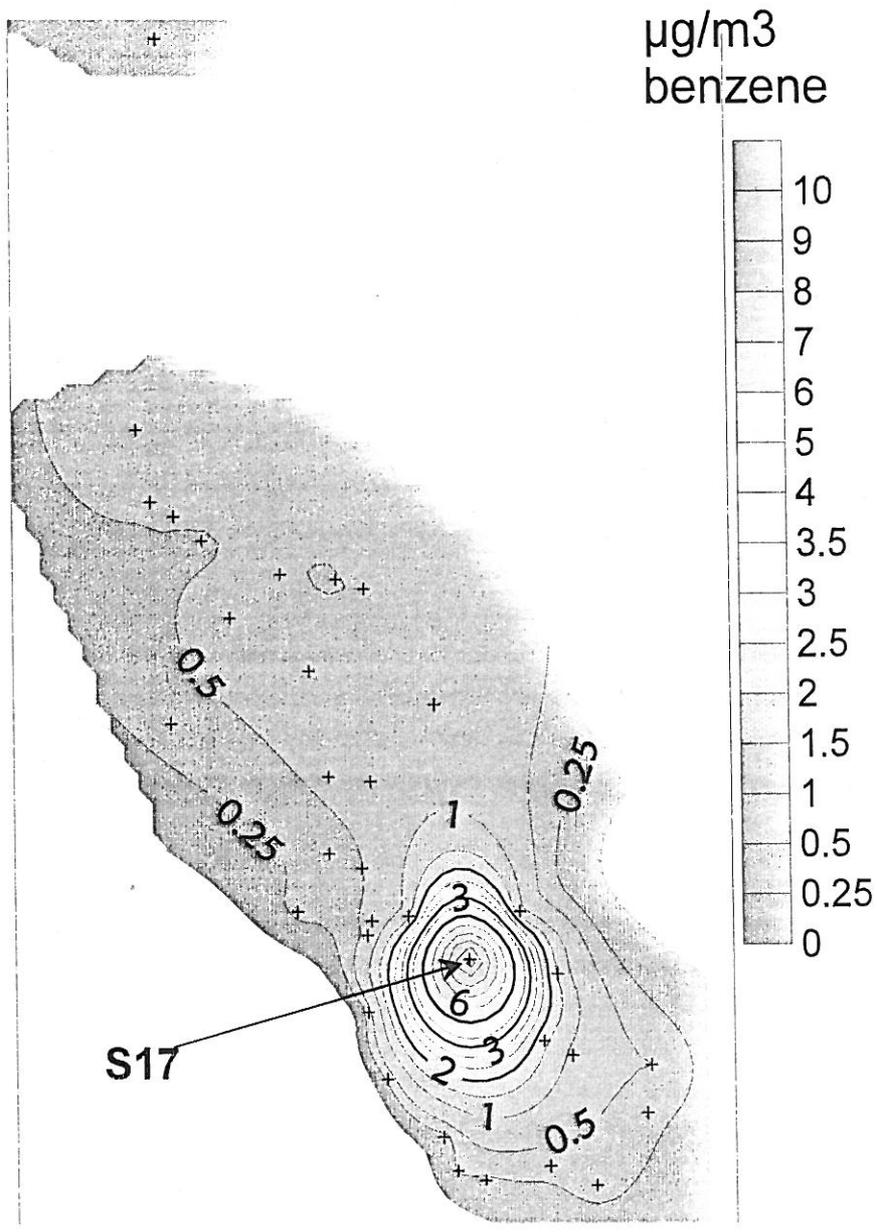


Figura 21. Mappe di isoconcentrazione del contributo di benzene, derivante dalla fonte B

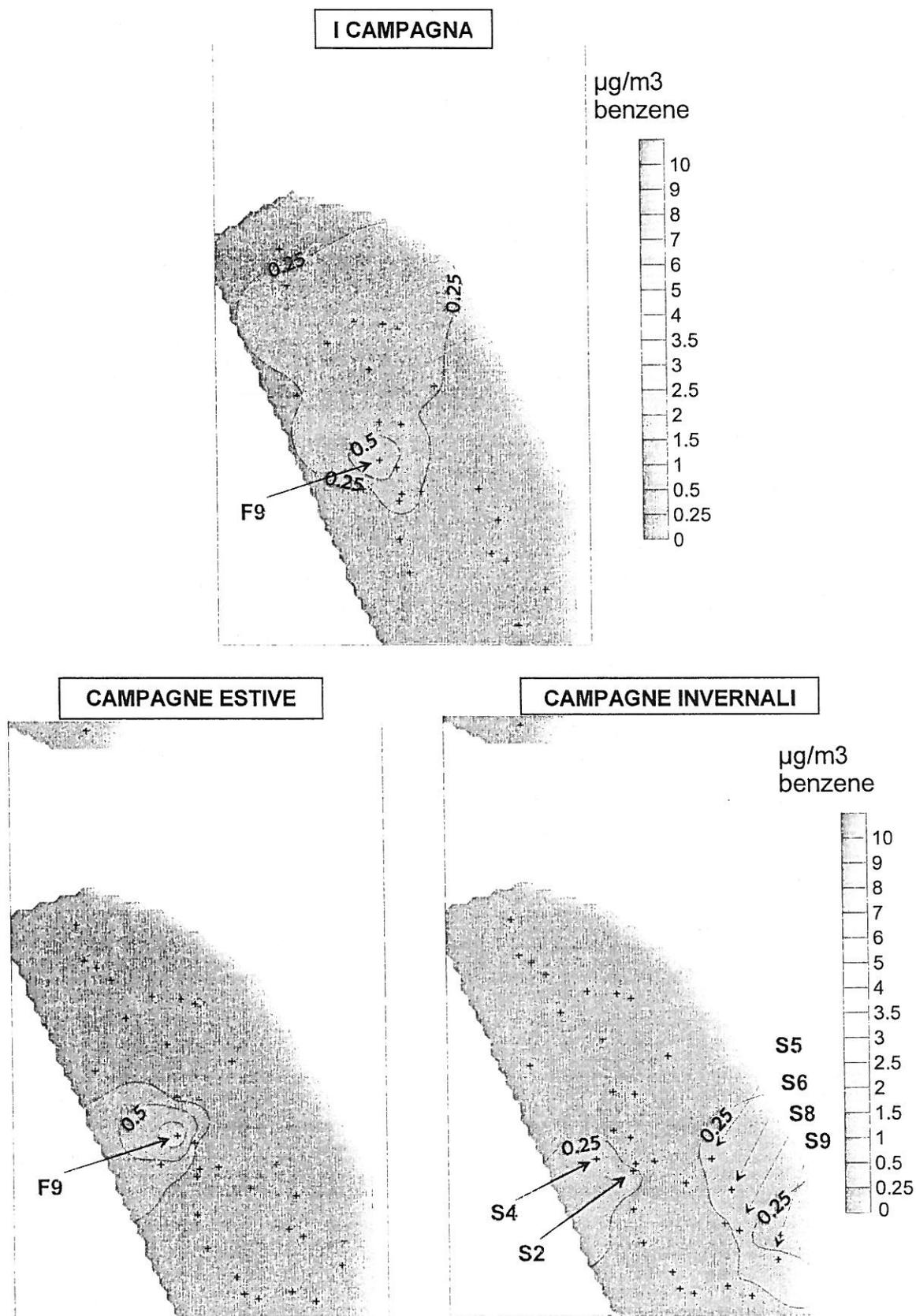


Figura 22. Mappe di isoconcentrazione del contributo di benzene, derivante dalla fonte C)

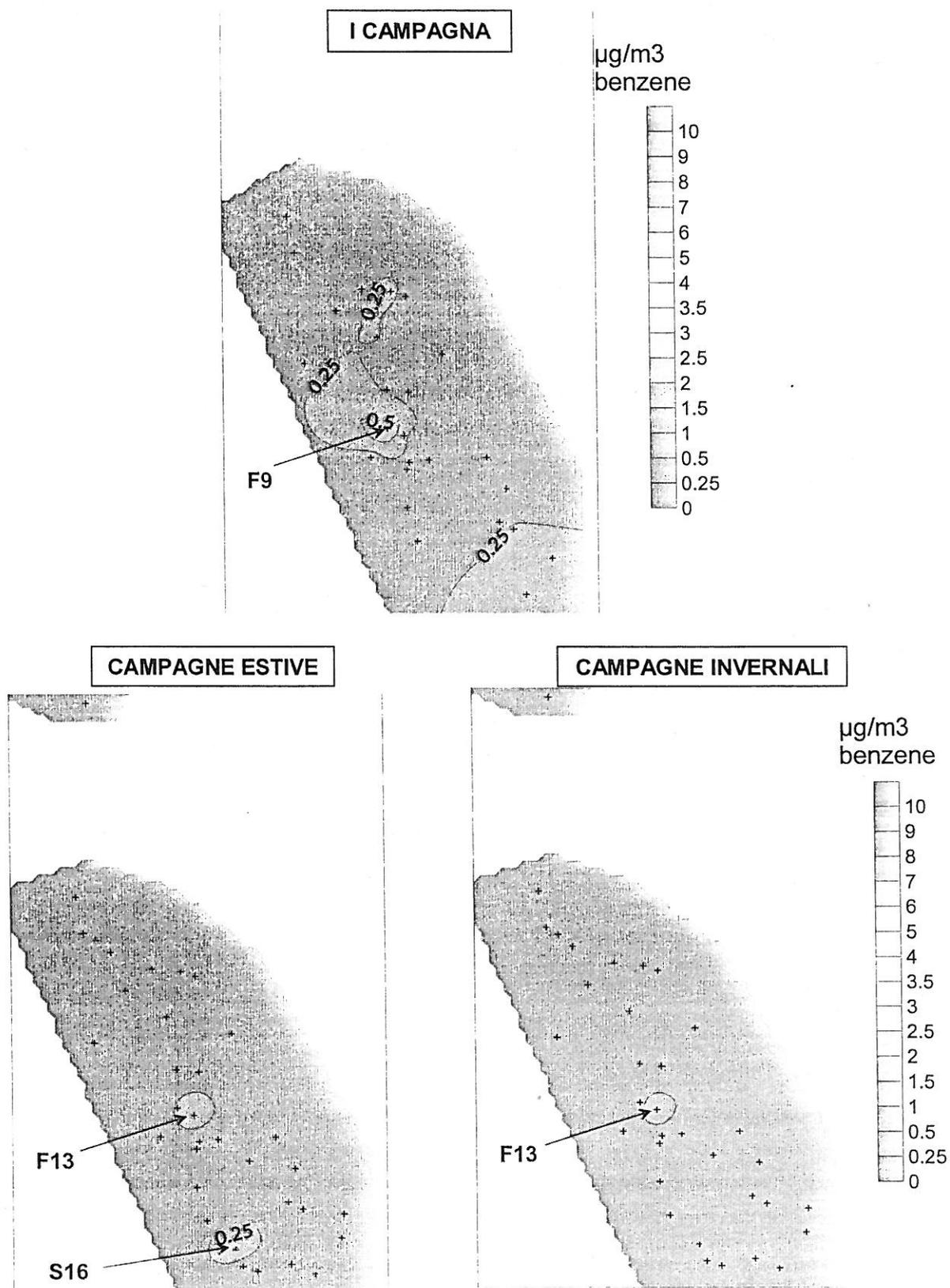
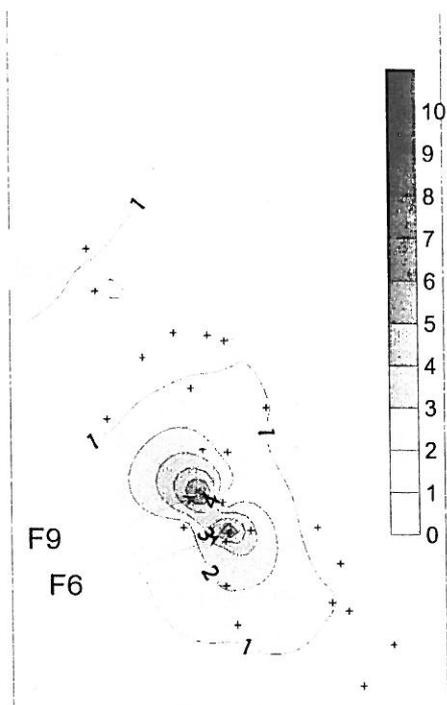
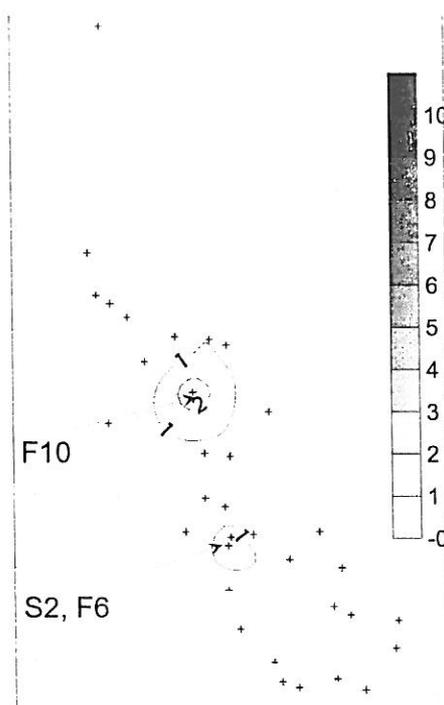


Figura 23. Mappe di isoconcentrazione derivanti dalla fonte 2-propanolo

I CAMPAGNA



CAMPAGNE INVERNALI



CAMPAGNE ESTIVE

