Campagna di monitoraggio di aria ambiente vento-selettiva, finalizzata alla determinazione dei metalli pesanti, nei pressi del cementificio Colacem S.p.A. di Galatina – SP 138 – 73010 – Soleto (LE).

Periodo di monitoraggio: 14 aprile ÷ 19 maggio 2021.

1. Premessa.

Nel periodo dal 14 aprile al 19 maggio 2021, l'Ufficio QA BR-LE-TA del Centro Regionale Aria di ARPA Puglia ha svolto una campagna di monitoraggio vento-selettiva in aria ambiente di ***microinquinanti inorganici*** (metalli pesanti), presso un'abitazione privata situata sulla strada provinciale SP 138 – 73010 Soleto (LE), in un'area prospiciente il cementificio Colacem S.p.A., impianto di Galatina (LE).

La campagna è stata effettuata attraverso l'impiego di un campionatore "Wind Select" in dotazione all'Agenzia, in grado di raccogliere il particolato atmosferico su diversi supporti di campionamento, così da campionare separatamente le frazioni di particolato in base al loro diametro aerodinamico ed in base alle condizioni del vento.

Il WindSelect (MonitoringSystems Gmbh, Austria) è dotato di una pompa di aspirazione, di un sistema di rilevazione della velocità e direzione del vento e di un meccanismo di valvole che, in funzione del segnale rilevato dal sensore meteo, può dirigere i flussi campionati in apposite e distinte cartucce in ciascuna delle quali vengono campionate, in maniera simultanea, le frazioni di particolato atmosferico d'interesse. È possibile, pertanto, programmare i campionamenti sia in funzione della direzione che della velocità del vento.

Ciascuna cartuccia WindSelect è costituita da 3 sezioni in cui vengono alloggiate membrane filtranti, su cui vengono campionate diverse frazioni di particolato (diametro particolato > 10 µm; diametro < 2,5 µm; diametro compreso fra 2,5 e 10 µm).

In Figura 1 è riportata un'immagine del campionatore WindSelect installato presso il sito di monitoraggio. Sullo sfondo è ben visibile parte dell'impianto Colacem.

Le informazioni relative all'esecuzione della campagna di campionamento del particolato mediante WindSelect di cui al presente report sono riportate nell'allegato verbale di campionamento (Allegato I) redatto dai tecnici dell'Ufficio QA BRLETA (prot. ARPA n. 43218 del 14/06/2021).

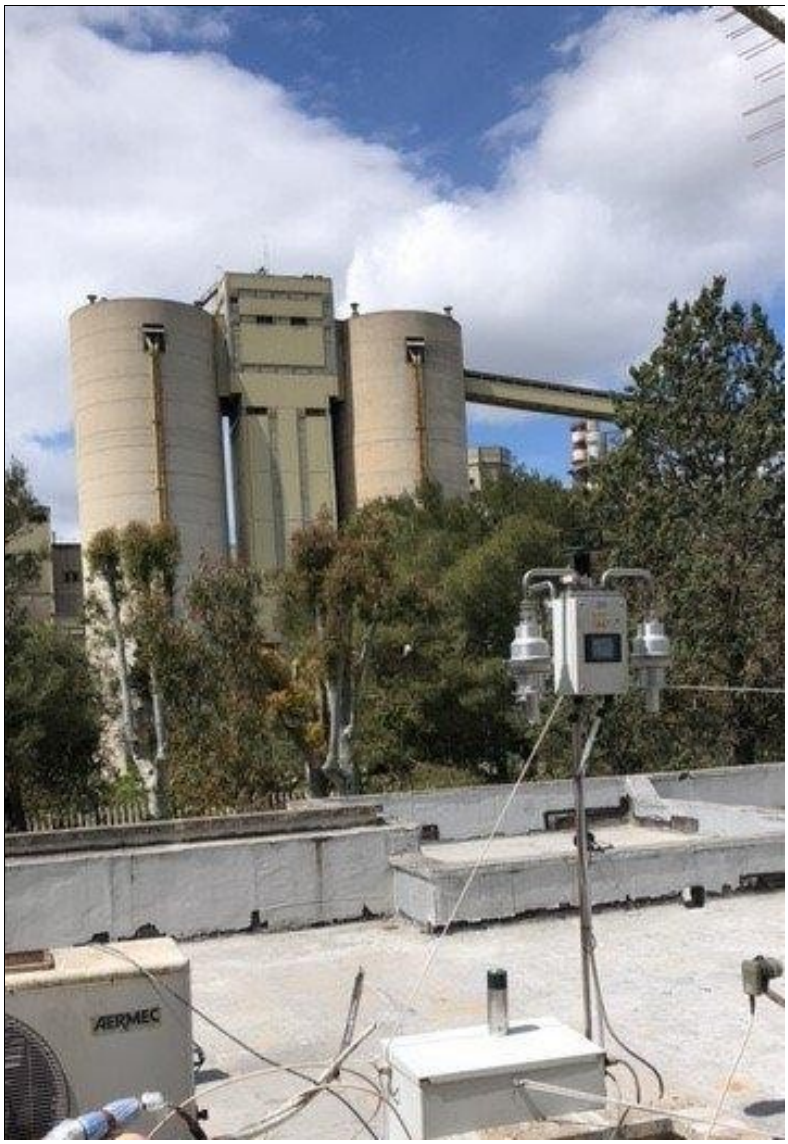

Figura 1. Vista del campionatore WindSelect con l'impianto Colacem sullo sfondo.

Nel presente report si riportano i risultati del monitoraggio e le valutazioni circa i dati ottenuti. Le attività analitiche sui campioni di particolato raccolti sono state effettuate presso i Servizi Laboratorio del DAP dell'Arpa di Brindisi che ha trasmesso i Rapporti di Prova n. 10654, 10727, 10656, 10730, 10657, 10733, 10658 e 10735 in data 17/01/2022 (Allegato II).

2. Il sito di monitoraggio.

Il sito di monitoraggio e l'area circostante sono mostrati nelle ortofotografie seguenti, dove è rappresentata anche la ripartizione delle diverse aree del campionamento.

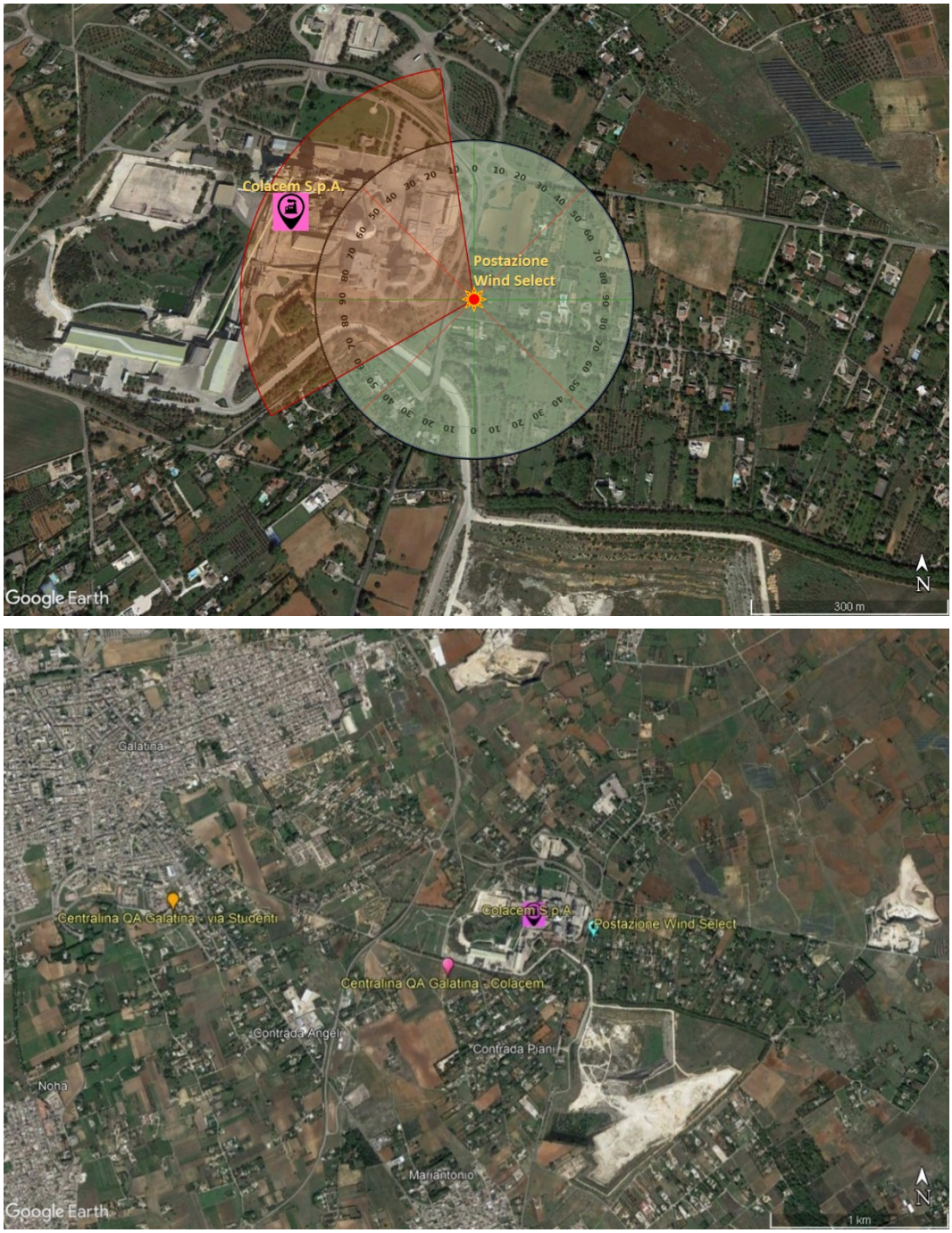

Figura 2. Geolocalizzazione del sito di monitoraggio, ripartizione delle aree di campionamento ed ubicazioni delle limitrofe centraline di monitoraggio della qualità dell'aria.

Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione dell'Ambiente

Sede legale: Corso Trieste 27, 70126 Bari
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150
www.arpa.puglia.it
C.F. e P. IVA. 05830420724

Direzione Scientifica
Centro Regionale Aria
Corso Trieste 27, 70126 Bari
Tel. 080 5460201 Fax 080 5460200
e-mail: *aria@arpa.puglia.it*

In tabella 1 sono indicate le impostazioni utilizzate per lo svolgimento dalla presente campagna di monitoraggio:

Tabella 1. Impostazioni utilizzate per il campionamento.

Cartuccia	Settore	Identificativo	Velocità del vento (Velocità minima campionata)
1	240° ÷ 350°	SOTTOVENTO ZONA INDUSTRIALE	≥0.5 m/s
2	351° ÷ 239°	SOPRAVENTO ZONA INDUSTRIALE	
3	0°-360°	CALMA DI VENTO	<0.5 m/s

Le caratteristiche del sito e alcuni dati meteorologici rilevati presso la vicina centralina QA Galatina-Colacem nel corso della campagna sono riportati nelle tabelle 2 e 3.

Tabella 2. Sito e condizioni meteorologiche durante il monitoraggio

SITO	Coordinate	Distanza dai confini dell'area industriale	Distanza dai margini del centro abitato	Altezza del punto di campionamento rispetto alla strada	Stagione	Media della Temperatura Ambiente (°C)	Pioggia nel periodo di monitoraggio (cumulativo) (mm)
Abitazione su SP138 per Soleto	40.165757°N; 18.203071°E	~50 m	~2000 m	~3.5 m	Primavera	16	38

Nel periodo monitorato sono stati registrati 7 giorni piovosi (PIOGGIA > 0,20 mm di acqua). La pioggia cumulata giornalmente (mm/m^2), le temperature medie giornaliere (°C), la direzione prevalente (DV) e la velocità media del vento (VV) nel periodo del monitoraggio sono riportati in tabella 3.

Tabella 3. Dati meteo del periodo (Stazione QA Galatina-Colacem).

Data	VV	DV	PIOGGIA	TEMP	UMID
	m/s	SETTORE	mm	gradi °C	%
14/04/2021	3.4	NNO	0.0	11.1	64.2
15/04/2021	2.8	NNO	0.0	10.6	55.7
16/04/2021	3.1	N	0.0	10.6	62.0
17/04/2021	4.1	N	0.0	12.7	63.2
18/04/2021	1.8	ONO	2.2	12.8	64.5
19/04/2021	1.7	O	0.4	11.3	81.7

Data	VV	DV	PIOGGIA	TEMP	UMID
	m/s	SETTORE	mm	gradi °C	%
20/04/2021	2.0	OSO	0.0	12.4	68.9
21/04/2021	2.0	SO	0.0	13.2	68.0
22/04/2021	3.7	SSE	3.8	13.5	88.8
23/04/2021	2.2	ESE	10.4	14.4	82.8
24/04/2021	3.0	N	6.2	13.6	82.6
25/04/2021	2.5	N	0.0	15.0	63.6

Data	VV	DV	PIOGGIA	TEMP	UMID
	m/s	SETTORE	mm	gradi °C	%
26/04/2021	3.0	S	0.0	15.8	61.3
27/04/2021	4.6	SSE	0.0	16.4	81.1
28/04/2021	2.1	ESE	0.0	18.5	79.9
29/04/2021	1.6	ESE	0.2	18.9	73.8
30/04/2021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
01/05/2021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
02/05/2021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
03/05/2021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
04/05/2021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
05/05/2021	2.2	OSO	0.0	18.4	62.5
06/05/2021	2.4	SO	0.0	18.4	66.3
07/05/2021	2.4	SSO	0.0	19.0	67.2
08/05/2021	3.7	NNO	0.0	19.2	60.2

Data	VV	DV	PIOGGIA	TEMP	UMID
	m/s	SETTORE	mm	gradi °C	%
09/05/2021	3.0	NNE	0.0	19.3	51.4
10/05/2021	2.5	ESE	0.0	19.0	65.5
11/05/2021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
12/05/2021	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
13/05/2021	4.4	SO	0.0	18.6	57.5
14/05/2021	4.1	SO	1.4	19.0	64.9
15/05/2021	3.2	E	13.8	16.4	80.0
16/05/2021	2.9	OSO	0.0	19.3	61.5
17/05/2021	4.8	SO	0.0	21.7	n.d.
18/05/2021	2.6	NNE	0.0	20.4	n.d.
19/05/2021	3.2	OSO	0.0	20.2	n.d.
n.d.: non disponibile					

Di seguito si riporta il grafico della rosa dei venti rilevati nell'intero periodo della campagna di monitoraggio. Come mostrano le occorrenze riportate nella tabella allegata al grafico in figura 3, il sito di campionamento è risultato più frequentemente sopravento rispetto all'area dell'impianto.

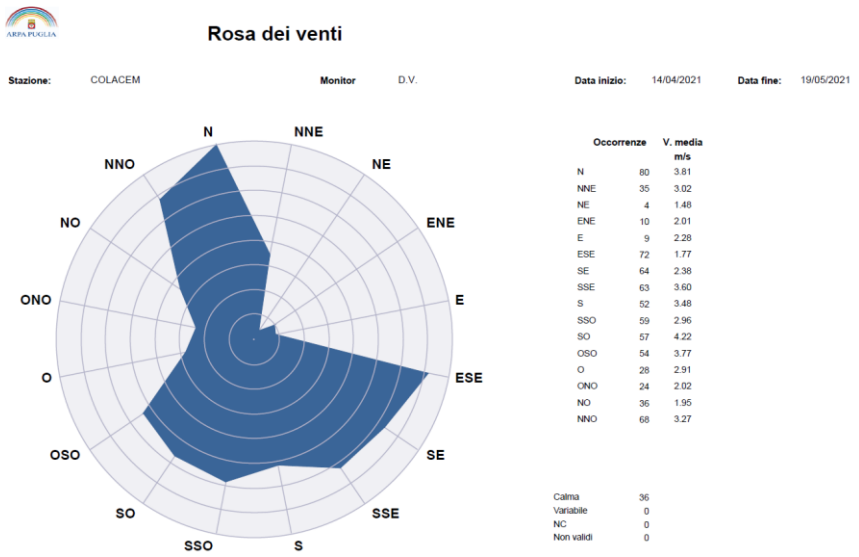

Figura 3. Rosa dei venti nel periodo di monitoraggio (sito: Centralina QA Galatina-Colacem)

Le concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} registrate presso le stazioni fisse circostanti (Lecce-Garigliano, Galatina-Colacem, Galatina-Studenti), rilevate durante la campagna di monitoraggio vento-selettiva, sono riportante in tabella 4 ed i relativi andamenti sono mostrati nel grafico di Figura 4.

In tale periodo, presso le succitate centraline non sono stati registrati superamenti del valore limite sulla media giornaliera, pari a 50 µg/m^3, previsto dal Decreto Legislativo 155/2010.

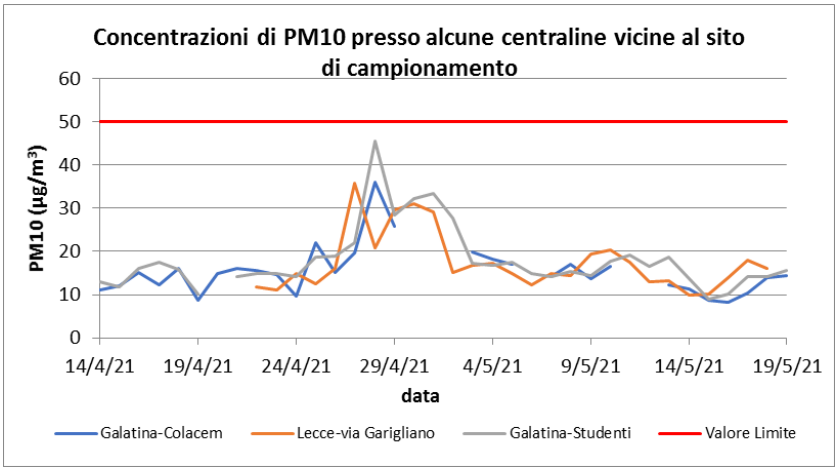

Figura 4. Andamenti delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} registrate presso le stazioni RRQA Lecce-Garigliano, Galatina-Colacem e Galatina-Studenti nel periodo di monitoraggio.

Tabella 4. Medie giornaliere di PM_{10}

Data	Galatina-Colacem	Lecce-via Garigliano	Galatina-Studenti
	µg/m^3		
14/04/2021	11	n.d.	13
15/04/2021	12	n.d.	12
16/04/2021	15	n.d.	16
17/04/2021	12	n.d.	17
18/04/2021	16	n.d.	16
19/04/2021	9	n.d.	10
20/04/2021	15	n.d.	
21/04/2021	16	n.d.	14
22/04/2021	16	n.d.	15
23/04/2021	15	12	15
24/04/2021	10	11	14
25/04/2021	22	15	19
26/04/2021	15	13	19
27/04/2021	20	16	22
28/04/2021	36	36	46
29/04/2021	26	21	28
30/04/2021	n.d.	30	32
01/05/2021	n.d.	31	33
02/05/2021	n.d.	29	28
03/05/2021	20	15	17
04/05/2021	18	17	17
05/05/2021	17	17	18

Data	Galatina-Colacem	Lecce-via Garigliano	Galatina-Studenti
	µg/m^3		
06/05/2021	n.d.	15	15
07/05/2021	14	12	14
08/05/2021	17	15	15
09/05/2021	14	14	15
10/05/2021	17	20	18
11/05/2021	n.d.	20	19
12/05/2021	n.d.	18	17

Data	Galatina-Colacem	Lecce-via Garigliano	Galatina-Studenti
	µg/m^3		
13/05/2021	12	13	19
14/05/2021	11	13	14
15/05/2021	9	10	9
16/05/2021	8	10	10
17/05/2021	10	14	14
18/05/2021	14	18	14
19/05/2021	14	16	16

3. Risultati del monitoraggio

I metalli pesanti presenti nel particolato atmosferico hanno origine sia antropica che naturale. Fonti naturali sono ad esempio l'erosione dei suoli e le eruzioni vulcaniche. Fra le sorgenti antropiche vi sono una molteplice varietà di fonti di origine industriale quali attività minerarie, fonderie, raffinerie, inceneritori di rifiuti o dall'utilizzo di combustibili fossili.[1] L'emissione di piombo, derivante principalmente da autoveicoli che impiegano benzina additivata con Pb, è stata più recentemente drasticamente ridotta con l'adozione di "benzina verde".[2] In generale, all'esercizio di un cementificio sono frequentemente associati emissioni di polveri contenenti arsenico, cadmio, nichel, piombo, cromo, nonchè zinco, cobalto, rame, ferro e manganese, oltre a tracce di svariati altri metalli,[3,4,5] presenti come impurezze nelle materie prime e rilasciati in atmosfera nel processo di calcinazione, in funzione della loro volatilità.[6]. I metalli pesanti, sebbene presenti in bassissime concentrazioni, possono comportare una vasta gamma di effetti negativi sull'ambiente e sull'uomo. Gli effetti sull'ambiente sono in particolare legati alla spiccata tendenza dei metalli ad accumularsi nei tessuti animali e vegetali.

[1] Moreno T et al. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 40 (2006) 6791–6803.
[2] Decreto del Presidente del Consiglio dei ministri della Repubblica Italiana 23 novembre 2000, n. 434, in materia di "*Regolamento recante recepimento della direttiva 98/70/CE relativa alla qualità della benzina e del combustibile diesel*"
[3]Blois, L; Lay-Ekuakille, A. Environmental impacts from atmospheric emission of heavy metals: A case study of a cement plant, *Measurement: Sensors* 18 (2021) 100313, ISSN 2665-9174, https://doi.org/10.1016/j.measen.2021.100313.
[4] Hua S, Tian H, Wang K, Zhu C, Gao J, Ma Y, et al. Atmospheric emission inventory of hazardous air pollutants from China's cement plants: temporal trends, spatial variation characteristics and scenario projections. *Atmos. Environ.* 128 (2016) pp. 1–9.
[5] Y. Arfala et al. Assessment of heavy metals released into the air from the cement kilns co-burning waste: Case of Oujda cement manufacturing (Northeast Morocco). *Sustainable Environment Research* 28 (2018) 363–373.
[6]a) Van Oss, H.G. & Padovani, A.C., "Cement Manufacture and the Environment: Part I: Chemistry and Technology" *Journal of Industrial Ecology*, 6 (2002) pp. 89-105; b)Van Oss, H.G. & Padovani, A.C., "Cement manufacture and the environment, Part II: Environmental challenges and opportunities", *Journal of Industrial Ecology*, 7 (2003) pp. 93-126.

La normativa vigente sulla qualità dell'aria ambiente prevede che i microinquinanti inorganici da misurare siano **arsenico**, **cadmio**, **nichel** e **piombo**, da determinare sulla frazione PM_{10} (ai sensi del D. Lgs. n.155/2010). Il requisito riportato in Tabella 2 all'Allegato 1 del D.Lgs.n.155/2010 fissa per le misurazioni indicative una copertura minima di dati nell'anno solare (≥14% di campioni distribuiti nelle diverse stagioni).

La normativa vigente fissa un valore obiettivo per il tenore totale medio annuo dei microinquinanti inorganici nella frazione PM_{10}, prelevando campioni distribuiti nelle diverse stagioni: 6 ng/m^3 per l'arsenico, 5 ng/m^3 per il cadmio, 20 ng/m^3 per il nichel. Per il piombo, invece, la normativa fissa un valore limite pari a 500 ng/m^3 (o 0,5 µg/m^3), mediato su un anno solare (Tabella 5).

Tabella 5. Riferimenti normativi D.Lgs. 155/2010 per i microinquinanti inorganici in aria ambiente.

Metallo	Valore di riferimento	Periodo di mediazione	Riferimento di normativa
Arsenico	6 ng/m^3	*Anno solare*	valori obiettivo (art. 1 comma 2 lettera *e*, all. XIII.)
Cadmio	5 ng/m^3		
Nichel	20 ng/m^3		
Piombo	500 ng/m^3		valore limite (art.1 comma 2 lettera *a*, All. XI.)

Al termine della campagna di campionamento, i filtri prelevati erano completamente integri e i volumi di aria campionata erano rispettivamente pari a:

Cartuccia 1: 128,20 m^3

Cartuccia 2: 860,34 m^3

Cartuccia 3: 1271,46 m^3

L'aria ambiente campionata in cartuccia n.1 (direzione 240°-350°), ha coperto un angolo di 112° rivolto verso l'area che comprende l'impianto Colacem, come evidenziato in Figura 1. Lo strumento era predisposto, inoltre, per campionare sulla cartuccia n. 2 aria ambiente in un settore di circa 238° (da 351° a 239°) e poter pertanto prelevare l'aria in presenza di venti provenienti dall'area sopravento all'impianto stesso. La cartuccia n. 3 era predisposta per campionare tutti i casi di calma di vento (velocità < 0,5 m/s).

I filtri di ogni cartuccia, rappresentativi dei settori indicati in tabella 1, sono stati trattati come singoli campioni sui quali è stato determinato il tenore dei metalli. Le analisi sono state effettuate presso il laboratorio chimico del DAP di Brindisi, in accordo alla norma tecnica UNI EN 14902:2005.

Le concentrazioni dei microinquinanti inorganici, per via della natura peculiare del campionamento ventoselettivo, non sono state determinate direttamente su filtri PM_{10} bensì sulle frazioni di particolato complementari ([$PM_{2.5}$] e [PM_{10} – $PM_{2.5}$]). Inoltre il campionamento è stato effettuato in un'unica stagione,

per un periodo di circa un mese, e pertanto non soddisfa il requisito riportato nel D.Lgs.n.155/2010 (≥14%). Per questi motivi, le concentrazioni dei microinquinanti rilevate nella campagna di monitoraggio di cui al presente rapporto possono essere confrontate con i valori di riferimento in via puramente indicativa.

È utile tener conto del fatto che, durante il monitoraggio di cui al presente report, la linea di cottura del clinker dell'impianto Colacem è stata per tutto il periodo in condizioni a regime di normal funzionamento, secondo quanto si evince dai dati del Sistema di Monitoraggio in continuo alle Emissioni (SME) del camino E06 asservito alla suddetta linea, regolarmente visualizzati da ARPA.

3.1. Le concentrazioni dei microinquinanti inorganici normati.

Le Tabelle 6 e 7 riportano le concentrazioni dei metalli normati determinate nei campioni di ognuna delle 3 cartucce, così come desunte dai rapporti di prova del Laboratorio del DAP Brindisi.

I valori dei limiti di quantificazione (LoQ) di ciascun analita variano in funzione sia della sensibilità strumentale verso ciascun metallo sia dei volumi di aria campionati in ciascuna cartuccia. In ragione di ciò, per calcolare la concentrazione dei metalli nel PM_{10} (tabella 8), laddove i rapporti di prova riportano risultati inferiori al limite di quantificazione, si è adottato il seguente criterio: <LoQ = ½*LoQ.

Tabella 6. Quantificazione dei metalli normati sulla frazione $PM_{2.5}$ espressi in ng/m^3.

$PM_{2.5}$	Ni	As	Cd	Pb
SOTTOVENTO ZONA INDUSTRIALE	52.5	0.05	<0.06	<5.8
SOPRAVENTO ZONA INDUSTRIALE	14.1	0.10	<0.01	<0.9
CALMA VENTO	6.2	0.08	0.01	1.9
Valori espressi in ng/m^3				

Tabella 7. Quantificazione dei metalli normati sulla frazione [PM_{10} -$PM_{2.5}$] espressi in ng/m^3

[PM_{10}-$PM_{2.5}$]	Ni	As	Cd	Pb
SOTTOVENTO ZONA INDUSTRIALE	32.9	<5.5	<0.17	<8.5
SOPRAVENTO ZONA INDUSTRIALE	29.2	<0.8	<0.03	<1.3
CALMA VENTO	1.4	<0.6	<0.02	<0.9
Valori espressi in ng/m^3				

Si rileva che, nel corso della campagna di monitoraggio, le concentrazioni di arsenico (As), cadmio (Cd) e piombo (Pb) sono risultate molto basse e vicine ai rispettivi limiti di quantificazione. Per contro, sono state rilevate concentrazioni significative di nichel (Ni) in tutti i campioni. Le concentrazioni più elevate di Ni

sono state rinvenute nelle due frazioni di particolato $PM_{2.5}$ e [PM_{10} – $PM_{2.5}$] della cartuccia n.1, rappresentativa della porzione di campione raccolto sottovento alla zona industriale.

La tabella 8 riporta le concentrazioni dei metalli normati nel PM_{10}, distinte per ciascuna cartuccia, calcolate dalle concentrazioni dei metalli nelle frazioni $PM_{2.5}$ e [PM_{10} – $PM_{2.5}$]. La concentrazione di nichel è risultata piuttosto elevata, in particolar modo nella cartuccia n.1.

Le concentrazioni degli altri metalli normati, As, Cd e Pb, sono risultate generalmente molto basse.

Tabella 8. Calcolo della concentrazione dei metalli normati sulla frazione PM_{10} espressi in ng/m^3

PM_{10}	Ni	As	Cd	Pb
SOTTOVENTO ZONA INDUSTRIALE	85.4	2.8	0.11	7.2
SOPRAVENTO ZONA INDUSTRIALE	43.3	0.5	0.02	1.1
CALMA VENTO	7.7	0.4	0.02	2.3
Valori espressi in ng/m^3 Per il calcolo si è adottato il seguente criterio: concentrazioni <LoQ = ½*LoQ				

Dai dati riportati si evince che in generale le specie metalliche normate sono associate prevalentemente alla frazione $PM_{2,5}$.

Avendo a disposizione il volume di campionamento totale e la massa di ciascun analita presente sui filtri, è stato possibile determinare la concentrazione totale di ciascuna specie metallica nel PM_{10} totale, in modo da assimilare il campionamento svolto ad un prelievo continuo non-direzionale, e poter confrontare i dati con le soglie previste dalla normativa. In tabella 9 si riporta il confronto fra le concentrazioni dei metalli nel PM_{10} così calcolate ed i rispettivi valori di riferimento, stabiliti dal D.Lgs.n.155/2010.

Tabella 9. Le concentrazioni calcolate dei metalli normati nel PM_{10} (non direzionale) espressi in ng/m^3

Inquinante	Concentrazione nel PM_{10}	Valore di riferimento	Periodo di mediazione	Riferimento di normativa
Nichel	25,6	20,0	anno solare	valori obiettivo (art. 1 comma 2 lettera *e*, all. XIII.)
Arsenico	0,56	6,0		
Cadmio	0,02	5,0		
Piombo	2,1	500		valore limite (art.1 comma 2 lettera *a*, All. XI.)
Valori espressi in ng/m^3 Per il calcolo si è adottato il seguente criterio: concentrazioni <LoQ = ½*LoQ				

La concentrazione media di nichel, nel periodo di monitoraggio, è risultata superiore al proprio valore obiettivo, che però, si riferisce alla media di un anno solare, ed a monitoraggi distribuiti in diverse stagioni nel corso dell'anno. Inoltre, il campionamento ha coperto un periodo di circa un mese (<14% dell'anno solare) concentrato in un'unica stagione del 2021. Per questi motivi, il confronto con i valori di riferimento ha valenza puramente indicativa.

Nei grafici di figura 5 si riporta la distribuzione % della massa di nichel nelle tre cartucce in ogni frazione di particolato. Si osserva che il contributo principale alla massa complessiva di nichel nel campione è dovuto alla cartuccia n.2, rappresentativa della porzione di campione sopravento al cementificio.

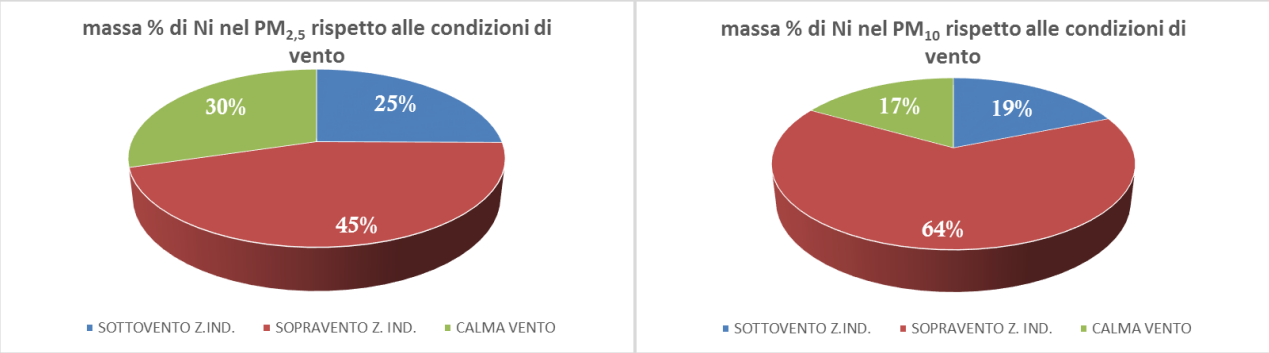

Figura 5. massa % di Ni nel PM10 e nel PM2.5 nelle tre cartucce, rappresentative di diverse condizioni di vento.

Poiché i volumi prelevati nelle 3 cartucce sono significativamente diverse fra loro, tuttavia, è più corretto ragionare in termini di concentrazioni e non di massa. Infatti, il volume campionato nella cartuccia n.2 è risultato oltre 6 volte più grande, e quello della cartuccia n.3 è stato addirittura 10 volte maggiore di quello della cartuccia n.1 (sottovento allo stabilimento). In altri termini, vi sono state relativamente scarse occorrenze di vento proveniente dall'area dell'impianto, ed il campionatore è risultato molto più frequentemente sopravento allo stabilimento (cartuccia n.2), o in condizioni di calma di vento (cartuccia n.3).

Le masse di nichel (espresse in ng), dunque, sono state normalizzate rispetto ai volumi campionati in ciascuna cartuccia (ed espresse in ng/m^3). Se si rappresenta in un analogo grafico a torta le concentrazioni rilevate in ciascuna porzione di particolato, si evince che la presenza di nichel è significativamente maggiore sia nella frazione $PM_{2.5}$ che nella frazione PM_{10}, quando il campionatore è sottovento al cementificio (figura 6).

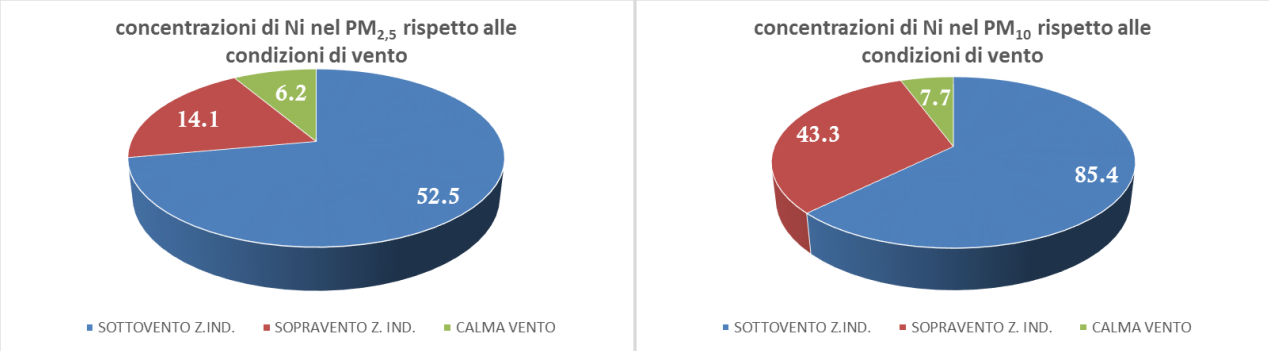

Figura 6. Concentrazioni di Ni nel PM10 e nel PM2.5 determinate nelle tre cartucce.

I dati, pertanto, suggeriscono che la presenza di metalli pesanti nel periodo di svolgimento della campagna sia verosimilmente ascrivibile prevalentemente alle attività che si sono svolte nell'area comprendente l'impianto industriale, piuttosto che alle attività antropiche della zona rurale sopravento all'impianto.

Nei casi di calma di vento, la concentrazione di nichel è risultata molto bassa (a tal proposito si osservino anche i grafici di figura 7).

Figura 7. Distribuzione del nichel (ng/m^3) nel $PM_{2,5}$ e nel PM_{10} per ciascuna condizione di vento.

Relativamente a As, Cd e Pb, le cui concentrazioni sono risultate generalmente molto basse, si ritiene poco significativa un'analisi analoga a quella presentata per il nichel.

3.2. Le concentrazioni dei microinquinanti inorganici non normati.

Pur non essendo confrontabili con un valore di riferimento, sono state determinate anche le concentrazioni dei seguenti metalli non normati, alcuni dei quali sono spesso associati alle polveri da cementificio. Le tabelle 10 e 11 ripotano le concentrazioni di vanadio, manganese, ferro, cobalto, rame, zinco, molibdeno e stagno, determinate nei campioni di ognuna delle 3 cartucce (frazioni $PM_{2.5}$ e [PM_{10} – $PM_{2.5}$]).

Tabella 10. Quantificazione dei metalli non normati sulla frazione $PM_{2.5}$ espressi in ng/m^3.

$PM_{2.5}$	V	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Mo	Sn
SOTTOVENTO ZONA INDUSTRIALE	0.9	20.7	599	0.54	7.6	186.3	<0.8	<0.88
SOPRAVENTO ZONA INDUSTRIALE	0.7	8.1	163	0.17	3.0	16.0	0.6	0.2
CALMA VENTO	0.8	4.5	124	0.07	2.7	<9.24	0.2	0.3
Valori espressi in ng/m^3								

Tabella 11. Quantificazione dei metalli non normati sulla frazione [PM_{10}-$PM_{2.5}$] espressi in ng/m^3.

[PM_{10}-$PM_{2.5}$]	V	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Mo	Sn
SOTTOVENTO ZONA INDUSTRIALE	<0.83	15.8	<398	0.34	<4.75	-	<0.64	<0.40
SOPRAVENTO ZONA INDUSTRIALE	0.31	14.5	71	0.22	3.3	-	1.4	0.1
CALMA VENTO	0.25	2.0	74	0.03	1.1	-	<0.06	0.1
Valori espressi in ng/m^3								

Per il calcolo della concentrazione dei metalli nel PM10 (tabella 12), laddove i rapporti di prova riportano risultati inferiori al limite di quantificazione, si è adottato il seguente criterio: <LoQ = ½*LoQ. Il tenore di zinco è stato determinato solo sulla frazione PM2.5.

Tabella 12. Calcolo della concentrazione dei metalli non normati sulla frazione PM_{10} espressi in ng/m^3

[PM_{10}-$PM_{2.5}$]	V	Mn	Fe	Co	Cu	Zn**	Mo	Sn
SOTTOVENTO ZONA INDUSTRIALE	1.4*	36.5	798*	0.87	10.0*	186.3	0.7*	0.64*
SOPRAVENTO ZONA INDUSTRIALE	1.0	22.5	234	0.39	6.3	16.0	2.0	0.35
CALMA VENTO	1.0	6.5	198	0.10	3.9	4.6*	0.2*	0.40
Valori espressi in ng/m^3 *Per il calcolo si è adottato il seguente criterio: concentrazioni <LoQ = ½*LoQ **la concentrazione di Zinco è stata determinata sulla sola frazione $PM_{2.5}$								

Fra i metalli analizzati, i costituenti maggioritari sono risultati Fe, Zn. Sono state inoltre trovate quantità significative di Cu e Mn, mentre gli altri metalli (Co, V, Mo e Sn) sono risultati presenti in modeste

quantità, quando rilevati. Dai dati riportati è possibile dedurre che le specie metalliche sono associate prevalentemente alla frazione $PM_{2,5}$.

Se si esaminano le concentrazioni misurate sulle diverse cartucce, inoltre, si osserva che tali specie risultano più concentrate nella cartuccia n.1, che è riferibile al campionamento effettuato sottovento al cementificio. Si veda a tal proposito anche la rappresentazione grafica dei dati, riportata in figura 8.

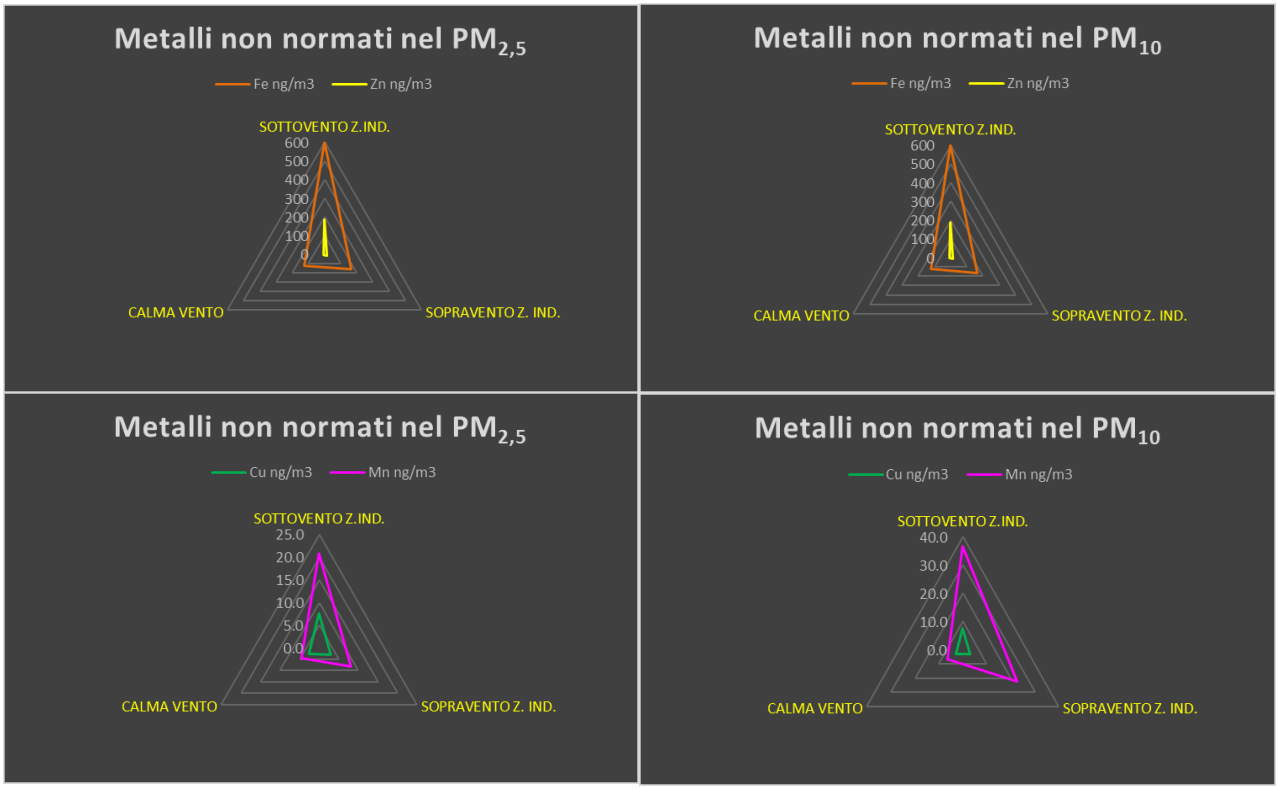

Figura 8. Distribuzione di Fe, Zn, Cu e Mn (ng/m^3) nel $PM_{2,5}$ e nel PM_{10} per ciascuna condizione di vento.

Come già visto per i metalli normati (As, Cd, Ni, Pb), è stata calcolata la concentrazione totale nel PM10 anche dei metalli non normati, in modo da assimilare il campionamento svolto ad un prelievo continuo non-direzionale, a partire dal volume di campionamento e dalla massa di ciascun analita.

I dati così ottenuti sono riportati in tabella 13. In questo caso, tuttavia, non è possibile confrontare le concentrazioni dei metalli con i valori di un riferimento normativo.

Tabella 13. Le concentrazioni calcolate dei metalli non normati nel PM_{10} (non direzionale) espressi in ng/m^3

Inquinante	Concentrazione nel PM_{10}	Inquinante	Concentrazione nel PM_{10}
Fe	245.6	V	1.0
Zn*	19.3	Co	0.3
Cu	5.1	Mo	0.9
Mn	14.3	Sn	0.4

Valori espressi in ng/m^3
Per il calcolo si è adottato il seguente criterio: concentrazioni <LoQ = ½*LoQ

Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione dell'Ambiente

Sede legale: Corso Trieste 27, 70126 Bari
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150
www.arpa.puglia.it
C.F. e P. IVA. 05830420724

Direzione Scientifica
Centro Regionale Aria
Corso Trieste 27, 70126 Bari
Tel. 080 5460201 Fax 080 5460200
e-mail: *aria@arpa.puglia.it*

4. Conclusioni.

Nel periodo dal 14 aprile al 19 maggio 2021, ARPA Puglia ha svolto una campagna di monitoraggio vento-selettiva in aria ambiente di microinquinanti inorganici (metalli pesanti), presso un'abitazione privata situata sulla strada provinciale SP 138 – 73010 Soleto (LE), in un'area prospiciente il cementificio Colacem S.p.A., impianto di Galatina (LE). L'indagine è stata svolta grazie all'impiego di un campionatore, denominato *Wind-Select*, in grado di raccogliere il particolato atmosferico su diversi supporti di campionamento, così da campionare separatamente le frazioni di particolato in base al loro diametro aerodinamico ed in base alle condizioni del vento.

Il campionamento è stato programmato ripartendo i volumi su tre cartucce, ciascuna rappresentativa di condizioni di vento differenti, schematizzate come segue:

Cartuccia	Settore	Identificativo	Velocità del vento (Velocità minima campionata)
1	240° ÷ 350°	SOTTOVENTO ZONA INDUSTRIALE	≥0.5 m/s
2	351° ÷ 239°	SOPRAVENTO ZONA INDUSTRIALE	
3	0°-360°	CALMA DI VENTO	<0.5 m/s

In ogni cartuccia sono state campionate separatamente frazioni di particolato atmosferico con differente diametro aerodinamico (frazione [$PM_{2.5}$] e frazione [PM_{10} – $PM_{2.5}$]) su ciascuna delle quali è stato determinato analiticamente il tenore dei microinquinanti inorganici, presso il Laboratorio del Dipartimento di Brindisi. Da questi, mediante calcolo, è stato ricavato il contenuto dei metalli pesanti nel PM_{10}.

Durante l'intero periodo di monitoraggio, la linea di cottura del clinker dell'impianto Colacem S.p.A. è stata in condizioni a regime di normale funzionamento, secondo quanto si evince dai dati del Sistema di Monitoraggio in continuo alle Emissioni (SME) del camino E06 asservito alla linea di cottura del clinker, regolarmente visualizzati da ARPA.

La normativa vigente sulla qualità dell'aria ambiente prevede che i microinquinanti inorganici da analizzare siano arsenico, cadmio, nichel e piombo, da determinare sulla frazione PM10 (ai sensi del D. Lgs. n.155/2010). Il requisito riportato in Tabella 2 all'Allegato 1 del D.Lgs.n.155/2010 fissa per le misurazioni indicative una copertura minima di dati nell'anno solare (≥14% di campioni distribuiti nelle diverse stagioni). La normativa fissa un valore obiettivo per il tenore totale medio annuo dei summenzionati microinquinanti inorganici nella frazione PM_{10}, prelevando campioni distribuiti nelle diverse stagioni: 6 ng/m^3 per l'arsenico, 5 ng/m^3 per il cadmio, 20 ng/m^3 per il Nichel. Per il Piombo, invece, la normativa fissa un valore limite pari a 500 ng/m^3 (o 0,5 µg/m^3), mediato su un anno solare.

Si rileva che, nel corso della campagna di monitoraggio, le concentrazioni di As, Cd e Pb sono risultate molto basse e vicine ai rispettivi limiti di quantificazione. Per quanto riguarda il Nichel (Ni), invece, sono state rilevate concentrazioni significative in tutti i campioni. Le concentrazioni più elevate di Ni sono state trovate nelle frazioni di particolato $PM_{2.5}$ e [PM_{10} – $PM_{2.5}$] della cartuccia n.1, rappresentativa della porzione di campione raccolto sottovento alla zona industriale. I dati, pertanto, suggeriscono che verosimilmente la presenza di nichel sia ascrivibile prevalentemente alle attività che si sono svolte nell'area comprendente l'impianto industriale, piuttosto che alle attività antropiche della zona rurale sopravento all'impianto. In caso di calma di vento, la concentrazione di nichel è risultata molto bassa.

Avendo a disposizione le concentrazioni dei metalli nei diversi campioni di particolato ed il volume totale di campionamento, è possibile ricavare la concentrazione di ciascuna specie metallica nel PM_{10} totale, in modo da assimilare il campionamento svolto ad un prelievo continuo non-direzionale, e poter confrontare le concentrazioni trovate con le soglie previste dalla normativa. Ne è emerso che la concentrazione media di nichel nel periodo di monitoraggio (25,6 ng/m^3) è risultata superiore al proprio valore obiettivo, il quale però si riferisce alla media di un anno solare, ed a monitoraggi distribuiti in diverse stagioni nel corso dell'anno, mentre la campagna di monitoraggio ha coperto un periodo di circa un mese (<14% di un anno) concentrato nella primavera del 2021. Pertanto, tale dato non costituisce uno sforamento di un valore obiettivo.

Le concentrazioni totali di As, Cd, Pb sono risultate inferiori ai rispettivi valori di riferimento.

Oltre ai metalli normati, sono stati quantificati anche altri metalli pesanti non normati, quali Vanadio, Manganese, Ferro, Cobalto, Rame, Zinco, Molibdeno e Stagno, alcuni dei quali sono frequentemente associati alle emissioni di polveri da cementificio. Fra questi, i costituenti maggioritari sono risultati Fe, Zn. Sono state inoltre trovate quantità significative di Cu e Mn, mentre gli altri metalli (Co, V, Mo e Sn) sono risultati presenti in modeste quantità, quando rilevati. Si è osservato che Ferro, Zinco, Rame e Manganese sono risultati più concentrati nella cartuccia n.1, riferibile al campionamento effettuato sottovento al cementificio, in analogia con il caso del Nichel.

Un'ulteriore campagna verrà ripetuta nel corso del 2022 per verificare l'eventuale permanenza della criticità emersa per quanto attiene il Nichel.

Il Direttore del C.R.A.
dott. Domenico Gramegna

Firmato digitalmente da:GRAMEGNA DOMENICO
Data:28/04/2022 13:12:59

TIF Qualità dell'aria BRLETA
Alessandra Nocioni

Elaborazione dati
Daniele Cornacchia

G.d.l.:*Pietro Caprioli, Daniele Cornacchia, Alessandra Nocioni, Aldo Pinto*