

Spett.le **Comune della Spezia**
Piazza Europa, 1
19124 – LA SPEZIA (SP)

Spett.le **Comune di Arcola**
Piazza Muccini, 1
19021 – ARCOLA (SP)

Spett.le **Provincia della Spezia**
Via V. Veneto, 2
19124 – LA SPEZIA (SP)

Spett.le **Regione Liguria**
Dipartimento Ambiente
Via D'Annunzio, 111
16121 – GENOVA (GE)

Spett.le **ISPRA**
Servizio Interdipartimentale per Indirizzo,
Coordinamento e Controllo Attività Ispettive
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 - ROMA

Spett.le **Ministero dell'Ambiente e della Tutela del**
Territorio e del Mare
Direzione Generale Valutazione Ambiente
Via C. Colombo, 44
00147 – ROMA

Spett.le **A.S.L. n. 5 “Spezzino”**
Dipartimento di Prevenzione
S.C. Igiene e Sanità Pubblica
Via Fiume, 137
19100 – LA SPEZIA (SP)

Spett.le **Istituto Superiore di Sanità**
Via Regina Elena, 299
00161 - ROMA

Dipartimento della Spezia

Indirizzo : Via Fontevivo 21/L
Tel. +39 0187 2814231 - fax. +39 0187 2814230
C.F. e P.IVA 01305930107



CERTIFIED OHSAS 18001

Spett.le **Soc. ENEL Produzione S.p.A.**
Via Valdilocchi, 32
19136 – LA SPEZIA (SP)

OGGETTO: Soc. ENEL Produzione S.p.A. – CTE della Spezia – Report campagne 2014 delle deposizioni atmosferiche.

Si trasmette in allegato il Report delle campagne 2014 delle deposizioni atmosferiche effettuato in collaborazione con CESI, prescritto al par. 10.3.1 punto 14) dell'A.I.A.Soc. ENEL Produzione S.p.A. n. 244 del 06/09/2013.

Si comunica che tale Report è disponibile sul sito internet dell'Agenzia <http://www.arpal.gov.it>

Il Direttore del Dipartimento
Dr.ssa Fabrizia COLONNA

Dipartimento della Spezia

Indirizzo : Via Fontevivo 21/L
Tel. +39 0187 2814231 - fax. +39 0187 2814230
C.F. e P.IVA 01305930107



CERTIFIED OHSAS 18001

Centrale Termoelettrica della Spezia

**Attuazione della prescrizione 14
paragrafo 10.3.1 dell'AIA n.244 del 06/09/2013**

An aerial photograph showing the city of Spezia and the Gulf of La Spezia. The city is built on a hillside overlooking the sea, with a large harbor area. In the background, there are mountains under a clear blue sky.

Report monitoraggio prescrizione 14 anno 2014

maggio 2015

Indice

1	PREMESSA	4
2	ATTUAZIONE DELLA PRESCRIZIONE 14	5
2.1	Numero e durata delle "campagne annuali di monitoraggio"	5
2.2	Individuazione delle postazioni di monitoraggio	6
2.3	Tipi di deposimetri utilizzati	7
2.4	Parametri chimici, metodi e validazione dei dati	8
2.4.1	Metalli	8
2.4.2	IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici)	9
2.4.3	PCDD/F e PCB dl.	9
2.4.4	Suddivisione delle attività analitiche	11
2.4.5	Validazione dei risultati	11
2.5	Analisi integrative	12
3	INQUADRAMENTO METEOROLOGICO DELLA CAMPAGNA ESTIVA	13
3.1	Caratteristiche meteorologiche generali del periodo	13
3.1.1	Andamento del PBL (Planet Boundary Layer – strato limite planetario)	15
3.1.2	Andamento della temperatura e dell'umidità	16
3.1.3	Grado di copertura del cielo	17
3.2	Anemometria	17
3.3	Precipitazioni	21
3.3.1	Confronto tra dati pluviometrici e precipitazioni raccolte dai deposimetri	21
4	OPERATIVITÀ DELLA CENTRALE ENEL DURANTE LE CAMPAGNE	25
5	CARATTERIZZAZIONE DELLE DEPOSIZIONI	32
5.1	Ratei polveri sedimentabili e entità precipitazioni	32
5.1.1	Valutazione della distribuzione spaziale delle deposizioni di polveri	34
5.1.2	Valutazione della entità della polverosità	35
5.2	Metalli	36
5.2.1	Confronto con valori di riferimento	37
5.2.2	Valutazione della distribuzione spaziale delle deposizioni	39
5.2.3	Valutazione della variabilità temporale delle deposizioni di metalli	42
5.2.4	Valutazione della variabilità della composizione in metalli	46
5.3	Composti organici	49
5.3.1	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	50
5.3.2	PCDD/F e PCB	57
5.4	Specie ioniche	68
6	ANDAMENTO E CARATTERIZZAZIONE DEL PM₁₀	71
6.1	Caratterizzazione chimica del PM ₁₀	74
6.1.1	Contenuto di metalli nel PM ₁₀	74
6.1.2	Contenuto di benzo[a]pirene nel PM ₁₀	79
7	CENNI SUL FONDO ANTROPICO RISCOINTRABILE NEI TERRENI NELLA ZONA DELLA SPEZIA	81

8	CONSIDERAZIONI SUI RISULTATI E CONCLUSIONI	83
9	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	87
	APPENDICE 1 – FATTORI DI TOSSICITÀ DI PCDD, PCDF E PCB	90
	APPENDICE 2 – ROSE DEI VENTI DURANTE I PERIODI DI MONITORAGGIO	91
	APPENDICE 3 - PRECIPITAZIONI DURANTE I PERIODI DI MONITORAGGIO	94
	APPENDICE 4 – CONCENTRAZIONE DEL PM₁₀ NELLE POSTAZIONI DI CHIAPPA, LE GRAZIE E FOLLO	97

ALLEGATO 1 - DESCRIZIONE DELLE POSTAZIONI

ALLEGATO 2 - VALIDAZIONE DEI DATI DI METALLI NEI DEPOSIMETRI

ALLEGATO 3 - VALIDAZIONE DEI DATI DI PM₁₀

1 PREMESSA

La Centrale ENEL Eugenio Montale della Spezia ha ricevuto l'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) per il suo esercizio con decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare del 06/09/2013 (prot. 0000244). Nel parere della Commissione Istruttoria IPPC parte integrante della AIA, nel paragrafo 10 sono contenute una serie di prescrizioni. In particolare, la prescrizione 14 del parere della Commissione Istruttoria IPPC prevede:

"Si prescrive l'implementazione di campagne annuali di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche, da realizzarsi con ARPAL e Amministrazione Comunale, per il dosaggio di metalli (As, Pb, Cd, Ni, V, Cu, Cr, Mn, Hg e Tl), IPA cancerogeni, diossine e furani e PCB, con particolare riferimento a dioxin like. Anche garantendo la piena collaborazione con Enti Locali ed ARPAL per l'attualizzazione dell'esistente PROA".

Al fine di definire e condividere le modalità operative da mettere in atto per ottemperare a quanto prescritto si sono tenuti una serie di incontri che hanno portato alla definizione da parte degli Enti coinvolti (ARPAL, Comune di Arcola, Comune della Spezia, Provincia della Spezia) di un Protocollo di Attuazione della prescrizione 14 condiviso con il Gestore (società ENEL Produzione S.p.A., Centrale della Spezia) e CESI (verbale del 16/04/2014 numero protocollo del comune della Spezia 8982 del 27/05/2014).

Il Gestore ha incaricato CESI, in qualità di società di consulenza specialistica, di collaborare con ARPAL nell'esecuzione dei monitoraggi concordati nel Protocollo di Attuazione.

Nel presente rapporto, dopo un richiamo ai contenuti del protocollo di attuazione della prescrizione, sono presentati i risultati ottenuti e le elaborazioni condotte.

2 ATTUAZIONE DELLA PRESCRIZIONE 14

Per l'attuazione della prescrizione 14, ARPAL ha condotto un percorso condiviso con gli Enti Locali con ENEL e con CESI, che ha preso in considerazione i seguenti aspetti:

- definizione del numero e durata delle campagne annuali;
- individuazione delle postazioni di monitoraggio, in funzione delle loro caratteristiche;
- tipo di deposimetri da utilizzare nelle campagne in funzione dei parametri da monitorare;
- parametri chimici da monitorare e modalità di suddivisione del lavoro analitico;
- individuazione delle stazioni meteorologiche più adatte a descrivere le caratteristiche meteorologiche dei periodi di monitoraggio;
- modalità di validazione dei dati;
- modalità di elaborazione dei risultati analitici e meteorologici;
- raccolta di dati ed informazioni sulle sorgenti presenti sul territorio da utilizzare per la stesura dei commenti e delle valutazioni dei monitoraggi.

Per il 2014, primo anno di attuazione dei monitoraggi ed in assenza di dati pregressi, si è fatto ricorso ad un ampio disegno sperimentale per ottenere un numero sufficiente di informazioni sulle caratteristiche delle deposizioni nel comprensorio della Spezia, in modo da poter orientare in maniera più mirata i successivi monitoraggi.

Il disegno sperimentale è stato formalizzato in un protocollo di attuazione, di seguito indicato con Protocollo, condiviso ed approvato dagli Enti Locali (verbale del 16/04/2014, numero protocollo del Comune della Spezia 8982 del 27/05/2014), i cui contenuti sono riportati nei paragrafi che seguono, con esplicitazione dei dettagli applicativi.

2.1 Numero e durata delle "campagne annuali di monitoraggio"

Il Protocollo prevede l'attuazione di "campagne annuali di monitoraggio" che comprendano due congrui periodi di rilevazione, uno in periodo estivo e uno in periodo invernale, al fine di includere i due periodi più significativi dal punto di vista meteorologico.

Nel 2014 è stata eseguita la sola campagna estiva (da maggio a settembre 2014) mentre la campagna invernale è stata programmata per gennaio-febbraio 2015.

Il monitoraggio estivo 2014 ha compreso il campionamento delle deposizioni atmosferiche anche durante il periodo di fermata programmata per manutenzione della Centrale della Spezia, che ha costituito una campagna di "bianco" (la CTE è stata fermata il 04/05/2014 e riattivata il 18/06/2014).

Durante la **campagna 0** per tutta la **campagna 1** sono stati eseguiti lavori di manutenzione alla Torre 2 ubicata alla banchina ENEL (zona limitrofa ad una delle postazioni di monitoraggio) che potrebbero aver comportato diffusioni di polveri. Dopo il riavvio dell'unità 3 a carbone, i campionamenti delle deposizioni sono ripresi, effettuando due periodi di monitoraggio consecutivi, ciascuno della durata di circa un mese.

Nel dettaglio i periodi di svolgimento delle campagne con i deposimetri sono stati i seguenti:

- prima campagna, indicata nel seguito come "**campagna 0**": dal 23/05/2014 al 16/06/2014, a centrale non in esercizio;
- seconda campagna, indicata nel seguito come "**campagna 1**": dal 07/07/2014 al 06/08/2014¹, con la centrale operativa, salvo un periodo di fermata dall'11 al 15 luglio;
- terza campagna, indicata nel seguito come "**campagna 2**": dal 06/08/2014¹ al 09/09/2014, con la centrale operativa, salvo un periodo di fermata dall'11 al 18 agosto.

¹ Il cambio dei deposimetri è stato effettuato nel corso della giornata del 06/08/14. I tempi di esposizione hanno tenuto conto degli orari di cambio in ciascuna postazione.

Il Protocollo prevede che negli anni successivi il programma delle campagne annuali articolate in 2 campagne invernali e 2 estive, possa poi essere modificato in funzione dei risultati ottenuti.

2.2 Individuazione delle postazioni di monitoraggio

Le postazioni di monitoraggio sono state preliminarmente individuate tramite un sopralluogo congiunto ARPAL – ENEL – CESI, effettuato in data 27/03/2014, presso le postazioni della RRQA gestita da ARPAL della Spezia.

La scelta delle postazioni ha preso in considerazione le loro caratteristiche tecniche e logistiche, tenendo presente anche i criteri generali di microscala ed i possibili impedimenti dovuti ad ostacoli naturali o antropici, in modo da includere, secondo la classificazione di ARPAL, almeno una postazione per tipologia significativa (fondo urbano e suburbano, traffico, industriale, ecc.). La lista delle postazioni preliminare è stata poi integrata in sede della riunione con gli Enti Locali del 16/04/2014 (doc. prot. Comune della Spezia nr 8982 del 27/05/14) e l'elenco delle postazioni utilizzate nella campagna estiva del 2014 è riportato nella Tabella 1. Nella tabella sono incluse le strumentazioni esistenti di ARPAL e quelle che sono state integrate per l'effettuazione della campagna. Le postazioni evidenziate con sfondo azzurro sono quelle integrate durante la riunione del 16/04/2014 con gli enti locali.

Postazione	Tipologia ARPAL	Significatività per le deposizioni	Strumentazione esistente	Integrazione strumentazione meteo ²	Integrazione strumentazione qualità aria
Chiappa	Fondo suburbana	Postazione di "bianco"	NOx e O ₃	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, PR	PM ₁₀ (campionamento su filtro per 24 ore)
Fossamastra	Industriale urbana	Deposizioni industriali, traffico, porto.	SO ₂ , NOx, CO, PM ₁₀ , PM _{2,5}	-	strumento per contare traffico
Parco della Maggiolina	Fondo urbana	Fondo cittadino	SO ₂ , NOx, CO, O ₃ , PM ₁₀ & PM _{2,5} (giornaliero & orario)	-	-
Piazza Saint Bon	Traffico urbana	Traffico urbano	NOx, Benzene, PM ₁₀	-	-
Le Grazie	(ex RRQA ENEL)	Deposizioni Industriali	SO ₂ , NOx	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, PR, RN, RG	PM ₁₀ (campionamento su filtro per 24 ore)
Follo ³	(ex RRQA ENEL)	Deposizioni Industriali	-	VV, DV 4 m,	PM ₁₀ (campionamento su filtro per 24 ore)
Bolano	(ex RRQA ENEL)	Deposizioni Industriali	SO ₂ , NOx, O ₃	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, RG	-
Arcola, località Baccano	-	Richiesta da Comune Arcola	-	-	-
Marina del Canaletto	-	Campagna periodica ARPAL	NOx, CO, O ₃ , PM ₁₀ & PM _{2,5} (giornaliero & orario)	-	-

Tabella 1 - Postazioni di misura della prescrizione 14

Nella figura seguente è riportata l'ubicazione delle postazioni che sono state utilizzate per il monitoraggio delle deposizioni:

² VV, DV x m=Velocità e Direzione Vento a x m da terra; TA=Temperatura Aria; UR=Umidità Aria; PA=Pressione Atmosferica; PR=Precipitazioni; RN=Radiazione Netta; RG=Radiazione Globale.

³ La strumentazione integrativa è stata posizionata in prossimità della cabina di monitoraggio della Rete di Qualità dell'Aria gestita da ARPAL, non attiva da giugno 2013, ed in fase di riposizionamento a cura delle proprietà (ENEL Produzione).

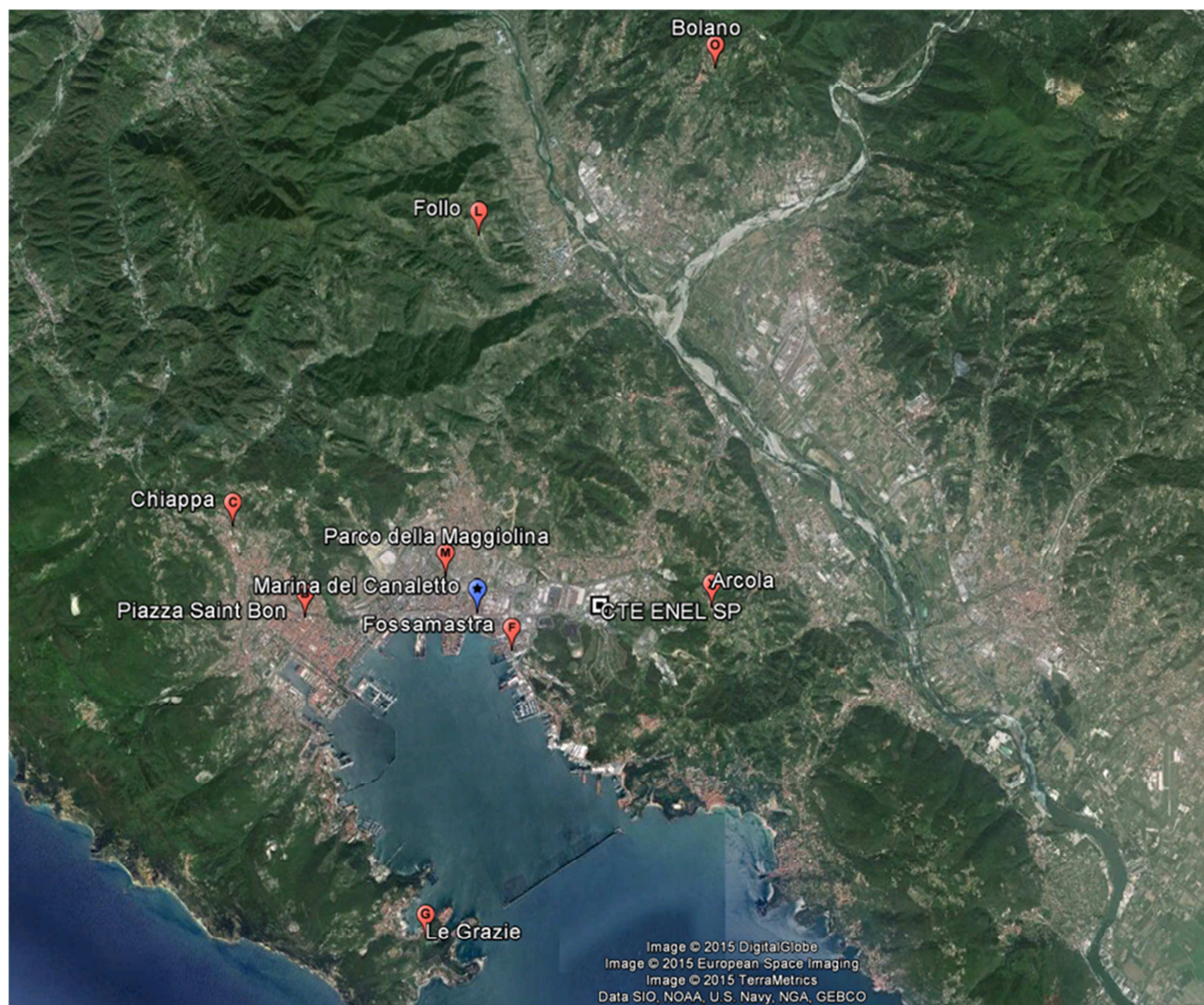


Figura 1 - Ubicazione delle postazioni di prelievo

In Allegato 1 sono riportate le schede anagrafiche delle postazioni utilizzate.

2.3 Tipi di deposimetri utilizzati

Ciascuna delle postazioni è stata dotata di due deposimetri "bulk" di tipo "bottle + funnel" che raccolgono indistintamente la frazione umida e secca delle deposizioni atmosferiche (deposizione atmosferica integrale).

Un deposimetro, con imbuto e bottiglia di raccolta in materiale plastico, è stato dedicato alla raccolta delle deposizioni destinate alla determinazione di specie metalliche mentre un deposimetro, con imbuto e bottiglia di raccolta in vetro, è stato impiegato per la determinazione di microinquinanti organici (IPA cancerogeni, diossine e furani e PCB *dioxin like* – nel seguito indicati come *dl*).

Le caratteristiche dei deposimetri sono in accordo con quelle previste dai seguenti metodi:

- UNI EN 15841:2009 "Ambient air quality - Standard method for determination of arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric deposition";
- UNI EN 15980:2011 "Air quality - Determination of the deposition of benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene and indeno[1,2,3-cd]pyrene".

Sebbene non vi sia ancora una norma europea esplicitamente dedicata al campionamento delle deposizioni atmosferiche per la determinazione di PCDD/F e PCB *dl*, il tipo di campionatori utilizzato

nel presente lavoro è di largo impiego in monitoraggi analoghi (Guerzoni, S., 2005; Venturini, E., 2013; Esposito, V., 2012, Rada, E. C., 2014).

I deposimetri sono stati posizionati nelle postazioni su pali a circa 180-200 cm da terra, rispettando il più possibile i criteri di microscala previsti dalle norme di riferimento sopra citate.

Nella figura che segue, a destra è visibile la configurazione di un campionatore "bottle+funnel" (in plastica per il prelievo di deposizioni da destinare alle determinazioni di specie inorganiche ed in vetro per quelle organiche): la parte superiore è l'imbuto di raccolta delle deposizioni umide e secche e la parte inferiore costituisce la bottiglia di raccolta. A sinistra è mostrato il campionatore in configurazione di prelievo:



2.4 Parametri chimici, metodi e validazione dei dati

La prescrizione 14 indica esplicitamente i singoli metalli (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Tl, V) e le classi di microinquinanti organici da monitorare nelle deposizioni, ovvero: "<> .. IPA cancerogeni, diossine e furani e PCB, con particolare riferimento a dioxin like". Oltre ai parametri chimici, per ciascun deposimetro inorganico, è stata determinata, mediante analisi gravimetrica, l'entità della deposizione di particolato sedimentabile insolubile in acqua e di fase acquosa (precipitazione umida), se presente.

2.4.1 Metalli

I metalli determinati nelle deposizioni sono stati i seguenti: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Tl, V. In accordo con la norma UNI EN 15841:2009, che prevede la possibilità di utilizzo di metodi analitici equivalenti a UNI 14902:2005, per determinare l'intero set di metalli richiesto dalla prescrizione sono stati impiegati i metodi ISO 17294-2004 (ICP-MS), ISO 11885-2004 (ICPOES), previa dissoluzione dei filtri con metodo interno CESI, adattato da ISO 14869-2001. I limiti di quantificazione (LdQ) strumentali, in µg, sono riportati nel prospetto che segue:

Parametro	u.d.m.	Limite di quantificazione
As	µg	0,02
Cd	µg	0,02
Cr	µg	0,02
Cu	µg	0,08
Hg	µg	0,001
Mn	µg	0,02
Ni	µg	0,02
Pb	µg	0,02
Tl	µg	0,04
V	µg	0,04

I valori assoluti in μg determinati in laboratorio sono stati successivamente normalizzati rispetto all'area del deposimetro e al numero di giorni di durata delle campagne, esprimendo così il valore finale in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ (rateo di deposizione giornaliero).

2.4.2 IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici)

Per quanto riguarda gli IPA, sono stati determinati quelli **cancerogeni** previsti dalla Norma Europea UNI EN 15890:2011. A questi IPA sono stati aggiunti ulteriori composti policiclici aromatici di interesse al monitoraggio. Nella successiva tabella sono riportati tutti i composti IPA determinati, le loro caratteristiche di genotossicità e cancerogenesi e il limite di quantificazione del metodo utilizzato (gascromatografia ad alta risoluzione con rivelatore a spettrometria di massa - HRGC/LRMS). I composti previsti dalla Norma sono evidenziati in grassetto:

Composto	Abbreviazione	Genotossicità	Cancerogenesi secondo IARC (§)	Limite di quantificazione [ng]
Fenantrene	Fen	-	3	2
Antracene	Ant	-	3	2
Fluorantene	Flu	-	3	2
Pirene	Pir	-	3	2
Benzo(a)antracene *	BaA	Genotossico	2B	2
Crisene	Cri	Genotossico	2B	2
Benzo(b)fluorantene *	BbF	Genotossico	2B	2
Benzo(j)fluorantene *	BjF	Genotossico	2B	2
Benzo(k)fluorantene *	BkF	Genotossico	2B	2
Benzo(e)pirene	BeP	-	3	2
Benzo(a)pirene *	BaP	Genotossico	1	2
Indeno(1,2,3-cd)pirene *	IP	Genotossico	2B	2
Dibenzo(a,h)antracene *	DBahAn	Genotossico	2A	2
Benzo(g,h,i)perilene	BghiP	Genotossico	3	2
Dibenzo(a,l)pirene	DBalP	Genotossico	2A	2
Dibenzo(a,e)pirene	DBaeP	Genotossico	3	2
Dibenzo(a,i)pirene	DBaiP	Genotossico	2B	2
Dibenzo(a,h)pirene	DBahP	Genotossico	2B	2
Coronene	Cor	Genotossico	3	2

Tabella 2 - IPA determinati nelle deposizioni atmosferiche

Note alla tabella:

* - IPA previsti dalla norma UNI EN 15980

§ - IARC: aggiornamento al 18 febbraio 2015: 1 - Carcinogenic to humans; 2A - Probably carcinogenic to humans; 2B - possible human carcinogen; 3 - Not classifiable as to its carcinogenicity to humans

I valori assoluti in ng determinati in laboratorio sono stati successivamente normalizzati rispetto all'area del deposimetro e al numero di giorni di durata delle campagne, esprimendo così il valore finale in $\text{ng}/\text{m}^2/\text{d}$ (rateo di deposizione giornaliero).

2.4.3 PCDD/F e PCB dl

Nei campioni di deposizioni sono stati determinati i congeneri di policlorodibenzodiossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) e PCB *dioxin like* (dl) per i quali è stato stabilito internazionalmente un fattore di tossicità. Di seguito è riportato l'elenco dei composti determinati e il limite di quantificazione (LdQ) strumentale del metodo utilizzato (EPA 1613B:1994, gascromatografia ad alta risoluzione con rivelatore a spettrometria di massa - HRGC/LRMS). I fattori di tossicità (TEF) secondo quanto sviluppato in ambito NATO e dall'Organizzazione Mondiale per la Sanità (World Health Organization - WHO) sono riportati in Appendice 1.

Composto	u.d.m.	Limite di quantificazione
1,2,3,4,6,7,8-Eptaclorodibenzodiossina	pg	0,16
1,2,3,4,7,8-Esaclorodibenzodiossina	pg	0,13
1,2,3,6,7,8-Esaclorodibenzodiossina	pg	0,17
1,2,3,7,8,9-Esaclorodibenzodiossina	pg	0,14
1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzodiossina	pg	0,12
2,3,7,8-Tetraclorodibenzodiossina	pg	0,07
Octaclorodibenzodiossina	pg	0,6
1,2,3,4,6,7,8-Eptaclorodibenzofurano	pg	0,18
1,2,3,4,7,8,9-Eptaclorodibenzofurano	pg	0,16
1,2,3,4,7,8-Esaclorodibenzofurano	pg	0,11
1,2,3,6,7,8-Esaclorodibenzofurano	pg	0,11
1,2,3,7,8,9-Esaclorodibenzofurano	pg	0,12
2,3,4,6,7,8-Esaclorodibenzofurano	pg	0,12
1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzofurano	pg	0,07
2,3,4,7,8-Pentaclorodibenzofurano	pg	0,07
2,3,7,8-Tetraclorodibenzofurano	pg	0,07
Octaclorodibenzofurano	pg	0,39
PCB 77	pg	0,77
PCB 81	pg	0,77
PCB 118	pg	1,71
PCB 123	pg	1,77
PCB 114	pg	1,57
PCB 105	pg	1,92
PCB 126	pg	1,64
PCB 167	pg	0,59
PCB 156	pg	0,61
PCB 157	pg	0,56
PCB 169	pg	0,41
PCB 189	pg	0,60

Nella tabella precedente, per ogni congenere PCDD/F e PCB, è stato riportato il più basso LdQ strumentale determinato nei campioni in quanto il limite di quantificazione è variato nel corso delle analisi.

La variabilità del LdQ è una naturale conseguente della variabilità delle condizioni strumentali di analisi, in particolare del livello di interferenze che influisce sul rumore di fondo utilizzato per il calcolo del rapporto segnale-rumore, da cui deriva a sua volta il calcolo del LdQ. I LdQ per ogni campione di deposizione, espressi in pg/m²/d, sono inclusi nella Tabella 21 per PCDD/F e nella Tabella 22 per i PCB.

Per esprimere i ratei di deposizione complessiva di PCDD/PCDF e PCB *dl* nei diversi campioni si è utilizzato, come consuetudine, il concetto di tossicità totale equivalente (TEQ), che si ottiene sommando i prodotti tra i fattori di tossicità equivalente (TEF) dei singoli congeneri di PCDD/F e PCB *dl* e i rispettivi ratei di deposizione, applicando la formula riportata di seguito:

$$Total\ Toxic\ Equivalency\ (TEQ) = \sum_{n=1}^k C_n * TEF_n$$

Dove C_n rappresenta la concentrazione del congenere n e TEF il suo fattore di equivalenza tossico. In particolare, i ratei di deposizione in TEQ di PCDD/F e PCB *dl* sono stati calcolati applicando i fattori di tossicità NATO/CCMS (1988) per PCDD/F e WHO⁴ 2005 per i PCB (vedi Appendice 1 per i valori numerici).

Il rateo espresso in TEQ rappresenta quindi l'ammontare di tutti i composti *dioxin like*, normalizzato per ciascun potenziale tossico relativo alla 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina (2,3,7,8-TCDD).

⁴ WHO: Organizzazione Mondiale della Sanità

In presenza di dati inferiori al limite di rilevabilità strumentale (LdR) per attribuire un valore al singolo analita al fine del calcolo del TEQ è possibile seguire 3 criteri (vedi Rapporto ISTISAN 04/15⁵):

- attribuzione di un valore pari a zero (*lower-bound*): tale soluzione sottostima il valore vero dell'analita;
- attribuzione di un valore pari al LdR (*upper-bound*): tale soluzione sovrastima il valore vero dell'analita. Potrebbe sembrare la soluzione più cautelativa ed è quella utilizzata nei campioni di alimenti, ma nel caso di un set di misure con un numero elevato di dati inferiori al LdR, la sovrastima può essere molto alta e inoltre non permette di apprezzare le reali differenze di tossicità tra campioni in quanto i valori del TEQ tendono a diventare uniformi;
- attribuzione di un valore pari alla metà del limite di rilevabilità (*medium-bound*): tale soluzione costituisce un punto di equilibrio tra le due precedenti soluzioni estreme e questo criterio viene di norma utilizzato in campo ambientale.

Considerata la presenza di molti analiti con valori inferiori al LdR (vedi par. 5.3.2) nel presente rapporto è stato utilizzato il criterio ***medium-bound***, che il citato Rapporto ISTISAN 04/15⁵ ritiene essere il più praticabile.

I valori espressi in pg assoluti, determinati in laboratorio o quelli espressi in pg TEQ, sono stati normalizzati rispetto all'area del deposimetro e al numero di giorni di durata delle campagne, esprimendo così il valore finale in pg/m²/d o pg TEQ/m²/d (rateo di deposizione giornaliero).

2.4.4 ***Suddivisione delle attività analitiche***

Le attività analitiche relative alla caratterizzazione chimica delle deposizioni sono state così suddivise:

- preparazione dei campioni per la determinazione di classi di composti organici (PCDD/F, PCB dl, IPA): ARPAL, con procedura conforme alla norma UNI EN 15980:2011;
- preparazione dei campioni per la determinazione dei metalli: CESI, con procedura conforme alla norma UNI EN 15841:2009 e concordata dai rispettivi tecnici di laboratorio, con verifiche puntuali da parte di ARPAL;
- analisi di PCDD/F, PCB dl, IPA: ARPAL effettuate sia sul filtro che sul filtrato, sommando i valori ottenuti;
- analisi dei metalli: CESI, effettuate sia sul filtro che sul filtrato, sommando poi i valori ottenuti. ARPAL ha effettuato la validazione dei risultati ottenuti da CESI eseguendo le analisi su un set ridotto di campioni individuati da ARPAL, previa mineralizzazione dei filtri da parte di CESI.

2.4.5 ***Validazione dei risultati***

Di seguito sono elencati i campioni di deposizione su cui ARPAL ha eseguito le determinazioni dei metalli per validare i risultati di CESI:

- nella "**campagna 0**" (dal 23/05/2014 al 16/06/2014) ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni delle postazioni di Le Grazie, Marina del Canaletto, Maggiolina, Fossamastra. Per le stazioni di Le Grazie e di Marina del Canaletto sono state eseguite le determinazioni dei metalli anche su 2 filtri non esposti (bianco) e su uno standard noto (NIST SRM 1648A - *Urban Particulate Matter*);
- nella "**campagna 1**" (dal 07/07/2014 al 06/08/2014) ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni di Maggiolina, Saint Bon, Follo, Arcola e su uno standard noto (NIST SRM 1648A - *Urban Particulate Matter*);
- nella terza campagna ("**campagna 2**" - dal 06/08/2014 al 09/09/2014) ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni di Chiappa, Fossamastra, Bolano, Arcola.

⁵ Menichini, E., & Viviano, G., 2004

Come risulta dall'allegato documento di validazione (Allegato 2), già trasmesso a CESI e ad ENEL con prot. ARPAL n. 1748 del 23/01/2015, l'esito della validazione è risultato soddisfacente e di conseguenza si è reso possibile utilizzare tutti i risultati dei metalli.

2.5 Analisi integrative

Oltre alle caratterizzazioni chimiche previste dalla prescrizione, sono state eseguite una serie di analisi integrative che hanno riguardato la fase acquosa delle deposizioni e il PM₁₀.

Nella fase acquosa dei deposimetri sono state determinate da CESI le seguenti specie ioniche: Na, K, Ca, Mg, NH₄, SO₄²⁻, NO₃⁻ e Cl⁻, utilizzando i metodi ISO 10304-1:1992 (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻), ISO 14911:1998 (Na, K, Ca, Mg, NH₄⁺). Ciò al fine di valutare gli apporti di aerosol marino (principalmente sodio, cloro) e secondario (ammonio, solfati e nitrati).

Al fine di avere un quadro più completo sul particolato PM₁₀ e di confrontare gli output modellistici con dati reali, nelle tre postazioni in cui sono stati installati campionatori integrativi di PM₁₀ (Chiappa, Le Grazie e Follo), oltre alle determinazioni gravimetriche (v. par.6), sono stati determinati i metalli previsti dal D.Lgs.155/2010 (As, Cd, Ni, Pb) nelle stesse giornate in cui tali analisi vengono effettuate di routine anche sulle postazioni della RQA (Amendola, Parco della Maggiolina, Fossamastra); nelle postazioni di Chiappa, Le Grazie e Follo, nel corso delle campagne, si è poi integrata l'analisi con altri due metalli interessanti per l'indagine, Cr e V.

I metalli sono stati analizzati da ARPAL, utilizzando il metodo UNI EN ISO 17294-2:2005.

Sulle stesse postazioni sono in corso di determinazione, su un numero selezionato di campioni di PM₁₀ scelti congiuntamente da ARPAL e CESI, i parametri EC (Elemental Carbon), OC (Organic Carbon) e levoglucosano, per la valutazione preliminare dell'incidenza di eventuali altre sorgenti che insistono sul territorio in esame.

3 INQUADRAMENTO METEOROLOGICO DELLA CAMPAGNA ESTIVA

Come riferimento per le condizioni meteorologiche durante il periodo delle campagne sono stati utilizzati i dati forniti dalle postazioni meteorologiche disponibili nell'area del golfo della Spezia e ritenute affidabili e rappresentative. I dati delle postazioni di riferimento sono stati confrontati e/o integrati da quelli delle postazioni meteorologiche installate nelle postazioni di monitoraggio (v. Tabella 1). Non è stato possibile utilizzare la stazione ENEL di Monte Beverone che è stata gravemente danneggiata da una scarica atmosferica il 25/06/14 e parzialmente ripristinata nel corso del mese di ottobre 2014.

La lista completa delle postazioni meteorologiche utilizzate per l'inquadramento meteorologico sono riassunte nella tabella che segue, con indicazione della strumentazione installata e il periodo di inizio e fine misura che, per le postazioni integrative, corrisponde a quello delle campagne. Le postazioni evidenziate in azzurro sono quelle più estensivamente utilizzate:

Postazione meteo	Tipologia	Quota slm (m)	Parametri meteo misurati ⁶	inizio/fine misura
Comune della Spezia	Stazione fissa	40	VV, DV 6 m, TA, UR, PA, RG	-
Monte Rocchetta	Stazione fissa	405	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, RG	-
Porto Lotti #1 (ISPRA)	Stazione fissa	1	VV, DV 10 m, TA, UR, PA	-
Porto Lotti #2 (Aut. Portuale)	Stazione fissa	1	VV, DV 8 m,	-
Capitaneria di Porto	Stazione fissa	8	VV, DV 8 m,	-
Molo Garibaldi	Stazione fissa	8	VV, DV 8 m,	-
Monte Castellana	Stazione fissa	480	VV, DV 10 m,	-
Chiappa	Integrazione strumentazione CESI	60	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, PR	Dal 04/06/2014 Al 09/09/2014
Le Grazie	Integrazione strumentazione CESI	20	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, PR, RG, RN	Dal 23/05/2014 Al 09/09/2014
Follo	Integrazione strumentazione CESI	220	VV, DV 4 m, TA	Dal 07/07/2014 Al 09/09/2014
Bolano	Integrazione strumentazione CESI	325	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, PR, RG, RN	Dal 23/05/2014 Al 09/09/2014

Tabella 3 – Postazioni meteorologiche utilizzate

3.1 Caratteristiche meteorologiche generali del periodo

Le caratteristiche meteorologiche delle tre campagne di monitoraggio sono state abbastanza differenti con anche significative anomalie rispetto ad alcuni valori climatologici.

Durante la **campagna 0** sono prevalse le condizioni di bel tempo, con soli due eventi meteorici (27-28 Maggio e 14-15 Giugno 2014). Il tempo è stato soleggiato per oltre il 70% del periodo, e le temperature hanno raggiunto valori superiori a 30° C nei giorni dall'8 all'11 Giugno.

La **campagna 1** ha visto invece il susseguirsi di una serie di eventi di pioggia, in alcuni casi anche intensi, con un cielo coperto per oltre il 50% del periodo. Le precipitazioni totali hanno superato in alcuni siti i 100 mm e temperature più elevate si sono registrate nei giorni dal 16 al 18 Luglio (30° C).

⁶ VV, DV x m=Velocità e Direzione Vento a x m dal piano di installazione; TA=Temperatura Aria; UR=Umidità Aria; PA=Pressione Atmosferica; PR= Precipitazioni; RN=Radiazione Netta; RG=Radiazione Globale.

Nella **campagna 2**, si sono verificate nuovamente condizioni di tempo sereno per la maggior parte dei giorni (oltre il 60%), anche se non sono mancati situazioni di cielo coperto con precipitazioni totali comunque in linea con quelli del periodo a centrale ferma.

Nel dettaglio, la **campagna 0** è stata inizialmente caratterizzata da condizioni spiccatamente variabili e solo a tratti fresche, con la presenza di una depressione sull'Europa orientale diretta responsabile del richiamo di correnti più fresche e a tratti instabili, sul continente e le regioni Mediterranee, agevolata nella sua azione anche dall'azione di blocco operata dall'anticiclone Russo.

Il Giugno 2014 apre le porte all'estate, con un clima altalenante tra il caldo sopra norma e una spiccata variabilità, caratterizzata da passaggi temporaleschi che a tratti interessano il Nord Italia apportando condizioni di maggiore refrigerio.

Nel dettaglio già intorno al 5-6 del mese la situazione sinottica sul nostro continente è caratterizzata dall'espansione di un promontorio anticiclonico sul Mediterraneo occidentale, in grado di bloccare il moto verso Est di una vasta struttura depressionaria in Atlantico che si limita a interessare le regioni europee di Nord-Ovest comprese fra la penisola Iberica e le isole Britanniche. Si registra un rapido riscaldamento nel giro di 3 giorni, con condizioni di moderato disagio da caldo al centro-Nord, più marcate in Pianura Padana; in Liguria l'ondata di caldo si manifesta dopo sole 48-72 h di dominio anticiclonico, anche se in realtà la percezione risulta minore rispetto ad altre zone del Nord, sia a causa dei valori d'umidità medio-bassi, sia per l'azione mitigatrice del mare.

Verso metà mese, in coincidenza con gli ultimi giorni programmati del monitoraggio, una discesa di aria fresca dal Nord Europa, produce una flessione termica, accompagnata da un aumento dell'instabilità e fenomeni temporaleschi forti.

La **campagna 1** si è sviluppata prevalentemente nel corso del mese di Luglio, un mese che si è mostrato con una veste quasi autunnale, incredibilmente 'macajoso' e piovoso soprattutto nella nostra provincia. Anche nel 2014 si è dunque manifestata una delle caratteristiche su scala sinottica che accomunano questo mese negli ultimi anni, cioè l'assenza dell'anticiclone delle Azzorre sul Mediterraneo con i valori di pressione relativamente più alti che tendono a localizzarsi a latitudini settentrionali; questo meccanismo, favorendo la discesa di aria dall'Europa Settentrionale, porta verso la nostra penisola un continuo afflusso di masse d'aria più fresche legate al vortice polare. L'aria più fresca su un continente caldo determina tempo molto instabile con la possibilità che si scatenino anche eventi particolarmente intensi.

Si è dunque assistito ad un continuo transito di perturbazioni e di impulsi di aria più fresca sulla Penisola, in particolare sulle regioni Settentrionali e Alpine. Tale configurazione ha fatto sì che l'estate alle nostre latitudini non sia riuscita a 'decollare' a causa sia della copertura nuvolosa che dei frequenti episodi precipitativi: a Spezia si è registrata un'anomalia pluviometrica di ben +138 mm/mese e temperature al di sotto della climatologia con uno scostamento negativo di circa 1.5 °C.

Anche ad inizio mese di Agosto si sono registrati episodi temporaleschi molto intensi al Nord, che hanno interessato marginalmente la Liguria con fenomeni caratterizzati da intensità localmente forti.

La **campagna 2** ha riguardato prevalentemente il mese di Agosto, un mese anch'esso abbastanza anomalo, che ha visto ancora l'assenza dell'anticiclone delle Azzorre.

Questa configurazione, tipica dell'estate, ha stentato a prendere possesso dello scenario europeo, salvo timidi tentativi di espansione verso la Spagna e le regioni meridionali del Mediterraneo nel corso del mese.

Il quadro è stato caratterizzato ancora da un'insolita quanto insistente "macaja", che ha stazionato per molti giorni soprattutto sul centro della regione.

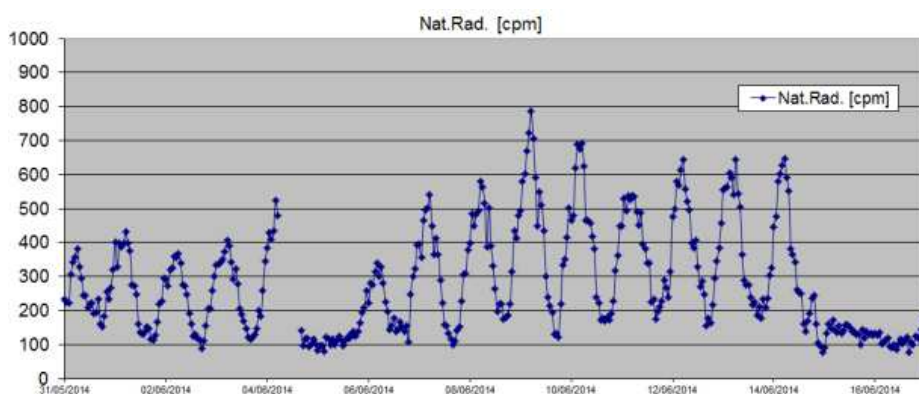
Le precipitazioni cumulate sulla città di Spezia sono state comunque di poco inferiori ai valori climatologici ed analoga considerazione può essere fatta per la temperatura dell'aria. Per chiudere il quadro di questo mese, si segnalano condizioni meteo-marine avverse per gran parte del mese, con colpi di vento e ripetute mareggiate.

Solo nel corso dell'ultima settimana di monitoraggio, sviluppatasi nel mese di Settembre si è avuto finalmente uno scenario più tipicamente estivo.

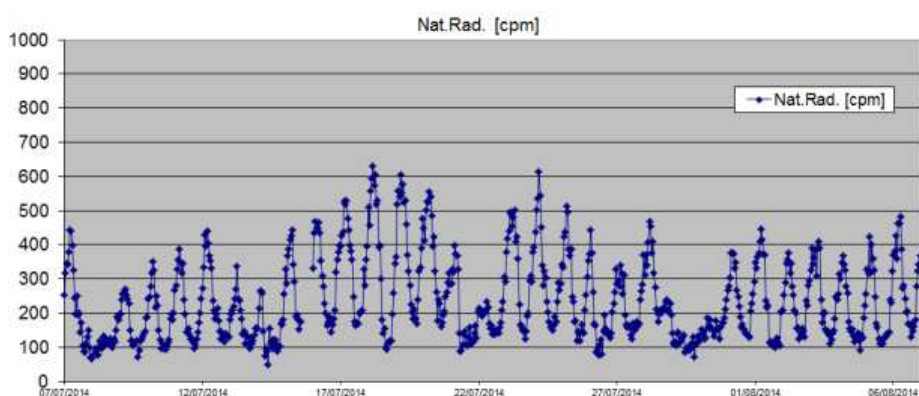
3.1.1 Andamento del PBL (Planet Boundary Layer – strato limite planetario)

La conoscenza delle proprietà di diluizione dei bassi strati dell'atmosfera è uno strumento essenziale per comprendere l'accumulo degli inquinanti e, in generale, l'evoluzione temporale di tutti i processi di inquinamento atmosferico. Le informazioni sul potenziale di diluizione dello strato limite planetario (Planetary Boundary Layer) si possono ottenere tramite il monitoraggio di un composto chimicamente stabile (Radon) che presenta un flusso emissivo che può essere considerato costante sulla scala spazio temporale d'interesse. Poiché la radioattività naturale si mantiene su valori costantemente bassi in caso di rimescolamento convettivo o avvezione ed aumenta quando la stabilità atmosferica consente l'accumulo del Radon nei bassi strati del PBL, risulta evidente la diretta relazione tra stabilità atmosferica e la presenza di Radon nei bassi strati.

A titolo indicativo, nei grafici seguenti sono riportati i dati disponibili relativi all'andamento dell'attività BETA associata ai prodotti di decadimento del Radon per le **campagne 0 e 1**, rilevati con il campionatore analizzatore SWAM 5a Dual Channel Monitor installato sul Laboratorio Mobile della Autorità Portuale della Spezia, posizionato per queste prime due campagne presso il sito di Marina del Canaletto.



Campagna 0 – andamento della radioattività naturale



Campagna 1 – andamento della radioattività naturale

Dai due grafici precedenti si può notare il tipico andamento giorno-notte legato alla dispersione turbolenta sopra il quale si sovrappongono le forzanti meteo a scala sinottica: è evidente ad esempio il periodo di massima stabilità assoluta nella **campagna 0** (con la fase di alta pressione a cavallo del giorno 10, nonché i minimi giornalieri in corrispondenza dei due principali eventi di rimescolamento

occorsi in data 5 e 15), mentre nella **campagna 1** i frequenti episodi temporaleschi hanno prodotto elevata turbolenza e dunque scarsa stabilità atmosferica (con ben quattro valori giornalieri molto bassi in data 8, 15, 21 e 29 luglio, e massimi che non hanno mai raggiunto i valori della precedente campagna).

3.1.2 Andamento della temperatura e dell'umidità

Di seguito sono riportati gli andamenti di temperatura ed umidità misurati presso la postazione meteo del Comune della Spezia nei tre periodi di monitoraggio:

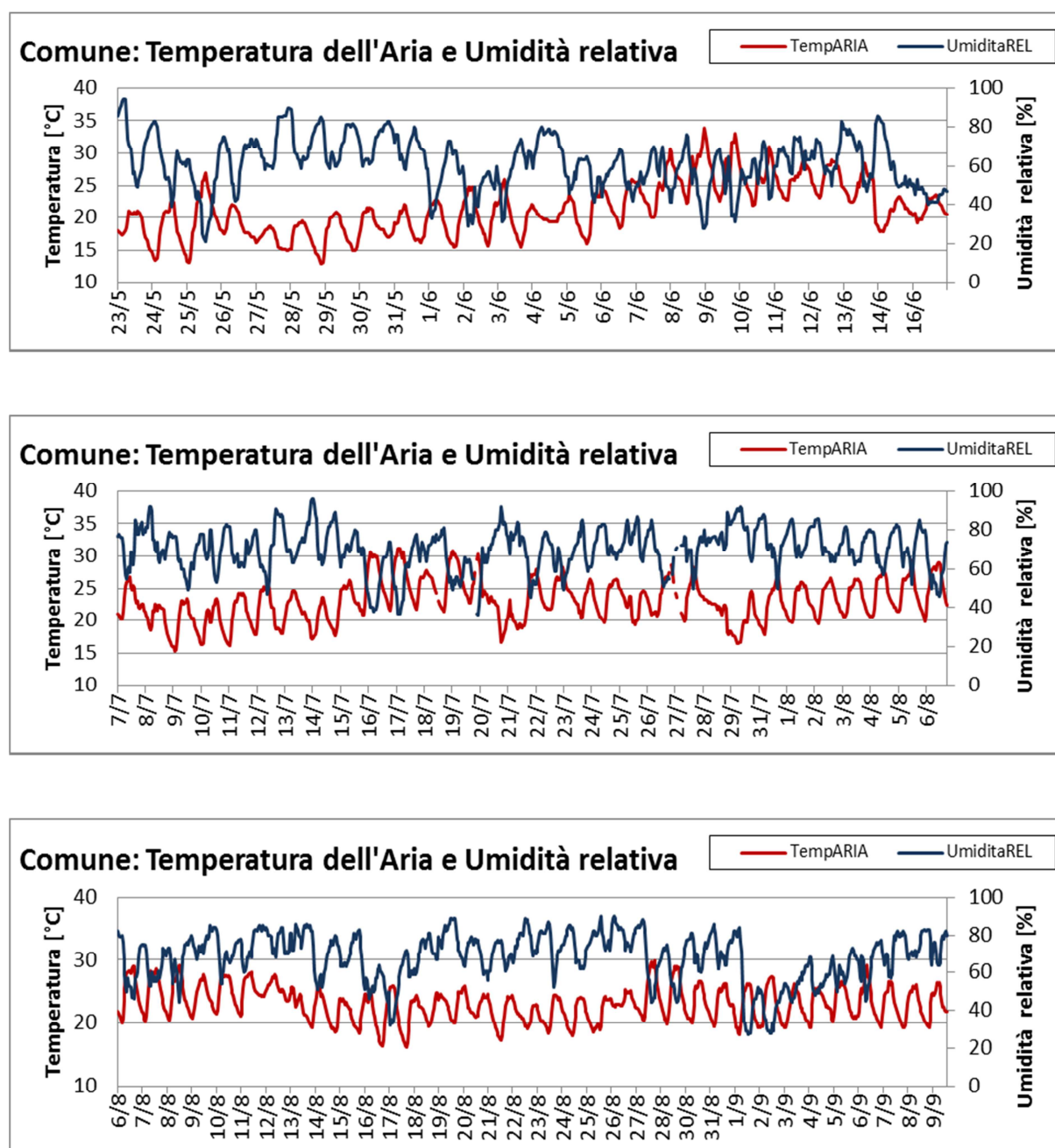


Figura 2 – Andamento temporale della temperatura e umidità relativa durante i tre periodi di monitoraggio.

Il prospetto seguente riassume alcuni indici statistici di temperatura e umidità nelle tre campagne:

	Campagna 0	Campagna 1	Campagna 2
Temperatura			
media	21,4	23,0	23,1
minimo	12,9	15,3	16,1
massimo	33,8	31,2	29,9
mediana	21,0	22,9	23,1
Umidità			
media	62	70	68
minimo	21	36	27
massimo	94	96	90
mediana	62	71	71

3.1.3 Grado di copertura del cielo

Dagli andamenti dei principali parametri meteo è stato possibile separare i giorni in cui si è avuto un tempo soleggiato dai giorni in cui il tempo era perturbato.

Nei giorni in cui il tempo è stato soleggiato il vento ha avuto un comportamento simile in termini di direzione e velocità e l'andamento della radiazione globale ha avuto una forma piuttosto regolare.

Nei giorni in cui il tempo è stato perturbato il cielo era parzialmente o totalmente coperto, e vi erano delle condizioni di instabilità del vento (vento forte o molto debole, sbandieramento del vento, pioggia).

Di seguito è mostrata la ripartizione tra giornate soleggiate e con tempo perturbato nei tre periodi di monitoraggio:

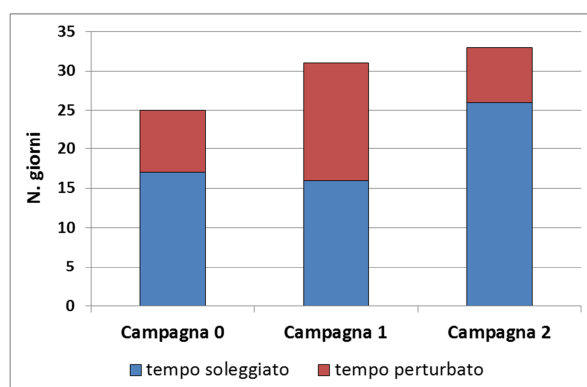


Figura 3 - Ripartizione tra giornate soleggiate e con tempo perturbato nei periodi di monitoraggio

Il periodo più perturbato si è verificato durante la **campagna 1**. L'instabilità del tempo è stata caratterizzata principalmente da numerosi eventi meteorici (ben 11 eventi) in alcuni casi anche molto intensi (v. par. 3.3), mentre negli altri periodi hanno prevalso le condizioni di tempo soleggiato.

3.2 Anemometria

Qui di seguito sono riportate le Rose dei Venti nell'area della Spezia nei tre periodi di monitoraggio. In Appendice 2, per ciascun periodo di monitoraggio sono riportate le rose dei venti e una tabella con le frequenze e le velocità medie scalari dei venti per ogni direzione:

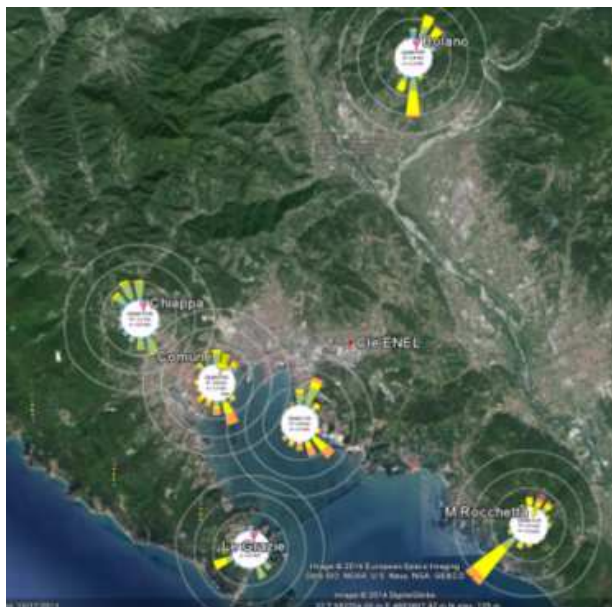


Figura 4 - Rose dei venti durante la "campagna o".



Figura 5 - Rose dei venti durante la "campagna 1".



Figura 6 - Rose dei venti durante la "campagna 2".

I venti hanno mostrato un comportamento analogo nei tre periodi di riferimento. Si noti come Monte Rocchetta, per la sua posizione meno disturbata dalla complessa orografia che caratterizza il Golfo della Spezia, sia più rappresentativa delle condizioni meteo a scala sinottica. Tale stazione, in particolare, risulta essere stata prevalentemente esposta nel periodo a venti provenienti da SSO e SO che, nel Golfo, subiscono una rotazione per effetto della forzante orografica e si tramutano in venti da S e SE.

La postazione di Le Grazie è invece molto influenzata dall'orografia locale, risultando prevalentemente esposta a venti da OSO.

Esaminando in maniera più sistematica i dati anemometrici rilevati a Porto Lotti si possono osservare valori elevati di velocità, con punte massime caratterizzate mediamente da valori di intensità oltre i 4 m/s normalmente di provenienza da SE. Queste condizioni si verificano generalmente intorno alle ore 14 legati con buona probabilità all'instaurarsi delle termiche che si sviluppano nel Golfo. Di seguito sono riportati i valori di intensità del vento misurati a Porto Lotti-ISPRA durante i periodi di monitoraggio.

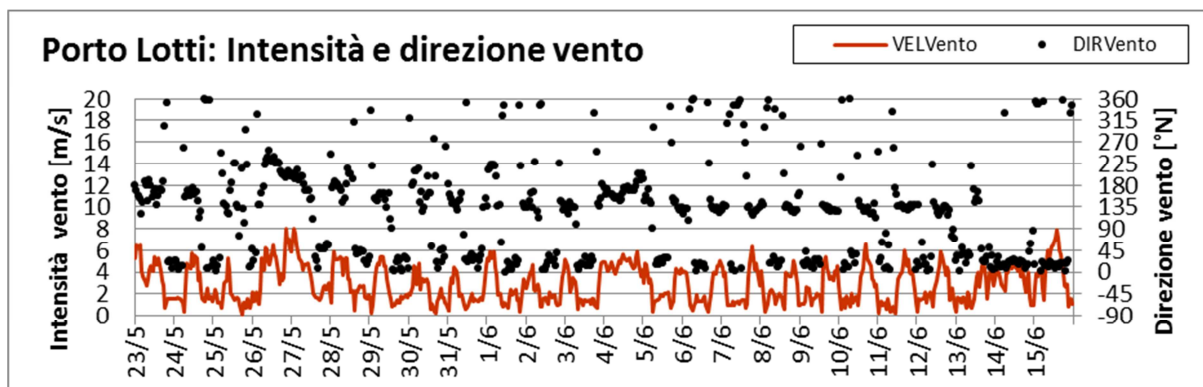


Figura 7 - Intensità e direzione del vento durante la "campagna o".

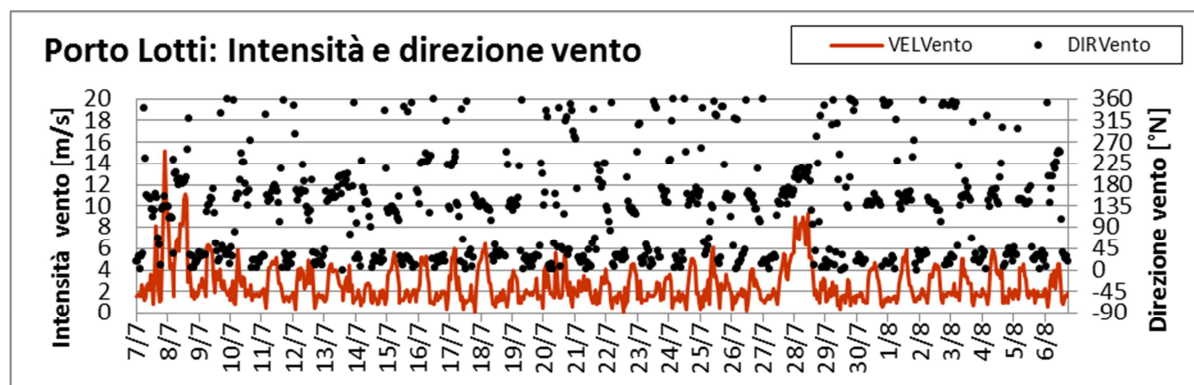


Figura 8 - Intensità e direzione del vento durante la "campagna 1".

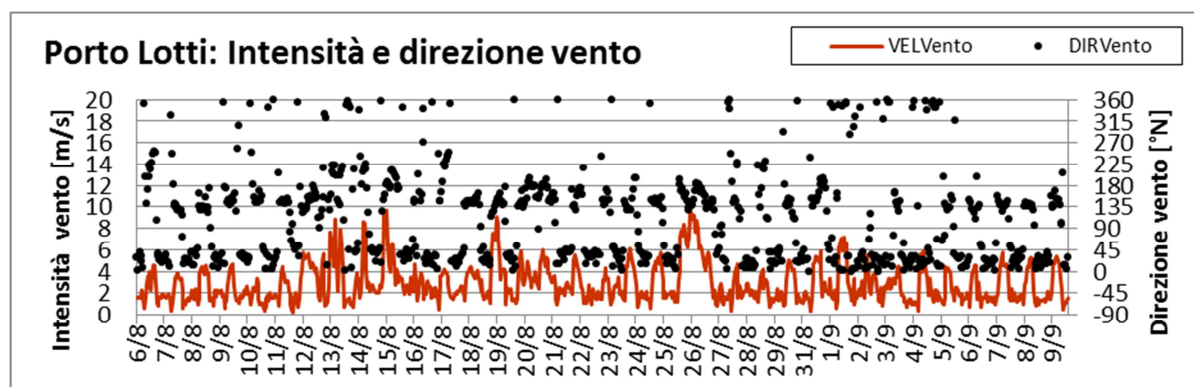


Figura 9 – Intensità e direzione del vento durante la "campagna 2".

Si noti come in assenza di tempo perturbato vi sia una evidente ciclicità della velocità del vento con punte oltre i 4 m/s, condizioni queste che possono contribuire significativamente ad un risollevarimento periodico delle polveri depositate al suolo.

Più in dettaglio:

- **Campagna 0:** il 27 maggio è stato caratterizzato da forti venti (velocità massime pari a 8 m/s) provenienti da SO, con una frequenza che supera il 55%. Il 28 Maggio 2014 sono stati individuati due settori principali: il primo ha riguardato i settori S-SSO con velocità comprese tra 4 e 6 m/s; il secondo ha riguardato i settori da N a NE con velocità medie comprese tra 1 e 2 m/s. L'evento meteorico dei giorni 14 e 15 Giugno è stato caratterizzato da elevate precipitazioni. I venti hanno mostrato nel giorno 14 un contributo importante dai settori NE (in città). In particolare le velocità dei venti sono state oltre i 4 m/s nelle direzioni NNE-NE (a partire dalle ore 14) e S, mentre il giorno 15 la rosa dei venti ha evidenziato un forte contributo per i venti provenienti da NE, sia in termini di intensità (superiore a 4 m/s) sia in termini di frequenza;
- **Campagna 1:** Durante gli eventi del 8 e 29 Luglio le velocità massime hanno raggiunto oltre 8 m/s. Sia nel primo sia nel secondo caso i venti più intensi provenivano dal mare (settore SO) con frequenza oltre il 30%;
- **Campagna 2:** Gli eventi meteorici susseguitisi nel corso della seconda campagna estiva di monitoraggio sono stati quasi sempre di lieve entità. Infatti i valori più elevati di precipitazione giornaliera non hanno superato i 10 mm. Durante gli eventi meteorici, ed in particolare nei giorni 13, 19 e 23 Agosto, le velocità del vento hanno superato il valore di 8 m/s, ed i venti prevalenti provenivano dal settore SO e S (mare).

3.3 Precipitazioni

I dati delle precipitazioni giornaliere misurate nelle postazioni di Le Grazie, Bolano, Comune e Chiappa sono riportati in Appendice 3. Di seguito sono riassunti il numero di eventi meteorici significativi⁷ e la precipitazione totale misurata presso la postazione del Comune della Spezia:

	Campagna 0	Campagna 1	Campagna 2
N° eventi meteorici	3	8	6
N° giorni totali	5	10	4
Precipitazione totale [mm]	34	121	21

Le precipitazioni totali sono state relativamente simili nella campagna di maggio-giugno (**campagna 0**) e in quella di agosto-settembre (**campagna 2**). Nella campagna di luglio-agosto (**campagna 1**), le precipitazioni sono state significativamente più elevate, con valori di gran lunga superiori da quelli attesi dalla climatologia. Di seguito è mostrato l'andamento temporale degli eventi di precipitazione nei tre periodi di monitoraggio:

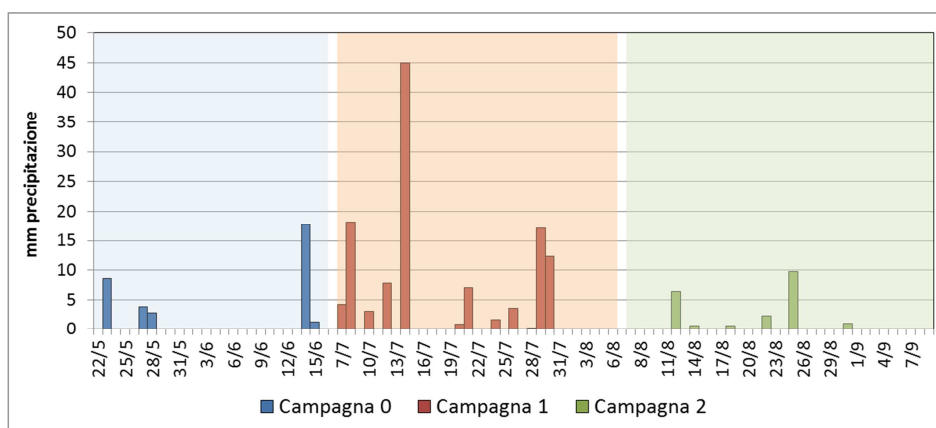


Figura 10 - Precipitazioni durante il periodo delle campagne

Di seguito sono riportati alcuni commenti agli eventi di precipitazione avvenuti durante le tre campagne di monitoraggio:

- **Campagna 0:** l'evento più intenso è avvenuto il 14-15 giugno durante il quale sono caduti circa 19 mm di pioggia. Gli altri due eventi non hanno superato singolarmente i 9 mm di precipitazione;
- **Campagna 1:** l'evento più intenso è avvenuto nella giornata del 14 luglio, in cui sono piovuti 45 mm di pioggia. Altri due eventi con oltre 20 mm di pioggia si sono avuti il 7-8 luglio (22 mm) e il 20-30 luglio (30 mm);
- **Campagna 2:** durante questo periodo non si sono avuti eventi plurigiornalieri, ma singole giornate con quantitativi cumulati sempre molto bassi (< 10 mm). I giorni con piogge più intense sono stati il 13 agosto (6 mm) il 26 agosto (10 mm).

3.3.1 Confronto tra dati pluviometrici e precipitazioni raccolte dai deposimetri

La tabella seguente riporta l'entità delle precipitazioni umide raccolte dai deposimetri inorganici ed organici durante i tre periodi di monitoraggio:

⁷ Per eventi si è inteso il numero di periodi piovosi, che possono essere quindi di durata plurigiornaliera.

Postazione	Sigla	Data Inizio	Data Fine	Deposimetri inorganici precipitazione [mm]	Deposimetri organici precipitazione [mm]
Campagna 0 (Centrale ferma)					
Bolano	BL	23/05/2014 13.45	16/06/2014 13.40	41	42
Follo	FL	23/05/2014 14.15	16/06/2014 13.05	49	55
Arcola	AR	23/05/2014 15.30	16/06/2014 14.12	40	42
Le Grazie	LG	23/05/2014 17.50	16/06/2014 10.15	21	33
Chiappa	CH	27/05/2014 17.45	16/06/2014 11.05	28	26
Maggiolina	MG	23/05/2014 17.15	16/06/2014 9.22	22	36
Saint Bon	SB	27/05/2014 18.40	16/06/2014 10.50	25	24
Fossamastra	FS	23/05/2014 16.20	16/06/2014 8.30	23	32
Canaletto	MM	23/05/2014 17.00	16/06/2014 9.06	20	33
Campagna 1 (Centrale in funzione)					
Bolano	BL	07/07/2014 14.20	06/08/2014 14.05	126	132
Follo	FL	11/07/2014 13.00	06/08/2014 14.41	84	79
Arcola	AR	07/07/2014 15.35	06/08/2014 15.30	142	142
Le Grazie	LG	07/07/2014 11.00	06/08/2014 10.45	182	132
Chiappa	CH	07/07/2014 10.15	06/08/2014 11.40	125	132
Maggiolina	MG	07/07/2014 9.30	06/08/2014 9.58	148	132
Saint Bon	SB	07/07/2014 9.46	06/08/2014 11.25	146	184
Fossamastra	FS	07/07/2014 9.12	06/08/2014 8.33	140	153
Canaletto	MM	07/07/2014 9.00	06/08/2014 9.25	133	150
Campagna 2 (Centrale in funzione)					
Bolano	BL	06/08/2014 14.05	09/09/2014 12.55	44	53
Follo	FL	06/08/2014 14.41	09/09/2014 13.30	70	79
Arcola	AR	06/08/2014 15.30	09/09/2014 14.05	19	26
Le Grazie	LG	06/08/2014 10.45	09/09/2014 10.02	8	18
Chiappa	CH	06/08/2014 11.40	09/09/2014 11.05	30	26
Maggiolina	MG	06/08/2014 9.58	09/09/2014 9.08	16	34
Saint Bon	SB	06/08/2014 11.25	09/09/2014 10.50	20	18
Fossamastra	FS	06/08/2014 8.33	09/09/2014 8.05	9	18

Tabella 4 - Entità delle precipitazioni raccolte dai deposimetri. Valori in mm.

Nella **campagna 1**, la postazione di Follo è stata attivata 4 giorni dopo le altre, in quanto erano in corso lavori stradali nei suoi pressi. Quindi, entrambi i deposimetri non hanno raccolto le precipitazioni avvenute tra il 07/07 e la mattina del 11/07 e la differenza di precipitazione raccolta è dovuta pertanto solo al posticipo dell'inizio della campagna.

Nella figura che segue è mostrata la correlazione tra le entità di precipitazioni raccolte dai deposimetri per specie inorganiche e organiche installati in parallelo nelle postazioni di monitoraggio:

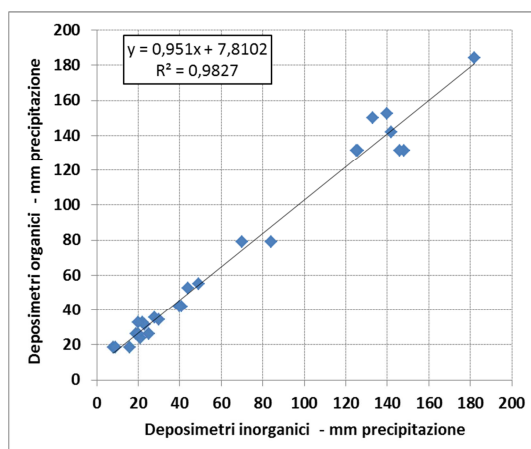


Figura 11 – Correlazione tra le precipitazioni raccolte dai deposimetri installati in parallelo.

A parte singoli e limitati casi, probabilmente legati alla intensità delle precipitazioni e alla turbolenza atmosferica, la correlazione appare molto buona ed entrambi i tipi di campioni sono rappresentativi delle deposizioni umide avvenute nel periodo.

Nella figura seguente sono confrontate le precipitazioni raccolte dai deposimetri inorganici nei tre periodi di monitoraggio:

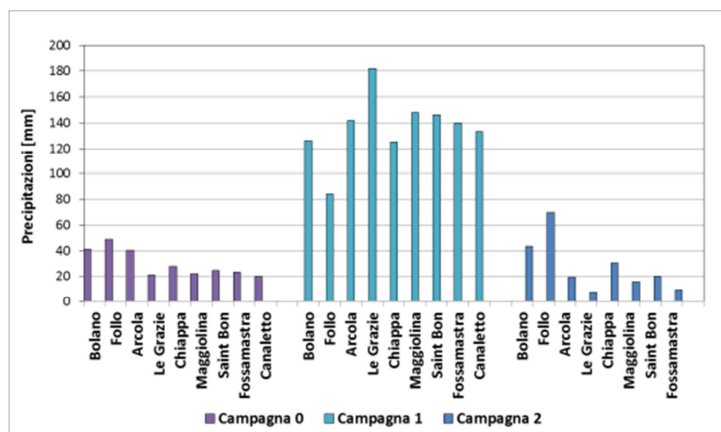


Figura 12 – Precipitazioni raccolte dai deposimetri durante i tre periodi di monitoraggio.

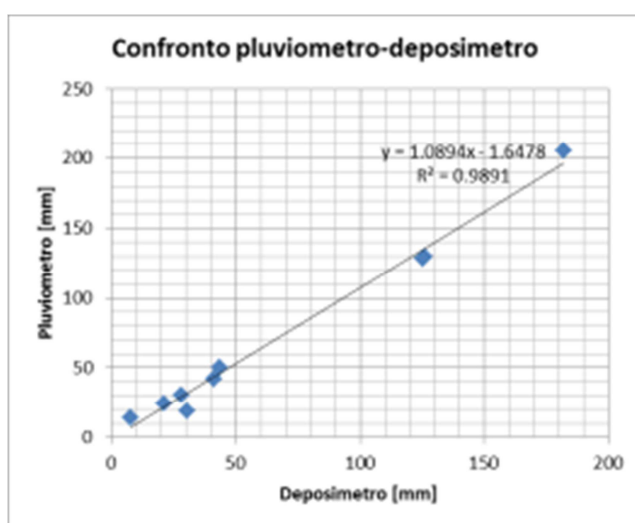
Nella **campagna 0** e **2** le maggiori precipitazioni si sono avute nelle postazioni del bacino del Magra (Bolano e Follo)

La tabella seguente raccoglie i valori medi delle precipitazioni raccolte dai deposimetri nelle tre campagne:

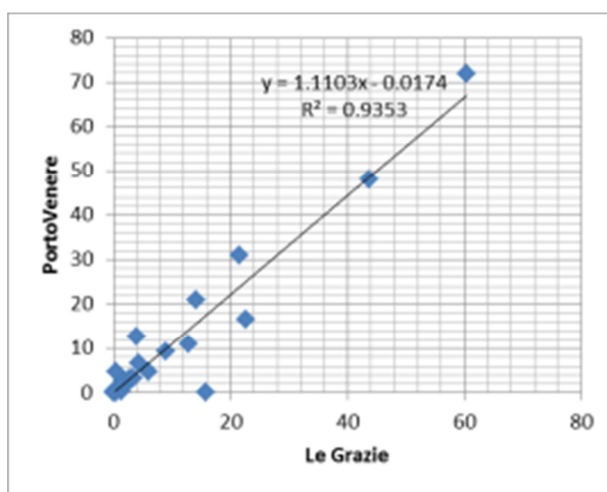
	n	Media	Dev. Std	Mediana	Minimo	Massimo
campagna 0	9	30	11	25	20	49
campagna 1	9	136	26	140	20	182
campagna 2	8	27	21	20	8	70

Tabella 5 - Valori statistici delle deposizioni umide raccolte nei deposimetri

I dati di precipitazione dei deposimetri sono stati confrontati con i dati pluviometrici nelle postazioni in cui era installato un pluviometro (le Grazie, Bolano, Chiappa), mostrando una buona correlazione tra le due misure:



Un ulteriore confronto è stato effettuato tra i dati pluviometrici della stazione meteo CESI di Le Grazie con i dati pluviometrici della stazione ARPAL di Porto Venere, situata a meno di 1,5 km di distanza, ma con una differente esposizione. Di seguito viene riportato il grafico di correlazione tra i due set di dati:



Anche in questo caso il confronto ha confermato come i dati di precipitazione della postazione di Le Grazie siano in linea con le registrazioni ottenute a Porto Venere.

4 OPERATIVITÀ DELLA CENTRALE ENEL DURANTE LE CAMPAGNE

Durante il periodo di monitoraggio sono stati raccolti ed elaborati i principali dati di impianto legati al funzionamento e alle emissioni della centrale termoelettrica ENEL.

Nel seguito sono riportati in forma grafica, per le **campagne 1 e 2** di monitoraggio i principali parametri caratteristici del gruppo SP₃, con valori desunti dallo SDEE (database Scambio Dati Enti Esterni): potenza [MW], portata OCD [T/h], portata carbone [T/h], portata metano [Nm³/h], NO_x [mg/Nm³], SO₂ [mg/Nm³], CO [mg/Nm³] e polveri [mg/Nm³]; si rammenta che la **campagna 0** è stata effettuata in concomitanza con il periodo di fermo impianto per manutenzione del gruppo SP₃.

I limiti di legge mensili, vigenti fino al 26/09/2016, per le emissioni dei macroinquinanti per il gruppo SP₃ indicati nella tabella riportata al par. 10.3.1 del PIC dell'A.I.A. n. 244 del 06/09/2013 sono i seguenti:

- SO₂: 350 mg/Nm³
- NO_x: 200 mg/Nm³
- CO: 150 mg/Nm³
- Polveri: 25 mg/Nm³

Dall'analisi dei dati relativi alla **campagna 1** si evince che il gruppo SP₃ ha erogato una potenza elettrica media di circa 468 MW ed ha avuto due transitori, uno di arresto in data 11/07/2014 ed uno di avviamento in data 15/07/2014, per i quali sono riportati in **Tabella 6** i valori dei flussi di massa che il Gestore ha fornito sulla base di quanto acquisito dallo SME (Sistema Monitoraggio Emissioni).

Transitori		Flussi di massa			
dalle	alle	CO [massica Kg]	SO ₂ [massica Kg]	NO _x [massica Kg]	Polveri [massica Kg]
11/07/2014 – 15:04:48	11/07/2014 – 15:04:52	-	-	-	-
15/07/2014 – 02:06:15	15/07/2014 – 20:41:39	235,51	81,01	1429,51	16,96

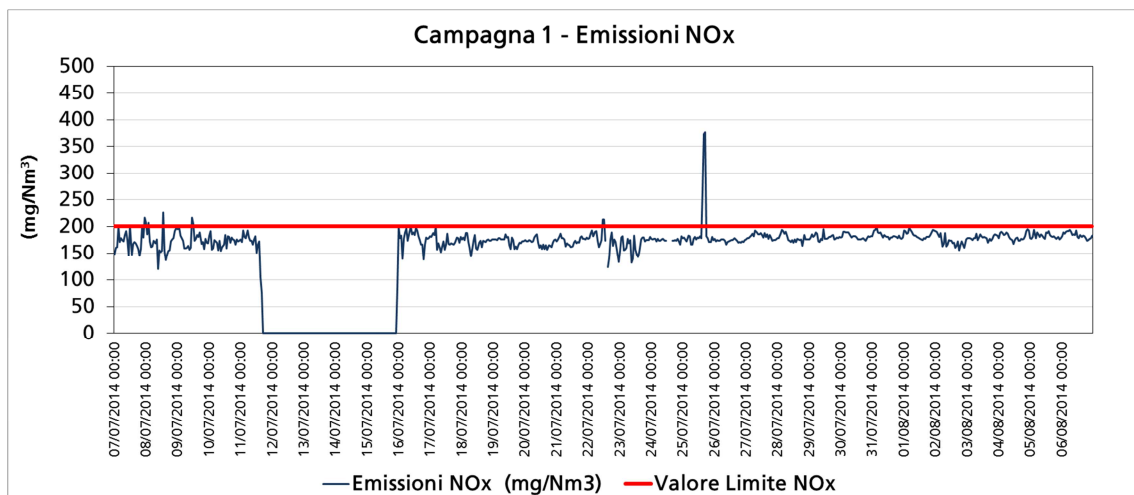
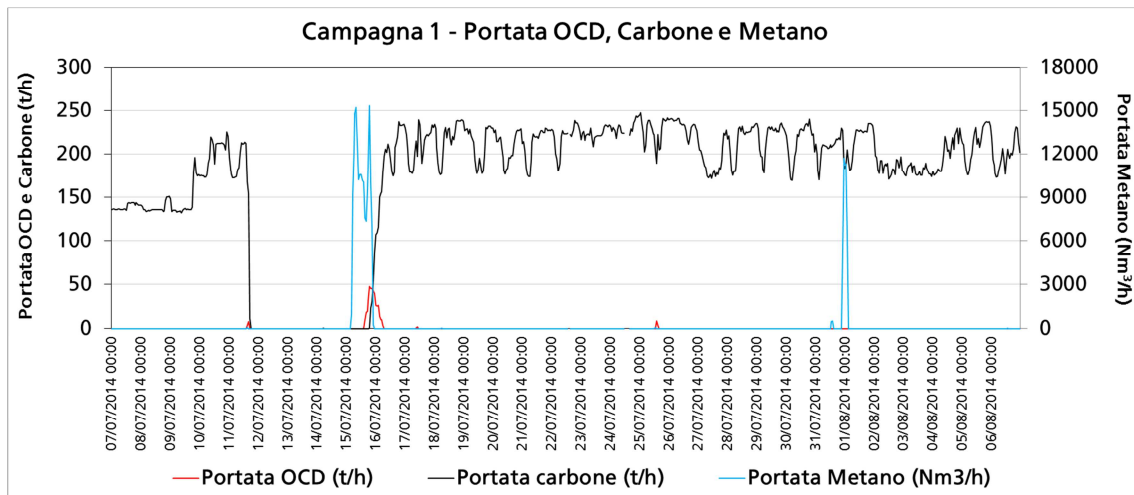
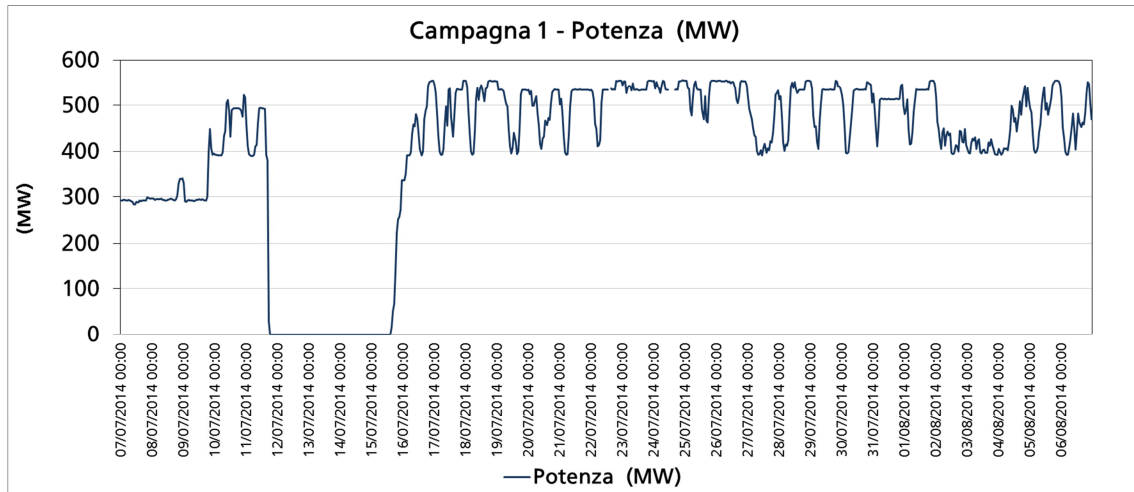
Tabella 6 - Flussi di massa **campagna 1**.

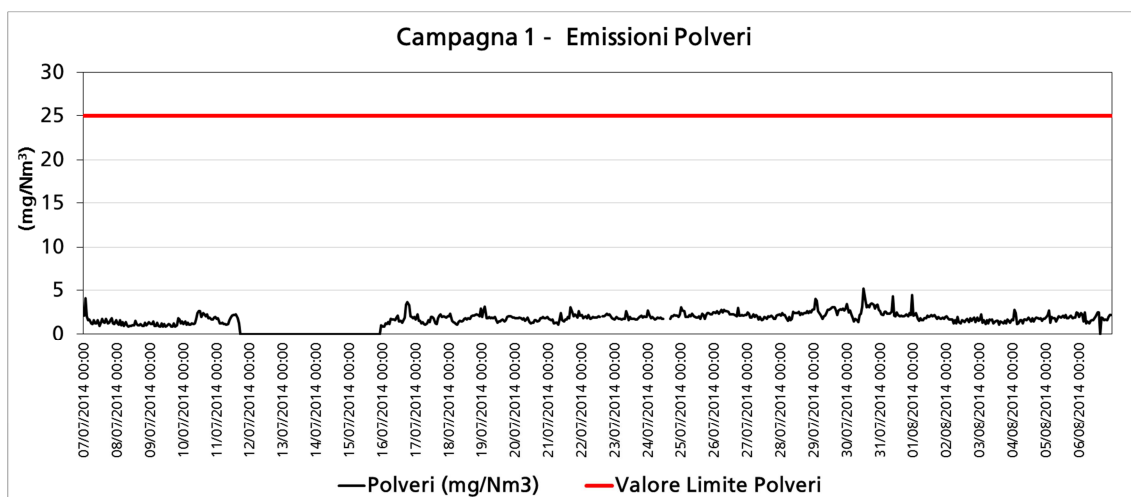
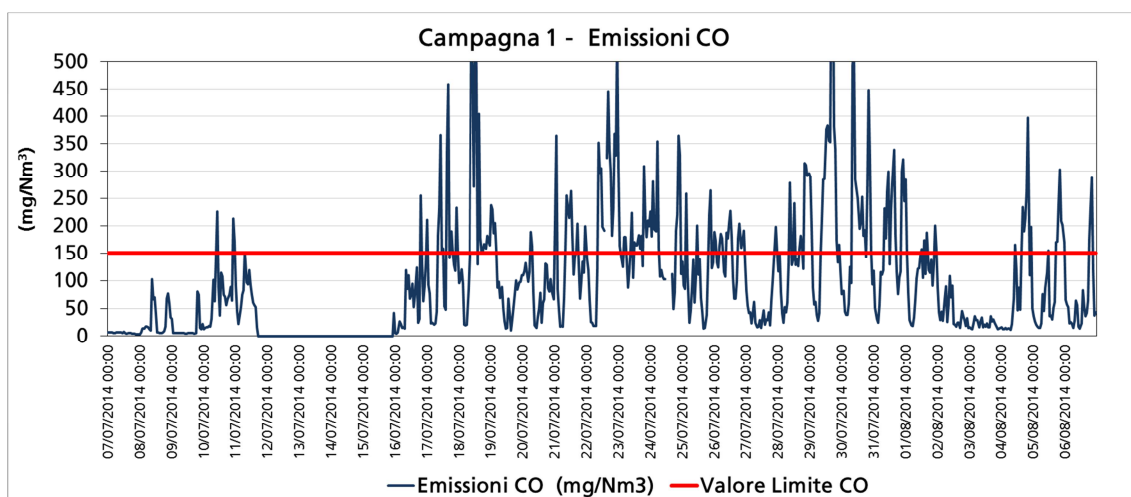
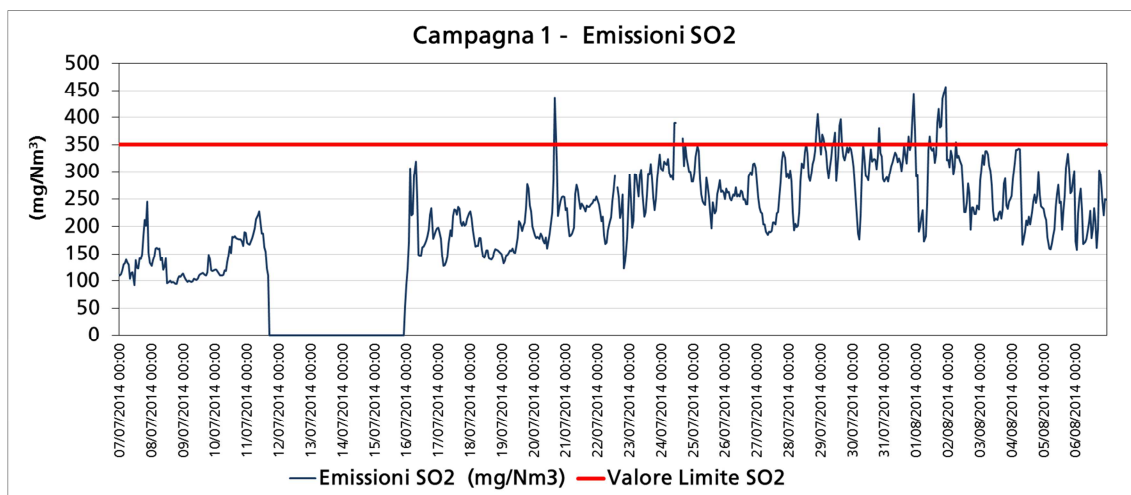
Per il transitorio di avviamento è stato utilizzato gas naturale ed OCD sino al raggiungimento del minimo tecnico (280 MW) e quindi esclusivamente carbone.

L'andamento dei macroinquinanti monitorati nella **campagna 1**, escludendo i valori registrati durante il periodo di fermata (11/07-15/07), ad eccezione del parametro CO, sono corrispondenti all'andamento della potenza del gruppo SP₃: il valore medio del parametro NO_x è 176 mg/Nm³, del parametro SO₂ è 233 mg/Nm³, del parametro polveri è 1,9 mg/Nm³ e del parametro CO è 113 mg/Nm³.

Per quanto riguarda il parametro CO si riscontra una notevole variabilità e dispersione di dati, come evidenziato dal calcolo della deviazione standard pari a 108 mg/Nm³.

Di seguito sono riportati gli andamenti dei parametri caratteristici monitorati:





Dall'analisi dei dati relativi alla **campagna 2** (06/08/2014 – 09/09/2014) si evince che il gruppo SP3 ha erogato una potenza elettrica media di circa 486 MW ed ha avuto alcuni transitori, uno di arresto in data 11/08/2014, un mancato avviamento in data 11/08/2014 ed un avviamento in data 17/08/2014, per i quali sono riportati in **Tabella 7** i valori dei flussi di massa desunti dallo SME.

Transitori		Flussi di massa			
dalle	alle	CO [massica Kg]	SO ₂ [massica Kg]	NO _x [massica Kg]	Polveri [massica Kg]
11/08/2014 – 18:14:22	11/08/2014 – 21:37:40	143,43	101,17	63,71	37,13
11/08/2014 – 22:11:37	12/08/2014 – 10:13:15	513,55	96,71	786,86	63,45
17/08/2014 – 23:07:04	18/08/2014 – 18:05:10	462,93	36,71	1682,34	11,18

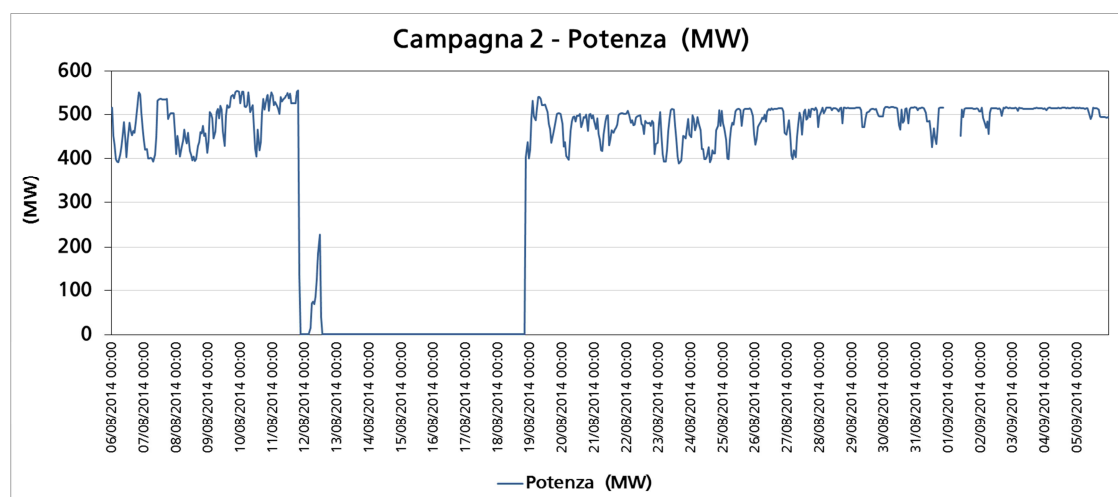
Tabella 7 - Flussi di massa campagna 2.

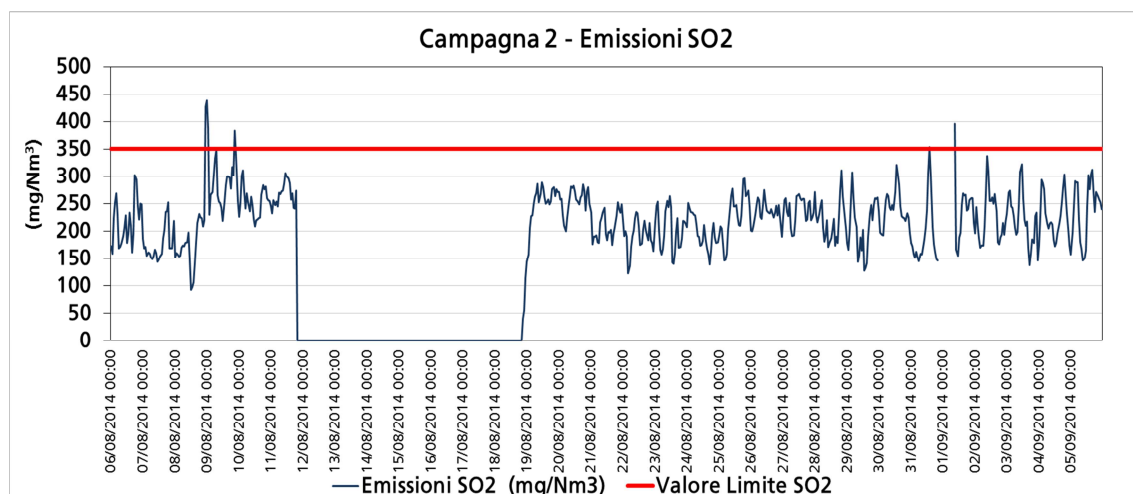
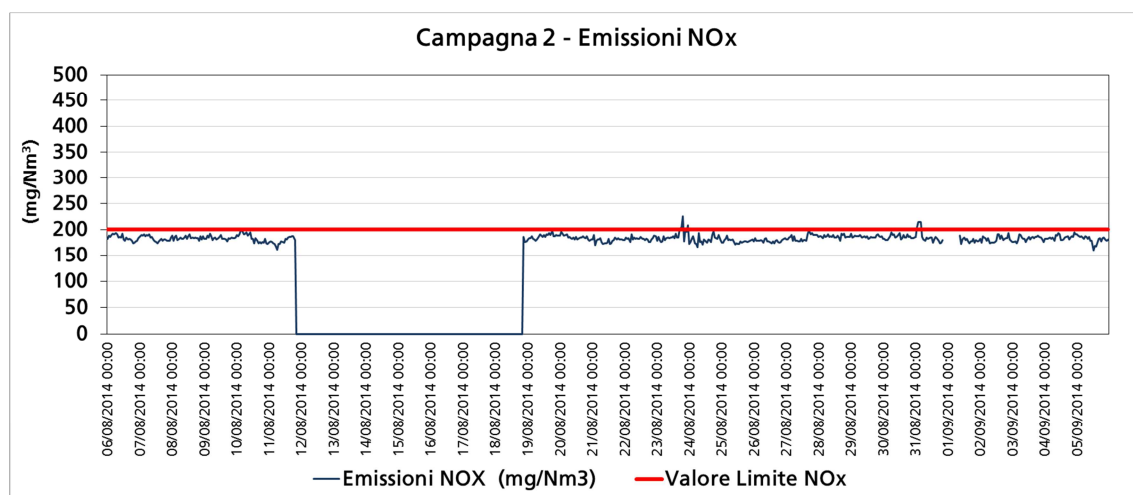
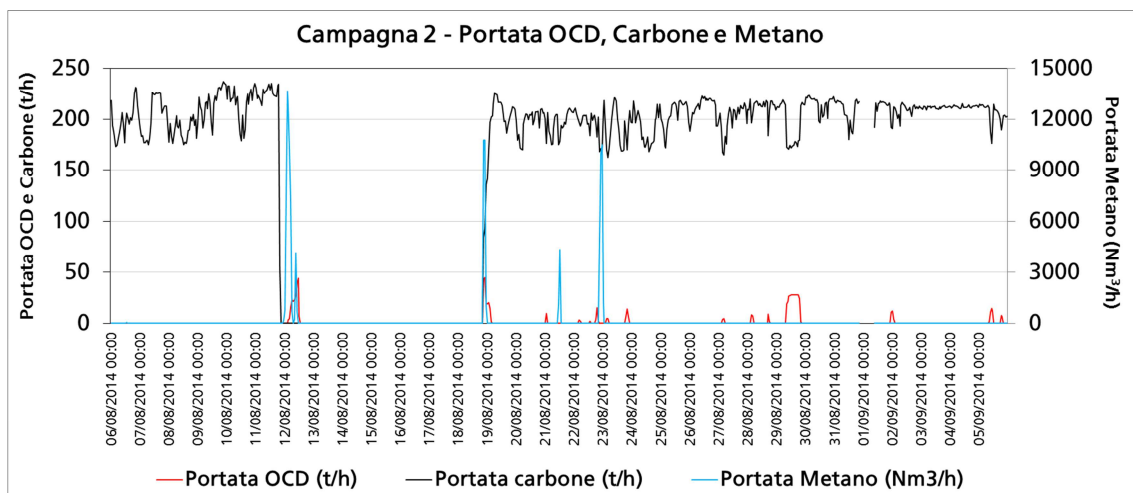
Per il mancato avviamento si rileva che non è stato raggiunto il minimo tecnico (280 MW), mentre per il transitorio di avviamento è stato utilizzato gas naturale ed OCD sino al raggiungimento del minimo tecnico e quindi esclusivamente carbone.

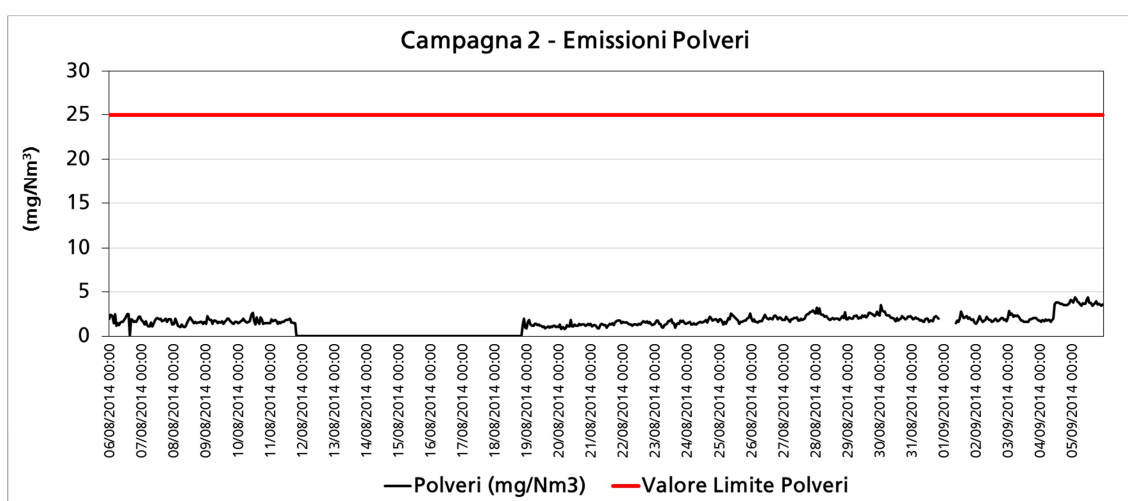
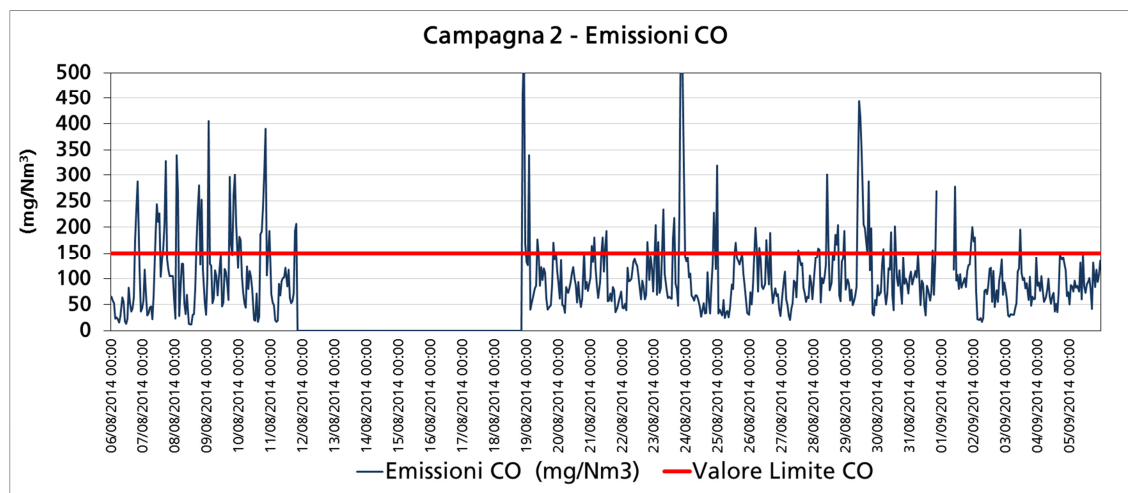
L'andamento dei macroinquinanti monitorati nella **campagna 2**, escludendo i valori registrati durante il periodo di fermata (11/08-18/08), ad eccezione del parametro CO, sono corrispondenti all'andamento della potenza del gruppo SP3: il valore medio del parametro NO_x è 182 mg/Nm³, del parametro SO₂ è 222 mg/Nm³, del parametro polveri è 2,1 mg/Nm³ e del parametro CO è 102 mg/Nm³. Per quanto riguarda il parametro CO anche in questa campagna si riscontra una notevole variabilità e dispersione di dati, come evidenziato dal calcolo della deviazione standard pari a 75 mg/Nm³.

Si rileva inoltre che in data 04/09/2014 il Gestore ha implementato la retta di taratura secondo la norma UNI EN 14181:2005, comunicata con nota prot. ENEL n. 36119 del 10/09/2014, in ottemperanza alla richiesta prot. ISPRA n. 10042 del 06/03/2014, che prevedeva l'implementazione entro il 26/09/2014.

Si riportano di seguito gli andamenti dei parametri caratteristici monitorati:







In considerazione che si sono verificati dei periodi di fermo impianto, si è ritenuto opportuno procedere al calcolo delle massiche delle polveri emesse per ogni campagna: è infatti evidente che, se il gruppo SP3 non avesse subito un fermo impianto, avrebbe emesso un differente quantitativo di massiche di polveri. Tale valore è stato, valutato considerando la portata dei fumi media e la concentrazione di polveri media di ciascuna campagna, nonché le massiche emesse durante i transitori di avviamento e di arresto.

Ne risulta che a seguito dei periodi di fermo impianto, per la **campagna 1** (07/07-06/08) il decremento rispetto al valore calcolato, nell'ipotesi di cui sopra, è risultato essere del 15% circa, mentre per quanto riguarda la **campagna 2** (06/08-09/09) del 22% circa.

Si è voluto allora valutare se l'operatività della centrale nel corso delle due campagne fosse in linea con la operatività tipica di un periodo più esteso.

Come evidenziato nel prospetto che segue, l'impianto nel corso del secondo semestre 2014 ha subito diversi periodi di fermata quantificabili in circa il 20% del periodo di riferimento, pertanto comparabili con quelli riscontrati nei 2 periodi di monitoraggio e che dunque risultano assolutamente rappresentativi della tipica operatività del gruppo SP3.

Data inizio	Data fine	Giorni di funzionamento	Giorni di fermata
19/6/14 13:00	11/7/14 16:00	22	-
11/7/14 16:00	15/7/14 23:00	-	4
15/7/14 23:00	11/8/14 19:00	27	-
11/8/14 19:00	12/8/14 11:00	-	1
12/8/14 11:00	18/8/14 21:00	-	6
18/8/14 21:00	16/10/14 23:00	59	-
16/10/14 23:00	25/10/14 11:00	-	9
25/10/14 11:00	29/10/14 0:00	4	-
29/10/14 0:00	31/10/14 17:00	-	3
31/10/14 17:00	6/11/14 0:00	5	-
6/11/14 0:00	9/11/14 21:00	-	4
9/11/14 21:00	15/11/14 0:00	5	-
15/11/14 0:00	17/11/14 9:00	-	2
17/11/14 9:00	30/11/14 0:00	13	-
30/11/14 0:00	1/12/14 0:00	-	1
1/12/14 0:00	12/12/14 12:00	12	-
12/12/14 12:00	17/12/14 0:00	-	5
17/12/14 0:00	31/12/14 0:00	14	-

5 CARATTERIZZAZIONE DELLE DEPOSIZIONI

La campagna stagionale estiva, come introdotto in precedenza, è stata suddivisa in tre periodi di monitoraggio, di circa un mese ciascuno:

- **campagna 0:** dal 23/05 al 16/06/2014 (a Chiappa il monitoraggio è iniziato 27/05 per problemi logistici), a centrale ferma;
- **campagna 1:** dal 07/07/2014 al 06/08/2014⁸, con la centrale operativa, salvo un periodo di fermata dall'11 al 15 luglio;
- **campagna 2:** dal 06/08/2014⁸ al 09/09/2014, con la centrale operativa, salvo un periodo di fermata dall'11 al 18 agosto

Di seguito sono riportati i risultati delle determinazioni di polveri sedimentabili, metalli, specie ioniche e composti organici nelle deposizioni atmosferiche dei tre periodi di monitoraggio estivi.

5.1 Ratei polveri sedimentabili e entità precipitazioni

La tabella seguente riassume i ratei di deposizione delle polveri sedimentabili insolubili in acqua, espresse in mg/m²/d, determinate nei deposimetri inorganici e la precipitazione raccolta da essi, espressa in mm:

Postazione	Sigla	Data Inizio	Data Fine	Giorni esposizione	Rateo deposizione insolubile [mg/m ² /d]	Precipitazione raccolta [mm]
Campagna 0 (Centrale ferma)						
Bolano	BL	23/05/2014 13.45	16/06/2014 13.40	24	19	41
Follo	FL	23/05/2014 14.15	16/06/2014 13.05	24	32	49
Arcola	AR	23/05/2014 15.30	16/06/2014 14.12	24	22	40
Le Grazie	LG	23/05/2014 17.50	16/06/2014 10.15	24	31	21
Chiappa	CH	27/05/2014 17.45	16/06/2014 11.05	20	22	28
Maggiolina	MG	23/05/2014 17.15	16/06/2014 9.22	24	24	22
Saint Bon	SB	27/05/2014 18.40	16/06/2014 10.50	20	39	25
Fossamastra	FS	23/05/2014 16.20	16/06/2014 8.30	24	68	23
Canaletto	MM	23/05/2014 17.00	16/06/2014 9.06	24	44	20
Campagna 1 (Centrale in funzione)						
Bolano	BL	07/07/2014 14.20	06/08/2014 14.05	30	34	126
Follo	FL	11/07/2014 13.00	06/08/2014 14.41	26	27	84
Arcola	AR	07/07/2014 15.35	06/08/2014 15.30	30	66	142
Le Grazie	LG	07/07/2014 11.00	06/08/2014 10.45	30	7	182
Chiappa	CH	07/07/2014 10.15	06/08/2014 11.40	30	29	125
Maggiolina	MG	07/07/2014 9.30	06/08/2014 9.58	30	77	148
Saint Bon	SB	07/07/2014 9.46	06/08/2014 11.25	30	15	146
Fossamastra	FS	07/07/2014 9.12	06/08/2014 8.33	30	97	140
Canaletto	MM	07/07/2014 9.00	06/08/2014 9.25	30	87	133
Campagna 2 (Centrale in funzione)						
Bolano	BL	06/08/2014 14.05	09/09/2014 12.55	34	13	44
Follo	FL	06/08/2014 14.41	09/09/2014 13.30	34	7	70
Arcola	AR	06/08/2014 15.30	09/09/2014 14.05	34	13	19
Le Grazie	LG	06/08/2014 10.45	09/09/2014 10.02	34	18	8
Chiappa	CH	06/08/2014 11.40	09/09/2014 11.05	34	15	30
Maggiolina	MG	06/08/2014 9.58	09/09/2014 9.08	34	27	16
Saint Bon	SB	06/08/2014 11.25	09/09/2014 10.50	34	29	20
Fossamastra	FS	06/08/2014 8.33	09/09/2014 8.05	34	27	9

Tabella 8 – Ratei di deposizione delle polveri sedimentabili e entità precipitazioni

La postazione di Canaletto, in cui era posizionato il laboratorio mobile di ARPAL, è rimasta operativa solo per i primi due periodi di monitoraggio.

⁸ Il cambio dei deposimetri è stato effettuato nel corso della giornata del 06/08/14. I tempi di esposizione hanno tenuto conto degli orari di cambio in ciascuna postazione.

Nella **campagna 1**, la postazione di Follo è stata attivata 4 giorni dopo le altre, in quanto erano in corso lavori stradali nei suoi pressi. Quindi, entrambi i deposimetri non hanno raccolto le precipitazioni avvenute tra il 07/07 e la mattina del 11/07 e la differenza di precipitazione raccolta è dovuta pertanto solo al posticipo dell'inizio della campagna.

Le precipitazioni, come in precedenza descritto al par. 3.3, sono state relativamente simili nella campagna di maggio-giugno (**campagna 0**) e in quella di agosto-settembre (**campagna 2**). I ratei di deposizione delle polveri insolubili nei tre periodi di monitoraggio sono riportati nella figura seguente:

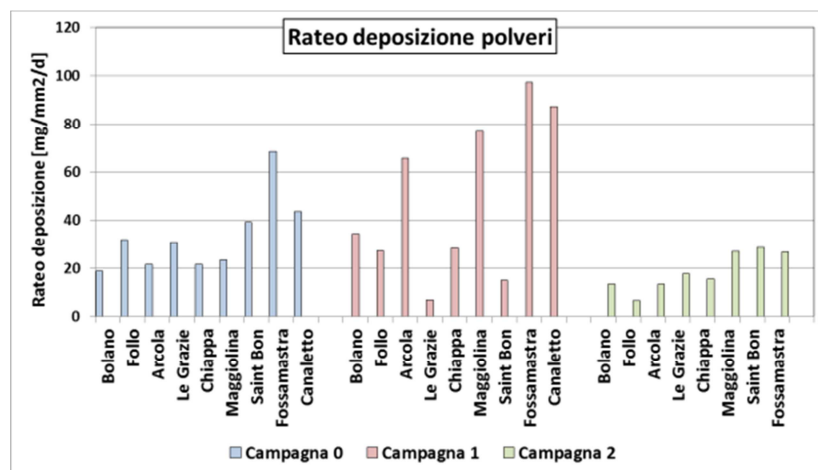


Figura 13 - Ratei di deposizione delle polveri insolubili

La figura evidenzia che in alcune postazioni vi è stata una maggiore deposizione di polveri nel secondo periodo (**campagna 1**) rispetto al primo e al terzo (**campagne 0 e 2**). Ciò è particolarmente evidente per Arcola, Maggiolina, Fossamastra e Canaletto, che hanno quindi risentito in maggior misura della forte turbolenza atmosferica avvenuta nel periodo di campagna (v. par. 3.2), che potrebbe aver plausibilmente provocato anche un elevato risollevarimento delle polveri già depositate a terra. Nel terzo periodo, le deposizioni di polveri sedimentabili sono state decisamente più basse in conseguenza anche dell'effetto del dilavamento dell'atmosfera avvenuto nel periodo precedente e si noti come le polveri sedimentate a Fossamastra siano state sostanzialmente equivalenti a quelle depositate a Maggiolina e Piazza Saint Bon.

In termini di frequenza di velocità del vento, i tre periodi di monitoraggio non sono stati particolarmente diversi, anche se vi è stata una frequenza minore di ore con venti a velocità maggiore di 2 m/s nel primo periodo rispetto agli altri due. La figura che segue riassume la frequenza di ore con differenti velocità di vento nei tre periodi di monitoraggio. I dati sono desunti dalle misure anemometriche relative alla postazione di Porto Lotti:

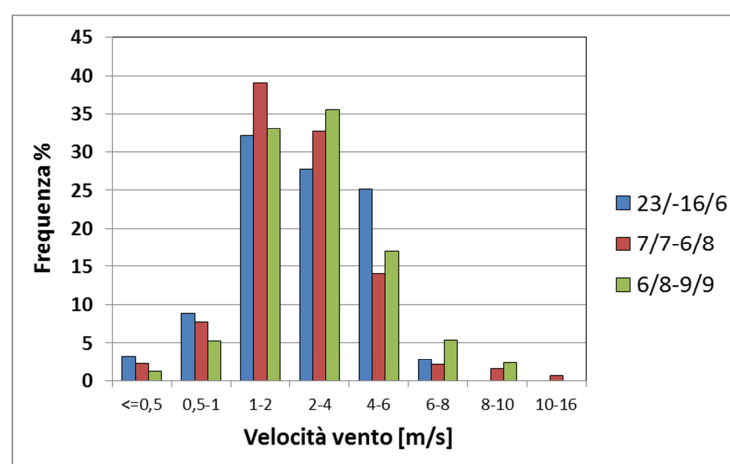


Figura 14 - Frequenze della velocità del vento nei tre periodi di monitoraggio

Va però fatto notare che nelle **campagne 1 e 2**, si sono avute raffiche di vento forti, con velocità maggiori di 8 m/s assenti nella prima campagna, avvenute di solito poco prima degli eventi piovosi o in concomitanza con essi (v. par 3.2). La tabella seguente riassume il numero di ore in cui il vento ha soffiato negli intervalli di velocità indicati (dati di Porto Lotti di ISPRA):

Campagna	Ore totali	Velocità vento [m/s]							
		<=0,5	0,5-1	1-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-16
23/5/14-16/6/14	576	19	51	185	160	145	16	0	0
7/7/14-6/8/14	720	16	56	281	235	101	15	11	5
7/8/14-9/9/14	626	8	33	207	223	106	34	15	0

Tabella 9 – Numero di ore con differenti velocità del vento nelle tre campagne di monitoraggio.

Eventi di forti raffiche di vento potrebbero giustificare la maggiore deposizione di polveri sedimentabili nel secondo periodo di monitoraggio.

5.1.1 Valutazione della distribuzione spaziale delle deposizioni di polveri

L'andamento dei ratei di deposizione delle polveri in ciascuna postazione è confrontato nella figura che segue:

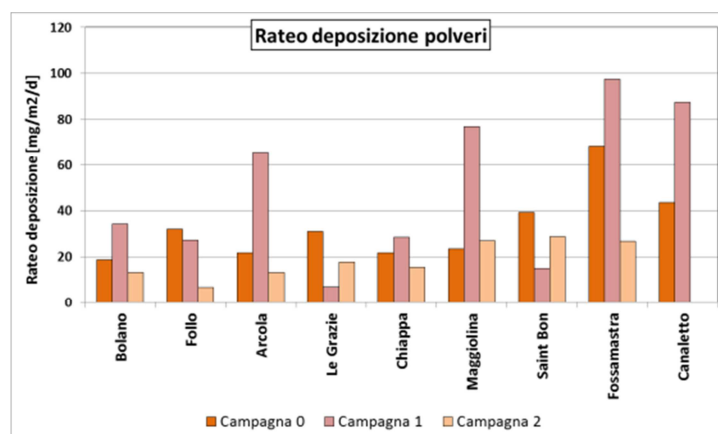
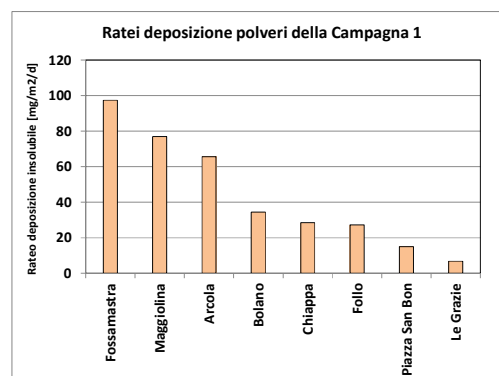
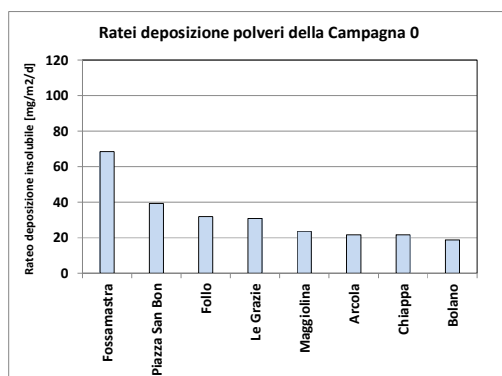


Figura 15 - Confronto dei ratei di deposizione delle polveri nelle postazioni di monitoraggio

Dalla figura precedente si evidenzia che le postazioni con maggiori deposizioni di polveri sono Fossamastra, Canaletto e Saint Bon, quest'ultima però solo nella prima e terza campagna. Tali postazioni coincidono con quelle in cui il traffico è più elevato e andrà confermato nei successivi monitoraggi. Escludendo la postazione di Canaletto in cui il monitoraggio è stato condotto solo per le prime due campagne, ed ordinando i ratei di deposizione delle tre campagne in senso decrescente, si ottengono gli istogrammi riportati di seguito:



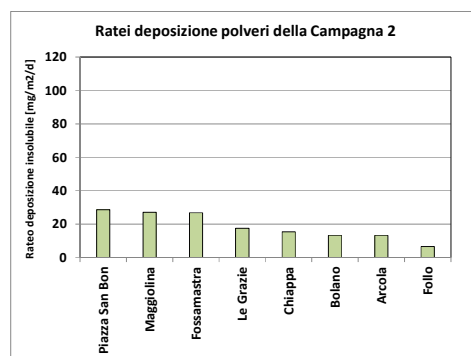


Figura 16 – Ratei di deposizione delle polveri nelle tre campagne. Valori ordinati in senso decrescente. Non è riportata la postazione di Canaletto.

5.1.2 Valutazione della entità della polverosità

Di seguito, sono riassunti alcuni indici statistici riassuntivi delle deposizioni di polveri nei tre periodi di monitoraggio:

	n	Media	Dev. Std	Mediana	Minimo	Massimo
Campagna 0	9	33	16	31	19 (Bolano)	68 (Fossamastra)
Campagna 1	9	49	33	34	7 (Le Grazie)	97 (Fossamastra)
Campagna 2	8	19	8	17	7 (Follo)	29 (Saint Bon)

Tabella 10 - Statistica descrittiva dei ratei di deposizione. Valori in mg/m²/d.

I valori riscontrati a La Spezia relativi alla entità delle deposizioni di polveri nel periodo estivo, si collocano complessivamente ben al di sotto dei valori di riferimento adottati da alcune nazione europee, che sono riportati di seguito:

Stato	Rateo deposizione [mg/m²/d]	Riferimento
Germania (media annua)	350	TA Luft, 2002
Austria (media annua)	210	Gesamte Rechtsvorschrift für Immissionsschutzgesetz-Luft, Fassung vom, 2013
Svizzera (media annua)	200	Ordinanza contro l'inquinamento atmosferico (OIA 1986), media aritmetica annuale
Slovenia (media annua)	200	Decree on limit values, alert thresholds and critical imission values for substances into the atmosphere). (Ur. L. RS št.73/1994)
Norvegia	167	Espresso come 5 g/m³/30 giorni. Norway, 2004. Forskrift om begrensning av forurensning, FOR 2004-06-01 nr 931. (Regulation on limitation of pollution).
Belgio-Fiandre (media mensile)	350	VLAREM II order of the Flemish Government of 1 June 1995 concerning General and Sectoral provisions relating to Environmental Safety. Appendix 2.5.2. Environmental quality standards for particulate fallout
Regno Unito e Scozia (media mensile)	200	Environment Agency, 2013
Irlanda	< 30 in aree rurali, 80-130 aree urbane e industriali	Irish Institute for Industrial Research and Standards, 1981

Tabella 11 - Valori di riferimento europei per la deposizione di polveri ⁹

In Italia non sono stati adottati valori normativi o di riferimento per le deposizioni di polveri. Per una valutazione dei valori di deposizione misurati alla Spezia, si può fare riferimento al rapporto finale del gruppo di lavoro della Commissione Centrale contro l'Inquinamento Atmosferico del Ministero dell'Ambiente che riporta la seguente classificazione dell'indice di polverosità basata sul tasso di deposizione gravimetrico:

⁹ Si veda anche G. Settimo "Evoluzione storica e normativa delle deposizioni atmosferiche e stato dell'arte nazionale", Seminario Depositioni atmosferiche, Brescia, 2014. Consultabile al sito: http://ita.arpalombardia.it/ITA/area_download/index

Classe di polverosità	Polvere totale sedimentabile (mg/m ² /d)	Indice di polverosità
I	<100	praticamente assente
II	100 - 250	bassa
III	251 - 500	media
IV	501 - 600	medio-alta
V	>600	elevata

Tabella 12 - Classi di Polverosità in funzione del tasso di deposizione

Sebbene i ratei misurati alla Spezia sono limitati ad alcuni mesi estivi, normalmente i periodi più polverosi, e non alla media annuale, sono comunque indicativi di una modesta polverosità e, nelle singole postazioni, sono da 2 a 10 volte inferiori ai valori di riferimento europei.

I valori dei ratei sopra riportati consentono di fare alcune osservazioni sull'entità delle polveri sedimentate a terra:

- le deposizioni di polveri sono state modeste in tutte le postazioni e in tutte le campagne;
- i maggiori ratei di deposizione si sono avuti a Fossamastra, Canaletto e Piazza Saint Bon, postazioni entrambe influenzate da intenso traffico, anche da veicoli pesanti;
- Le deposizioni di polveri a Maggiolina e Arcola sono state più elevate nella seconda campagna (il periodo più turbolento meteorologicamente), probabilmente a causa della presenza di terreni scoperti nei dintorni e del conseguente risollevarimento di polveri del terreno;
- nelle postazioni a quote più alte (Bolano e Follo) si sono avute le minime deposizioni nelle campagne meteorologicamente meno turbolente.
- in nessuna campagna, si sono superati i 100 mg/m²/d di deposizione e, secondo gli indici polverosità della Tabella 1, la polverosità è da considerarsi "praticamente assente".

5.2 Metalli

Nella tabella seguente sono riassunti i ratei di deposizione dei metalli determinati in accordo con quanto previsto dalla prescrizione 14. I ratei deposizione sono espressi tutti in µg/m²/d:

Postazione	Campagna	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Mn	Tl	V
Bolano	0	0,036	<0,012	1,91	0,008	1,11	2,6	2,34	14,80	<0,012	1,33
Bolano	1	0,133	0,033	7,77	0,019	1,61	2,1	3,14	9,46	0,005	1,47
Bolano	2	0,082	0,005	2,43	0,014	0,70	0,8	1,86	3,43	<0,009	0,83
Follo	0	0,151	<0,012	10,4	0,006	3,80	2,4	3,79	16,82	<0,012	2,31
Follo	1	0,171	0,025	12,5	0,008	1,62	2,5	2,44	11,16	0,008	1,87
Follo	2	0,056	<0,009	4,04	0,006	0,58	0,6	0,94	2,69	<0,009	0,77
Arcola	0	0,028	<0,012	2,93	0,006	1,35	32	3,60	7,56	<0,012	0,69
Arcola	1	0,296	0,081	11,7	0,028	2,93	65	5,61	19,61	0,108	3,29
Arcola	2	0,091	0,017	3,25	0,009	0,96	31	2,64	3,29	0,018	0,82
Le Grazie	0	0,109	<0,012	6,70	0,011	2,09	3,8	6,03	12,22	<0,012	1,74
Le Grazie	1	0,048	0,011	3,09	0,014	0,67	0,8	1,02	2,93	<0,010	0,48
Le Grazie	2	0,120	0,016	6,70	0,009	1,34	1,9	2,81	8,63	<0,009	1,23
Chiappa	0	<0,029	<0,015	1,41	0,005	0,77	1,8	2,29	7,85	<0,015	0,89
Chiappa	1	0,161	0,012	11,2	0,012	1,59	2,6	4,05	10,90	0,023	1,80
Chiappa	2	0,106	0,012	3,88	0,015	1,18	1,4	2,68	4,32	0,008	0,91
Maggiolina	0	<0,024	<0,012	7,31	0,005	1,14	5,6	3,32	9,39	<0,012	1,18
Maggiolina	1	0,322	0,043	25,9	0,026	3,24	3,7	6,18	21,90	0,045	3,17
Maggiolina	2	0,110	0,022	13,3	0,008	1,53	1,7	3,48	7,20	0,014	1,58
Saint Bon	0	0,046	<0,015	20,0	0,009	7,36	6,0	21,32	23,03	<0,015	2,40
Saint Bon	1	0,104	0,021	8,25	0,012	1,73	2,3	8,39	9,05	<0,010	1,44
Saint Bon	2	0,137	0,050	8,50	0,008	2,45	3,1	12,49	14,09	<0,009	1,68
Fossamastra	0	0,486	<0,012	26,2	0,009	13,4	19,4	36,63	41,70	<0,012	7,15
Fossamastra	1	0,414	0,054	22,8	0,019	7,60	11	24,86	41,28	0,038	6,56
Fossamastra	2	0,156	0,060	8,04	0,004	2,65	3,6	9,72	11,68	<0,009	2,00
Canaletto	0	0,280	<0,012	16,0	0,004	5,58	8,7	16,06	27,84	<0,012	5,22
Canaletto	1	0,503	0,054	250	0,016	10,9	7,2	29,42	43,93	0,015	7,65

Tabella 13 - Ratei di deposizione di metalli nelle tre campagne di monitoraggio estive.

Le deposizioni di metalli sono molto variate nei tre periodi di monitoraggio. In linea generale, ma con alcune eccezioni, sono aumentate nel secondo periodo di monitoraggio per poi diminuire nel terzo, ritornando a ratei di deposizione comparabili con il primo periodo di monitoraggio se non inferiori. Va ancora ricordato che il secondo periodo di monitoraggio è stato molto turbolento dal punto di vista atmosferico con forti raffiche di vento che hanno fatto depositare anche una maggiore quantità di polveri (v. par. 5.1).

Nella tabella precedente, l'unico dato anomalo sembrerebbe essere quello relativo alla deposizione di Cromo a Canaletto durante la **campagna 1** ($250 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$). Escludendo un errore in fase analitica, possibili cause potrebbero essere una contaminazione accidentale del campione o una effettiva anomala deposizione di tale metallo.

Per le successive elaborazioni, i valori inferiori al limite di rilevanza della tabella precedente, sono stati sostituiti con metà del limite di rilevabilità, in accordo col Rapporto ISTISAN 04/15 (Menichini, E., & Viviano, G., 2004).

5.2.1 Confronto con valori di riferimento

Premesso che, in linea generale, le deposizioni di metalli sono state relativamente modeste, le deposizioni di As, Cd, e Ni alla Spezia si possono confrontare con gli intervalli riscontrabili in differenti aree (rurali, urbane e industriali) di nazioni europee, riportati nella tabella che segue, tratta dal documento "European Commission, 2001. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper":

Metallo	Aree rurali	Aree urbane	Aree industriali
As [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	0.082 – 0.43	0.22 – 3.4	2.0 – 4.3
Cd [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	0.011 – 0.14	0.16 – 0.90	0.12 – 4.6
Ni [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	0.03 – 4.3	5 – 11	2.3 – 22

Tabella 14 - Ratei di deposizioni di As, Cd e Ni in aree europee omogenee per tipologia.

Per questo scopo, le figure seguenti riportano i ratei di deposizione di As, Cd, e Ni rilevati nelle tre campagne¹⁰. Nelle figure, la banda in verde chiaro indica l'intervallo di deposizione delle aree rurali, quella azzurra chiara l'intervallo di deposizione per le aree urbane:

¹⁰ Come sopra riportato, i valori di deposizioni inferiori al limite di rilevabilità (LdQ) sono stati sostituiti da metà del LdQ

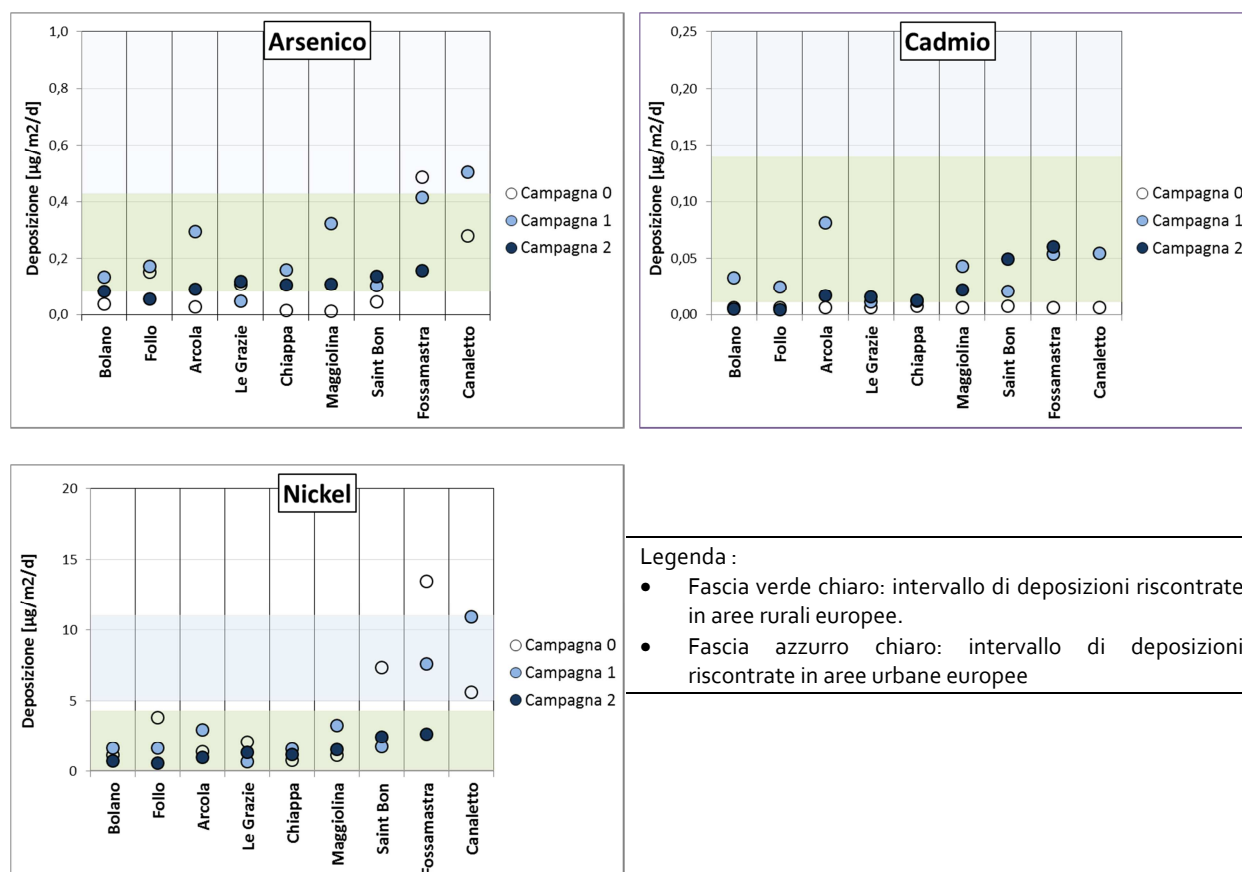


Figura 17 – Rate di deposizione di As, Cd e Ni alla Spezia, confrontati con gli intervalli riscontrabili in aree rurali ed urbane europee.

I ratei di deposizione riscontrati alla Spezia in massima parte sono inferiori o ricadono entro l'intervallo riscontrabile in aree rurali e, in pochi casi, in quello delle aree urbane. Solo il valore di deposizione di Ni a Fossamastra nelle **campagna 0** è leggermente superiore a quello delle aree urbane, ma ricade in quelle delle aree industriali (v. Tabella 14).

Ad ulteriore conferma che i ratei di deposizione della Spezia sono bassi, la tabella seguente riporta i valori limite di alcuni metalli nelle deposizioni atmosferiche adottati da altre nazioni europee, da intendersi come medie annuali:

Nazione	As [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	Cd [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	Ni [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	Pb [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	Hg [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	Tl [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]
Germania	4	2	15	100	1	2
Svizzera	-	2	-	100	-	2
Croazia	4	2	15	100	-	2
Austria	-	2	-	100	-	-
Belgio	-	2	-	250	-	-

Tabella 15 - Valori limite europei di alcuni metalli nelle deposizioni atmosferiche¹¹.

Prendendo come riferimento i valori limiti tedeschi e considerando ai fini di confronto il valore minimo e massimo della media delle deposizioni rilevato nelle differenti postazioni (v. successiva Tabella 16), si può osservare che i ratei riscontrati alla Spezia sono inferiori di circa 10-50 volte per quanto riguarda l'As, 50-200 volte per il Cd, 2-13 volte per il Ni, 2-55 volte per il Pb, 70-150 volte per il Hg e 45-400 volte per il Tl.

¹¹ Si veda G. Settimo "Evoluzione storica e normativa delle deposizioni atmosferiche e stato dell'arte nazionale", Seminario Depositioni atmosferiche, Brescia, 2014. Consultabile al sito: http://ita.arpalombardia.it/ITA/area_download/index

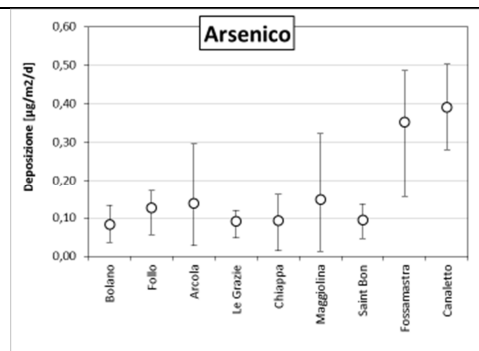
Postazione	As [µg/m ² /d]	Cd [µg/m ² /d]	Ni [µg/m ² /d]	Pb [µg/m ² /d]	Hg [µg/m ² /d]	Tl [µg/m ² /d]
Bolano	0,084	0,015	1,1	1,8	0,014	0,005
Follo	0,126	0,012	2,0	1,8	0,007	0,006
Arcola	0,138	0,035	1,7	42,5	0,014	0,044
Le Grazie	0,092	0,011	1,4	2,1	0,011	0,005
Chiappa	0,094	0,011	1,2	1,9	0,011	0,013
Maggiolina	0,148	0,024	2,0	3,7	0,013	0,022
Saint Bon	0,096	0,026	3,9	3,8	0,009	0,005
Fossamastra	0,352	0,040	7,9	11,3	0,011	0,016
Canaletto	0,391	0,030	8,2	7,9	0,010	0,011
<i>Germania</i>	<i>4</i>	<i>2</i>	<i>15</i>	<i>100</i>	<i>1</i>	<i>2</i>

Tabella 16 - Valori medi delle deposizioni di alcuni metalli nelle tre campagne.

Come già evidenziato, a causa delle possibili notevoli escursioni dei valori durante l'anno, i ratei di deposizione dovrebbero essere valutati su base annuale o almeno stagionale. Pertanto il limitato set di dati ottenuto durante i tre periodi di monitoraggio potrà essere meglio valutato con il proseguimento dei monitoraggi.

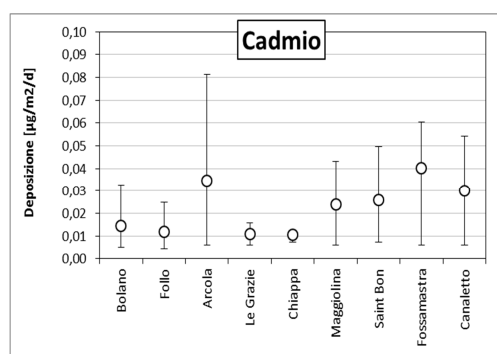
5.2.2 Valutazione della distribuzione spaziale delle deposizioni

Per avere una visione pur parziale della distribuzione spaziale delle deposizioni, nel prospetto che segue, a sinistra sono riportate le figure che confrontano i valori **medi** (cerchio bianco), **minimi** e **massimi** (le linee sopra e sotto il cerchio) dei metalli nelle differenti postazioni, a destra sono riportati alcuni commenti:



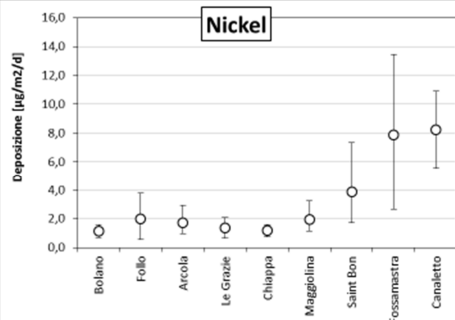
Le deposizioni di Arsenico sono risultate mediamente maggiori a Fossamastra e Canaletto e sono tra loro quantitativamente comparabili. Le minime si sono avute a Bolano, Follo, Le Grazie, Chiappa e Saint Bon. Rispetto a queste ultime, ad Arcola e Maggiolina le deposizioni sono state in media lievemente superiori, ma con una variabilità più ampia.

Spazialmente, dai risultati della campagna estiva le postazioni si possono raggruppare in due classi separate: quella che comprende Fossamastra e Canaletto e tutte le altre che hanno una deposizione media relativamente simile. Come sopra introdotto, le deposizioni medie di arsenico sono comunque molto basse e spesso comparabili a quelle di siti rurali.

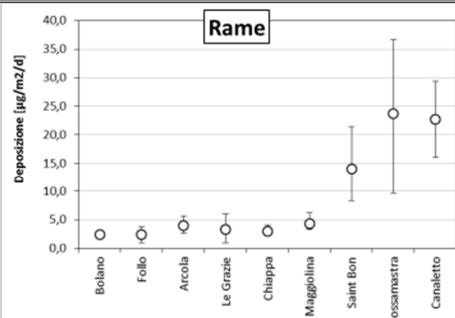


Le minime deposizioni medie di Cd si sono avute a Bolano, Follo, Le Grazie e Chiappa. Ratei medi maggiori si sono avuti ad Arcola e sono comparabili con quelli di Fossamastra e Canaletto. A Maggiolina e Piazza Saint Bon i ratei medi sono intermedi a quelli delle altre postazioni.

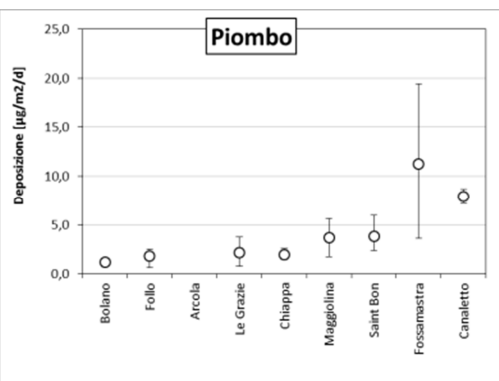
Anche per il Cd, le postazioni possono essere suddivise spazialmente in due gruppi in base alla sua deposizione media: le postazioni non propriamente urbane di Bolano, Follo e Le Grazie, cui si aggiunge quella urbana di fondo di Chiappa, dove si sono avute deposizioni medie confrontabili col minimo inferiore dei siti rurali (v. sopra per i valori di riferimento) e quelle urbane in cui la deposizione media di Cd è stata 3-4 volte maggiore (Maggiolina, Fossamastra, Canaletto e Piazza Saint Bon). Ad Arcola il Cd potrebbe essere associato ad apporti locali, in quanto si differenzia con le deposizioni delle postazioni di simile tipologia.



Le deposizioni medie di Ni sono risultate molto ben differenziate spazialmente tra le postazioni urbane di Fossamastra, Canaletto e Piazza Saint Bon e quelle di tutte le altre postazioni. E' possibile che le prime tre postazioni subiscano l'influenza di una sorgente locale di Ni.



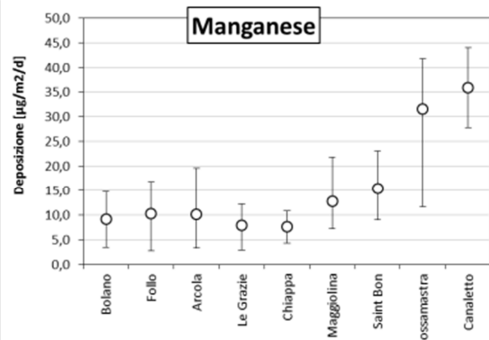
Anche le deposizioni medie di Cu dividono piuttosto nettamente le postazioni in due gruppi, uno comprendente Fossamastra, Canaletto e Piazza Saint Bon e l'altro tutte le altre postazioni, in analogia con quelle del Ni, viste in precedenza. E' plausibile, quindi, che le tre postazioni urbane siano influenzate da una sorgente locale di Cu e di Ni.



Nella figura, non è rappresentata la deposizione media di Pb ad Arcola, in quanto sono stati rilevati valori molto elevati (da 31 a 65 µg/m²/d, media 42 µg/m²/d), compatibili con la presenza di una sorgente del tutto locale.

Nelle altre postazioni, le deposizioni di Pb hanno avuto un andamento spaziale simile a quello del Ni e del Cu, differenziando le postazioni ancora in due gruppi: quelle urbane di Fossamastra, Canaletto, Piazza Saint Bon e Maggolina e quelle extraurbane di Bolano, Follo e Le Grazie, cui si può aggiungere quella urbana di fondo di Chiappa.

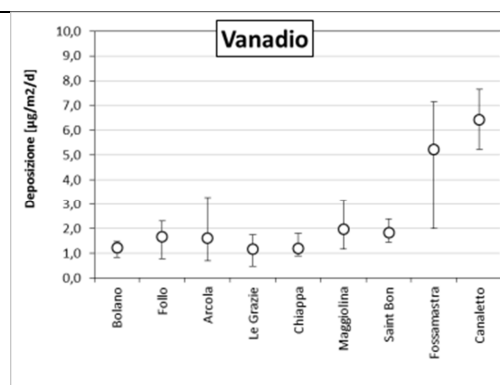
Il Pb in ambiente urbano, in assenza di altre sorgenti, è sempre associato in letteratura al risollevarimento delle polveri stradali che contengono ancora significative quantità di questo metallo. La distinzione in due gruppi delle postazioni potrebbe essere quindi imputata all'influenza del traffico stradale. In ogni caso, le deposizioni medie di piombo sono risultate per tutte le postazioni molto inferiori ai valori limiti europei (100 o 250 µg/m²/d).



Il Mn è uno dei metalli più diffusi nella crosta terrestre superficiale e ha una concentrazione media di circa 600 mg/kg (Taylor & McLennan 1995). E' possibile quindi che il Mn nelle deposizioni abbia in parte anche questa origine.

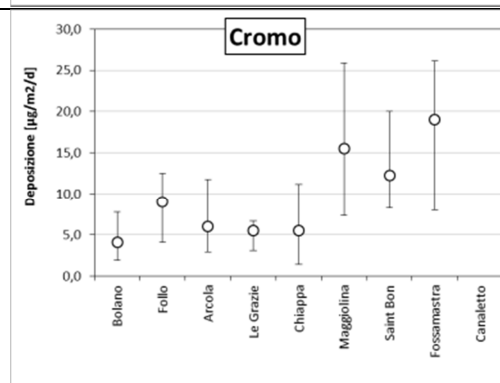
Come per altri metalli, le postazioni extraurbane di Bolano, Follo, Arcola e Le Grazie, con l'aggiunta della postazione urbana di fondo di Chiappa, hanno avuto le minori deposizioni medie, fra l'altro con buona omogeneità. Valori di deposizioni di poco maggiori si sono avute nelle postazioni urbane di Maggolina e Saint Bon e decisamente superiori a Fossamastra e Canaletto.

E' plausibile, quindi, che per il Mn vi sia una pluralità di sorgenti naturali e antropogeniche che influenzano in maniera differente le postazioni.



Le deposizioni medie di V sono risultate maggiori a Fossamastra e Canaletto, con elevata variabilità nella prima postazione, mentre nelle altre postazioni sono rimaste pressoché uniformi.

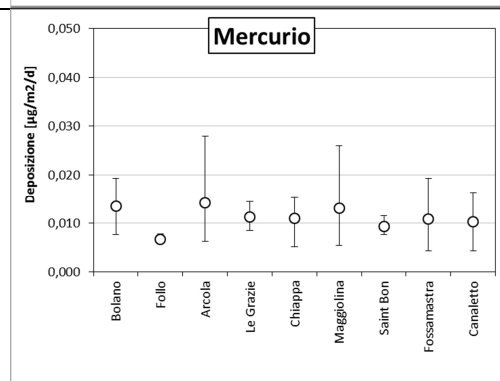
Le deposizioni di V sembrano spazialmente simili a quelle Ni, Pb (escluso Arcola) e Mn, viste in precedenza e tale andamento andrà approfondito nel proseguimento dei monitoraggi.



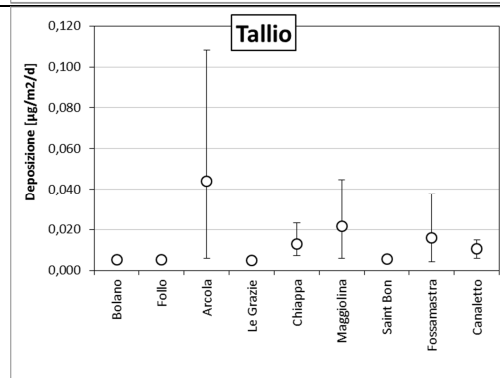
Nella figura non è riportata la deposizione media di Canaletto in quanto nella **campagna 1** (seconda campagna) si è avuto un valore insolitamente alto (circa 250 µg/m²/d) da ritenersi dovuto a qualche contaminazione del campione o qualche apporto molto localizzato.

Le deposizioni medie più elevate si sono avute nelle postazioni urbane di Fossamastra, Magliolina e Piazza Saint Bon, oltre che a Canaletto. Nelle altre postazioni la deposizione media è stata abbastanza omogenea, con valori di deposizione decisamente inferiori.

Tale andamento spaziale ha una buona similitudine con quello del Cd visto sopra, se si escludono le deposizioni di Arcola.



Le deposizioni di Hg sono risultate mediamente uniformi in tutte le postazioni, con una maggiore variabilità ad Arcola e Magliolina. Sostanzialmente, i valori di deposizione sono risultati molto bassi, ben al di sotto del valore di 1 µg/m²/d adottato in Germania.



Anche la deposizione media del Tl è risultata abbastanza uniforme in tutte le postazioni salvo ad Arcola dove ha avuto una notevole variabilità e valore medio decisamente più elevato che nelle altre postazioni. In tutte le postazioni la deposizione media è rimasta ben al di sotto del valore limite europeo di 2 µg/m²/d. Purtroppo esistono pochissimi dati di letteratura per valutare l'entità delle deposizioni misurate alla Spezia. Tra essi si possono prendere a riferimento le deposizioni di tallio misurate nella laguna veneta nel 2005-2006 che sono rimaste comprese tra 0,01 e 0,08 µg/m²/d (Corila, 2006), quindi comparabili con quelle della Spezia.

Pur nella parzialità dovuta alla limitatezza dei dati sperimentali, dalla valutazione della distribuzione spaziale delle deposizioni dei metalli si possono trarre alcune osservazioni preliminari:

- nelle postazioni propriamente urbane (Magliolina, Piazza Saint Bon, Fossamastra e Canaletto) le deposizioni di metalli sono state generalmente maggiori di quelle più esterne all'area urbana (Bolano, Follo, Arcola e Le Grazie) e di quelle della postazione urbana di fondo (Chiappa);
- dall'andamento spaziale precedente si discosta la deposizione di Pb ad Arcola in cui si sono rilevati valori talmente differenti che suggeriscono la presenza di una sorgente locale, probabilmente associabile anche alle deposizioni di Cd e Tallio;

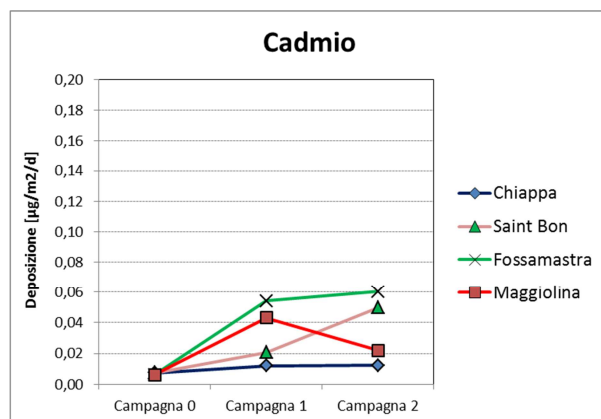
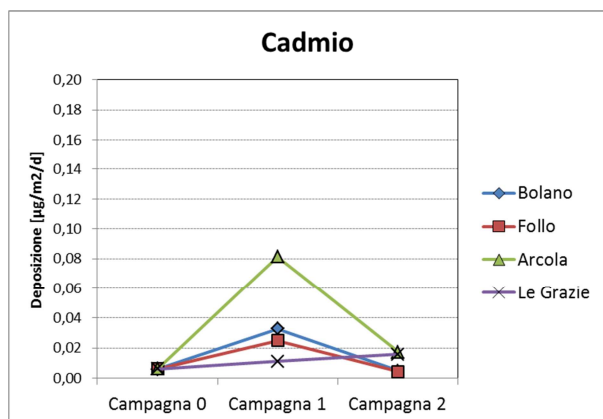
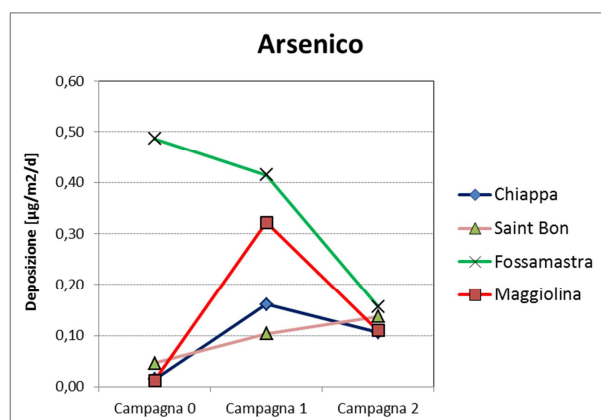
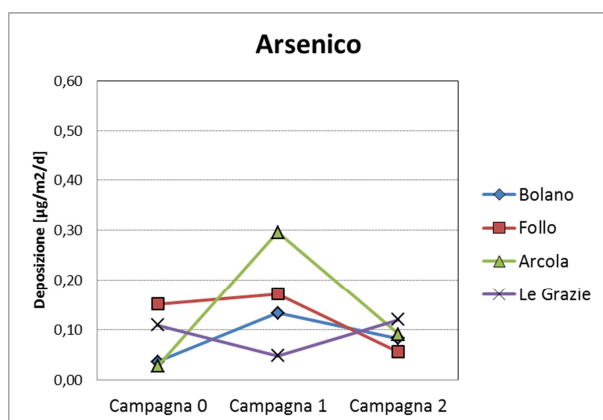
- un'altra singolarità è rappresentata dalle elevate deposizioni di Cr nelle postazioni urbane di Maggiolina, Piazza Saint Bon, Fossamastra e Canaletto, caratterizzate anche da una grande variabilità, che potrebbe essere dovuta ad una sorgente locale non continuativa. Questi andamenti spaziali saranno meglio esaminati nel proseguimento dell'attività.

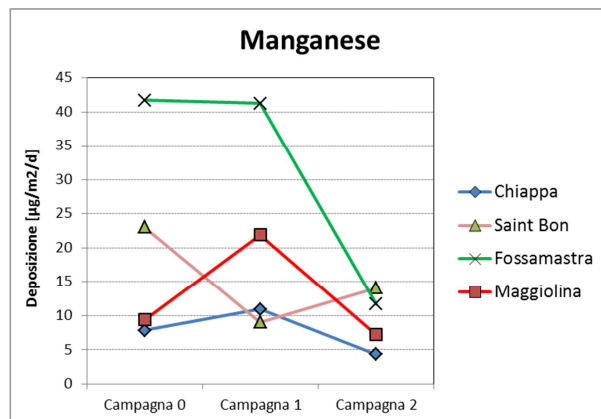
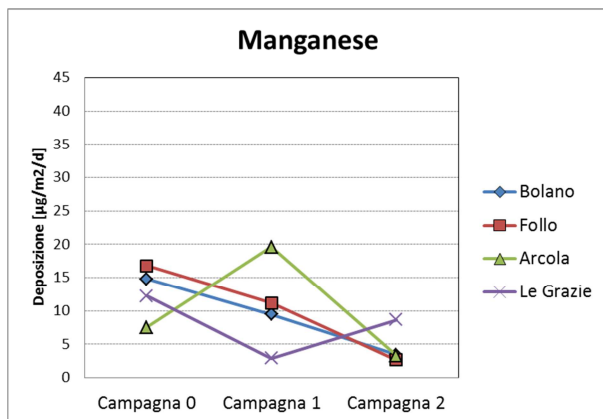
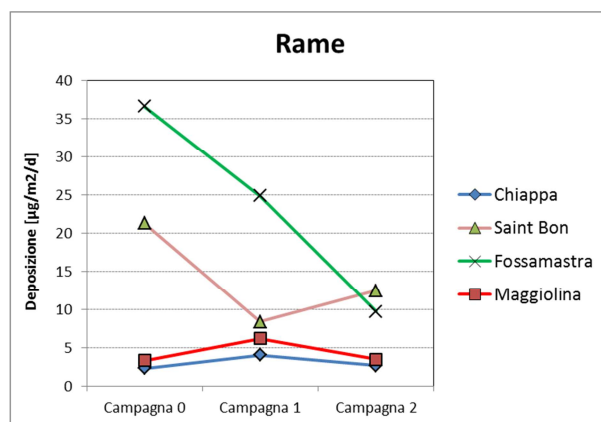
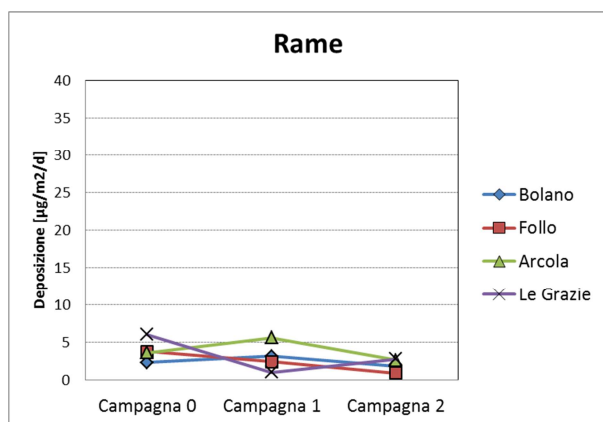
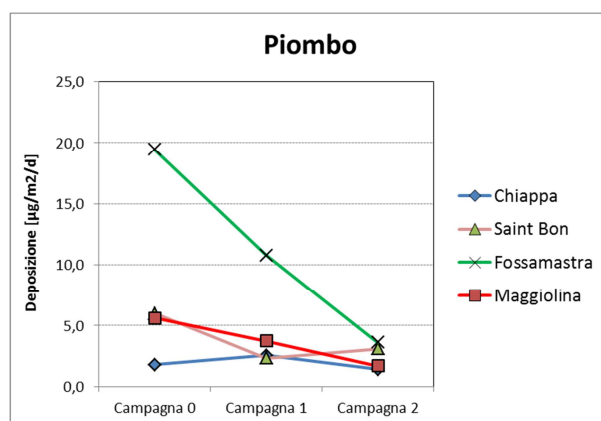
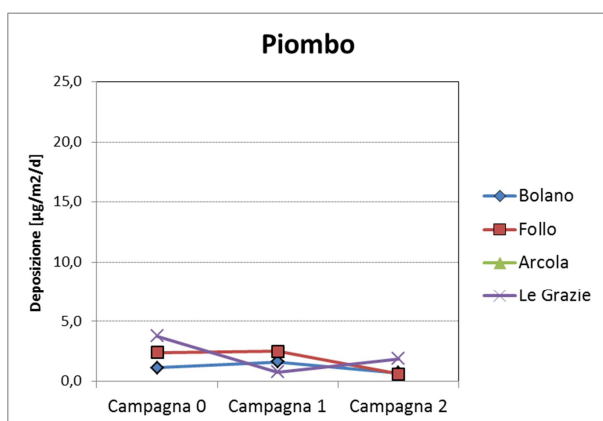
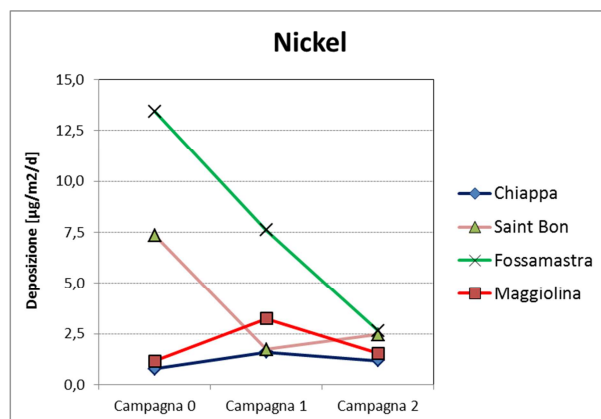
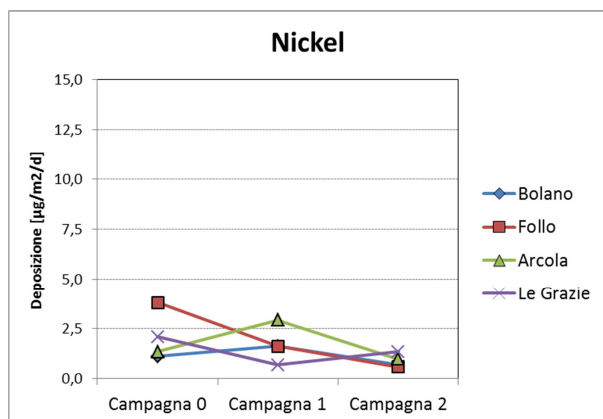
5.2.3 Valutazione della variabilità temporale delle deposizioni di metalli

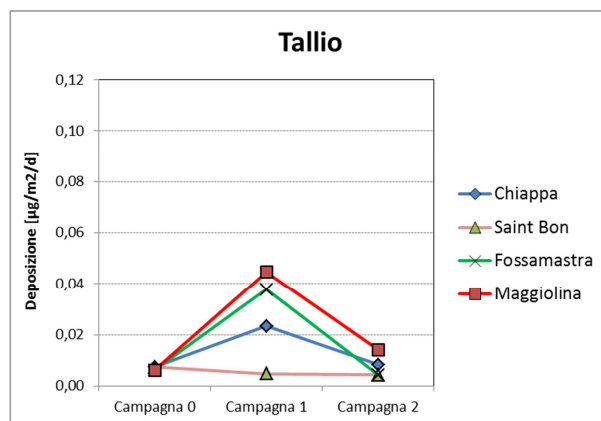
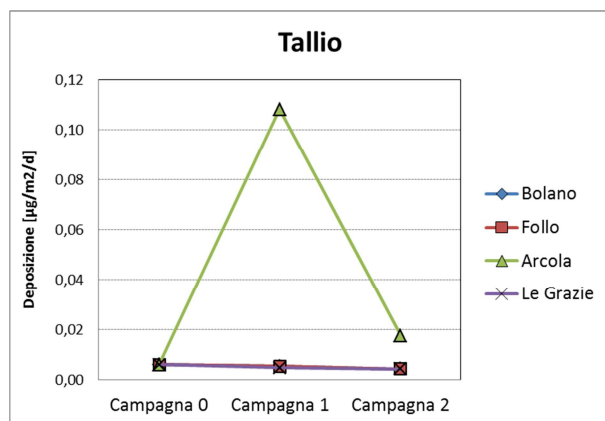
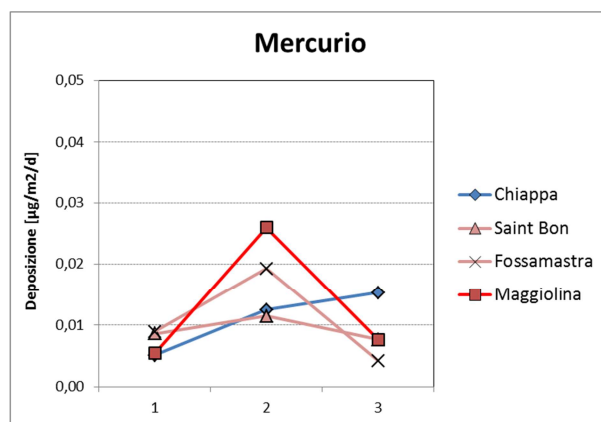
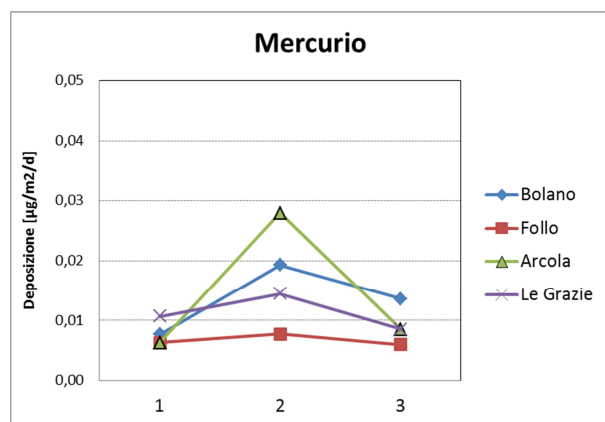
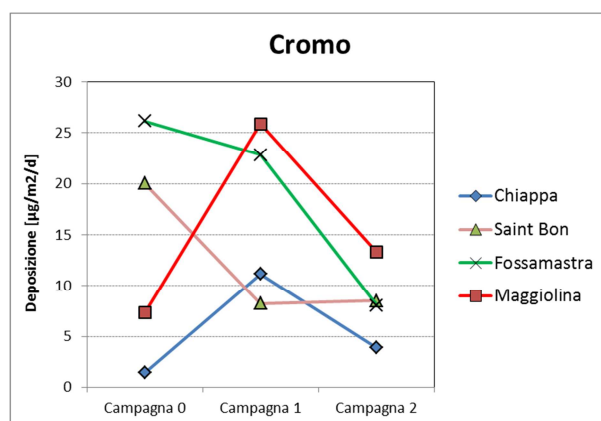
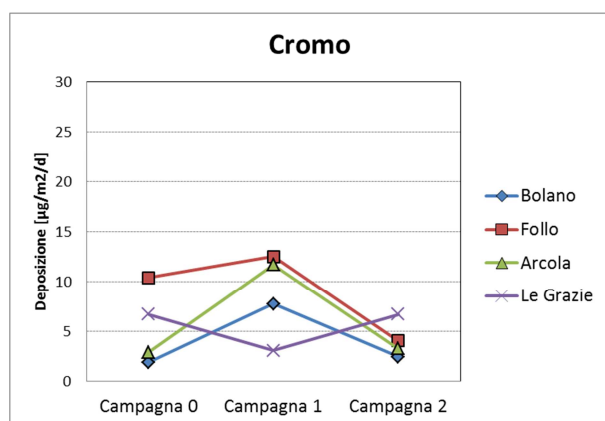
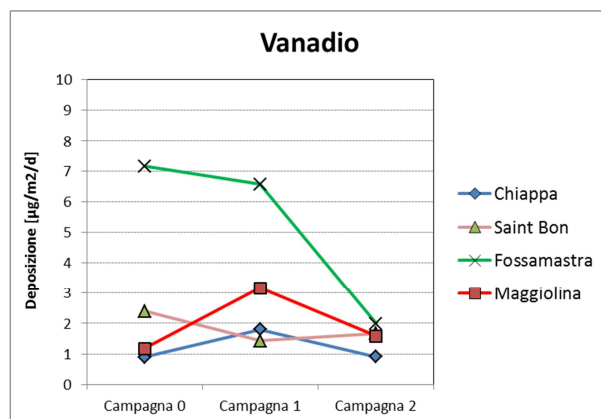
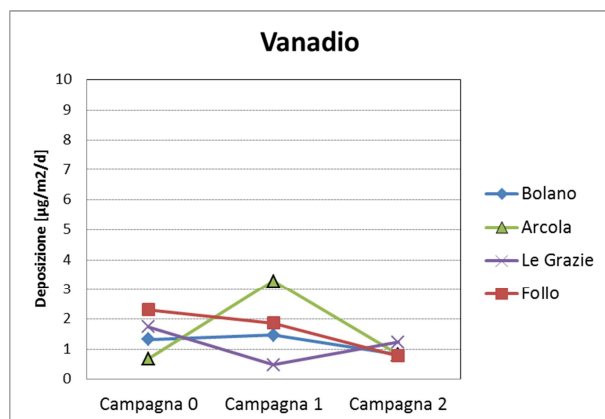
Essendo il primo monitoraggio esteso delle deposizioni eseguito nel comprensorio della Spezia, legato anche al funzionamento della Centrale, è stata condotta anche una valutazione della variabilità temporale delle deposizioni.

Nelle figure che seguono è riportato l'andamento temporale delle deposizioni di metalli, raggruppando le postazioni in extraurbane (Bolano, Follo, Arcola, Le Grazie a sinistra) ed urbane (Chiappa, Maggiolina, Saint Bon e Fossamastra a destra). Non è stato riportato l'andamento di Canaletto in quanto si sono effettuati solo due campionamenti (**campagna 0** e **campagna 1**) i cui risultati sono stati in linea con quelli di Fossamastra.

Va premesso che durante le **campagne 0** ed **1**, alla Torre 2 presso la banchina ENEL, erano in corso sostanziali lavori di manutenzione che potrebbero aver comportato diffusioni di polveri influenzando il tenore di alcuni metalli (As, Ni, Pb, Cr, Cu, Mn e V) nelle deposizioni di Fossamastra, che hanno infatti un andamento peculiare.







Relativamente all'andamento temporale delle deposizioni durante i tre periodi di monitoraggio e ricordando che la **campagna 0** è stata effettuata a centrale spenta e le altre due campagne a centrale in funzione, si è riscontrato che, in linea generale, vi è stato un rialzo delle deposizioni dei metalli nella **campagna 1**, seguito da una loro diminuzione nella **campagna 2**, ritornando a ratei di deposizione equivalenti a quelli della **campagna 0**, a centrale ferma. In aggiunta, i ratei di deposizione dei metalli nella **campagna 2** sono stati molto spesso tra loro quantitativamente simili, a valori molto bassi, in tutte le postazioni, suggerendo una sostanziale omogeneità delle deposizioni in tale periodo nel comprensorio della Spezia. A questo andamento temporale generale, si possono fare alcune ulteriori osservazioni, riportate di seguito:

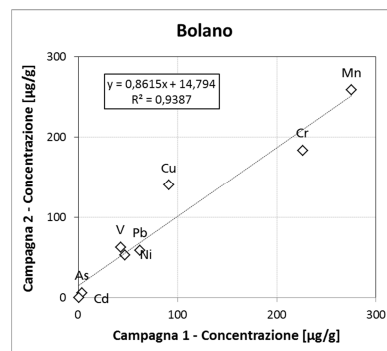
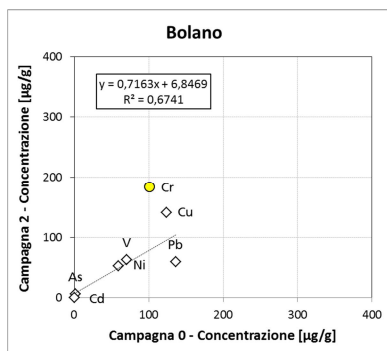
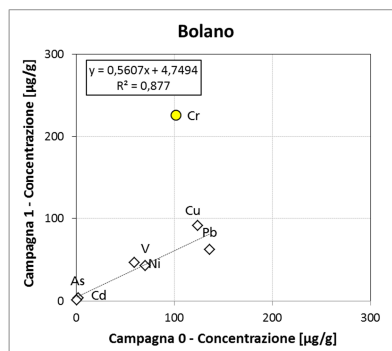
- **Arsenico:** a Le Grazie, differentemente delle altre postazioni extraurbane, la deposizione di As è diminuita durante la **campagna 1** per tornare nella **campagna 2** a valori equivalenti alla **campagna 0**. A Saint Bon i ratei di deposizione sono aumentati quasi linearmente nelle tre campagne mentre a Fossamastra sono nettamente diminuiti durante le campagne a centrale in funzione. I ratei di deposizione rilevati nella **campagna 2** nelle postazioni extraurbane e in quelle urbane sono tra loro molto simili e di poco differenti in quanto ad entità, suggerendo una sostanziale omogeneità delle deposizioni in tutte le postazioni;
- **Cadmio:** le deposizioni di Cd sono leggermente aumentate a Le Grazie durante le tre campagne, a differenza delle altre tre postazioni extraurbane in cui vi è stato un sensibile aumento nella **campagna 1**, specie ad Arcola. In tutte le postazioni extraurbane, le deposizioni di Cd della **campagna 2** sono state simili, con valori non molto discosti dalla **campagna 0**. Nelle postazioni urbane di Fossamastra e Saint Bon, le deposizioni di Cd sono aumentate mentre sono rimaste pressoché costanti nella postazione di fondo di Chiappa. A Maggiolina si è riscontrato invece il tipico aumento delle deposizioni nella **campagna 1**, seguito da una netta diminuzione nella **campagna 2**. Da notare che i ratei di deposizioni del Cd della **campagna 2** a Maggiolina e Chiappa sono molto simili a quelli delle postazioni extraurbane;
- **Nickel:** per quanto riguarda il Ni, a Follo il rateo di deposizione è progressivamente diminuito nelle tre campagne mentre a Le Grazie ha avuto un andamento simile a quello del cadmio (diminuzione nella **campagna 1** e lieve rialzo nella **campagna 2** a valori simili a quelli della **campagna 0**). A Bolano ed Arcola, si è avuto invece il rialzo nella **campagna 1**, seguito da una diminuzione nella **campagna 2**, analogamente alle postazioni urbane di Maggiolina e Chiappa. I ratei di deposizione di queste ultime due postazioni nella **campagna 2** sono quantitativamente molto simili a quelli delle postazioni extraurbane nella medesima campagna. A Fossamastra e Saint Bon vi è stata una netta diminuzione delle deposizioni nella **campagna 1** che è proseguita nella **campagna 2** a Fossamastra mentre vi è stato un leggero rialzo a Saint Bon nella **campagna 2**, per convergere praticamente allo stesso valore nella **campagna 2**. A parte Fossamastra e Saint Bon, i ratei di deposizione della **campagna 2** sono dunque molto simili in tutte le altre postazioni;
- **Piombo:** a parte Arcola, in cui vi è stata una singolarità quantitativa delle deposizioni, nelle altre postazioni extraurbane gli andamenti temporali dei ratei di deposizioni di Pb a Bolano e Follo sono risultati abbastanza simili mentre a Le Grazie i ratei hanno avuto un andamento temporale simile a quello di As e Ni visto sopra (diminuzione nella **campagna 1** e aumento nella **campagna 2** a valori prossimi alla **campagna 0**). Nelle postazioni urbane, a Fossamastra la deposizione di piombo ha avuto un andamento temporale in diminuzione, fra l'altro molto simile a quello visto sopra per arsenico e nickel. Anche a Maggiolina i ratei di deposizione sono diminuiti nel tempo mentre sono oscillati a Saint Bon e Chiappa. Anche per le deposizioni di Pb della **campagna 2** è riscontrabile una omogeneità delle deposizioni nelle postazioni extraurbane e in quelle urbane di Maggiolina e Chiappa;
- **Rame:** l'andamento temporale delle deposizioni di Cu nelle postazioni extraurbane è stato molto simile a quelle del Pb visto sopra, ivi compreso quello di Arcola che è stato simile a quello di Bolano e Follo. Nelle postazioni urbane, le deposizioni di Cu a Fossamastra hanno avuto un andamento temporale del tutto simile a quelle di As, Ni e Pb visto sopra; a Saint Bon a quello di Ni e Pb. A Maggiolina e Chiappa gli andamenti temporali sono stati molto simili a quelli di Bolano e Follo;

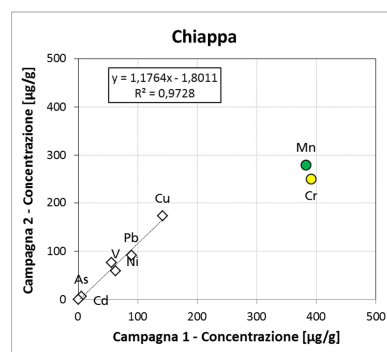
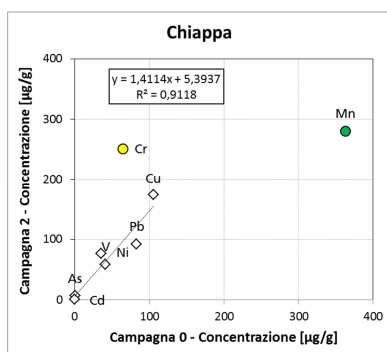
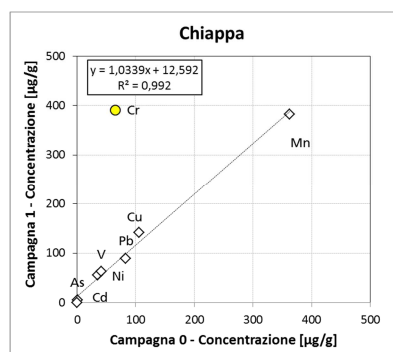
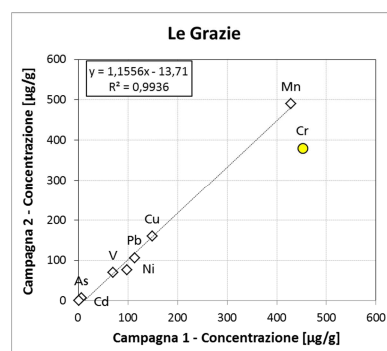
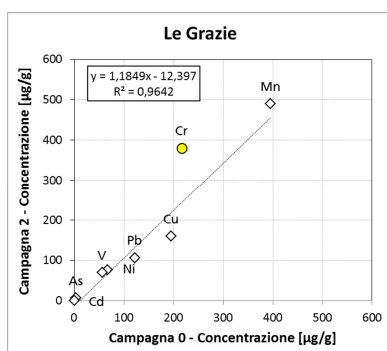
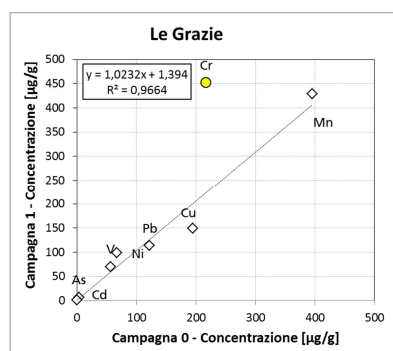
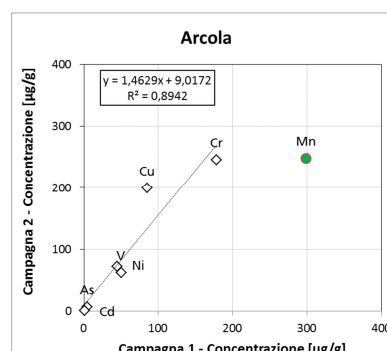
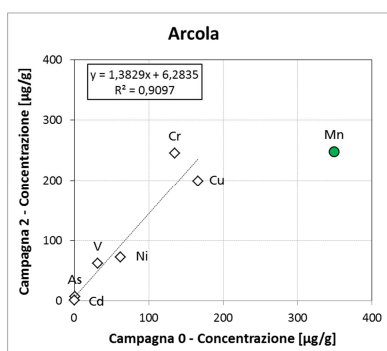
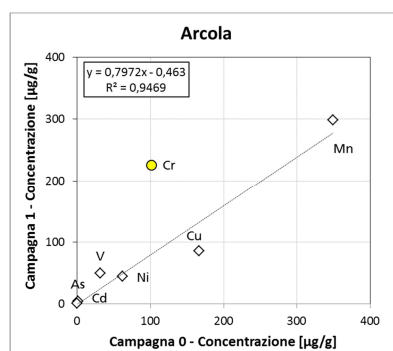
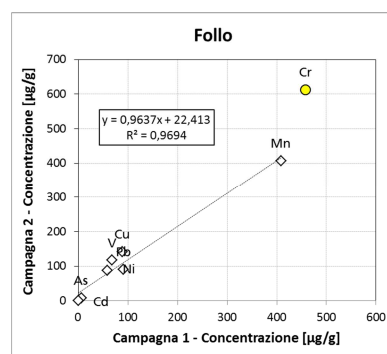
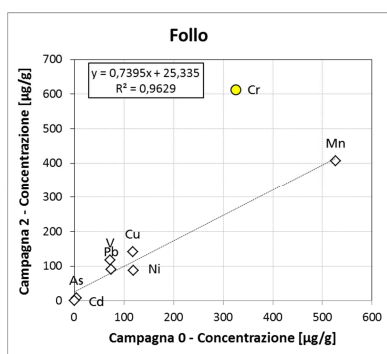
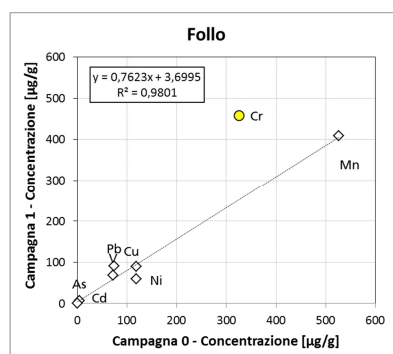
- **Manganese:** le deposizioni di Mn nelle postazioni extraurbane sono diminuite nel tempo a Follo e Bolano mentre a le Grazie ed Arcola sono state temporalmente simili a quelle del Pb. Nelle postazioni urbane, a Fossamastra la deposizione di Mn è stata quantitativamente simile nelle **campagna 0** ed **1** ed è nettamente diminuita nella **campagna 2**, in maniera analoga a quanto visto sopra per gli andamenti temporali di As, Ni, Pb e Cu. Allo stesso modo, la deposizione di Mn a Saint Bon ha avuto un andamento temporale simile a quella di Ni, Pb e Cu. A Maggiolina e Chiappa, l'andamento temporale è stato simile a quello di Arcola e analogo a quello delle deposizioni di As, Cd, Ni e Cu nelle medesime postazioni;
- **Vanadio:** relativamente al V, l'andamento temporale delle sue deposizioni nelle postazioni extraurbane ed urbane è stato praticamente simile a quello del Mn, suggerendo una possibile correlazione tra questi due metalli;
- **Cromo:** l'andamento temporale delle sue deposizioni nelle postazioni extraurbane è stato simile a quello di Mn e V. Nelle postazioni urbane, spicca l'andamento temporale del Cr a Maggiolina, soprattutto in termini di entità delle deposizioni, avendo per altro analogie con gli andamenti di quelli del Mn e del V, come riscontrabile anche per quello delle altre postazioni urbane. L'andamento temporale delle deposizioni di Cr sarà meglio individuabile quando si avranno a disposizione maggiori dati sperimentali;
- **Mercurio:** per quanto riguarda il Hg, l'andamento temporale è simile sia nelle postazioni extraurbane, sia in quelle urbane con anche una buona omogeneità quantitativa dei ratei, tenuto conto dei bassi valori riscontrati. Solo a Chiappa si nota un andamento crescente dei ratei che dovrà anch'esso essere verificato con l'aumento dei dati sperimentali;
- **Tallio:** nelle postazioni extraurbane l'andamento delle deposizioni di Tl, ad esclusione di Arcola, è stato praticamente uniforme sia temporalmente, sia quantitativamente. Ad Arcola l'andamento temporale andrà meglio indagato nelle fasi successive del monitoraggio per valutare eventuale associazioni con altri metalli depositati. Nelle postazioni urbane, a parte Saint Bon dove è rimasto praticamente uniforme, l'andamento temporale sembra essere stato il medesimo.

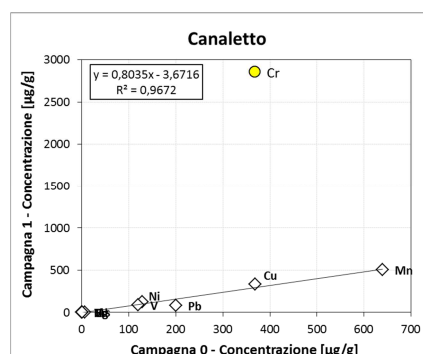
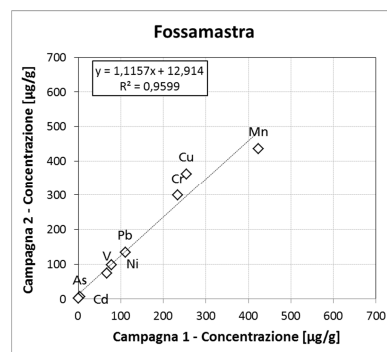
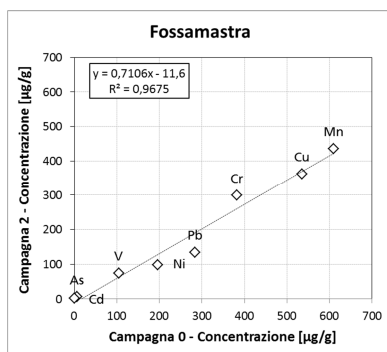
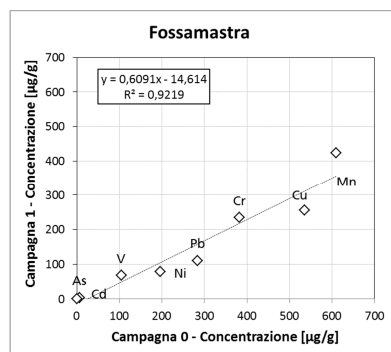
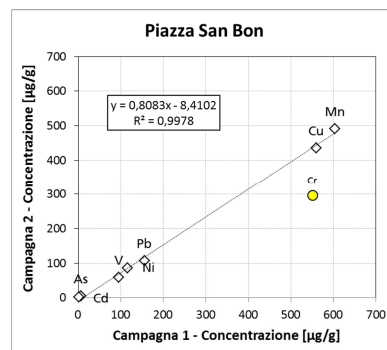
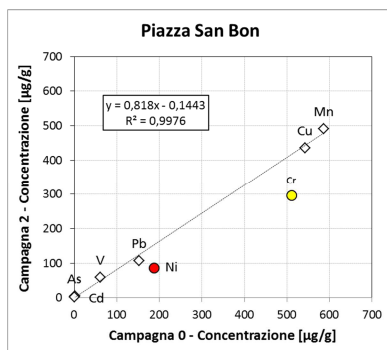
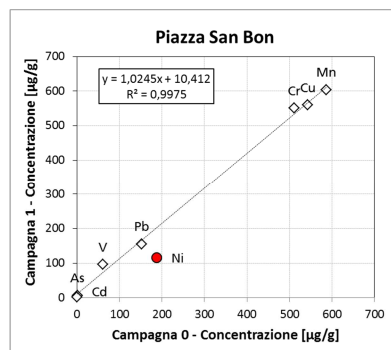
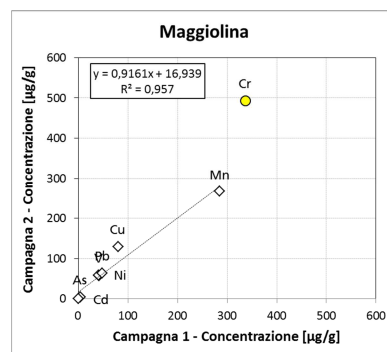
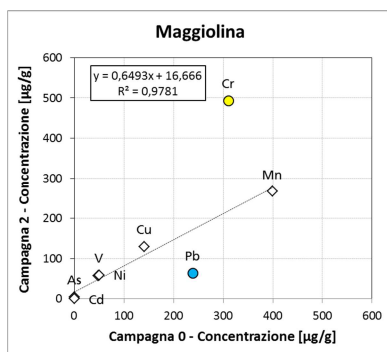
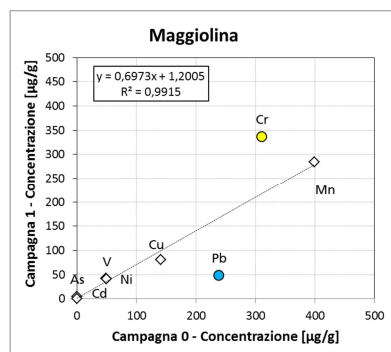
In sostanza, anche dall'esame dell'andamento temporale delle deposizioni emergono alcuni spunti di approfondimento che dovranno meglio essere focalizzati nel proseguimento dei monitoraggi. Allo stato attuale, pur nella parzialità dei risultati, non sembra comunque essere emersa una associazione con il funzionamento della centrale, data la variabilità delle deposizioni riscontrate.

5.2.4 Valutazione della variabilità della composizione in metalli

Per avere un ulteriore elemento di valutazione è stata anche condotta una analisi della composizione delle deposizioni nei tre periodi di monitoraggio. A tale scopo, sono state esaminate le correlazioni lineari tra le **concentrazioni** dei metalli, **esprese in µg/g**, nelle deposizioni di ogni campagna per ciascuna postazione. I risultati sono mostrati graficamente nelle figure che seguono. Lo scopo dell'analisi è stato quindi quello di evidenziare sia possibili analogie nella composizione delle deposizioni tra un periodo di monitoraggio e l'altro sia valutare i metalli che si discostano sensibilmente da una correlazione lineare, evidenziandoli nelle figure.







Premesso che per alcune postazioni sono comunque possibili interpretazioni differenti (ad es. Bolano ed Arcola), relativamente alle figure precedenti, si possono fare le seguenti osservazioni:

- Bolano:** dalle correlazioni è stato escluso il Mn che ha una concentrazione molto elevata nelle polveri della **campagna 0** e una molto più simile nelle due successive campagne. Anche per il Cr si è avuta una notevole variabilità della sua concentrazione ed è stato escluso dalle correlazioni tra le polveri della **campagna 0** e quelle delle altre campagne. La composizione delle polveri della **campagna 0** sembra quindi poco simile a quella delle altre due campagne che viceversa sono decisamente più simili;

- **Follo:** escludendo il Cr si ottengono correlazioni con $R^2 > 0,96$. Il coefficiente angolare prossimo all'unità tra la **campagna 1** e **2** indica una buona somiglianza della composizione delle polveri depositate nelle due campagne. Viceversa, le polveri depositate nella **campagna 0** sono meno simili a quelle delle **campagna 1** e **2**, per via del minore coefficiente angolare;
- **Arcola:** come precedentemente introdotto, le deposizioni di Pb in questa postazione sono state molto elevate e sono state escluse dalle correlazioni. Pur escludendo il Cr o il Mn, le composizioni delle polveri nelle tre campagne sembrano diverse e fa presupporre la presenza di sorgenti locali specifiche.
- **Le Grazie:** se si esclude dalle correlazioni il Cr di tutte le campagne si ottengono correlazioni con $R^2 > 0,97$ e coefficiente angolare prossimo all'unità. A meno del Cr, la composizione delle polveri è quindi molto simile nelle tre campagne;
- **Chiappa:** a meno del Cr, le polveri depositate nelle prime due campagne sembrano molto simili ($R^2 > 0,92$ e coefficiente angolare vicino all'unità). Nelle polveri della **campagna 2** le concentrazioni di Mn e Cr sono inferiori rispetto a quelle delle altre due campagne e, escludendo questi due metalli, si ha una buona correlazione tra la composizione delle polveri della **campagna 1** e **2** ($R^2 > 0,97$ e coefficiente angolare vicino all'unità);
- **Maggiolina:** si ottengono correlazioni con $R^2 > 0,95$ se si escludono i valori di Pb e Cr tra **campagna 0** e **campagna 1** e tra **campagna 0** e **campagna 2**, ma il coefficiente angolare è abbastanza lontano dall'unità: la composizione delle polveri della **campagna 0** è quindi presumibilmente diversa da quella delle altre campagne. Si ottiene una buona correlazione tra **campagna 1** e **campagna 2**, con coefficiente angolare prossimo all'unità, se si esclude il Cr. Le polveri depositate nelle **campagna 1** e **2** sono quindi molto simili, ma una potenziale sorgente di Cr si sovrappone ad esse;
- **Piazza Saint Bon:** si ottengono correlazioni con $R^2 > 0,99$ se si esclude il Ni dalla correlazione tra **campagna 0** e **campagna 1**; Cr e Ni da quella tra la **campagna 0** e la **campagna 2**; il Cr da quella tra la **campagna 1** e la **campagna 2**. Gli altri metalli correlano bene tra di loro e la pendenza della correlazione è abbastanza prossima all'unità;
- **Fossamastra:** non escludendo nessun metallo si ottengono correlazioni $R^2 > 0,92$. Mentre il coefficiente angolare è prossimo all'unità nella correlazione tra **campagna 1** e **2**, sottintendendo una composizione delle polveri depositate molto simile, le polveri depositate nella **campagna 0** sono più concentrate in metalli rispetto a quelle delle altre campagne, in quanto i coefficienti angolari sono distanti dall'unità;
- **Canaletto:** la correlazione tra le concentrazioni dei metalli tra la **campagna 0** ed **1** è molto buona ($R^2 = 0,97$) a meno della concentrazione del cromo che è risultata anormalmente alta nella **campagna 1** (circa 3'000 µg/g).

In sintesi, la composizione delle polveri depositate in ciascuna campagna sembra abbastanza simile a meno di uno o due metalli specifici, di cui quello che ricorre più frequentemente sembra essere il Cr e in limitati casi anche il Mn.

5.3 Composti organici

Come introdotto al par. 2.3, le deposizioni dedicate alla determinazione dei composti organici sono state raccolte utilizzando campionatori con le parti interne interamente in vetro. I campioni di deposizione sono stati poi caratterizzati da ARPAL relativamente al loro contenuto di IPA, PCDD/F e PCB (vedi par. 2.4 per dettagli).

I campionamenti sono stati eseguiti con la stessa cadenza temporale di quelli condotti per i deposimetri dedicati alla determinazione delle deposizioni di metalli. Si veda la precedente Tabella 4 per i periodi di campionamento e la quantità di precipitazione (in mm).

I risultati delle determinazioni analitiche sono riportati nei paragrafi che seguono. Inoltre, per valutare analogie e differenze qualitative tra le deposizioni di IPA nelle differenti postazioni, si è fatto ricorso

alla tecnica del *fingerprinting*, confrontando i profili normalizzati di IPA di ciascun campione. La tecnica di *fingerprinting* è molto utilizzata per valutare l'origine delle contaminazioni in ambiente di idrocarburi petroliferi (Wang, Z.; Scott S., 2010), ma può essere applicata anche ad altre famiglie di composti, tra cui appunto gli IPA e le diossine (Plumb, R. H., 2004). I profili normalizzati per la valutazione del *fingerprint* di ciascun campione di deposizione sono stati ottenuti nella seguente maniera:

- i ratei giornalieri di deposizione inferiori al limite di rilevabilità sono stati sostituiti dal loro valore numerico. Per tutte le classi di composti si è scelto la metà del valore del limite di quantificazione (medium-bound);
- per ogni campione si è calcolata la somma dei ratei di deposizione di ciascun composto ("massa del *fingerprint*");
- per ciascun campione, il rateo di ogni composto è stato diviso per la "massa del *fingerprint*", ottenendo una frazione decimale, variabile tra 0 e 1, che rappresenta l'abbondanza relativa di un composto nel *fingerprint*;
- i fingerprint normalizzati di ciascun campione sono stati confrontati graficamente tra di loro.

Per quanto riguarda invece PCDD/F e PCB *dl*, il profilo dei ratei di deposizione dei congeneri analizzati è stato confrontato con profili di letteratura.

5.3.1 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

I composti policiclici aromatici determinati nei deposimetri sono richiamati di seguito, con indicazione delle abbreviazioni usate, del loro numero di anelli condensati, peso molecolare, caratteristiche di genotossicità e della classificazione IARC relativa alla cancerogenicità. I composti evidenziati in grassetto sono gli IPA previsti dalla norma UNI EN 15980:2011.

Composto	Abbreviazione	Numero anelli condensati	Peso molecolare	Genotossicità	Cancerogenesi secondo IARC (§)
Fenantrene	Fen	3	178	-	3
Antracene	Ant	3	178	-	3
Fluorantene	Flu	4	202	-	3
Pirene	Pir	4	202	-	3
Benzo[a]antracene *	BaA	4	228	Genotossico	2B
Crisene	Cri	4	228	Genotossico	2B
Benzo[b]fluorantene *	BbF	5	252	Genotossico	2B
Benzo[j]fluorantene *	BjF	5	252	Genotossico	2B
Benzo[k]fluorantene *	BkF	5	252	Genotossico	2B
Benzo[e]pirene	BeP	5	276	-	3
Benzo[a]pirene *	BaP	5	276	Genotossico	1
Indeno[1,2,3-cd]pirene *	IP	6	276	Genotossico	2B
Dibenzo[a,h]antracene *	DBahAn	6	278	Genotossico	2A
Benzo[g,h,i]perilene	BghiP	6	276	Genotossico	3
Dibenzo[a,l]pirene	DBalP	6	302	Genotossico	2A
Dibenzo[a,e]pirene	DBaeP	6	302	Genotossico	3
Dibenzo[a,i]pirene	DBaiP	6	302	Genotossico	2B
Dibenzo[a,h]pirene	DBahP	6	302	Genotossico	2B
Coronene	Cor	7	300	Genotossico	3

Tabella 17 - IPA determinati nelle deposizioni atmosferiche

Note alla tabella:

* - IPA previsti dalla norma UNI EN 15980

§ - IARC: aggiornamento al 18 febbraio 2015: 1 - Carcinogenic to humans; 2A - Probably carcinogenic to humans; 2B - possible human carcinogen; 3 - Not classifiable as to its carcinogenicity to humans

Nella tabella che segue sono riportati i risultati delle determinazioni di IPA, espressi in ng/m²/d. I nomi degli IPA sono stati abbreviati in accordo con la Tabella 17.

Postazione	Camp.	Fen	Ant	Flu	Pir	BaA	Cri	BbF	BjF	BkF	BeP	BaP	IP	DBahAn	BghIP	DBaIP	DBaeP	DBaIP	DBahP	Cor
Bolano	0	4,6	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	9,1	6,9	6,9	9,1	9,1	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3
Bolano	1	12,6	<1,8	6,3	4,5	<1,8	<1,8	9,9	7,2	8,1	12,6	17,1	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Bolano	2	<5,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	7,2	5,6	5,6	<6,4	8,7	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
Follo	0	4,6	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	9,1	5,7	6,9	12,6	9,1	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3
Follo	1	6,2	<2,1	1,0	<2,1	<2,1	<2,1	8,3	6,2	5,2	9,3	8,3	<2,1	<2,1	<2,1	<2,1	<2,1	<2,1	<2,1	<2,1
Follo	2	<4,0	<1,6	<2,4	<2,4	<1,6	<3,2	9,6	6,4	6,4	<8,0	8,0	<1,6	<1,6	<4,0	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
Arcola	0	5,7	<2,3	4,6	3,4	<2,3	<2,3	10,3	6,9	6,9	12,6	10,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3
Arcola	1	11,7	<1,8	4,5	2,7	<1,8	<1,8	12,6	7,2	7,2	13,5	9,9	<1,8	<1,8	4,5	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Arcola	2	<7,2	<1,6	<3,2	<3,2	<1,6	<1,6	6,4	6,4	5,6	<5,6	8,8	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
Maggiolina	0	3,4	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	8,0	5,7	6,9	9,1	9,1	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3
Maggiolina	1	16,2	0,9	9,9	9,9	1,8	13,5	19,8	9,9	10,8	17,1	13,5	9,9	<1,8	14,4	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Maggiolina	2	9,5	<1,6	6,4	8,8	<1,6	2,4	8,0	5,6	5,6	8,0	10,3	<1,6	<1,6	8,0	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	15,1
Saint Bon	0	21,7	2,3	16,0	22,8	<2,3	17,1	13,7	8,0	8,0	18,3	12,6	3,4	<2,3	14,8	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	22,8
Saint Bon	1	28,8	<1,8	16,2	10,8	2,7	6,3	15,3	8,1	9,0	15,3	13,5	8,1	<1,8	9,0	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Saint Bon	2	5,6	<1,6	5,6	7,2	<1,6	<1,6	8,0	4,8	5,6	8,0	14,3	1,6	<1,6	3,2	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	13,5
Chiappa	0	34,3	4,6	22,8	34,3	5,7	29,7	16,0	9,1	8,0	22,8	12,6	4,6	<2,3	22,8	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	25,1
Chiappa	1	13,5	<1,8	9,0	4,5	<1,8	<1,8	10,8	7,2	7,2	11,7	11,7	1,8	<1,8	2,7	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Chiappa	2	4,8	<1,6	7,2	6,4	<1,6	12,7	13,5	11,1	11,9	12,7	14,3	6,4	<1,6	9,5	12,7	<1,6	<1,6	<1,6	13,5
Le Grazie	0	11,4	<2,3	16,0	11,4	<2,3	8,0	11,4	6,9	8,0	22,8	12,6	<2,3	<2,3	4,6	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	18,3
Le Grazie	1	9,9	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	9,9	6,3	7,2	9,9	9,9	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Le Grazie	2	<3,2	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	6,4	4,8	4,8	<4,8	7,2	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
Fossamastra	0	18,3	2,3	20,5	41,1	4,6	20,5	14,8	9,1	8,0	20,5	12,6	6,8	<2,3	41,1	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	36,5
Fossamastra	1	10,8	6,3	5,4	6,3	<1,8	6,3	8,1	5,4	6,3	9,9	13,5	<1,8	<1,8	2,7	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Fossamastra	2	34,2	4,8	25,5	40,6	8,0	10,3	17,5	8,7	n.d.	24,7	19,9	7,2	<1,6	30,2	13,5	<1,6	<1,6	<1,6	21,5
Canaletto	0	9,1	<2,3	4,6	8,0	<2,3	<2,3	10,3	6,8	9,1	12,6	10,3	2,3	<2,3	3,4	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	18,3
Canaletto	1	27,0	1,8	4,5	5,4	<1,8	2,7	8,1	5,4	6,3	9,0	10,8	<1,8	<1,8	2,7	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8

Per le successive considerazioni, i valori inferiori al limite di quantificazione (LdQ) sono stati sostituiti con metà del limite, in accordo con le indicazioni del Rapporto ISTISAN 06/38¹² che rimanda al Rapporto ISTISAN 04/15¹³.

La tabella seguente riporta i ratei di deposizione di IPA totali e degli IPA previsti dalla norma UNI EN 15980:2011 nelle tre campagne, entrambi intesi come sommatoria dei valori superiori al LdQ e di metà dello stesso, nel caso di ratei inferiori al LdQ:

	Campagna 0		Campagna 1		Campagna 2	
	IPA totali	IPA norma UNI	IPA totali	IPA norma UNI	IPA totali	IPA norma UNI
Bolano	61	35	88	45	43	29
Follo	63	34	57	31	49	33
Arcola	73	38	86	42	45	29
Le Grazie	140	42	65	36	37	25
Maggiolina	57	33	153	67	94	32
Chiappa	258	57	88	40	142	59
Saint Bon	188	48	149	58	84	36
Fossamastra	263	57	88	36	270	62
Canaletto	104	41	91	33	-	-

Tabella 18 – Deposizioni totali di IPA nelle tre campagne. Valori in ng/m²/d.

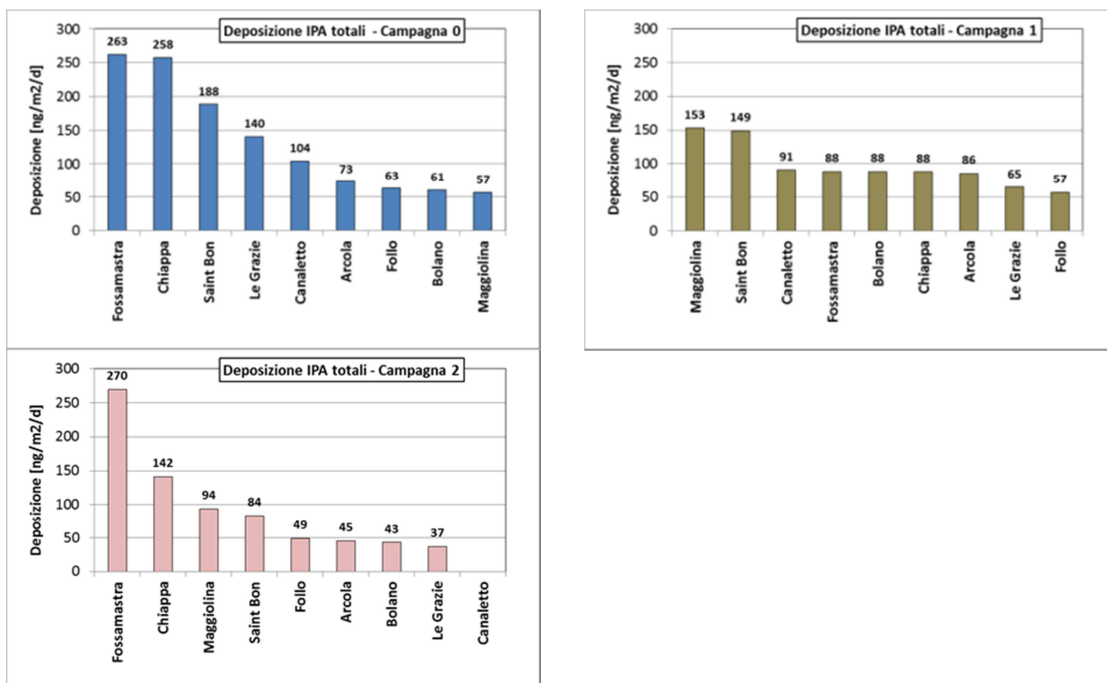
Gli intervalli di deposizioni di IPA totali e di quelli della norma UNI nelle differenti postazioni sono riportati nel prospetto seguente:

Campagna	IPA totali [ng/m ² /d]	IPA norma UN [ng/m ² /d]
Campagna 0 (centrale spenta):	57-263	33 - 57
Campagna 1 (centrale accesa):	57-153	31 - 67
Campagna 2 (centrale accesa):	37-270	25 - 62

¹² Menichini E., et al., 2006.

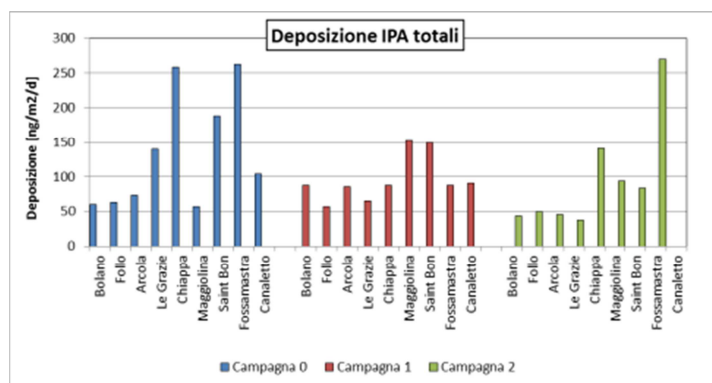
¹³ Menichini E. e Viviano G., 2004

Le deposizioni maggiori di IPA totali si sono avute preferenzialmente nelle postazioni urbane (Chiappa, Maggiolina, Saint Bon, Fossamastra e Canaletto) e decisamente inferiori in quelle extraurbane (Bolano, Follo, Arcola e Le Grazie). Ciò è riscontrabile specie nelle deposizioni della **campagna 0** e della **campagna 2**, come risulta anche dalle figure che seguono che mostrano le deposizioni di IPA totali ordinate in ordine decrescente di rateo per ciascuna campagna:



Nel dettaglio, le deposizioni maggiori di IPA totali sono avvenute a Fossamastra, Chiappa, Saint Bon e Le Grazie durante la campagna a centrale ferma (**campagna 0**), a Maggiolina e Saint Bon durante la prima campagna a centrale accesa (**campagna 1**) e a Fossamastra Chiappa Maggiolina e Saint Bon e durante la seconda campagna a centrale accesa (**campagna 2**). Nelle altre postazioni, le deposizioni di IPA nelle tre campagne sono rimaste sempre comprese tra circa 50 e circa 100 ng/m²/d, valori da considerare molto bassi. Singolare è la deposizione di IPA totali riscontrata a Le Grazie nella **campagna 0** (a centrale ferma) che presuppone l'influenza di una sorgente locale. Tale deposizione, paragonabile a quella delle postazioni urbane, non si è più ripetuta nelle successive campagne nelle quali, invece, si sono rilevate a Le Grazie deposizioni tra le più basse. Da notare anche le deposizioni di IPA totali a Chiappa (postazione urbana di fondo) che sono risultate tra le più elevate nella **campagna 0** e 1.

La figura seguente confronta l'andamento spaziale delle deposizioni di IPA totali e degli IPA della norma EN 15980:2011 nelle tre campagne:



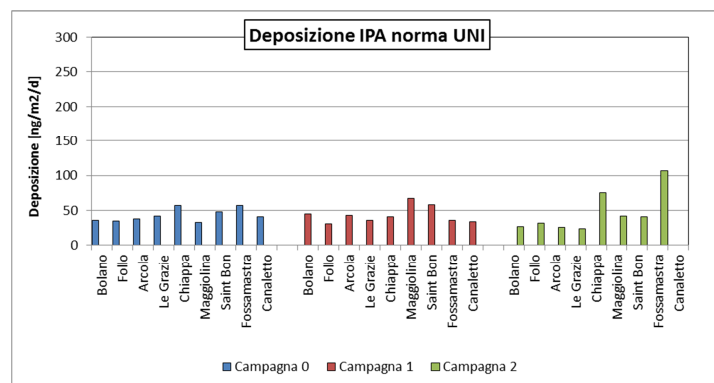


Figura 18 – Deposizioni di IPA totali (sopra) e della norma UNI EN 15980:2011 (sotto) nelle tre campagne.

Le deposizioni degli IPA della norma UNI EN 15980:2011 sono risultate più omogenee e sono rimaste comprese tra 25 e 67 ng/m²/d in tutte e tre le campagne. Le deposizioni maggiori di IPA della norma UNI sono avvenute a Chiappa, Saint Bon e Fossamastra durante la **campagna 0**, a Maggiolina e Saint Bon durante la **campagna 1** e a Chiappa e Fossamastra nella **campagna 2**.

La figura seguente confronta l'andamento temporale in ciascuna postazione delle deposizioni degli IPA determinati nelle tre campagne:

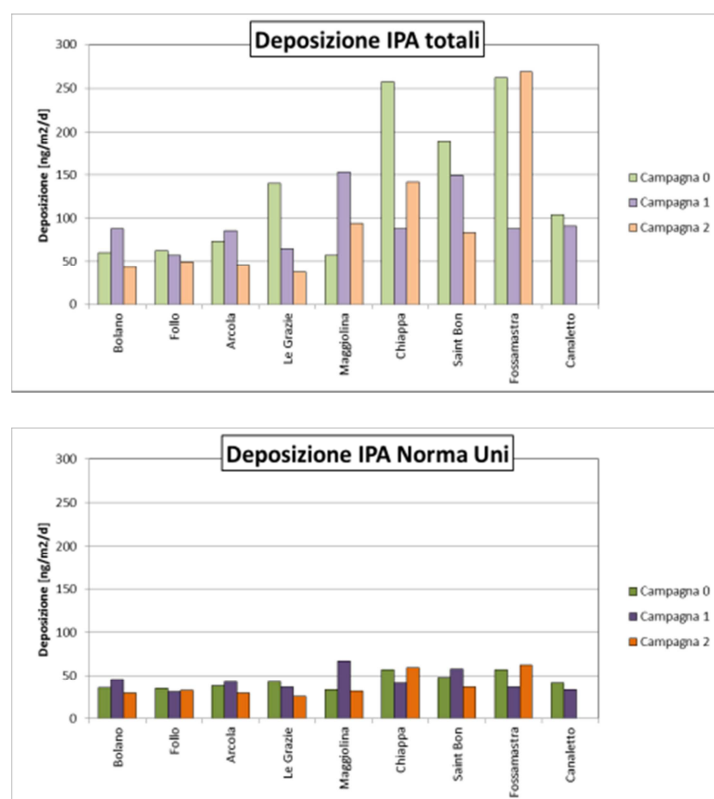


Figura 19 – Confronto dei ratei di deposizione di IPA totali (sopra) e della norma UNI EN 15980:2011 (sotto) nelle tre campagne

Relativamente agli IPA totali, a Bolano, Arcola, Maggiolina vi è stato un aumento più o meno accentuato delle deposizioni nella **campagna 1** rispetto alla **campagna 0** per poi tornare nella **campagna 2** a valori equivalenti o inferiori a quelli della **campagna 0**, salvo a Maggiolina in cui la deposizione della **campagna 2** è stata intermedia a quella delle altre due campagne. A Follo, Le Grazie e Saint Bon le deposizioni totali di IPA sono invece diminuite nel corso delle tre campagne. A Chiappa e Fossamastra si è avuta una forte diminuzione degli IPA nella **campagna 1** e un rialzo nella **campagna**

2. Le deposizioni della **campagna 2** sono state equivalenti a quelle della **campagna 0** a Fossamastra mentre a Chiappa la deposizione è stata intermedia a quella delle altre due campagne.

Le deposizioni degli IPA previsti dalla norma UNI EN 15980:2011 hanno avuto invece una variazione temporale più contenuta, specie nelle postazioni extraurbane, e hanno avuto gli andamenti già sopra osservati per le deposizioni degli IPA totali.

5.3.1.1 Valutazione delle deposizioni di benzo[a]pirene

Non essendoci valori limite per le deposizioni di IPA ed essendo così variabile il numero di IPA determinati negli studi che compaiono in letteratura, si è preferito fare riferimento ad un IPA specifico, il benzo[a]pirene (BaP). I ratei di deposizione del BaP sono richiamati nella tabella seguente:

	Campagna 0	Campagna 1	Campagna 2
Bolano	9,1	17,1	8,7
Follo	9,1	8,3	8,0
Arcola	10,3	9,9	8,8
Le Grazie	12,6	9,9	7,2
Maggiolina	9,1	13,5	10,3
Chiappa	12,6	11,7	14,3
Saint Bon	12,6	13,5	14,3
Fossamastra	12,6	13,5	19,9
Canaletto	10,3	10,8	-

Tabella 19 – Ratei di deposizione di benzo(a)pirene nelle tre campagne di monitoraggio. Valori in ng/m²/d.

Dalla tabella già è possibile cogliere che, in linea di massima, le deposizioni di BaP sono state lievemente maggiori nelle postazioni urbane (Chiappa, Maggiolina, Saint Bon, Fossamastra e Canaletto) rispetto a quelle avvenute nelle postazioni extraurbane (Bolano, Follo, Arcola e Le Grazie). Solo in tre casi, ad Arcola e Le Grazie nella **campagna 0** e Bolano nella **campagna 1**, le deposizioni di BaP sono state equivalenti o maggiori di quelle delle postazioni urbane.

L'andamento temporale delle deposizioni di BaP nelle tre campagne sono confrontate nella figura seguente e si può notare che la variabilità dei ratei nelle tre campagne di monitoraggio è stata piuttosto limitata:

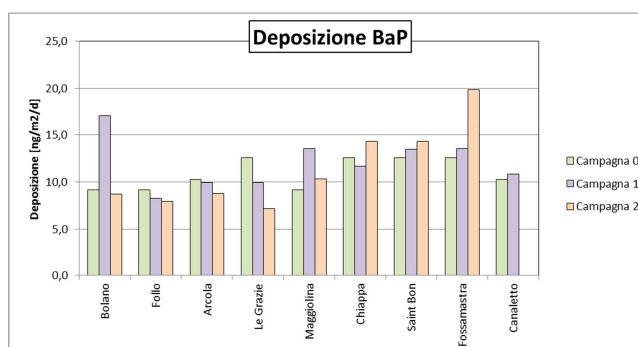


Figura 20 – Deposizioni di benzo(a)pirene nelle tre campagne di monitoraggio

In sintesi, gli intervalli dei ratei di deposizione e la mediana dei ratei¹⁴ (in parentesi), tutti espressi in ng/m²/d, riscontrati nelle tre campagne si possono riassumere come nel prospetto seguente:

	Postazioni extraurbane	Postazioni urbane
Campagna 0	9,1 - 12,6 (mediana 9,7)	10,3 - 12,6 (mediana 12,6)
Campagna 1	8,3 - 17,1 (mediana 9,9)	10,8 - 13,5 (mediana 13,5)
Campagna 2	7,2 - 8,8 (mediana 8,4)	10,3 - 19,9 (mediana 14,3)

¹⁴ E' stata usata la mediana, in quanto meno sensibile della media ai valori estremi.

I ratei di deposizione di BaP appaiono quindi relativamente omogenei durante le tre campagne, salvo i limitati casi sopra evidenziati. Emerge anche la differenza tra le mediane dei ratei nelle differenti tipologie di postazioni, valutabile in circa 3-6 ng/m²/d di maggiori deposizioni di BaP nelle postazioni urbane. Come elemento di ulteriore valutazione, la figura seguente riporta il rateo di deposizione media di BaP nelle tre campagne in ciascuna postazione e la deviazione standard associata. I ratei medi sono stati ordinati in senso decrescent

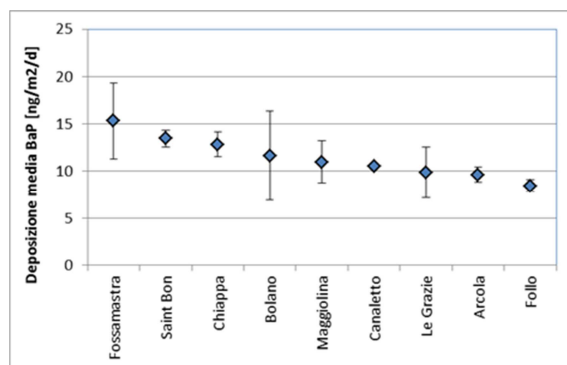


Figura 21 – Ratei medi di deposizione di BaP. Valori in ng/m²/d.

A parte il caso di Bolano, influenzato dalla deposizione elevata della **campagna 1**, l'ordine delle postazioni rispetta abbastanza bene le caratteristiche delle postazioni e la loro divisione in urbane ed extraurbane.

In termini di rateo di deposizione media del BaP nell'intero comprensorio della Spezia nel periodo estivo si può assumere un valore pari a 11,5 ng/m²/d con il 26 % di deviazione standard. Tale valore può essere quindi confrontato con i valori riportati in letteratura che compaiono nella tabella seguente, suddivise in deposizioni in aree di fondo e urbane-industriali. I valori sono espressi in ng/m²/d:

Aree rurali, remote o siti di riferimento			
Italia	Melfi	1,9-6,9 (min-max)	Menichini et al., 2007
	Laguna di Venezia	6-9 (min-max)	Rossini et al. 2001, Presentazione G. Settimo ¹⁵
	Aosta, sito di riferimento	5	Presentazione G. Settimo ¹⁵
	Cerano (Novara), rurale	3,3 (media anno 2012)	ARPA Piemonte, 2014
	Cerano (Novara), fondo urbano	3,7 (media anno 2012)	ARPA Piemonte, 2014
	San Nicola di Melfi (stagione fredda)	1,9-5,7 (min-max)	Presentazione G. Settimo ¹⁵
Finlandia	Pallas	2-10 (min-max)	EMEP, 2005
Svezia	Rorvik	5-17 (min-max)	EMEP, 2005
Aree urbane e industriali			
Italia	Venezia	30 (media annuale)	Rossini et al., 2001
	Aosta	28	Arpa Val D'Aosta, 2010
	Taranto 2008-2011	2,0-182	Presentazione G. Settimo ¹⁵
	San Nicola di Melfi (stagione fredda)	3,2-4,1 (area urbana) 4,6-6,9 (area industriale)	Presentazione G. Settimo ¹⁵
	Borgo Valsugana	nd-5 (dry) 1-27 (wet)	Argiriadis, E., et al. 2014
Francia	Parigi	25 (media annuale)	Ollivon, D et al., 2003
	Le Havre	270 (mag.-ott. 2001)	Motelay-Massei, A. et al., 2002
	Rouen	150 (mag.-ott. 2001)	
	Evreux	130 (mag.-ott. 2001)	

Tabella 20 - Valori di deposizione di benzo[a]pirene tratti dalla letteratura. Valori in ng/m²/d

Le deposizioni di BaP alla Spezia risultano comparabili a quelle di altri siti urbani .

¹⁵ Si veda G. Settimo "Evoluzione storica e normativa delle deposizioni atmosferiche e stato dell'arte nazionale", Seminario Depositioni atmosferiche, Brescia, 2014. Consultabile al sito: http://ita.arpalombardia.it/ITA/area_download/index

5.3.1.2 Fingerprint IPA nelle deposizioni

Per valutare eventuali differenze qualitative tra le deposizioni avvenute nelle postazioni durante le tre campagne si è fatto ricorso alla analisi di *fingerprint* dei profili normalizzati degli IPA. La procedura per l'ottenimento dei *fingerprint* è stato descritto nel par. 5.3. I profili ottenuti sono mostrati nelle figure che seguono, raggruppando a sinistra le postazioni extraurbane (Bolano, Follo, Arcola e Le Grazie) e a destra quelle urbane (Chiappa, Maggiolina, Saint Bon, Fossamastra e Canaletto). La scala a destra indica la frazione % di abbondanza (scala da 0 a 1) di ciascun IPA. Per le abbreviazioni si veda la precedente Tabella 17.

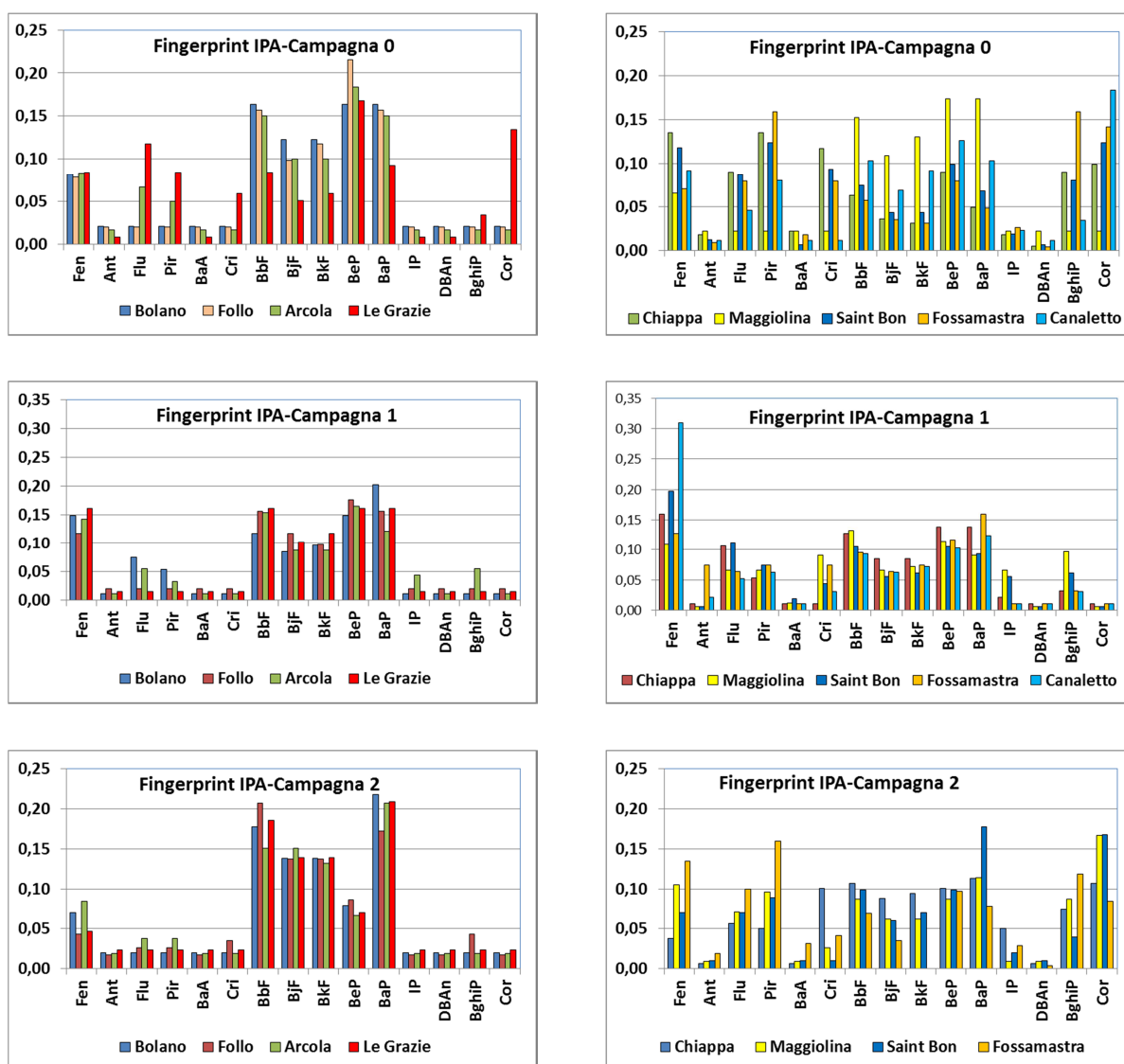


Figura 22 – Fingerprint degli IPA nei campioni di deposizioni delle tre campagne.

I *fingerprint* mettono in evidenza la differenza principale nella composizione qualitativa delle deposizioni tra le postazioni extraurbane e quelle urbane: nelle prime, gli IPA a 5 anelli aromatici condensati (benzo[b]fluorantene; benzo[j]fluorantene; benzo[k]fluorantene, benzo[e]pirene e benzo[a]pirene) hanno un peso relativo maggiore rispetto a tutti gli altri IPA mentre nelle postazioni

urbane è significativa la presenza di altri IPA, tra cui gli IPA a 3-4 anelli (fenantrene, fluorantene e pirene), il benzo[ghi]perilene e il coronene, questi ultimi due ritenuti in letteratura tipici marker delle emissioni del traffico veicolare a benzina¹⁶.

Emerge anche la diversità delle deposizioni a Le Grazie nella campagna o che è dovuta alla maggiore presenza di fluorantene, pirene, benzo(ghi)perilene e coronene rispetto alle altre postazioni extraurbane, da imputare probabilmente ad una sorgente locale, come si può osservare dalla figura seguente:

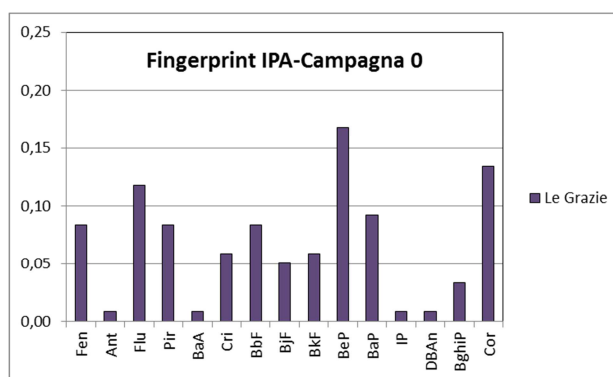


Figura 23 - *Fingerprint* delle deposizioni di IPA a Le Grazie nella campagna o

Va infine segnalato che il *fingerprint* di Maggiolina nella **campagna o** è più simile a quello delle postazioni extraurbane che a quello delle postazioni urbane, come è visibile nella figura successiva:

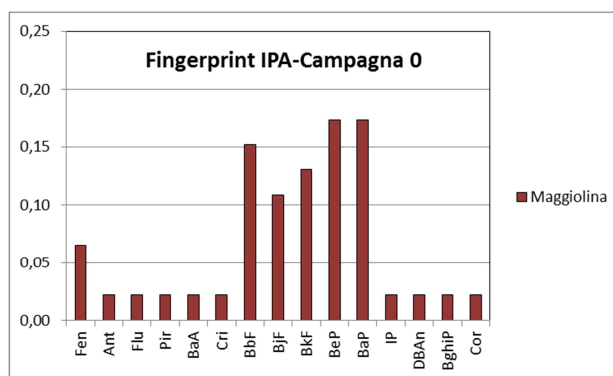


Figura 24 - *Fingerprint* delle deposizioni di IPA a Maggiolina nella campagna o

5.3.2 PCDD/F e PCB

Nelle tabelle che seguono sono riportati i ratei di deposizione dei congeneri di PCDD/F e PCB determinati nei campioni di deposizioni. I valori sono espressi in $\text{pg}/\text{m}^2/\text{d}$:

¹⁶ Gli studi condotti sul particolato raccolto in tunnel trafficati indicano che esso è arricchito in benzo(ghi)perilene e coronene, che sono caratteristici delle emissioni di motori a benzina (Miguel et al., 1998). Masclet et al., 1986 hanno riscontrato invece che le emissioni di motori diesel sono arricchite in fluorantene, pirene e crisene.

Postazione	Campagna	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	OCDD	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	OCDF
Bolano	0	<0,26	<0,35	<0,34	<0,39	<0,33	<0,78	4,96	<0,28	<0,27	<0,29	<0,30	<0,29	<0,34	<0,29	<0,43	<0,42	<0,77
Bolano	1	<0,07	<0,11	<0,12	<0,15	<0,13	<0,16	1,62	<0,14	<0,08	<0,09	<0,11	<0,11	<0,12	<0,12	<0,17	<0,14	<0,45
Bolano	2	<0,14	<0,18	<0,15	<0,18	<0,15	<0,32	2,23	<0,14	<0,09	<0,09	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,18	<0,18	<0,47
Follo	0	<0,31	<0,53	<0,63	<0,84	<0,70	<1,06	<1,23	<0,28	<0,28	<0,30	<0,48	<0,49	<0,51	<0,45	<0,74	<0,73	<1,28
Follo	1	<0,08	<0,18	<0,18	<0,21	<0,18	<0,33	1,24	<0,08	<0,08	<0,09	<0,17	<0,16	<0,15	<0,15	<0,27	<0,22	<0,63
Follo	2	<0,07	<0,13	<0,18	<0,22	<0,18	1,43	3,98	<0,15	<0,10	<0,10	<0,15	<0,16	<0,18	<0,17	1,75	0,64	2,39
Arcola	0	<0,28	<0,34	<0,43	<0,54	<0,45	<0,88	<0,93	<0,30	<0,26	<0,28	<0,38	<0,38	<0,42	<0,38	<0,54	<0,52	<0,97
Arcola	1	<0,06	<0,11	<0,14	<0,17	<0,14	<0,28	<0,54	<0,17	<0,08	<0,09	<0,12	<0,11	<0,13	<0,13	<0,21	<0,17	<0,50
Arcola	2	<0,06	<0,14	<0,16	<0,18	<0,15	<0,33	0,80	<0,16	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,12	<0,12	<0,15	<0,15	<0,41
Le Grazie	0	<0,23	<0,39	<0,39	<0,52	<0,43	<0,86	7,53	<0,23	<0,25	<0,24	<0,34	<0,33	<0,37	<0,34	<0,50	<0,48	<0,86
Le Grazie	1	<0,06	<0,13	<0,17	<0,20	<0,16	<0,28	1,08	<0,06	<0,17	<0,06	<0,10	<0,10	<0,11	<0,11	<0,20	<0,18	<0,49
Le Grazie	2	<0,06	<0,13	<0,13	<0,16	<0,14	<0,33	<0,53	<0,10	<0,72	<0,72	<0,08	<0,08	<0,09	<0,09	<0,18	<0,16	<0,49
Chiappa	0	<0,33	<0,48	<0,45	<0,60	<0,49	<1,06	7,40	<0,42	<0,38	<0,41	<0,49	<0,48	<0,49	<0,47	4,11	<0,49	<1,01
Chiappa	1	<0,06	0,54	<0,18	<0,22	<0,19	<0,27	1,08	<0,21	<0,11	<0,12	<0,13	<0,13	<0,15	<0,14	1,08	<0,20	<0,58
Chiappa	2	<0,10	<0,15	<0,14	<0,18	<0,15	<0,26	<0,57	<0,14	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,10	<0,13	<0,12	<0,47
Maggiolina	0	<0,19	<0,41	<0,49	<0,59	<0,49	<0,83	<1,06	<0,30	<0,29	<0,29	<0,37	<0,35	<0,39	<0,35	<0,53	<0,47	<1,00
Maggiolina	1	<0,15	<0,22	<0,16	<0,22	<0,18	1,44	1,08	<0,20	<0,11	<0,12	<0,15	<0,15	<0,17	<0,17	0,90	<0,25	<0,65
Maggiolina	2	<0,09	<0,37	<0,20	<0,25	<0,21	<0,27	1,59	<0,14	<0,10	<0,10	<0,13	<0,13	<0,14	<0,13	<0,14	<0,13	<0,31
Saint Bon	0	<0,36	<0,55	<0,44	<0,56	<0,47	<1,02	5,50	<0,44	<0,36	<0,36	<0,45	<0,48	<0,52	<0,49	<0,59	<0,56	<1,15
Saint Bon	1	<0,07	<0,12	<0,14	<0,17	<0,14	<0,26	1,62	<0,09	<0,06	<0,06	<0,08	<0,08	<0,09	<0,09	<0,18	<0,17	<0,49
Saint Bon	2	<0,07	<0,18	<0,15	<0,19	<0,15	<0,31	<0,56	<0,15	<0,10	<0,10	<0,12	<0,11	<0,14	<0,14	<0,17	<0,17	<0,44
Fossamastra	0	<0,17	<0,35	<0,39	<0,49	<0,40	<0,74	9,59	<0,34	<0,22	<0,22	<0,31	<0,31	<0,33	<0,30	<0,42	<0,38	<0,92
Fossamastra	1	<0,08	<0,23	<0,17	<0,21	<0,17	<0,32	3,43	<0,20	<0,09	<0,10	<0,14	<0,14	<0,16	<0,17	1,44	<0,21	<0,44
Fossamastra	2	<0,08	<0,21	<0,14	<0,17	<0,14	1,11	3,66	<0,16	<0,11	<0,11	<0,14	<0,14	<0,16	<0,14	1,59	0,48	1,59
Canaleto	0	<0,25	<0,41	<0,49	<0,61	<0,50	<0,86	<1,31	<0,25	<0,29	<0,31	<0,34	<0,34	<0,37	<0,33	<0,61	<0,55	<1,22
Canaleto	1	<0,05	<0,20	<0,17	<0,21	<0,17	<0,33	0,54	<0,12	<0,07	<0,08	<0,14	<0,12	<0,14	<0,14	<0,22	<0,19	<0,42

Tabella 21 - Ratei di deposizione di congeneri di PCDD e PCDF. Valori in pg/m²/d

La maggior parte dei congeneri di PCDD e PCDF sono risultati inferiori al limite di quantificazione. Solo la octaclorodibenzo-p-diossina (OCDD), la meno tossica delle diossine (v. Appendice 1) e, saltuariamente la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD e l'octaclorodibenzofurano (OCDF) sono risultati rilevabili nei campioni di deposizione.

Nella tabella successiva sono riportati i ratei di deposizione dei PCB *dioxin like* (dl), anch'essi espressi in in pg/m²/d:

Postazione	Campagna	PCB 81	PCB 77	PCB 126	PCB 169	PCB 105	PCB 114	PCB 118	PCB 123	PCB 156	PCB 157	PCB 167	PCB 189
Bolano	0	<2	<2	<4	<1	<3	<3	<3	<3	<2	<2	<2	<2
Bolano	1	<1	<1	<4	<1	<4	<3	<3	<4	5	<1	2	<1
Bolano	2	<1	5	<2	<2	55	4	137	3	52	12	27	7
Follo	0	<1	<1	<3	<1	<2	<2	<2	<3	<1	<1	<1	<1
Follo	1	<1	4	<4	<1	<4	<4	<4	<4	3	<1	<1	<1
Follo	2	<1	3	<1	<1	<2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Arcola	0	<2	<2	<3	<1	<2	<3	<3	<3	<1	<1	<1	<1
Arcola	1	<1	27	12	<2	11	<4	25	<5	31	8	12	4
Arcola	2	<1	14	5	<2	45	<2	78	<2	29	9	9	3
Le Grazie	0	<1	<1	<3	<1	<3	<3	<3	<3	<1	<1	<1	<1
Le Grazie	1	<1	<1	<4	<1	<3	<4	<3	<4	6	<2	4	<2
Le Grazie	2	<1	3	<1	<1	5	<1	4	<1	4	4	2	<2
Chiappa	0	<1	<1	<3	<1	<3	<3	<3	<3	<1	<1	<1	<1
Chiappa	1	<1	<1	<3	<1	<2	<3	<3	<3	<1	<1	2	<1
Chiappa	2	<1	<1	<2	<1	5	<1	5	<2	2	<1	<1	<1
Maggiolina	0	<2	<2	<4	<2	<3	<3	<3	<3	13	<2	<2	<2
Maggiolina	1	<1	<1	<3	<2	<2	<2	<2	<3	10	<2	4	3
Maggiolina	2	<1	7	<2	<1	23	<2	40	<2	4	2	2	2

Postazione	Campagna	PCB 81	PCB 77	PCB 126	PCB 169	PCB 105	PCB 114	PCB 118	PCB 123	PCB 156	PCB 157	PCB 167	PCB 189
Saint Bon	0	<3	<3	<6	<5	<5	<5	<5	<5	<6	<6	<6	<5
Saint Bon	1	<1	<1	<4	<1	<3	<3	<3	<4	4	<1	3	<1
Saint Bon	2	<1	4	<2	<1	6	<2	3	<2	2	1	<1	1
Fossamastra	0	<4	75	19	<16	671	32	1668	21	298	79	161	11
Fossamastra	1	<3	5	<5	<4	70	10	334	<6	46	12	36	7
Fossamastra	2	<1	10	3	<2	39	3	93	2	26	6	12	7
Canaletto	0	<2	<2	<3	<1	<3	<3	<3	<3	5	<2	<2	<2
Canaletto	1	3	8	<6	<5	137	19	516	6	73	18	48	7

 Tabella 22 - Ratei di deposizione di congeneri di PCB. Valori in pg/m²/d

Come visto per le diossine, anche i PCB ricercati sono risultati per lo più inferiori al limite di quantificazione (LdQ) nella maggior parte dei campioni. Deposizioni di PCB superiori significativamente al LdQ sono stati rilevati in un numero limitato di campioni e precisamente: a Bolano nella **campagna 2**, ad Arcola nella **campagna 1 e 2**, a Maggiolina nella **campagna 1**, a Fossamastra nella tre campagne e a Canaletto nella **campagna 1**. I congeneri di PCB più frequentemente rilevati sono stati PCB 105, PCB 118, PCB 156 e PCB 167. Di questi, il PCB 118 è quello rilevato a maggiore concentrazione relativa in tutti i campioni.

Come descritto al par. 2.4, le deposizioni totali di PCDD/F e PCB *dl* sono state espresse in termini di tossicità equivalente alla 2,3,7,8-TCDD (si veda Appendice 2 per i fattori di tossicità e par. 2.4 per le convenzioni utilizzate) e le deposizioni sono state espresse in pg I-TEQ/m²/d, come prassi per i campioni ambientali, sostituendo ai valori inferiori al LdQ la metà del LdQ ("medium-bound"). I ratei ottenuti sono riassunti di seguito:

Postazione	Campagna	I-TEQ PCDD/F medium-bound	I-TEQ PCB <i>dl</i> medium-bound	I-TEQ PCDD/F+PCB <i>dl</i> medium-bound
Bolano	0	0,44	0,22	0,65
Bolano	1	0,14	0,20	0,34
Bolano	2	0,19	0,12	0,31
Follo	0	0,60	0,14	0,75
Follo	1	0,18	0,23	0,41
Follo	2	0,21	0,08	0,29
Arcola	0	0,48	0,16	0,64
Arcola	1	0,14	1,19	1,33
Arcola	2	0,15	0,49	0,65
Le Grazie	0	0,44	0,16	0,60
Le Grazie	1	0,14	0,21	0,35
Le Grazie	2	0,30	0,08	0,38
Chiappa	0	0,65	0,16	0,81
Chiappa	1	0,42	0,16	0,57
Chiappa	2	0,16	0,09	0,26
Maggiolina	0	0,46	0,21	0,66
Maggiolina	1	0,26	0,17	0,43
Maggiolina	2	0,23	0,11	0,35
Saint Bon	0	0,62	0,36	0,98
Saint Bon	1	0,13	0,20	0,33
Saint Bon	2	0,17	0,09	0,26
Fossamastra	0	0,39	2,25	2,65
Fossamastra	1	0,21	0,35	0,56
Fossamastra	2	0,22	0,32	0,54
Canaletto	0	0,49	0,19	0,67
Canaletto	1	0,16	0,41	0,57

 Tabella 23 - Ratei di deposizione di PCDD/F e PCB *dl* nelle tre campagne. Valori in pg I-TEQ/m²/d.

La tabella seguente confronta i ratei di deposizione ratei di deposizioni I-TEQ di PCDD/F e PCB *dl* medium-bound nelle tre campagne:

	Campagna 0		Campagna 1		Campagna 2	
	I-TEQ PCDD/F	I-TEQ PCB dl	I-TEQ PCDD/F	I-TEQ PCB dl	I-TEQ PCDD/F	I-TEQ PCB dl
Bolano	0,44	0,22	0,14	0,20	0,19	0,12
Follo	0,60	0,14	0,18	0,23	0,21	0,08
Arcola	0,48	0,16	0,14	1,19	0,15	0,49
Le Grazie	0,44	0,16	0,14	0,21	0,30	0,08
Chiappa	0,65	0,16	0,42	0,16	0,16	0,09
Maggiolina	0,46	0,21	0,26	0,17	0,23	0,11
Saint Bon	0,62	0,36	0,13	0,20	0,17	0,09
Fossamastra	0,39	2,25	0,21	0,35	0,22	0,32
Canaletto	0,49	0,19	0,16	0,41	-	-

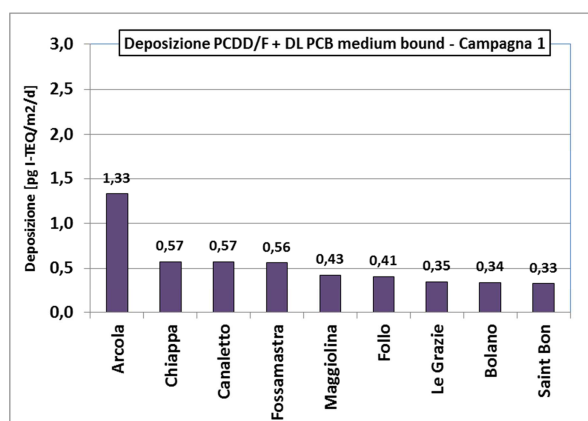
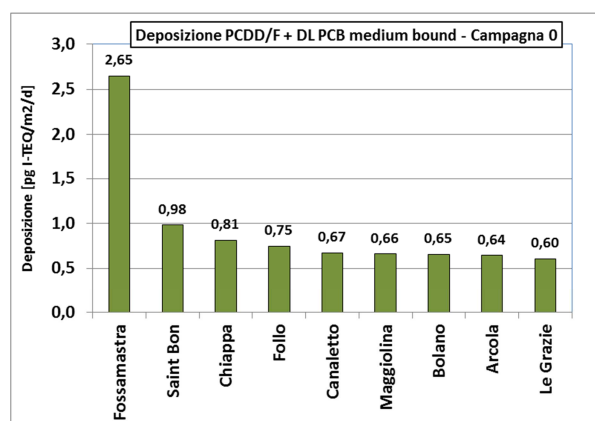
Tabella 24 – Deposizioni di PCDD/F e PCB dl nelle tre campagne. Valori in pg I-TEQ/m²/d.

Alle tabelle precedenti vanno fatte qui alcune osservazioni importanti, per chiarire gli andamenti osservabili. Come sottolineato in precedenza (v. par. 2.4), i Limiti di Quantificazione (LdQ) di PCDD/F e PCB sono variati da campione a campione. La maggiore differenza nei LdQ vi è stata tra i campioni della **campagna 0** e quelli delle altre due campagne, inferiori circa di un fattore 2-3. In aggiunta, i tempi di esposizione dei deposimetri durante la **campagna 0**, 20-23 giorni a seconda della postazione, sono stati inferiori a quelli delle campagne successive, rispettivamente di 30 e 34 giorni (si veda la Tabella 8). Da ciò ne consegue che le deposizioni di PCDD/F e PCB dl sembrano più elevate di quelle delle successive campagne, fatti salvi i casi di effettive deposizioni superiori al LdQ, quando in effetti si tratta di un "effetto numerico", che non corrisponde ad una deposizione. Con questa precisazione, le uniche deposizioni superiori al LdQ di PCDD/F e PCB dl sono quelle di 1,33 pg I-TEQ/m²/d ad Arcola nella **campagna 1** e di 2,65 pg I-TEQ/m²/d a Fossamastra nella **campagna 0**. Tali deposizioni sono da imputare prevalentemente alla deposizione di alcuni congeneri PCB (v. Tabella 22) e non a quelle di PCDD/F.

Gli intervalli minimi e massimi dei ratei di deposizioni I-TEQ di PCDD/F e PCB dl medium-bound nelle differenti postazioni sono riportati nel prospetto seguente:

Campagna	I-TEQ PCDD/F medium-bound	I-TEQ PCB medium-bound	I-TEQ PCDD/F+PCB medium-bound
Campagna 0 (centrale spenta):	0,39-0,65	0,14-2,25	0,60-2,65
Campagna 1 (centrale accesa):	0,13-0,42	0,16-1,19	0,33-1,33
Campagna 2 (centrale accesa):	0,15-0,30	0,08-0,49	0,26-0,65

Con le limitazioni viste sopra, le figure successive mostrano i ratei delle deposizioni complessive di PCDD/F e PCB dl nelle tre campagne, in ordine decrescente di rateo:



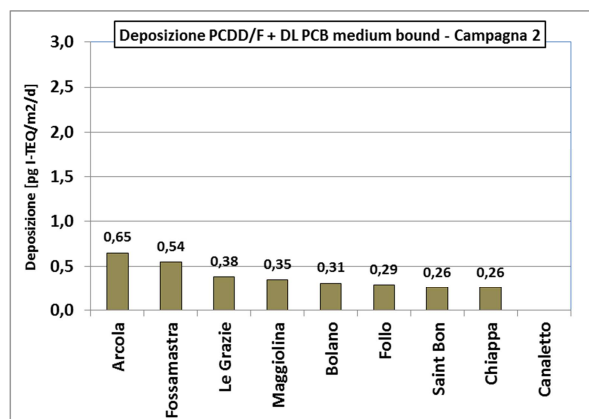


Figura 25 - Ratei delle deposizioni complessive di PCDD/F e PCB dl nelle tre campagne, in ordinamento decrescente di rateo. Valori in pg I-TEQ/m²/d.

A parte i casi sopra citati, e ricordando che nella maggior parte dei casi non si sono effettivamente rilevati congeneri di PCDD/F e PCB superiori al limite di quantificazione, le deposizioni di tali composti si possono considerare piuttosto omogenee sul comprensorio della Spezia e con valori minimi.

La figura seguente confronta l'andamento spaziale delle deposizioni complessive di PCDD/F e PCB dl "medium-bound":

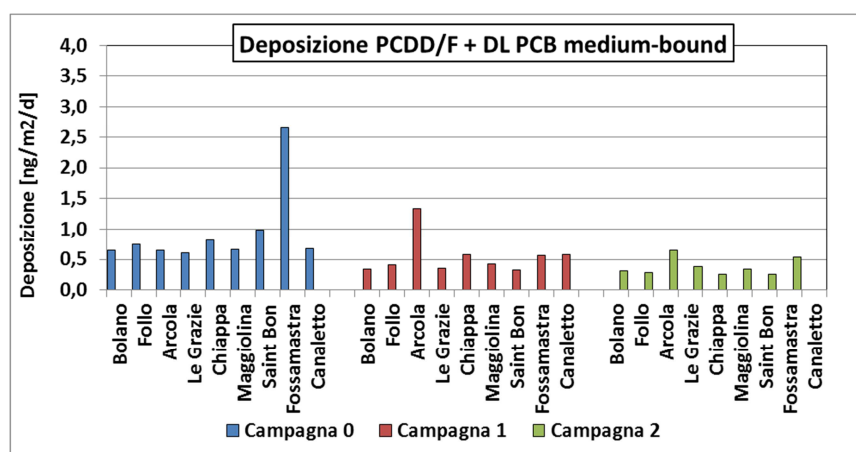


Figura 26 - Depositioni di PCDD/F e PCB dl "medium-bound" nelle tre campagne. Valori in pg I-TEQ/m²/d.

Ricordando che nei campioni sono state rilevate concentrazioni di PCDD/F superiori al limite di quantificazione solo per OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD OCDF e di alcuni congeneri di PCB in un numero limitato di campioni (a Bolano nella **campagna 2**, ad Arcola nella **campagna 1 e 2**, a Maggiolina nella **campagna 1**, a Fossamastra nella tre campagne e a Canaletto nella **campagna 1**), le deposizioni di PCDD/F e PCB dl sono risultate in realtà piuttosto omogenee sia nelle postazioni extraurbane (Bolano, Follo, Arcola e Le Grazie) sia in quelle urbane (Chiappa, Maggiolina, Saint Bon, Fossamastra e Canaletto). Il prospetto seguente raccoglie i valori medi e mediani (in parentesi) delle deposizioni di PCDD/F e PCB dl nelle tre campagne distinti in tipologia di postazione:

	Postazioni extraurbane	Postazioni urbane
Campagna 0	0,66 (mediana 0,65)	1,15 (mediana 0,81)
Campagna 1	0,61 (mediana 0,38)	0,49 (mediana 0,56)
Campagna 2	0,41 (mediana 0,35)	0,35 (mediana 0,30)

Tabella 25 - Deposizioni medie e mediane di PCDD/F e PCB dl nelle tre campagne differenziate per tipo di postazione.
Valori in pg I-TEQ/m²/d.

L'andamento temporale delle deposizioni separate e complessive di PCDD/F e PCB dl nelle tre campagne sono confrontate nelle figura seguente:

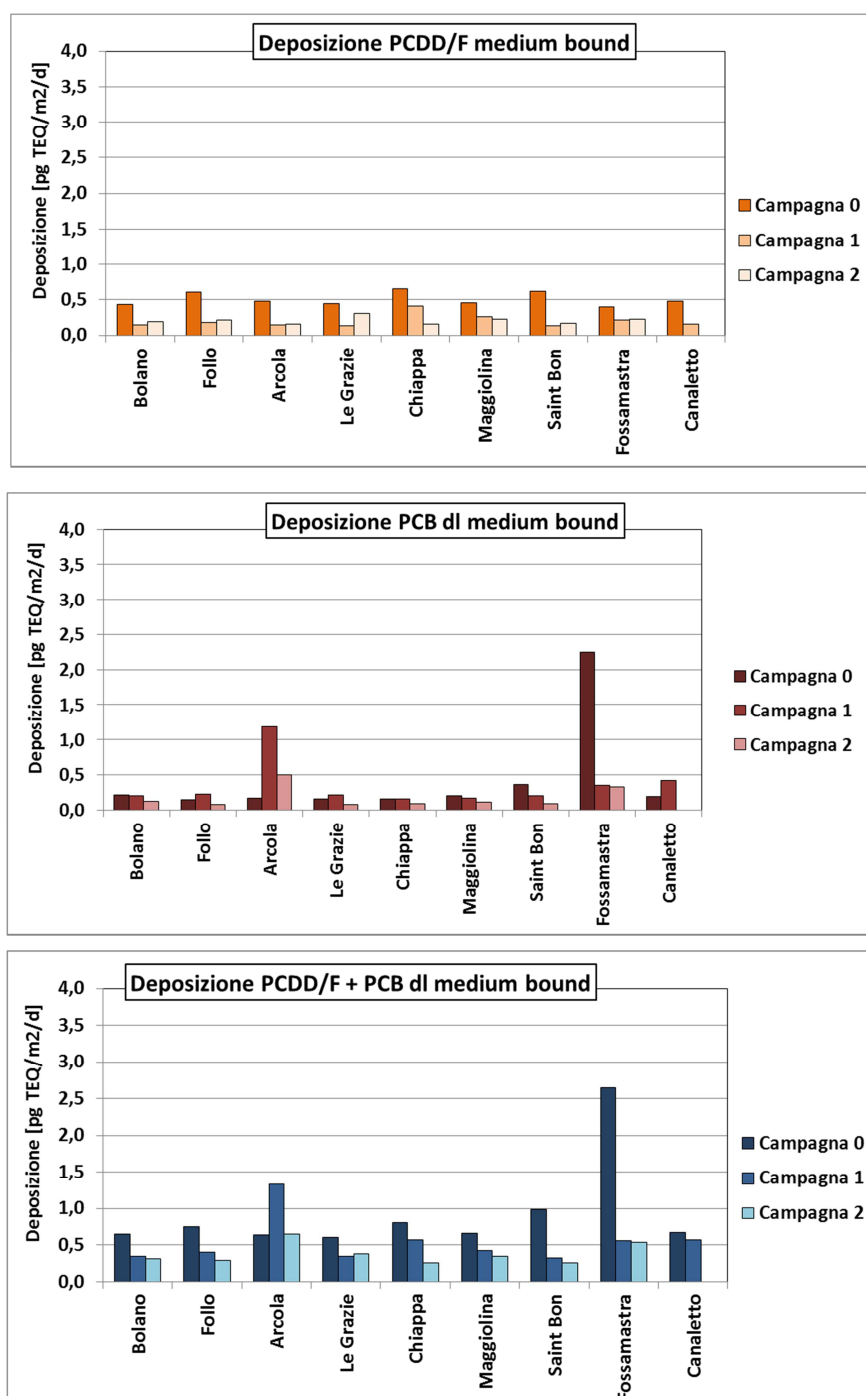


Figura 27 - Deposizioni medie di PCDD/F e PCB dl nelle tre campagne. Valori in pg I-TEQ/m²/d.

A parte i già citati limitati casi di deposizioni superiori al limite di quantificazione, si può notare che la variabilità dei ratei nelle tre campagne di monitoraggio è stata piuttosto limitata.

5.3.2.1 Confronto con valori guida di riferimento

Anche per le deposizioni di PCDD/F e PCB *dl* attualmente non sono stati fissati livelli normativi nazionali o europei. In letteratura, sono stati viceversa proposti valori guida di riferimento in base a considerazioni sulla possibile assunzione giornaliera tollerabile di questi composti.

Uno dei primi valori guida è quello proposto da L. Van Lieshout et al. (Van Lieshout L., 2001). In base alla assunzione di una dose giornaliera tollerabile (TDI) di 1-4 pg WHO-TE/kg di peso corporeo, tali autori hanno proposto che la deposizione media annuale di PCDD/F non debba eccedere 3,4-10 pg WHO-TE/m²/d come media annuale e 6,8-27 pg WHO-TE/m²/d come massimo valore di deposizione mensile.

In Germania, nel 1994, un gruppo di esperti ha proposto un valore guida solo per PCDD/F di 15 pg I-TE/m²/d¹⁷. Nel 2004, in base ancora a considerazione sulla TDI, tale valore guida è stato abbassato a 4 pg WHO-TEQ/m²/d¹⁸.

Nel 2007, Cornelis et al. (Cornelis C. et al., 2007) hanno proposto un valore guida per le deposizioni di PCDD/F e PCB *dl* di 8,2 pg WHO-TEQ/m²/d, come media annuale, e di 21 pg WHO-TEQ/m²/d, come deposizione massima mensile, entrambe stimate sulla base di un TDI di 2 pg WHO-TE/kg di peso corporeo.

In Francia, in piani di sorveglianza della qualità dell'aria in aree con presenza di impianti di incenerimento, sono stati forniti per le deposizioni atmosferiche valori guida di 5-16 pg I-TE/m²/d (Bodenan, F., 2011). Valori inferiori a 5 pg I-TE/m²/d possono essere considerati come valori di fondo urbano-industriale, superiori a 16 pg I-TE/m²/d, possono essere considerati come contributo antropico di una fonte di emissione che va indagata con ulteriori campionamenti in diversi punti, studiando il profilo dei congenere per valutare la sorgente (vedi anche¹⁹).

Attualmente, il valore guida di 4 pg WHO-TEQ/m²/d è quello più utilizzato per valutare possibili apporti antropici in un sito.

Per il comprensorio della Spezia, si può assumere un valore medio di deposizione di PCDD/F nelle tre campagne pari a 0,31 pg I-TEQ/m²/d, con deviazione standard di 0,17 (55%) e un valore massimo mensile di 0,65 (Chiappa, **campagna o**). Se si includono anche i PCB *dl*, la media delle tre campagne diventa di 0,63 pg I-TEQ/m²/d, con deviazione standard di 0,48 (76%) e un valore massimo mensile di 2,65 pg I-TEQ/m²/d (Fossamastra, **campagna o**). I valori medi riscontrati alla Spezia sono quindi di circa 10 volte inferiori a quelli adottati come riferimento e guida per le deposizioni.

E' utile fare anche un confronto con i valori di deposizione rilevati in altri siti italiani. La tabella seguente riporta una serie di intervalli di valori misurati in aree rurali, urbane e industriali tratti dalla letteratura:

Sito	Min - Max	Rif
Area rurale (Mantova)	1,28-2,71	Viviano, G. et al, 2012
Area urbana/industriale con inceneritore (Mantova)	1,20-5,13	Viviano, G. et al, 2012
Area urbana/industriale con cementificio (Cuneo)	0,05-3,72	ARPA Piemonte, 2013
Siti di riferimento regionali Piemonte	Sito 1: 0,05-24,7 Sito 2: 5,36-189	ARPA Piemonte, 2013
Area industriale (P. Marghera)	15-2767	Viviano, G. et al, 2012
Area urbana con inceneritori (Regione Veneto, Adige, Po)	10-337	Viviano, G. et al, 2012
Area industriale con inceneritore (Rimini)	0,75-3,7	Viviano, G. et al, 2012
Area industriale con inceneritore (S. Nicola di Melfi)	1,47-2,33	Viviano, G. et al, 2012

¹⁷ Länderausschusses für Immissionsschutz den Bericht "Immissionswerte für die Luftschadstoffe PCDD und PCDF", 1994

¹⁸ Bericht des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI), Bewertung von Schadstoffen, für die keine Immissionswerte festgelegt sind Orientierungswerte für die Sonderfallprüfung und für die Anlagenüberwachung sowie Zielwerte für die langfristige Luftreinhalteplanung unter besonderer Berücksichtigung der Beurteilung krebserzeugender Luftschadstoffe – Vom 21. September 2004

¹⁹ Si veda G. Settimo "Evoluzione storica e normativa delle deposizioni atmosferiche e stato dell'arte nazionale", Seminario Depositioni atmosferiche, Brescia, 2014. Consultabile al sito: http://ita.arpalombardia.it/ITA/area_download/index

I valori di deposizione rilevati alla Spezia sono in linea con quelli più bassi degli intervalli misurati e, fra l'altro, sono comparabili anche con i valori più bassi, se non di molto inferiori, a quelli rilevati in nazioni europee, come riportato nella tabella che segue ^{19, 20}:

Paese	Siti urbani	Siti rurali
Belgio	<1-12	<1-3,1
Germania	0,5-464	7-17
Regno Unito	<1-312	nv-517
Danimarca	300-31600	300-1700
Francia	100-147	20-50

5.3.2.2 Pattern dei congeneri di PCDD/F e PCB dl nelle deposizioni

Risulta interessante confrontare il profilo ("pattern") di PCDD/F e PCB dl rilevato nei campioni di deposizione della Spezia nell'estate del 2014 con quelli rilevati alla Spezia negli anni antecedenti e con quelli di altre località.

Nel caso delle deposizioni di PCDD/F dell'estate del 2014, l'unico congenere rilevato con una certa regolarità a valori maggiori del limite di quantificazione (LdQ) è la OCDD. Il tipico profilo delle deposizioni della Spezia è quindi quello dominato dalla OCDD, di cui un esempio è mostrato nella figura che segue, relativo alle deposizioni a Fossamastra nella **campagna o**:

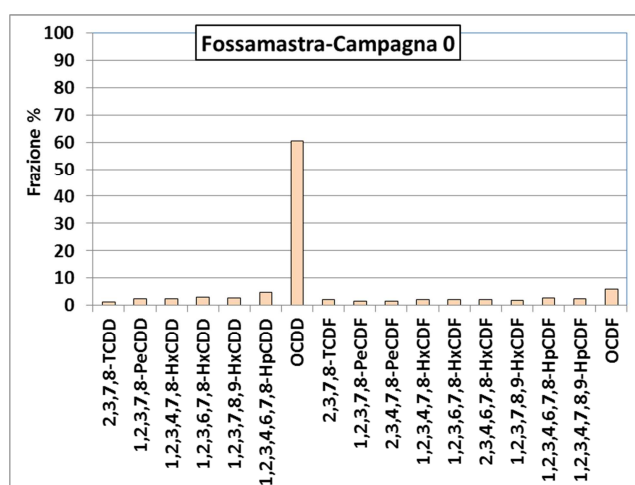


Figura 28 - Pattern delle deposizioni di PCDD/F a Fossamastra nella campagna o.

Tutti gli altri congeneri di PCDD/F sono inferiori al LdQ e gli istogrammi si riferiscono al valore numerico del LdQ. Lo stesso *pattern* è riscontrabile nella **campagna o** anche a Le Grazie, Saint Bon, Chiappa e Bolano; nella **campagna 1** a Fossamastra, Canaletto, Le Grazie, Saint Bon, Follo e Bolano; nella **campagna 2** a Maggiolina, Bolano ed Arcola.

Per quanto riguarda i *pattern* rilevati localmente negli anni antecedenti i presenti rilievi, nell'ambito del monitoraggio ambientale della qualità dell'aria nella zona di Fossamastra e Marina del Canaletto effettuato nel 2012-13 da ARPAL della Spezia²¹, erano stati effettuati prelievi di deposizioni atmosferiche sulle quali erano state determinate anche le concentrazioni di PCDD/F. In particolare,

²⁰ Istituto Superiore di Sanità, Studio effettuato su commissione del Comune di Reggio Emilia: "Caratterizzazione ambientale del territorio del comune di Reggio Emilia inserita nel contesto provinciale"

²¹ ARPAL-Dip. Provinciale della Spezia. Analisi qualitativa dei campioni di polveri depositate su superfici esposte nella zona Est della Spezia (Fossamastra e Marina di Canaletto), prot. ARPAL nr 2046 del.27/01/2014.

erano stati raccolti due campioni di polveri depositate su imbarcazioni presso il rimessaggio "Cerreti" (luglio '13) e presso quello "Minosa" (ottobre '12). I *pattern* individuati nei campioni di polveri depositate sulle superfici delle imbarcazioni è riportato nella figura che segue:

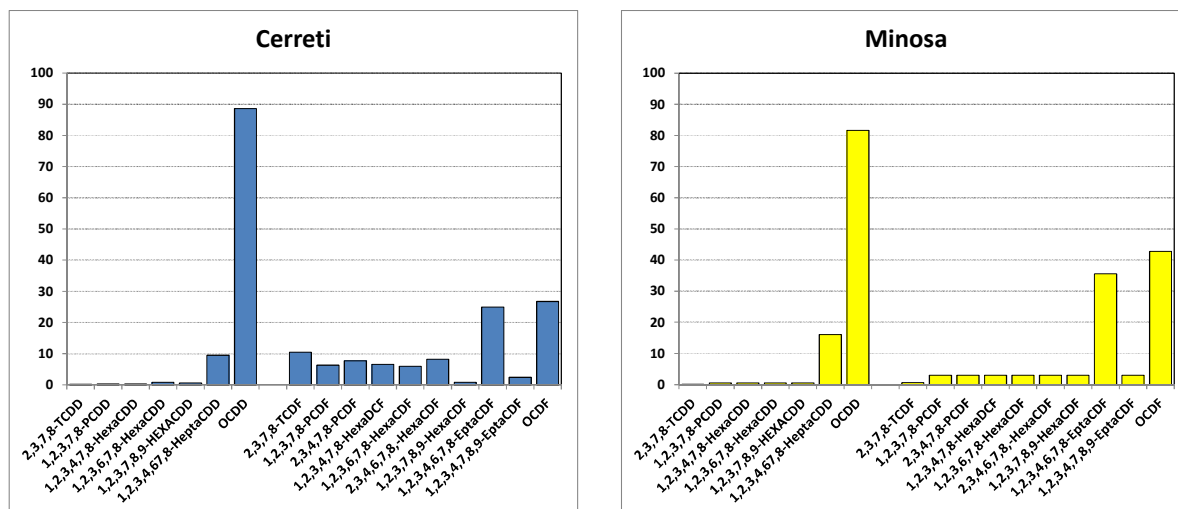
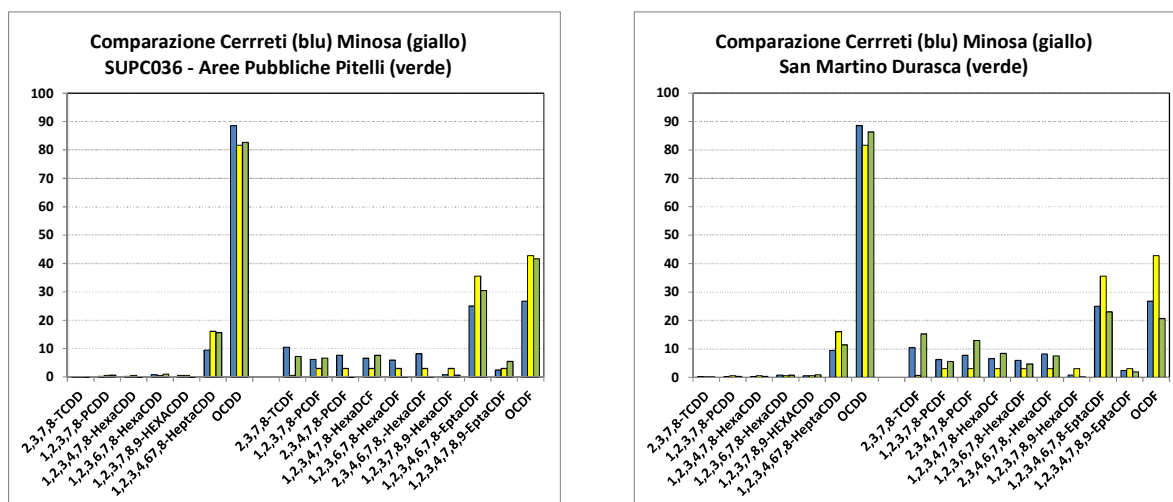


Figura 29 – *Pattern* di PCDD/F rilevati nelle polveri depositate su imbarcazioni

I *pattern* risultano analoghi a quelli determinati nel presente monitoraggio. Nello stesso documento di ARPAL, sono riportati a titolo comparativo i *pattern* di PCDD/F di un campione di suolo superficiale prelevato in loc. Ruffino (La Spezia) e in loc. San Martino di Durasca (Follo) che presentano *pattern* assolutamente confrontabili e riportati di seguito, confrontati con quello rilevato a "Minosa":



L'origine di questo tipo di *pattern*, prevalenza di OCDD spesso accompagnata anche da HpCDD, è stata discussa in letteratura sin dagli anni 90 (Rappe, C., 1997) e sono state proposte sostanzialmente due possibili origini, una legata alla formazione di HpCDD e OCDD a partire dal pentaclororofenolo presente in atmosfera (Baker, J. I., Hites, R. A., 2000), l'altra al fatto che le HpCDD e OCDD, tra tutti i congeneri di PCDD/F presenti in aria, sono quelli più fortemente legati al particolato e, quindi, alte frazioni di questi composti denotano una contaminazione invecchiata che è stata trasportata dalle masse di aria per tempi lunghi (Tysklind et al., 1993). Resta il fatto che lo stesso *pattern* si ritrova anche in suoli di buona parte del mondo, come ad esempio, quello riportato nella figura che segue, relativa a suoli industriali australiani (National Dioxins Program, 2004):

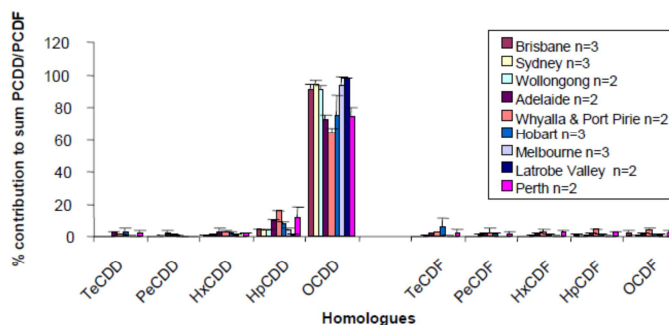


Figure 3.13 PCDD/PCDF homologue profile of soils for selected industrial locations.

Nelle deposizioni della Spezia, saltuariamente, oltre alla OCDD, sono stati rilevati anche 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF e 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF e il tipico profilo è quello della figura che segue relativo alle deposizioni a Fossamastra e Follo nella campagna 2:

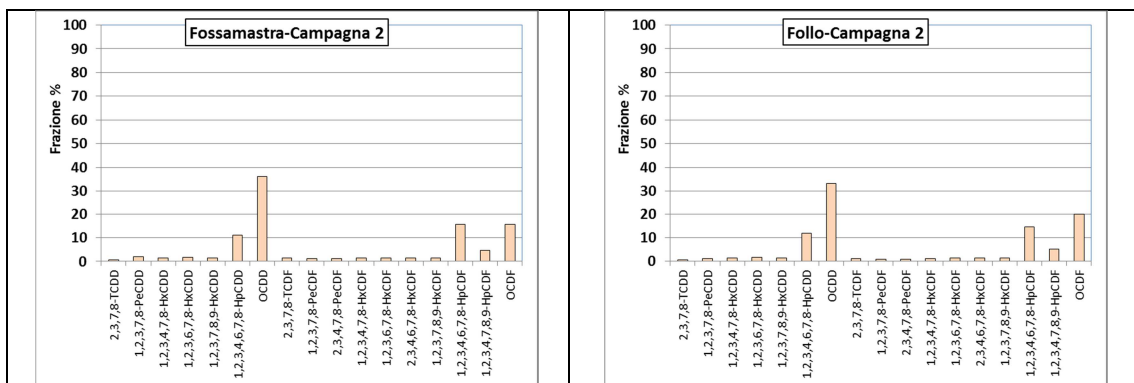


Figura 30 - Pattern delle deposizioni di PCDD/F a Fossamastra e Follo nella campagna 2.

Questo *pattern* è ancora più diffuso di quello precedente e si riscontra in altri siti italiani e un po' dappertutto nel mondo. Nella figura che segue, il *pattern* A è relativo alle deposizione bulk raccolte in un'area suburbana vicino al mare Adriatico (Vassura I. et al, 2011) mentre quello B si riferisce a PCDD/F in aria in atmosfere rurali e remote degli USA e risale a misure del 1999-2002 (Cleverly, D., 2007):

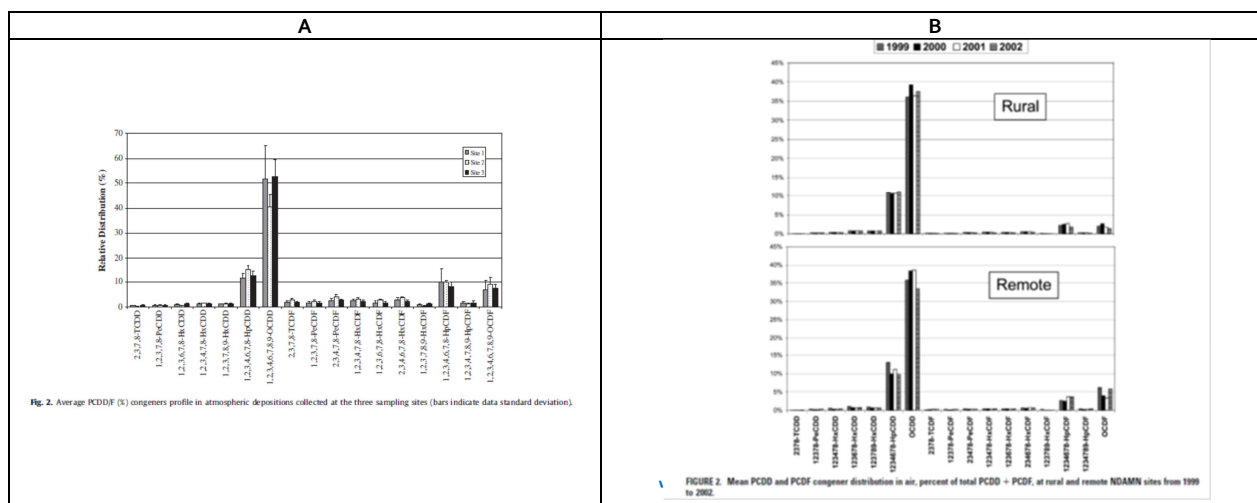


Figura 31 – Pattern di PCDD/F in: A) deposizioni bulk in aree prossime al Mar Adriatico; B) particolato di aree rurali e remote degli USA.

Il *pattern* di PCDD/F nelle deposizioni e nel particolato è straordinariamente simile e, sebbene possa variare l'entità delle deposizioni o la concentrazione nel particolato aerodisperso, le proporzioni tra i

congeneri rimane relativamente costante. Si ritiene che questa distribuzione praticamente inalterata sia da attribuire agli effetti dell'invecchiamento atmosferico (Cleverly, D., 2007). Questo particolato "invecchiato" si distribuisce in maniera ubiquitaria e si ritrova in quasi tutti i comparti ambientali, ovvero nella fase vapore e particolata in aria, nelle deposizioni atmosferiche, nelle acque superficiali e nei sedimenti di cui un esempio è mostrato nella figura che segue, relativo a misure condotte a Taiwan (Chi, K. H., in press):

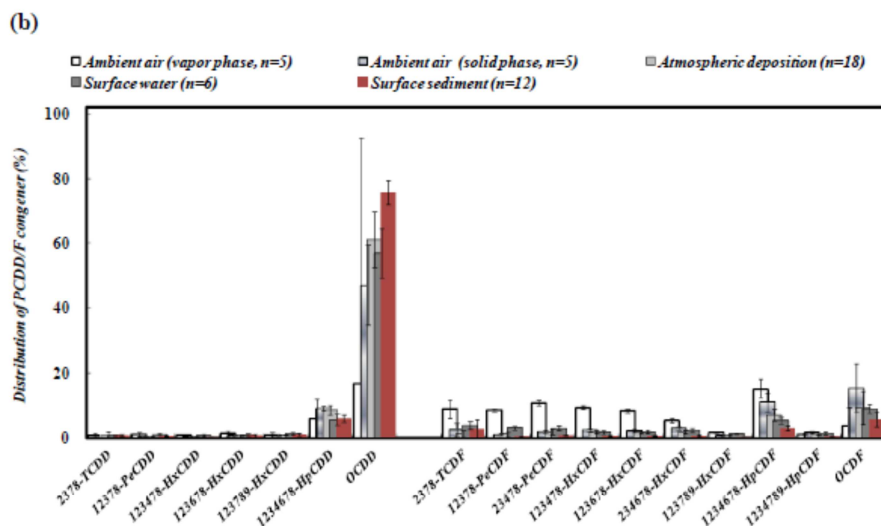
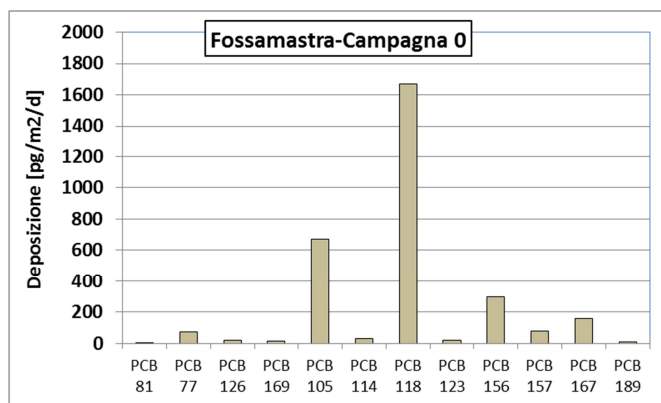


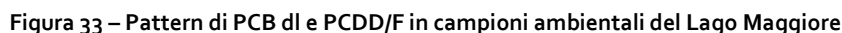
Figure 5

Figura 32 – Pattern di PCDD/F in campioni ambientali di Taiwan

Allo stesso modo delle PCDD/F, anche i PCB *dl* mostrano un *pattern* molto comune. Con variazioni veramente minime, il tipico *pattern* è quello mostrato nella figura che segue, relativo alle deposizioni a Fossamastra nella **campagna 0**:



Riferendosi solo ai campioni con PCB *dl* superiori al LdQ, lo stesso *pattern* si ritrova nelle deposizioni di Fossamastra, Canaletto e Maggiolina nella campagna 1, a Fossamastra e Bolano nella campagna 2 e a Fossamastra nella campagna 3. Tale *pattern* è molto simile a quello che si riscontra in altre zone di Italia e del mondo e rappresenta il background ubiquitario dei PCB in atmosfera. Si confronti, ad esempio, il *pattern* della Spezia con quelli determinati nella zona del Lago Maggiore (Castro-Jiménez, J., et al, 2008) e riportati di seguito nelle figure di sinistra:



5.4 Specie ioniche

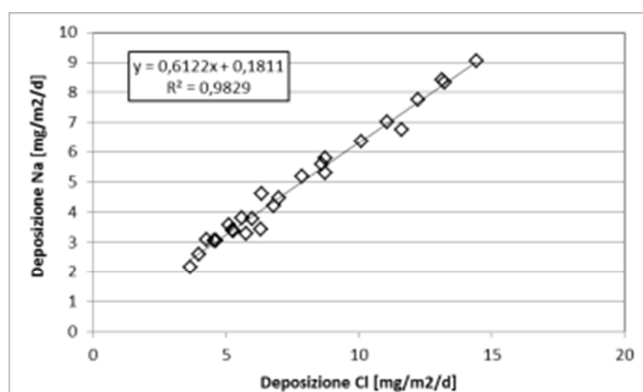
Nel protocollo analitico è stato previsto di determinare anche alcune specie ioniche utilizzando i campioni raccolti dai deposimetri per specie inorganiche. Trattandosi di deposimetri del tipo "bulk", le specie ioniche sono la somma di quelle depositate dalle deposizioni umide (piogge) e dalle deposizioni secche di polveri sedimentabili. I risultati delle determinazioni sono riportati nella tabella seguente, in termini di ratei di deposizione, espressi in $\text{mg/m}^2/\text{d}$:

Postazione	Campagna	Ca	Na	Mg	K	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	nsSO ₄
Bolano	0	1,93	3,06	0,48	0,37	0,85	4,64	3,65	2,22	1,57
Bolano	1	3,53	9,03	1,24	0,82	0,61	14,43	2,77	7,09	5,07
Bolano	2	1,68	3,09	0,50	0,42	1,11	4,29	4,67	4,04	3,44
Follo	0	2,67	3,41	0,56	0,30	0,44	5,24	3,75	2,45	1,72
Follo	1	2,71	3,80	0,54	0,54	2,04	5,59	6,23	5,14	4,36
Follo	2	2,36	4,61	0,71	0,38	1,61	6,36	7,48	7,03	6,14
Arcola	0	2,95	3,28	0,47	0,45	0,44	5,78	3,04	2,25	1,45
Arcola	1	4,25	6,74	0,89	0,72	0,12	11,61	0,43	5,82	4,20
Arcola	2	1,90	3,43	0,47	0,44	0,80	6,32	3,76	2,79	1,91
Maggiolina	0	3,63	4,46	0,70	0,90	0,02	6,98	1,96	2,39	1,42
Maggiolina	1	4,62	7,01	0,98	0,74	1,48	11,06	7,34	6,36	4,82
Maggiolina	2	2,04	2,61	0,40	0,23	0,43	3,98	0,38	2,56	2,01
Piazza Saint Bon	0	4,10	3,06	0,49	0,46	0,57	4,58	3,60	2,01	1,37
Piazza Saint Bon	1	5,51	6,35	1,18	1,04	0,82	10,09	7,23	6,26	4,86
Piazza Saint Bon	2	3,87	4,21	0,75	0,72	0,18	6,79	2,92	3,84	2,89

Postazione	Campagna	Ca	Na	Mg	K	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	nsSO ₄
Chiappa	0	2,43	5,78	0,72	0,68	0,04	8,75	4,14	2,72	1,49
Chiappa	1	2,93	5,19	0,77	0,80	0,39	7,86	6,58	4,63	3,53
Chiappa	2	1,55	3,59	0,53	0,59	1,59	5,13	4,82	3,67	2,96
Le Grazie	0	5,65	3,78	0,72	0,59	0,27	6,00	2,38	3,87	3,03
Le Grazie	1	3,75	8,34	1,19	0,64	0,51	13,25	7,10	7,45	5,60
Le Grazie	2	1,53	2,16	0,34	0,62	1,09	3,66	1,97	2,37	1,86
Fossamastra	0	6,14	5,58	0,79	0,53	0,34	8,62	4,75	3,21	2,00
Fossamastra	1	8,70	7,77	1,63	0,45	0,12	12,23	0,12	7,18	5,47
Fossamastra	2	2,88	3,36	0,53	0,57	0,70	5,28	0,59	2,70	1,96
Canaletto	0	8,77	5,30	0,80	0,37	0,61	8,75	3,84	3,40	2,18
Canaletto	1	10,95	8,42	1,81	0,39	0,11	13,14	0,31	6,80	4,97

Tabella 26 - Ratei di deposizione di specie ioniche nelle tre campagne di monitoraggio estive

Le specie ioniche maggiormente rilevate nella fase acquosa dei deposimetri sono Na e Cl, di chiara origine marina. Nella figura seguente è mostrata la correlazione tra queste due specie ioniche:



Da notare che il coefficiente angolare della retta di correlazione (0,61) è molto prossimo al rapporto teorico Na/Cl nell'acqua di mare (0,56). Data la forte presenza di NaCl marino, si è calcolata la quantità di solfati di origine marina e riporta nella colonna nsSO₄²². I solfati totali depositati sono, infatti, la somma dei solfati costituenti l'aerosol secondario (solfato di ammonio e solfato di ammonio acido), e dei solfati presenti nell'acqua di mare, trasportati dalle masse di aria insieme agli altri sali marini, di cui il cloruro di sodio è il costituente maggioritario. I solfati di origine marina sono calcolabili attraverso una relazione, che tiene conto dei rapporti relativi tra sodio e solfati nell'acqua di mare (²³):

$$[\text{solfati marini}] = 0,246 [\text{Na}]$$

I solfati antropogenici, ovvero "non marini", si ottengono quindi da:

$$[\text{solfati non marini}] = [\text{solfati totali}] - [\text{solfati marini}]$$

Nella figura che segue sono mostrate le deposizioni di sodio e cloruri nelle tre campagne:

²² nsSO₄: non sea sulphate

²³ Nell'acqua di mare sono contenuti circa: 19'000 mg/kg di cloruri, 11'000 di sodio, 2'700 di solfati, 1'300 di magnesio e 400 di calcio.

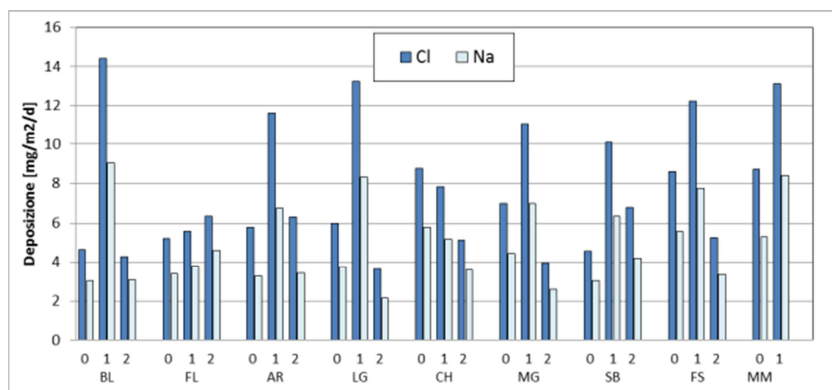
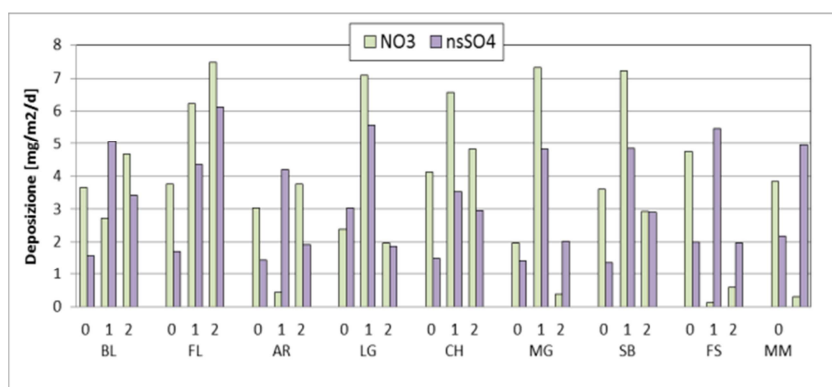


Figura 34 - Deposizioni di cloro e sodio nelle tre campagne di monitoraggio

Dalla figura risalta immediatamente che le maggiori deposizioni di sodio e cloro, ovvero di spray marino, sono avvenute durante la **campagna 1**, quella anche più piovosa, e sono quindi indicative di una forte influenza di eventi meteorici provenienti dal mare. Tale andamento temporale è comune alla maggior parte delle postazioni salvo che a Follo, dove le deposizioni di queste due specie ioniche sono andate crescendo nel corso delle tre campagne e a Chiappa dove sono diminuite progressivamente nel corso dei monitoraggi.

Nella figura che segue, sono mostrate le deposizioni di nitrati (NO_3) e solfati non marini (nsSO_4) nelle tre campagne di monitoraggio:


 Figura 35 - Deposizioni di nitrati e solfati non marini (nsSO_4) nelle tre campagne di monitoraggio

Nella maggior parte dei casi, le deposizioni di nitrati sono state maggiori di quelle dei solfati, in linea con quello che è il trend generale che è correlato alla accentuata diminuzione delle emissioni di SO_2 rispetto a quelle di NO_x e quindi alla maggiore importanza relativa assunta dagli ossidi di azoto. Da questo andamento generale si sono discostate le deposizioni della **campagna 0** a Le Grazie, quelle della **campagna 1** a Bolano, Arcola, Fossamastra e Canaletto e quelle della **campagna 2** a Maggiolina e Fossamastra, aventi tutte una minore deposizione di nitrati rispetto a quella dei solfati.

Le deposizioni di specie ioniche a Follo risentono del ritardo di alcuni giorni nell'inizio della campagna 1 (v.par. 3.3.1), per cui non sono stati campionati gli eventi piovosi dal 7/7 al mattino del 11/7 e si sono raccolti complessivamente 84 mm rispetto ai 125-182 mm delle altre postazioni. Ne consegue che la deposizione di specie ioniche della **campagna 1** è sottostimata e l'andamento crescente delle deposizioni di cloruri, sodio, nitrati e solfati è incidentale.

6 ANDAMENTO E CARATTERIZZAZIONE DEL PM₁₀

Il monitoraggio aggiuntivo del PM₁₀ nell'area della Spezia è stato condotto nelle postazioni di Le Grazie, Chiappa e Follo, dove sono stati determinati, mediante misure gravimetriche, i valori medi giornalieri di PM₁₀. Le misure gravimetriche sono state condotte alternativamente da CESI e ARPAL e i dati di dettaglio sono riportati nella Appendice 4. La congruenza dei risultati tra le due misure è stata validata confrontando gli andamenti temporali con altre postazioni ARPAL in cui viene misurato il PM₁₀ e il documento di validazione è riportato in Allegato 3.

Di seguito sono riportati graficamente gli andamenti temporali nelle tre postazioni. I periodi evidenziati in rosso chiaro sono quelli in cui le misure sono state eseguite da ARPAL:

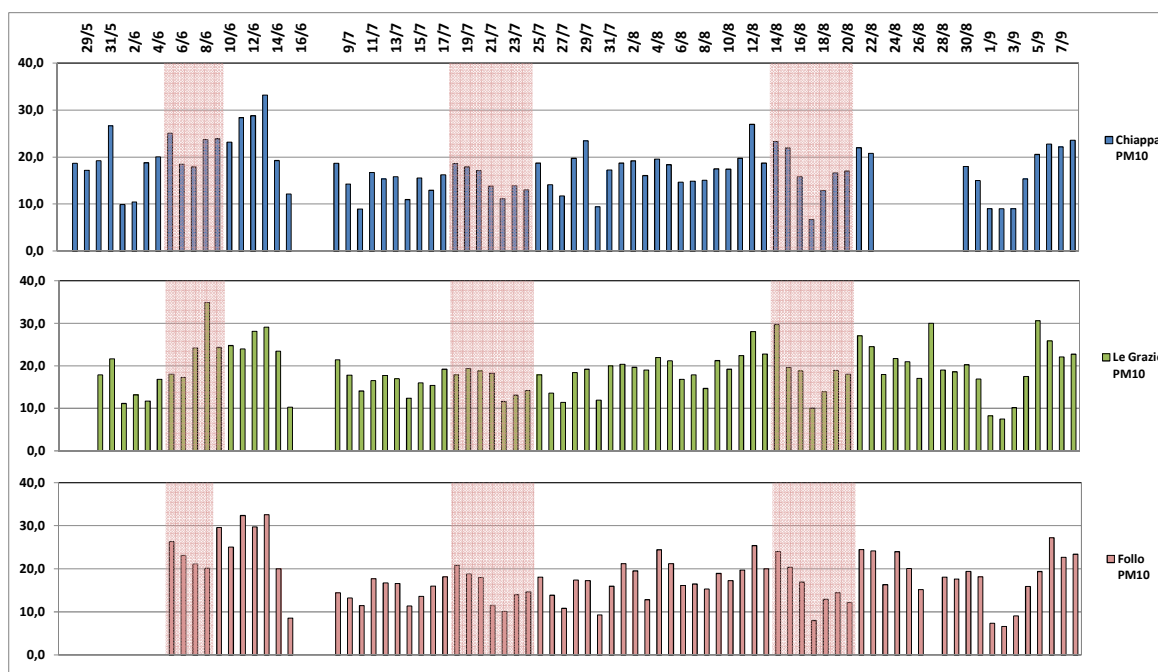


Figura 36 – Andamento del PM₁₀ nelle postazioni di Chiappa, Le Grazie e Follo durante i monitoraggi

Di seguito sono riportati gli indici statistici riepilogativi dei dati PM₁₀ misurati in tali postazioni nell'intero periodo:

Postazione	Chiappa	Le Grazie	Follo
Data inizio	28-mag-14	30-mag-14	05-giu-14
Data fine	08-set-14	08-set-14	08-set-14
n°valori giornalieri previsti	83	81	75
n°valori giornalieri sperimentali	75	80	73
% valori giornalieri sperimentali	90%	99%	97%
Superamenti 50 µg/m³ nel periodo	0	0	0
Media nel periodo [µg/m³]	17.6	19.0	18.0
Dev.Stand	5.2	5.4	5.7
Minimo [µg/m³]	6.7	7.5	6.6
Massimo [µg/m³]	33.2	34.9	32.6
Mediana (50° percentile)	17.5	18.7	17.7
25° percentile	14.5	16.4	14.4
50° percentile	17.5	18.7	17.7
75° percentile	19.9	21.8	21.1
95° percentile	26.8	29.1	28.1

Tabella 27 - Indici statistici delle misure di PM₁₀ a Chiappa, Le Grazie e Follo durante l'intero periodo dei monitoraggi (28/5 – 08/09).

A titolo indicativo, data la marcata differenza meteorologica tra i periodi, nella tabella che segue sono riassunti i valori medi ± 1 deviazione standard a Chiappa, Le Grazie e Follo nel periodo di fermata della centrale della Spezia (**campagna 0**) e in quello di funzionamento (**campagne 1 e 2** - 08/07 - 08/09/14).

	Chiappa	Le Grazie	Follo
Campagna 0 (28/05 - 15/06/14)	20,7 $\pm$ 6,2	20,6 $\pm$ 6,9	24,3 $\pm$ 7,0
Campagna 1 (08/07 - 06/08/14)	15,7 $\pm$ 3,3	17,0 $\pm$ 3,0	15,8 $\pm$ 3,6
Campagna 2 (07/08 - 08/09/14)	17,3 $\pm$ 5,1	19,8 $\pm$ 5,8	17,8 $\pm$ 5,3

Tabella 28 - Confronto tra i valori medi ± 1 deviazione standard di PM₁₀ nel periodo di arresto e funzionamento della centrale. Valori in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Per quanto riguarda esclusivamente il PM₁₀, la **campagna 1** è stata fatta terminare il 06/08/14 e la campagna 2 è iniziata il 07/08/14, in quanto, come precedentemente precisato, il cambio dei deposimetri è avvenuto durante tutta la giornata del 06/08 mentre i campionamenti di PM₁₀ delle durata di 24 ore iniziano e terminano alla mezzanotte del giorno indicato.

Nella **campagna 1**, i valori medi di PM₁₀ sono stati inferiori di circa 2-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rispetto a quelli misurati nella **campagna 0**, sicuramente a causa degli eventi meteorici con venti vivaci occorsi nel periodo. Durante la **campagna 2**, più stabile meteorologicamente, la concentrazione media nelle tre postazioni è risalita, tendendo a valori più prossimi a quelli della **campagna 0**.

Nella figura che segue, gli andamenti del PM₁₀ a Chiappa, Le Grazie e Follo sono confrontati con quelli delle postazioni urbane di Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina:

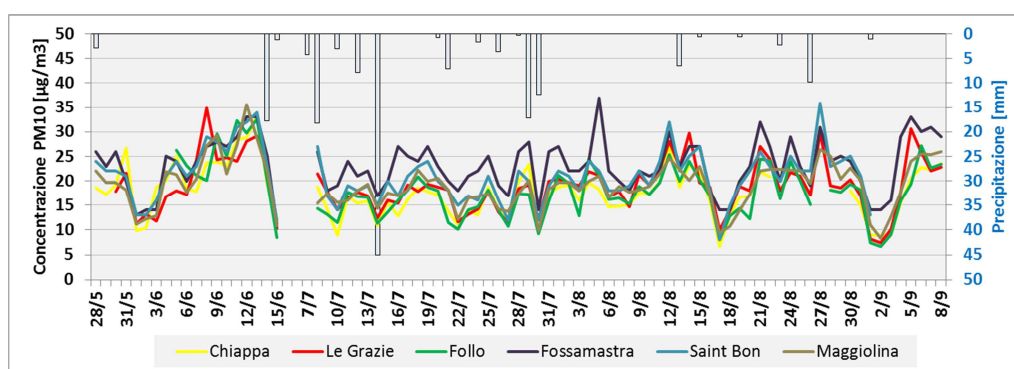


Figura 37 – Andamento temporale complessivo del PM₁₀ a Chiappa, Le Grazie, Follo, Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina durante le campagne di misura. Valori in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nella figura precedente sono state riportate anche le precipitazioni occorse nel periodo. Si noti la buona sincronia tra gli andamenti temporali in tutte le postazioni e le diminuzioni delle concentrazioni giornaliere di PM₁₀ in concomitanza degli eventi piovosi, spesso preceduti o seguito da ventosità accentuata. Di seguito sono riportati più nel dettaglio gli andamenti temporali nelle tre campagne di monitoraggio:

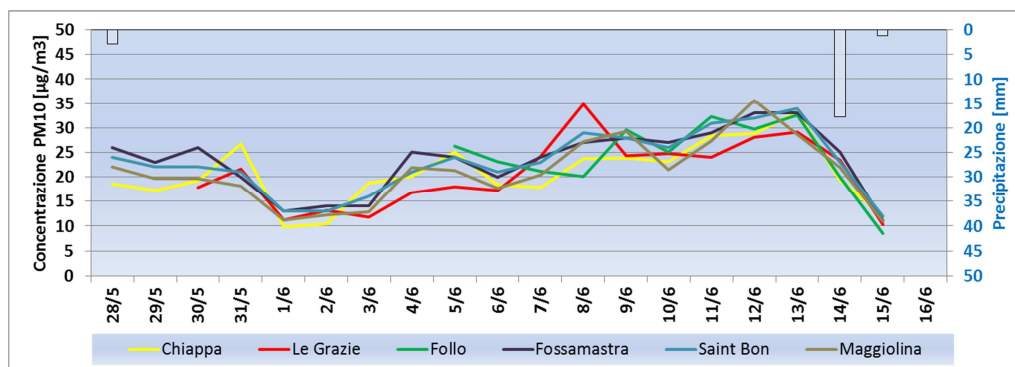


Figura 38 - Andamento temporale del PM₁₀ a Chiappa, Le Grazie, Follo, Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina durante la campagna 0. Valori in µg/m³.

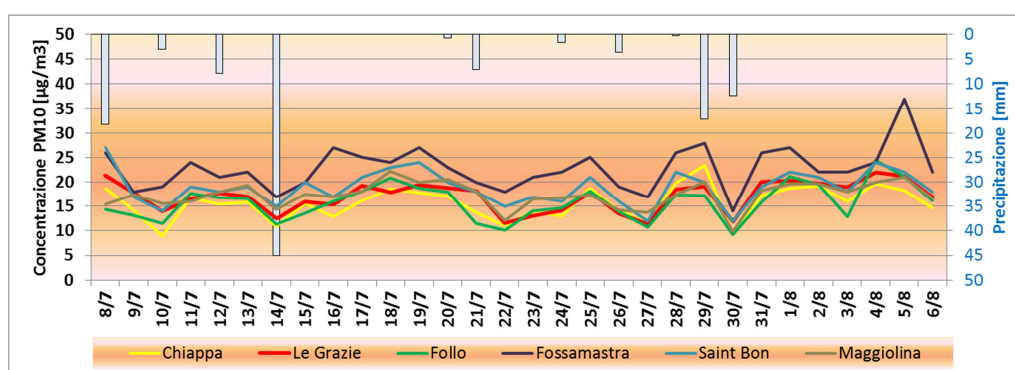


Figura 39 - Andamento temporale del PM₁₀ a Chiappa, Le Grazie, Follo, Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina durante la campagna 1. Valori in µg/m³.

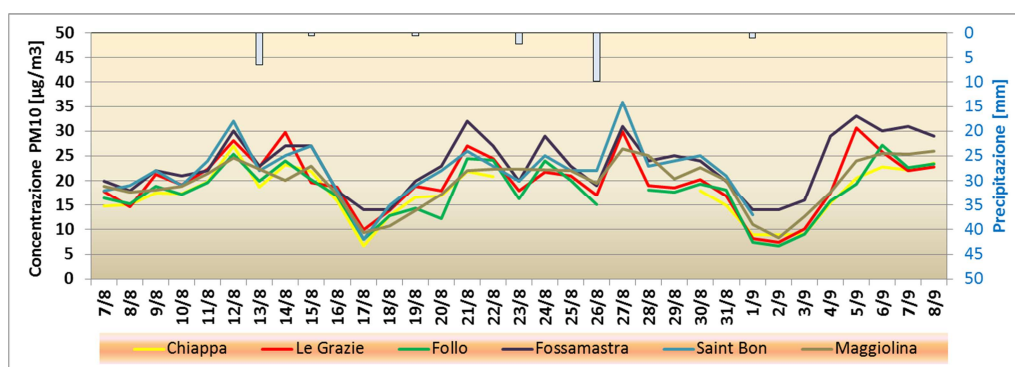


Figura 40 - Andamento temporale del PM₁₀ a Chiappa, Le Grazie, Follo, Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina durante la campagna 2. Valori in µg/m³.

La tabella seguente riassume i valori medi di PM₁₀ ± 1 deviazione standard nelle postazioni aggiuntive (Chiappa, Le Grazie, Follo) e in quelle urbane dove viene condotto il monitoraggio continuativo del PM₁₀ (Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina), nei tre periodi di monitoraggio:

	Chiappa	Le Grazie	Follo	Fossamastra	Saint Bon	Maggiolina
Campagna 0 (28/05 - 15/06/14)	20,7 ± 6,2	20,6 ± 6,9	24,3 ± 7,0	23,2 ± 6,4	22,8 ± 6,3	21,0 ± 6,6
Campagna 1 (08/07 - 06/08/14)	15,7 ± 3,3	17,0 ± 3,0	15,8 ± 3,6	22,7 ± 4,4	18,9 ± 3,5	17,3 ± 2,7
Campagna 2 (07/08 - 08/09/14)	17,3 ± 5,1	19,8 ± 5,8	17,8 ± 5,3	23,3 ± 5,7	21,9 ± 5,5	19,6 ± 4,9

Tabella 29 - Confronto tra i valori medi di PM₁₀ nei tre periodi di monitoraggio. Valori in µg/m³.

Nei tre periodi di monitoraggio, i valori medi del PM₁₀ sono rimasti simili a Fossamastra mentre a Saint Bon e Maggiolina si sono avute le medesime diminuzioni e lievi rialzi riscontrate nelle postazioni aggiuntive.

La figura seguente inquadra gli andamenti del PM₁₀ a Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina nei tre periodi di monitoraggio (evidenziati con colori di sfondo) nel contesto dell'andamento da inizio 2014 e non si notano particolari differenze rispetto alle campagne condotte:

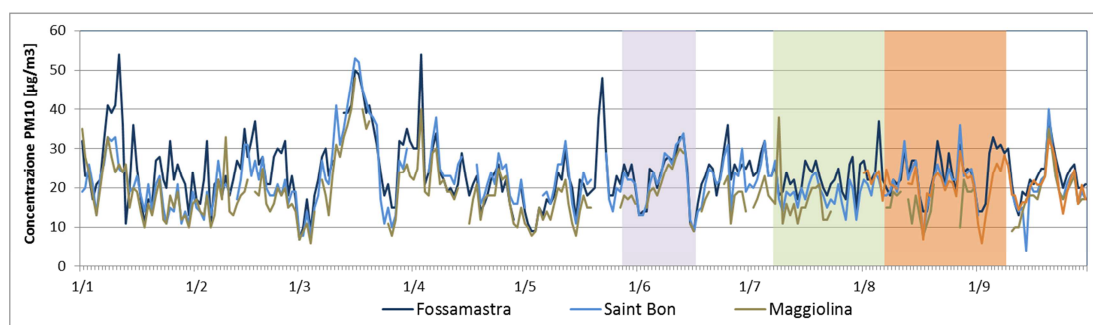


Figura 41 - Andamento temporale del PM₁₀ a Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina da 1/1/14 a 30/09/14. Sono evidenziati i periodi corrispondenti alle campagne 0, 1 e 2. Valori in µg/m³.

6.1 Caratterizzazione chimica del PM₁₀

I campioni giornalieri di PM₁₀ raccolti durante le campagne di monitoraggio delle deposizioni sono stati caratterizzati per il loro contenuto di metalli e benzo(a)pirene, a cura di ARPA Liguria. In particolare, i parametri chimici sono stati determinati nei campioni delle postazioni di Amendola, Fossamastra e Maggiolina, dove è attivo il monitoraggio periodico di ARPAL, cui sono stati aggiunti i campioni prelevati nelle postazioni aggiuntive di Le Grazie, Follo e Chiappa, attivate solo durante il periodo di monitoraggio delle deposizioni.

I campioni giornalieri sono stati analizzati per metalli e benzo[a]pirene con cadenza di 6 giorni, nelle stesse giornate in cui tali analisi vengono effettuate di routine anche sulle postazioni della RQA (Amendola, Parco della Maggiolina, Fossamastra);

Nel dettaglio sono stati determinati i metalli previsti dal D.Lgs.155/2010 (As, Cd, Ni, Pb) e nel corso delle campagne si è poi integrata l'analisi con altri due metalli interessanti per l'indagine, Cromo totale (Cr tot) e Vanadio (V).

Per alcuni dei metalli determinati e per il benzo[a]pirene valgono i seguenti valori limite o obiettivo (calcolato come media su un anno civile nella frazione PM₁₀ del materiale particolato - Allegato XIII D.Lgs. 155/2010):

- Arsenico: 6 ng/m³;
- Cadmio: 5 ng/m³;
- Nickel: 20 ng/m³;
- Piombo: 500 ng/m³;
- benzo(a)pirene: 1,0 ng/m³.

6.1.1 Contenuto di metalli nel PM₁₀

Nelle tabelle che seguono sono riportati i risultati delle determinazioni di Arsenico (As), piombo (Pb), Nickel (Ni) e Cadmio (Cd), Cromo totale (Cr tot) e Vanadio (V) nel PM₁₀, effettuate da ARPA Liguria. I valori sono espressi in ng/m³. La dicitura "nd", indica che non è disponibile il dato relativo al giorno di campionamento:

	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	31/5/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	nd	nd	nd
	6/6/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6
	12/6/14	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Campagna 1	12/7/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	nd	nd	nd
	18/7/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
	24/7/14	< 0,5	< 0,5	nd	< 0,5	< 0,5	< 0,5
	30/7/14	< 0,5	< 0,5	nd	nd	nd	nd
	5/8/14	< 0,5	< 0,5	nd	nd	nd	nd
Campagna 2	11/8/14	< 0,5	< 0,5	0,7	nd	nd	nd
	17/8/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1	< 1	< 1
	23/8/14	nd	< 1	nd	nd	nd	nd
	29/8/14	< 0,5	4	< 1	nd	nd	nd
	4/9/14	1	1	nd	nd	nd	nd

Tabella 30 - Concentrazioni di Arsenico nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	31/5/14	4	5	4	2	nd	2
	6/6/14	4	6	6	10	4	5
	12/6/14	6,9	55,5	5,2	6	5	4
Campagna 1	12/7/14	3	4	3	< 1	1	< 1
	18/7/14	4	4	4	3	3	3
	24/7/14	4	4	nd	4	3	3
	30/7/14	3	5	nd	< 1	1	< 1
	5/8/14	3	5	nd	1	2	1
Campagna 2	11/8/14	3	3	4	< 1	2	< 1
	17/8/14	3	3	3	1	1	< 1
	23/8/14	nd	2	nd	2	2	nd
	29/8/14	3	6	4	< 1	2	nd
	4/9/14	8	6	nd	4	2	2

Tabella 31 - Concentrazioni di Piombo nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	31/5/14	5	7	5	< 1	nd	< 1
	6/6/14	5	5	5	5	4	6
	12/6/14	11	19,6	17,4	9	5	4
Campagna 1	12/7/14	10	5	3	< 1	1	< 1
	18/7/14	6	6	10	6	7	7
	24/7/14	3	4	nd	4	3	4
	30/7/14	5	4	nd	< 1	< 1	7
	5/8/14	6	6	nd	2	3	1
Campagna 2	11/8/14	5	4	5	2	3	2
	17/8/14	3	3	3	9	3	< 1
	23/8/14	nd	3	nd	< 1	1	nd
	29/8/14	4	3	3	< 1	2	nd
	4/9/14	3	3	nd	3	< 1	< 1

Tabella 32 - Concentrazioni di Nickel nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	31/5/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1	nd	< 1
	6/6/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
	12/6/14	< 0,5	2,2	< 0,5	< 1	< 1	< 1
Campagna 1	12/7/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1	< 1	< 1
	18/7/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
	24/7/14	< 0,5	< 0,5	nd	< 0,5	< 0,5	< 0,5
	30/7/14	< 0,5	< 0,5	nd	< 1	< 1	< 1
	5/8/14	< 0,5	< 0,5	nd	< 1	< 1	< 1
Campagna 2	11/8/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1	< 1	< 1
	17/8/14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1	< 1	< 1
	23/8/14	nd	< 1	nd	< 1	< 1	nd
	29/8/14	< 0,5	< 1	< 1	< 1	< 1	nd
	4/9/14	< 1	< 1	nd	< 1	< 1	< 1

 Tabella 33 - Concentrazioni di Cadmio nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

	Data	Concentrazione di Cromo totale			Concentrazione di Vanadio		
		Le Grazie	Follo	Chiappa	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	31/5/14	15	nd	15	4	nd	4
	6/6/14	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	12/6/14	18	21	18	27	7	13
Campagna 1	12/7/14	17	20	17	5	3	3
	18/7/14	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	24/7/14	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	30/7/14	41	24	41	5	2	< 2
	5/8/14	41	16	41	8	6	6
Campagna 2	11/8/14	42	41	42	8	5	7
	17/8/14	10	10	10	< 2	< 2	< 2
	23/8/14	42	44	42	5	3	nd
	29/8/14	40	45	40	2	2	nd
	4/9/14	43	43	43	5	< 2	< 2

 Tabella 34 - Concentrazioni di Cromo totale e Vanadio nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

Di seguito sono riportati alcuni indici statistici descrittivi relativi ai risultati delle tabelle precedenti.

		Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	<i>n</i>	2	2	2	1	1	1
	Media	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
	Min	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
	Max	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
	Mediana	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
Campagna 1	<i>n</i>	5	5	2	2	2	2
	Media	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Min	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Max	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Mediana	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Campagna 2	<i>n</i>	4,0	5,0	3,0	1,0	1,0	1,0
	Media	0,6	1,4	0,7	1,0	1,0	1,0
	Min	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
	Max	1,0	4,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Mediana	0,5	1,0	0,7	1,0	1,0	1,0

 Tabella 35 - Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di Arsenico nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo *n* (numero dei campioni).

		Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	<i>n</i>	3	3	3	3	2	3
	Media	5,0	22,2	5,1	6,0	4,5	3,7
	Min	4,0	5,0	4,0	2,0	4,0	2,0
	Max	6,9	55,5	6,0	10,0	5,0	5,0
	Mediana	4,0	6,0	5,2	6,0	4,5	4,0
Campagna 1	<i>n</i>	5	5	2	5	5	5
	Media	3,4	4,4	3,5	2,0	2,0	1,8
	Min	3,0	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0
	Max	4,0	5,0	4,0	4,0	3,0	3,0
	Mediana	3,0	4,0	3,5	1,0	2,0	1,0
Campagna 2	<i>n</i>	4	5	3	5	5	3
	Media	4,3	4,0	3,7	1,8	1,8	1,3
	Min	3,0	2,0	3,0	1,0	1,0	1,0
	Max	8,0	6,0	4,0	4,0	2,0	2,0
	Mediana	3,0	3,0	4,0	1,0	2,0	1,0

Tabella 36 - Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di Piombo nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo *n* (numero dei campioni).

		Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	<i>n</i>	3	3	3	3	2	3
	Media	7,0	10,5	9,1	5,0	4,5	3,7
	Min	5,0	5,0	5,0	1,0	4,0	1,0
	Max	11,0	19,6	17,4	9,0	5,0	6,0
	Mediana	5,0	7,0	5,0	5,0	4,5	4,0
Campagna 1	<i>n</i>	5	5	2	5	5	5
	Media	6,0	5,0	6,5	2,8	3,0	4,0
	Min	3,0	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0
	Max	10,0	6,0	10,0	6,0	7,0	7,0
	Mediana	6,0	5,0	6,5	2,0	3,0	4,0
Campagna 2	<i>n</i>	4	5	3	5	5	3
	Media	3,8	3,2	3,7	3,2	2,0	1,3
	Min	3,0	3,0	3,0	1,0	1,0	1,0
	Max	5,0	4,0	5,0	9,0	3,0	2,0
	Mediana	3,5	3,0	3,0	2,0	2,0	1,0

Tabella 37 - Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di Nickel nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo *n* (numero dei campioni).

		Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	<i>n</i>	3	3	3	3	2	3
	Media	0,5	1,1	0,5	0,8	0,8	0,8
	Min	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Max	0,5	2,2	0,5	1,0	1,0	1,0
	Mediana	0,5	0,5	0,5	1,0	0,8	1,0
Campagna 1	<i>n</i>	5	5	2	5	5	5
	Media	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	0,8
	Min	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Max	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
	Mediana	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
Campagna 2	<i>n</i>	4	5	3	5	5	3
	Media	0,6	0,8	0,7	1,0	1,0	1,0
	Min	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
	Max	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Mediana	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0

Tabella 38 - Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di Cadmio nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo *n* (numero dei campioni).

Per cromo totale e vanadio, si riporta la statistica descrittiva per Le Grazie, Follo e Chiappa, in quanto a Amendola e Fossamastra è stato analizzato solo un campione, poiché solo in un secondo tempo si è valutato di estendere anche alle altre postazioni della RQA la determinazione analitica di tali metalli,

non compresi in quelli normati dal D.Lgs. 155/2010. Tali determinazioni saranno effettuate nelle successive campagne.

		Cromo totale			Vanadio		
		Le Grazie	Follo	Chiappa	Le Grazie	Follo	Chiappa
Campagna 0	<i>n</i>	2	1	2	2	1	2
	Media	17	21	17	16	7	9
	Min	15	21	15	4	7	4
	Max	18	21	19	27	7	13
	Mediana	17	21	17	16	7	9
Campagna 1	<i>n</i>	3	3	3	3	3	3
	Media	33	20	20	6	4	4
	Min	17	16	1	5	2	2
	Max	41	24	42	8	6	7
	Mediana	41	20	17	5	3	3
Campagna 2	<i>n</i>	5	5	3	5	5	3
	Media	35	37	31	4	3	4
	Min	10	10	10	2	2	2
	Max	43	45	42	8	5	7
	Mediana	42	43	42	5	2	2

Tabella 39 - Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di Cromo totale e Vanadio nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo n (numero dei campioni).

Relativamente alle tabelle precedenti, si possono fare le seguenti osservazioni:

- **Arsenico:** nelle tre campagne, le concentrazioni di As in aria sono state sempre pari o molto vicine al limite di rilevabilità in aria (0,5 o 1 ng/m³). Non si notano variazioni significative tra le concentrazioni in aria durante le tre campagne, salvo a Fossamastra nella terza campagna, dove un solo giorno si è rilevata una concentrazione di 4 ng/m³ a fronte di una concentrazione < 0,5 ng/m³ negli altri giorni. I valori medi di As durante le tre campagne sono rimasti compresi tra 0,5 e 1,4 ng/m³;
- **Piombo:** nelle tre campagne, i valori di concentrazione di Pb sono rimasti compresi normalmente tra <1 e 7 ng/m³ in tutte le postazioni, salvo a Le Grazie il 6/6/14 e a Fossamastra il 12/6/14 (entrambe durante la **campagna 0**) in cui è stata misurata rispettivamente una concentrazione di 10 e 55 ng/m³. Salvo altre possibili influenze locali, va precisato che in quel periodo nella zona della banchina ENEL erano in corso i lavori di manutenzione alla torre 1, che possono aver influenzato il tenore di Pb nel PM₁₀. I valori medi di Pb durante le tre campagne sono rimasti compresi tra 1,3 e 6 ng/m³, salvo a Fossamastra in cui si ha un valore medio di 15,1 ng/m³ durante la **campagna 0** per via del valore molto alto riscontrato il 12/6/14;
- **Nickel:** nelle tre campagne, i valori di concentrazione di Ni sono rimasti compresi normalmente tra <1 e 11 ng/m³ in tutte le postazioni, salvo il 12/6 a Fossamastra e Maggiolina (entrambe durante la **campagna 0**), in cui si sono misurate concentrazioni rispettivamente di 19,6 e 17,4 ng/m³. Se la concentrazione di Ni a Fossamastra, come quella del piombo, può essere stata influenzata dai lavori di manutenzione alla Torre 2 in banchina ENEL, a Maggiolina potrebbe esservi stata una influenza locale. I valori medi di Ni durante le tre campagne sono rimasti compresi tra 1,3 e 8,6 ng/m³;
- **Cadmio:** nelle tre campagne, i valori di concentrazione di Cd nel PM₁₀ sono rimasti sempre pari o molto vicine al limite di rilevabilità in aria (0,5 o 1 ng/m³), salvo che a Fossamastra ancora il 12/6, in cui la concentrazione è risultata di 2,2 ng/m³, presumibilmente per i motivi sopra descritti;
- **Cromo totale:** durante le tre campagne, le concentrazioni a Le Grazie, Follo e Chiappa sono rimaste comprese tra <1 e 45 ng/m³. Si nota però che nelle tre postazioni durante la **campagna 0** la concentrazione di Cromo totale è rimasta compresa tra 15 e 21 ng/m³ ed è aumentata a partire dal 30/7, quasi al termine della **campagna 1**, in maniera quasi uniforme in tutte le postazioni. Da questa data fino al termine della **campagna 2**, la concentrazione giornaliera di Cromo totale è rimasta compresa tra 10 e circa 40 ng/m³, con una maggior frequenza di concentrazioni vicine a quest'ultimo valore. Ne consegue che i valori medi nelle tre postazioni sono rimasti compresi tra 17

e 21 ng/m³ nella **campagna 0**, tra 20 e 33 ng/m³ nella **campagna 1**, tra 31 e 37 ng/m³ nella **campagna 2**. Tale andamento temporale sarà meglio esaminato con il proseguimento dei monitoraggi;

- **Vanadio:** durante le tre campagne, le concentrazioni a Le Grazie, Follo e Chiappa sono rimaste comprese tra <2 e 8 ng/m³, salvo il 12/6 in cui a Le Grazie la concentrazione di V ha raggiunto i 27 ng/m³ e 13 ng/m³ a Chiappa. Nel resto dei giorni, la concentrazione di V è risultata piuttosto uniforme in tutte le postazioni. I valori medi nelle tre postazioni sono quindi rimasti compresi tra 7 e 16 ng/m³ nella **campagna 0**, tra 4 e 6 ng/m³ nella **campagna 1**, tra 3 e 4 ng/m³ nella **campagna 3**.

A parte le concentrazioni più elevate riscontrate il giorno 12/6/14 per alcuni metalli e il rialzo del cromo totale a partire dal 30/7/14, nel resto dei giorni di misura le fluttuazioni dei valori di concentrazione di As, Cd, Ni e Pb sono paragonabili a quelle che si riscontrano nei monitoraggi del resto dell'anno.

6.1.2 Contenuto di benzo[a]pirene nel PM₁₀

Come sopra descritto Il benzo[a]pirene (BaP) è stato determinato solo nei campioni di Amendola, Fossamastra e Maggiolina, in cui viene determinato ogni sei giorni, ma sfalsato di tre giorni rispetto alle caratterizzazioni dei metalli. I risultati sono riportati nella tabella seguente:

	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina
Campagna 0	22/5/14	0,05	0,07	nd
	28/5/14	0,11	0,11	0,05
	3/6/14	0,09	0,11	0,09
	9/6/14	0,13	0,07	0,09
	15/6/14	0,09	0,09	0,13
Campagna 1	9/7/14	0,22	0,09	0,09
	15/7/14	0,07	0,09	0,09
	21/7/14	0,07	0,07	0,04
	27/7/14	0,09	0,04	nd
	2/8/14	0,09	0,11	nd
Campagna 2	8/8/14	0,09	0,09	0,09
	14/8/14	0,09	0,09	0,07
	20/8/14	0,11	0,07	0,09
	26/8/14	nd	0,09	0,15
	1/9/14	0,09	0,13	nd

Tabella 40 - Concentrazioni di benzo[a]pirene nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

Durante le tre campagne, la concentrazione di BaP è rimasta pressoché uniforme in tutte le postazioni e i valori di concentrazione sono rimasti sempre compresi tra 0,04 e 0,13 ng/m³, ad esclusione del 9/7/14 ad Amendola in cui la concentrazione ha raggiunto i 0,22 ng/m³. Di conseguenza, anche i valori medi nelle tre campagne sono risultati praticamente uniformi, come si può notare dalla tabella che segue in cui sono riassunti gli indici statistici delle tre campagne:

		Amendola	Fossamastra	Maggiolina
Campagna 0	<i>n</i>	5	5	4
	Media	0,10	0,09	0,09
	Min	0,05	0,07	0,05
	Max	0,13	0,11	0,13
	Mediana	0,09	0,09	0,09
Campagna 1	<i>n</i>	5	5	3
	Media	0,11	0,08	0,07
	Min	0,07	0,04	0,04
	Max	0,22	0,11	0,09
	Mediana	0,09	0,09	0,09
Campagna 2	<i>n</i>	4	5	4
	Media	0,10	0,10	0,10
	Min	0,09	0,07	0,07
	Max	0,11	0,13	0,15
	Mediana	0,09	0,09	0,09

Tabella 41 – Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di benzo[a]pirene nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo *n* (numero dei campioni).

In pratica, i valori medi nelle tre postazioni sono rimasti compresi tra 0,09 e 0,10 ng/m³ nella **campagna 0**, tra 0,07 e 0,11 ng/m³ nella **campagna 1**. Nella **campagna 3**, in tutte le postazioni, la concentrazione media è risultata pari a 0,10 ng/m³.

7 CENNI SUL FONDO ANTROPICO RISCOINTRABILE NEI TERRENI NELLA ZONA DELLA SPEZIA

A valle dei risultati ottenuti, per cercare di comprendere alcune anomalie associate alle concentrazioni di metalli, rilevate in particolare nelle stazioni di misura di Baccano (parametro in eccesso: Pb) e Maggiolina (parametro in eccesso: Cr), si è ritenuto necessario verificare la sussistenza o meno di un potenziale apporto minerale avvenuto per sollevamento direttamente dalla superficie del terreno circostante le stazioni medesime. L'ipotesi deriva dalla conoscenza di due fattori noti che possono aver effettivamente influenzato il processo di deposizione.

Il primo, riguardante la stazione di Maggiolina, consiste nel fatto che il parco di verde urbano ove è ubicata la stazione di misura è stato realizzato con l'apporto di materiale terrigeno alloctono per poter dare una morfologia collinare ad una superficie originariamente pianeggiante. Nello specifico è stato ritenuto possibile, perché già rilevato in altre aree della città, che le terre e rocce utilizzate per realizzare i rilievi siano state prelevate da una zona ubicata nella vicina bassa Val di Vara, ove è nota e documentata la sussistenza di un fondo naturale per i metalli Cr e Ni dovuta alla presenza in diverse aree del bacino imbrifero di rocce ofiolitiche, ricche di tali elementi.

Il secondo, relativo alla stazione di Baccano, consiste nel fatto che in una vasta area relativamente vicina a quella in studio (compresa tra la parte Est del Comune della Spezia, l'estremità occidentale del Comune di Lerici e la parte sudoccidentale del Comune di Arcola) è stato rilevato e documentato in precedenti indagini un fondo antropico, in particolare di Piombo, nei primi 10-15 cm di terreno, imputabile ad una attività pregressa di fonderia per l'estrazione del metallo dai minerali grezzi, che ha operato per circa cento anni (dal 1870 al 1970) in località Muggiano nel Comune di Lerici.

Come prima verifica delle caratteristiche geochemiche dei terreni posti in prossimità dei deposimetri si è cercato di individuare dei punti di campionamento relativamente vicini a questi (entro 25m), ove fossero presenti superfici non impermeabilizzate e terreni rappresentativi dell'area circostante. In totale sono state individuate due stazioni di campionamento, una per ciascun sito e da ogni stazione sono stati prelevati due campioni di terreno lungo la verticale di indagine.

Per il prelievo e la formazione dei campioni è stata utilizzata una trivella elicoidale manuale, riportata in Figura 42, e si è raggiunta una profondità massima di indagine di circa un metro.



Figura 42 - Trivella elicoidale per prelievo campioni terreno

I campioni sono stati così suddivisi:

- il campione C1 rappresentativo dell'intervallo p.c.-0,10 m;
- il campione C2 rappresentativo dell'intervallo 0,10-1,00 m.

Il materiale estruso prima di essere confezionato nei contenitori da consegnare al laboratorio per le analisi chimiche è stato preventivamente setacciato con setaccio a maglia Φ 20mm (Figura 43) e omogenizzato.



Figura 43 - Setaccio utilizzato per la vagliatura di campioni di terreno

La suddivisione degli intervalli di indagini come sopra descritto è derivata dalla necessità di verificare:

- nel caso della stazione di Maggiolina, la presenza uniforme lungo la verticale della stessa tipologia di terreno, caratterizzato dalla presenza di clasti ofiolitici, tale da giustificare il riempimento in ipotesi;
- per la stazione di Baccano il fenomeno di fall-out delle antiche emissioni di piombo che dovrebbero aver interessato lo strato più superficiale di terreno.

Su tutti i campioni prelevati è stato ricercato il seguente profilo analitico: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn.

Da una prima ispezione visiva del materiale campionato in entrambi i punti di indagine si è riscontrata una certa omogeneità lungo la verticale sia da un punto di vista granulometrico che colorimetrico. In particolare, nel caso del campionamento di Maggiolina i ciottoli e le ghiaie che erano inglobati nella matrice fine del terreno sono risultati tutti litologicamente appartenenti a rocce sedimentarie e non ofiolitiche.

I risultati analitici non hanno permesso di confermare o scartare l'ipotesi assunte sulla possibile origine dai terreni circostanti dei metalli rilevati nelle polveri dei deposimetri. In particolare nella stazione di campionamento di Baccano si è riscontrata un'anomalia legata al parametro Zinco con concentrazioni anche superiori alle CSC di riferimento per terreni a destinazione d'uso residenziale (rif. Col. A tab. 1 All. 5 parte IV D. Lgs. 152/06) e con valori più alti registrati nel campione stratigraficamente più profondo (C2). Questi risultati sono riconducibili ad una situazione locale probabilmente associata all'attività agricola svolta nel passato nel terreno indagato. Per avere però delle risposte più complete verrà effettuata in contemporanea con le campagne di indagine 2015 dei deposimetri un approfondimento di indagine che si svilupperà secondo i seguenti criteri:

- per quanto riguarda la stazione di Baccano (Arcola) si prevede l'esecuzione di un'indagine con approccio misto statistico-ragionato, basata sul campionamento superficiale di terreno (max primi 5-10 cm), con punti di prelievo posizionati ognuno all'interno di maglie quadrate di lato 50 m, costituenti una griglia con raggio di indagine di 100m e baricentro localizzato nel punto stazione dei deposimetri. Trovandosi, però, l'area di indagine in prossimità di un crinale, non verranno campionati i punti ricadenti sul versante opposto a quello ove sono ubicati i deposimetri.
- per la stazione di Maggiolina si prevede la realizzazione all'interno del parco pubblico di un certo numero di sondaggi significativo (min. 10) con trivella manuale per verificare visivamente la presenza o meno di clasti riconducibili a rocce ofiolitiche, nel caso di esito positivo verranno prelevati campioni di terreno superficiale (max primi 5-10cm) da sottoporre ad analisi chimica, in caso contrario si potrà escludere immediatamente l'origine di Cr dal suolo.
- per completezza di indagine sarà previsto il prelievo di terreno superficiale da sottoporre ad analisi anche nell'intorno delle altre stazioni di deposimetri ubicate in aree rurali o comunque con superfici scarsamente cementificate. Il numero di prelievi sarà compreso tra 1-2 punti a stazione.

8 CONSIDERAZIONI SUI RISULTATI E CONCLUSIONI

La prescrizione 14 della AIA della Centrale ENEL della Spezia prevede la determinazione della concentrazione di metalli, IPA, diossine e PCB *dl* nelle deposizioni raccolte in campagne periodiche in circa 9 postazioni distribuite su un territorio vasto, comprendente anche le aree che lo scenario modellistico di emissione del gruppo a carbone della centrale ENEL individua con probabilità di ricaduta.

Le postazioni sono state individuate da ARPAL sulla base di valutazioni tecniche e con un percorso condiviso con i Comuni della Spezia, di Arcola e con la Provincia, nonché con ENEL, e approvate in un protocollo di Attuazione (si veda il par. 2 per i contenuti del protocollo).

Il monitoraggio nel 2014 ha previsto l'esecuzione di tre campagne della durata di circa un mese ciascuna ed effettuate tra maggio e settembre: **campagna 0**, di "bianco" con la centrale ferma, dal 23/05 al 16/06; **campagna 1** dal 07/07 al 06/08 e **campagna 2** dal 06/08 al 09/09. Queste ultime due sono state effettuate con la centrale in funzione, pur con brevi interruzioni di operatività, rispettivamente del 15% e 22% del tempo, che non sono dissimili dai periodi di fermo del secondo semestre 2014 (quantificabili in circa il 20% annuo) e che pertanto risultano assolutamente rappresentative della tipica operatività del gruppo termoelettrico alimentato a carbone denominato SP3.

Questa prima serie di campagne ha dato informazioni sul reale grado di inquinamento del territorio considerato e uno studio così approfondito, ripetuto nel tempo, consentirà nel futuro di avere una conoscenza capillare e orientata delle pressioni antropiche, presumibilmente già a partire dai risultati delle campagne invernali ed estive del 2015.

I risultati del monitoraggio del 2014, oltre ad avere una rappresentatività limitata al periodo estivo, sono stati resi ancora più particolari a causa delle condizioni meteorologiche anomale soprattutto della **campagna 1**: il mese di luglio è stato infatti caratterizzato da elevata piovosità e elevata turbolenza con raffiche di vento anche forti che hanno fatto depositare una maggiore quantità di polveri di risollevarimento.

I risultati ottenuti hanno comunque già dato una notevole conoscenza della pressione antropica meglio dettagliata nel seguito.

Sebbene i monitoraggi condotti nel 2014 alla Spezia siano limitati ad alcuni mesi estivi, normalmente i periodi più polverosi, l'analisi quantitativa delle deposizioni ha evidenziato valori indicativi di una modesta **POLVEROSITÀ**; infatti i valori determinati nelle singole postazioni sono da 2 a 10 volte inferiori ai valori di riferimento europei e, in nessuna campagna, si sono superati i 100 mg/m²/d di deposizione, che rappresenta il limite della classe di polverosità 1 "praticamente assente" indicata dalla Commissione Centrale contro l'inquinamento atmosferico del MATTM. Nel dettaglio, si può inoltre evidenziare che:

- i maggiori ratei di deposizione si sono avuti a Fossamastra, Canaletto e Piazza Saint Bon, postazioni influenzate da intenso traffico, anche di veicoli pesanti;
- le deposizioni di polveri a Maggiolina e Arcola sono state più elevate nella seconda campagna (il periodo più turbolento meteorologicamente), probabilmente a causa della presenza di terreni scoperti nei dintorni e del conseguente risollevarimento di polveri del terreno;
- nelle postazioni non urbane, posizionate a quote più alte (Bolano e Follo), si sono avute le minime deposizioni nelle campagne meteorologicamente meno turbolente.

Le deposizioni sono state poi caratterizzate determinando il contenuto in metalli, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB) e policlorodibenzo-diossine e furani (PCDD-F), come previsto dalla Prescrizione 14.

I ratei di deposizione dei **METALLI** vanno valutati su base almeno annuale e multistagionale, in quanto sono possibili notevoli escursioni dei valori durante l'anno, conclusioni più robuste potranno essere tratte dall'esecuzione di ulteriori campagne. Comunque, dall'analisi dei dati 2014 il **rateo di deposizione di metalli** è risultato molto vario nelle tre campagne di monitoraggio; in linea generale, è aumentato nella *campagna 1*, per poi diminuire nella *campagna 2* e ritornare a valori comparabili con la *campagna 0*, se non inferiori.

Il dato più anomalo sembrerebbe essere quello relativo alla deposizione di **cromo totale** a Canaletto (stazione prevista solo per il periodo di permanenza del mezzo mobile della Autorità Portuale) durante la *campagna 1* ($250 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$). Avendo escluso un errore in fase analitica, possibili cause potrebbero essere una contaminazione accidentale del campione o un'effettiva anomala deposizione di tale metallo, per cause in via di approfondimento. A tal fine è stato previsto di eseguire il campionamento a Canaletto anche nelle campagne invernali del 2015, per verificare se si è trattato di un fenomeno puntuale o ricorrente.

Le deposizioni di **arsenico**, **cadmio** e **nickel** (metalli per i quali esistono dei valori guida di riferimento di letteratura o di legislazioni europee) rilevate nelle tre campagne, confrontate con gli intervalli riscontrabili in differenti aree (rurali, urbane e industriali) di nazioni europee, sono risultate in massima parte inferiori o entro l'intervallo previsto per le aree rurali e, in pochi casi, in quello delle aree urbane. Solo per il **nickel** in alcune deposizioni mensili di Piazza Saint Bon, Fossamastra e Canaletto, si sono registrati ratei più elevati, presumibilmente imputabili al traffico veicolare, ma che dovranno essere valutati nel proseguimento delle attività.

Dalla **distribuzione spaziale** delle deposizioni dei metalli si può osservare che:

- escludendo Arcola e Maggiolina meglio dettagliate nel seguito, le maggiori deposizioni medie di As, Ni, Cu, Cr, Pb, Mn, V si sono avute a Fossamastra, Canaletto, e Piazza Saint Bon, limitatamente al solo Ni, Cu e Cr;
- nella postazione di Arcola si sono riscontrate le massime deposizioni di Pb, accompagnate da significative deposizioni di Cd e Tl; sono in corso approfondimenti per la comprensione del fenomeno, probabilmente riconducibile al fall-out delle antiche emissioni di piombo che dovrebbero aver interessato lo strato più superficiale di terreno;
- nella postazione di Maggiolina, oltre alla anomalia già evidenziata sopra per Canaletto, si sono riscontrate significative deposizioni di cromo totale, che potrebbero essere dovute sia a risollevarimenti del terreno di riporto utilizzato per la realizzazione del parco, caratterizzato dalla presenza di clasti ofiolitici, sia dalla influenza di una sorgente locale; pertanto anche in questo caso sono previsti ulteriori approfondimenti.

Dalla **valutazione temporale** dei ratei di deposizione dei metalli, caratterizzati da estrema variabilità, sono emersi alcuni spunti di approfondimento che dovranno meglio essere focalizzati nel proseguimento dei monitoraggi.

La **composizione** delle deposizioni nei tre periodi di monitoraggio è stata esaminata correlando le concentrazioni dei metalli in ciascuna postazione ed è risultata abbastanza simile, a meno di uno o due metalli specifici, di cui quello che ricorre più frequentemente è il cromo e, in limitati casi, anche il manganese; tali particolarità sembrerebbero dovute ad un apporto locale, che andrà meglio investigato nel proseguo del monitoraggio.

Relativamente al contenuto di **IPA²⁴** nelle deposizioni, sono stati determinati quelli **cancerogeni** previsti dalla Norma Europea UNI EN 15890:2011, integrati con ulteriori composti policiclici aromatici di interesse al monitoraggio.

Relativamente alla loro **distribuzione spaziale**, le deposizioni maggiori di IPA totali, somma di tutti gli IPA ricercati, si sono avute nelle **postazioni urbane** con valori fino a $270 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{d}$ mentre nelle altre postazioni i valori sono risultati inferiori a $100 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{d}$, valori da considerarsi bassi.

²⁴ IPA – Idrocarburi Policiclici Aromatici: composti idrocarburi caratterizzati da almeno due anelli aromatici condensati.

Le deposizioni degli IPA della norma UNI EN 15980:2011 sono risultate più omogenee rispetto agli IPA totali, sia tra le differenti tipologie di postazioni sia temporalmente, con valori compresi tra 25 e 67 ng/m²/d.

Non essendoci valori limite per le deposizioni di IPA ed essendo così variabile il numero di IPA determinati negli studi che compaiono in letteratura, si sono analizzate le variazioni di deposizioni di **benzo[a]pirene** (BaP), uno degli IPA cancerogeni previsti dalla norma UNI EN 15890:2011, per paragonarle ai dati pubblicati. In linea di massima, la **distribuzione spaziale** delle deposizioni di BaP sono state lievemente maggiori nelle **postazioni urbane** (Chiappa, Maggiolina, Saint Bon, Fossamastra e Canaletto) rispetto a quelle nelle **postazioni extraurbane** (Bolano, Follo, Arcola e Le Grazie), anche se la **variabilità temporale** dei ratei del BaP nelle tre campagne di monitoraggio è stata piuttosto limitata. In termini di **rateo di deposizione media** del BaP nell'intero comprensorio della Spezia nel periodo estivo, si può assumere un valore pari a 11,5 ng/m²/d con il 26 % di deviazione standard; tale valore confrontato con i dati di letteratura risulta del tutto comparabile a quello di altri siti urbani.

Per valutare eventuali differenze qualitative **spazio-temporali** tra le deposizioni di **IPA TOTALI** avvenute nelle postazioni durante le tre campagne, si è fatto ricorso alla analisi di **fingerprint** dei profili normalizzati degli IPA che mettono in evidenza il rapporto relativo tra gli IPA presenti nelle deposizioni. Per semplificare, nel presente lavoro, gli IPA sono stati raggruppati in: composti aventi 5 anelli condensati, meno di 5 anelli o più di 5 anelli condensati. La principale differenza nella **composizione qualitativa** delle deposizioni tra le postazioni extraurbane e quelle urbane risiede nel fatto che le prime sono caratterizzate dalla presenza quasi esclusiva di IPA a 5 anelli aromatici condensati mentre nelle seconde è significativa anche la presenza degli IPA con meno e più di 5 anelli condensati, correlabili ad altre sorgenti antropiche. A questa differenziazione fanno eccezione, nella *campagna 0*, Le Grazie (simile alle postazioni urbane) e Maggiolina (simile alle postazioni extraurbane) e tale comportamento sarà verificato ed approfondito in futuro.

Relativamente ai **ratei di deposizione**, la maggior parte dei congeneri di **DIOSSINE** (PCDD/F) e **PCB dioxin like** sono risultati inferiori al limite di quantificazione. Solo la octaclorodibenzo-p-diossina (OCDD), la meno tossica delle diossine e, saltuariamente la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD e l'octaclorodibenzofurano (OCDF) sono risultati rilevabili nei campioni di deposizione. Questi congeneri sono quelli più comunemente riscontrati nelle deposizioni atmosferiche, ma anche in aria e nei suoli e costituiscono il fondo diffuso ubiquitariamente.

Come per le diossine, anche i **PCB dioxin like** ricercati sono risultati per lo più inferiori al limite di quantificazione nella maggior parte dei campioni. I congeneri di **PCB dioxin like** più frequentemente rilevati sono stati, anche in questo caso, quelli che vengono normalmente riscontrati ubiquitariamente nelle deposizioni atmosferiche e che costituiscono il fondo antropico.

Va segnalato che le deposizioni di diossine e **PCB dioxin like** sono risultate apparentemente più elevate nelle campagne più corte, per effetto combinato della variabilità dei loro limiti di quantificazione (LdQ) e dei differenti giorni di campionamento, con la conseguenza che, nei casi in cui tutti gli inquinanti sono inferiori al LdQ, si è avuto un "effetto numerico" che non corrisponde ad una effettiva deposizione.

Per esprimere la **quantità complessiva** di diossine e **PCB dioxin like**, i dati di deposizione sono stati espressi con un unico valore numerico, ottenuto moltiplicando i valori in massa di ciascun composto per il rispettivo fattore di tossicità equivalente, definito dalla Organizzazione Mondiale per la Sanità e sommando le concentrazioni così normalizzate rispetto alla tossicità, come previsto per i campioni ambientali. Tale modalità di espressione dei risultati, esalta i congeneri più cancerogeni e fornisce una visione più rispondente alla loro effettiva tossicità.

Le deposizioni complessive di diossine e **PCB dioxin like**, espresse in termini di tossicità equivalente, non hanno evidenziato presenza di congeneri superiori al limite di quantificazione, con l'eccezione di Fossamastra nella *campagna 0* (2,65 pg I-TEQ/m²/d) ed Arcola nella *campagna 1* (1,33 pg I-TEQ/m²/d); pertanto, le deposizioni si possono considerare piuttosto omogenee sul comprensorio della Spezia,

con valori molto bassi, inferiori a $1 \text{ pg I-TEQ/m}^2/\text{d}$, sia nelle postazioni extraurbane sia in quelle urbane e con **andamento temporale** costante.

Per le deposizioni di diossine e PCB *dioxin like* attualmente non sono stati fissati livelli normativi nazionali o europei ma sono stati proposti in letteratura **valori guida** di riferimento. Nel presente lavoro si è utilizzato quello tedesco²⁵, rispetto al quale, i valori medi riscontrati alla Spezia sono circa 10 volte inferiori. Da un confronto con i valori di deposizione rilevati in altri siti italiani, quelli rilevati alla Spezia sono in linea con i più bassi degli intervalli rurali e, fra l'altro, sono comparabili anche con i valori più bassi, se non di molto inferiori, rilevati in altre nazioni europee in aree rurali.

Dal confronto tra i **profili** ("**patterns**") di diossine e PCB *dioxin like* rilevati nei campioni di deposizione della Spezia, dominati dalla presenza di octaclorodiossina (per il *pattern* delle diossine) e di PCB 118 (per il *pattern* dei PCB), con quelli di altre località del mondo, si evidenziano i tipici *patterns*, dovuti a una contaminazione "invecchiata", ovvero che è stata trasportata dalle masse di aria per tempi lunghi e che si riscontra in maniera ubiquitaria nei comparti ambientali di tutto il mondo, anche non soggetti a contaminazioni locali.

Nel territorio della Spezia sono stati effettuati in passato studi sulla concentrazione di diossine nelle deposizioni di Marina del Canaletto e Fossamastra che confermano il *pattern* tipico compatibile anche con quello dei suoli superficiali di aree rurali dello spezzino.

Per quanto concerne le **SPECIE IONICHE**, nella maggior parte dei casi, le deposizioni di nitrati sono state maggiori di quelle dei solfati, in linea con quello che è il trend generale che è correlato all'accentuata diminuzione delle emissioni di SO_2 rispetto a quelle di NO_x e quindi alla maggiore importanza relativa assunta dagli ossidi di azoto. Da questo andamento generale si sono discostate le deposizioni della *campagna 0* a Le Grazie, quelle della *campagna 1* a Bolano, Arcola, Fossamastra e Canaletto e quelle della *campagna 2* a Maggiolina e Fossamastra, aventi tutte una minore deposizione di nitrati rispetto a quella dei solfati.

Le deposizioni di specie ioniche a Follo nella *campagna 1* hanno risentito dell'avvio ritardato di quattro giorni del monitoraggio, dovuto a lavori stradali nel suo intorno, e non sono rappresentative in quanto sono andati persi due eventi di pioggia significativi ravvicinati, con evidente sottostime delle deposizioni di specie ioniche.

L'andamento dei **PM₁₀** è risultato in linea con quelli delle altre postazioni della RQA con diminuzione delle concentrazioni giornaliere in concomitanza degli eventi piovosi. I campioni giornalieri di PM₁₀ raccolti durante le campagne di monitoraggio delle deposizioni sono stati caratterizzati per il loro contenuto di **metalli** e **benzo[a]pirene**, con cadenza di 6 giorni, nelle stesse giornate in cui tali analisi vengono effettuate di routine anche sulle postazioni della RQA (Amendola, Maggiolina, Fossamastra). I **metalli** del D.Lgs.155/2010 (As, Cd, Ni, Pb), durante la *campagna 2*, sono stati integrati con altri due metalli interessanti per l'indagine, cromo totale e vanadio. A parte un numero limitato di valori atipici, le fluttuazioni dei valori di concentrazione di As, Cd, Ni e Pb sono paragonabili a quelle che si riscontrano nei monitoraggi del resto dell'anno.

Per quanto riguarda il **benzo[a]pirene** nel PM₁₀, nelle tre campagne la concentrazione è rimasta pressoché uniforme in tutte le postazioni ed i valori sono rimasti bassi.

Dallo studio complessivo si evidenzia la fotografia di un'area con una contaminazione media, senza una pressione antropica preponderante, a parte situazioni puntuali con pressioni da individuare a seguito degli approfondimenti previsti; il prosieguo del monitoraggio permetterà di valutare meglio gli andamenti preliminari riscontrati, comprendere le pressioni che hanno generato i dati più elevati e, quando il numero delle campagne sarà maggiore, cercare di valutare l'apporto delle varie sorgenti antropiche locali con particolare riguardo alla centrale ENEL.

²⁵ $4 \text{ pg I-TEQ/m}^2/\text{d}$

9 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Argiriadis, E., Rada, E. C., Vecchiato, M., Zambon, S., Ionescu, G., Schiavon, M., Gambaro, A. (2014). Assessing the influence of local sources on POPs in atmospheric depositions and sediments near Trento (Italy). *Atmospheric Environment*, 98, 32-40.

ARPA Piemonte – Dip. provinciale di Cuneo (2013). Indagini ambientali nella bassa Valle Vermentagna – Trasmissione risultanze analitiche monitoraggio deposizioni atmosferiche e delle polveri aerodisperse. Prot. N° 19242/10.00.

ARPA Piemonte Dip. Novara (2014). Relazione tecnica sulle deposizioni atmosferiche in comune di Cerano.

Baker, J. I., Hites, R. A. (2000). Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. *Environmental Science & Technology*, 34(14), 2879-2886.

Bodenan, F., Michel, P., Cary, L., Leynet, A., & Piantone, P. (2011, August). Environmental surveillance of incinerators: 2006-2009 data on dioxin/furan atmospheric deposition and associated thresholds. In *31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants DIOXIN 2011* (p. 4104).

C. Cornelis, K. De Brouwere, R. De Fré, M.P. Goyvaerts, G. Schoeters, W. Swaans, M. Van Holderbeke. (2007). Proposal for environmental guideline values for atmospheric deposition of dioxins and PCBs. Study accomplished under the authority of VMM 2007/IMS/R/277. Final report.

Castro-Jiménez, J., Mariani, G., Eisenreich, S., Christoph, E. H., Hanke, G., Canuti, E., Umlauf, G. (2008). Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PCDD/F and dioxin-like PCB profiles and fluxes in the atmosphere and aquatic system. *Chemosphere*, 73(1), S122-S130.

Chi, K. H., Luo, S., Kao, S. J., Hsu, W. T., & Lee, T. Y. Sources and Deposition Fluxes of PCDD/Fs in the Largest Reservoir System in Taiwan before and after Typhoon Morakot. *Aerosol and Air Quality Research*, article in press.

Cleverly, D., Ferrario, J., Byrne, C., Riggs, K., Joseph, D., Hartford, P. (2007). A general indication of the contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States. *Environmental Science & Technology*, 41(5), 1537-1544.

Corila (2006). Attività di rilevamento per il monitoraggio degli effetti prodotti dalla costruzione delle opere alle bocche lagunari. Rapporto Finale Studio b.6.72 b/i.

Environment Agency (2013). Monitoring Particulate Matter in Ambient Air around Waste Facilities. Technical Guidance Note M17.

Esposito, V., Maffei, A., Ficocelli, S., Spartera, M., Giua, R., & Assennato, G. (2012). Dioxins from industrial emissions to the environment. The Taranto case study. *Italian Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3, 42-8.

Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M., & Ollivon, D. (2002). Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, 36 (34), 5395-5403.

Guerzoni, S., Rampazzo, G., Molinaroli, E., & Rossini, P. (2005). Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice: Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. *Environment international*, 31 (7), 975-982.

Masclet, P., Mouvier, G., & Nikolaou, K. (1986). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* (1967), 20 (3), 439-446.

Menichini E., Settimo G., Viviano G. (2006). Metodi per la determinazione di As, Cd, Ni e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche. Rapporto ISTISAN 06/38.

Menichini, E., & Viviano, G. (2004). Trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità nel calcolo dei risultati analitici. Rapporto ISTISAN 04/15.

Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F., & Turrio-Baldassarri, L. (2007). Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere*, 69 (3), 422-434.

Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., & Hering, S. V. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science & Technology*, 32 (4), 450-455.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., & Chevreuil, M. (2002). Atmospheric deposition of toxics onto the Seine Estuary, France: example of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2 (5), 1351-1369.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Zimmerlin, I., & Chevreuil, M. (2007). PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere*, 67 (2), 312-321.

National Dioxins Program (Australia), Müller, J. (2004). Dioxins in soil in Australia. Australian Government Department of the Environment and Heritage.

Norway (2004). Forskrift om begrensning av forurensning, FOR 2004-06-01 nr 931. (Regulation on limitation of pollution).

Ollivon, D., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., & Garban, B. (2002). Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. *Atmospheric Environment*, 36 (17), 2891-2900.

Plumb, R. H. (2004). Fingerprint Analysis of Contaminant Data: A Forensic Tool for Evaluating Environmental Contamination. *EPA/600/5-04/054*

Rada, E. C., Ragazzi, M., & Schiavon, M. (2014). Assessment of the local role of a steel making plant by POPs deposition measurements. *Chemosphere*, 110, 53-61.

Rappe, C., Andersson, R., Bonner, M., Cooper, K., Fiedler, H., Howell, F., Lau, C. (1997). PCDDs and PCDFs in soil and river sediment samples from a rural area in the United States of America. *Chemosphere*, 34(5), 1297-1314.

Rossini, P., De Lazzari, A., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rampazzo, G., & Zancanaro, A. (2001). Atmospheric input of organic pollutants to the Venice lagoon. *ANNALI DI CHIMICA*, 91(7/8), 491-502.

Tysklind, M., Faengmark, I., Marklund, S., Lindskog, A., Thaning, L., Rappe, C. (1993). Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environmental science & technology*, 27(10), 2190-2197.

Van Lieshout, L., Desmedt, M., Roekens, E., De Fré, R., Van Cleuvenbergen, R., & Wevers, M. (2001). Deposition of dioxins in Flanders (Belgium) and a proposition for guide values. *Atmospheric Environment*, 35, S83-S90.

Vassura, I., Passarini, F., Ferroni, L., Bernardi, E., Morselli, L. (2011). PCDD/Fs atmospheric deposition fluxes and soil contamination close to a municipal solid waste incinerator. *Chemosphere*, 83(10), 1366-1373.

Venturini, E., Vassura, I., Ferroni, L., Raffo, S., Passarini, F., Beddows, D. C., & Harrison, R. M. (2013). Bulk deposition close to a municipal solid waste incinerator: one source among many. *Science of the Total Environment*, 456, 392-403.

Viviano, G., Settimo, G., Marsili, G. (2012). Aspetti igienico-sanitari del trattamento termico dei rifiuti urbani. *Ambiente Rischio Comunicazione* 2 – febbraio 2012

Wang, Zhendi, and Scott Stout. (2010) Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification. *Academic Press*.

APPENDICE 1 – FATTORI DI TOSSICITÀ DI PCDD, PCDF E PCB

Policlorodibenzodiossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) e PCB dioxin like (DL), determinati nelle deposizioni e i loro fattori di tossicità (TEF) secondo quanto sviluppato in ambito NATO e dall'Organizzazione Mondiale per la Sanità (World Health Organization - WHO)

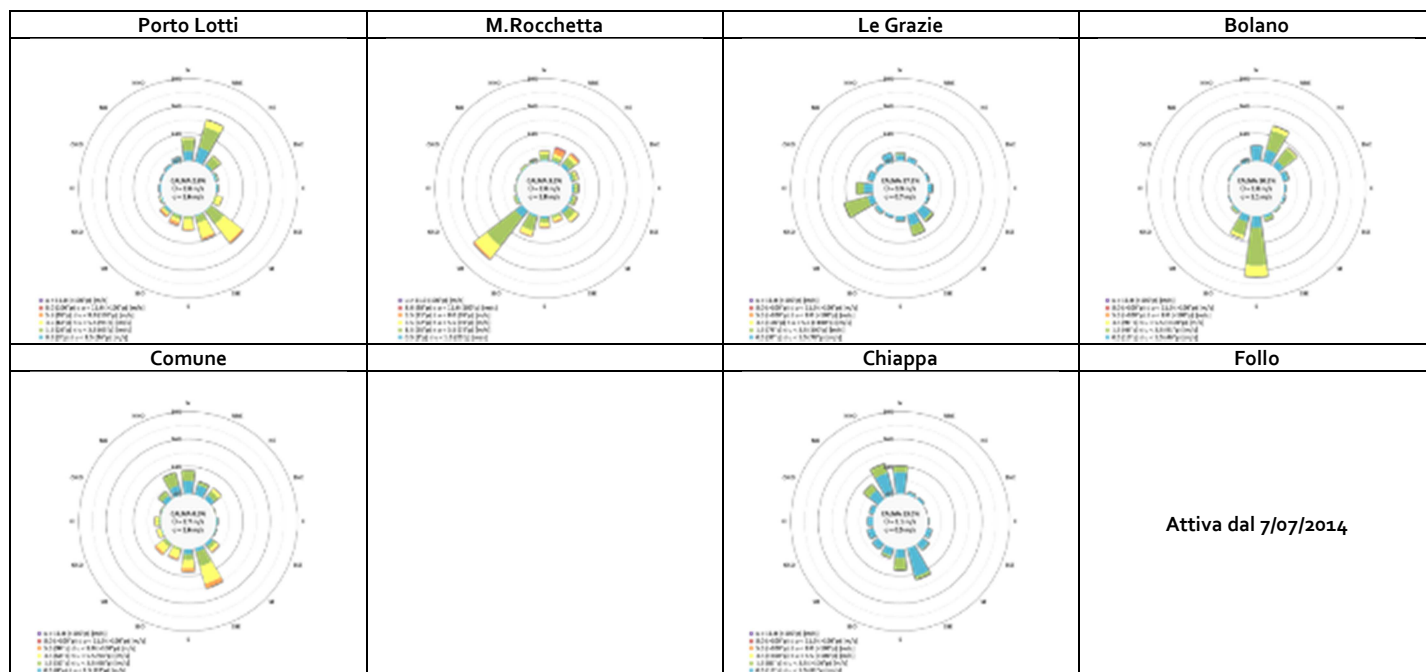
Compound	NATO, 1998	WHO 1998 TEF	WHO 2005 TEF*
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.001	0.0001	0.0003
<i>chlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01
OCDF	0.001	0.0001	0.0003
<i>non-ortho substituted PCBs</i>			
PCB 77		0.0001	0.0001
PCB 81		0.0001	0.0003
PCB 126		0.1	0.1
PCB 169		0.01	0.03
<i>mono-ortho substituted PCBs</i>			
105		0.0001	0.00003
114		0.0005	0.00003
118		0.0001	0.00003
123		0.0001	0.00003
156		0.0005	0.00003
157		0.0005	0.00003
167		0.00001	0.00003
189		0.0001	0.00003

* I numeri in grassetto Numbers in bold indicano un cambio del valore del TEF

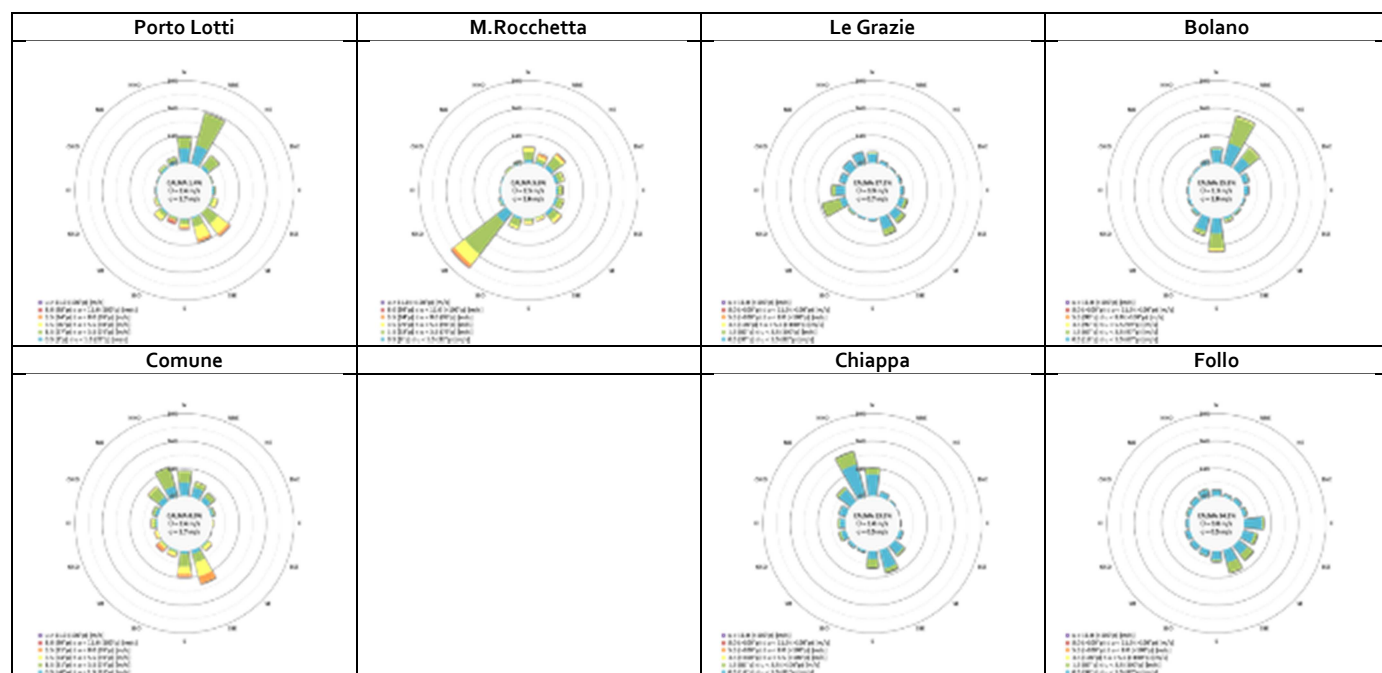
Riferimento: Van den Berg et al. The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds

APPENDICE 2 – ROSE DEI VENTI DURANTE I PERIODI DI MONITORAGGIO

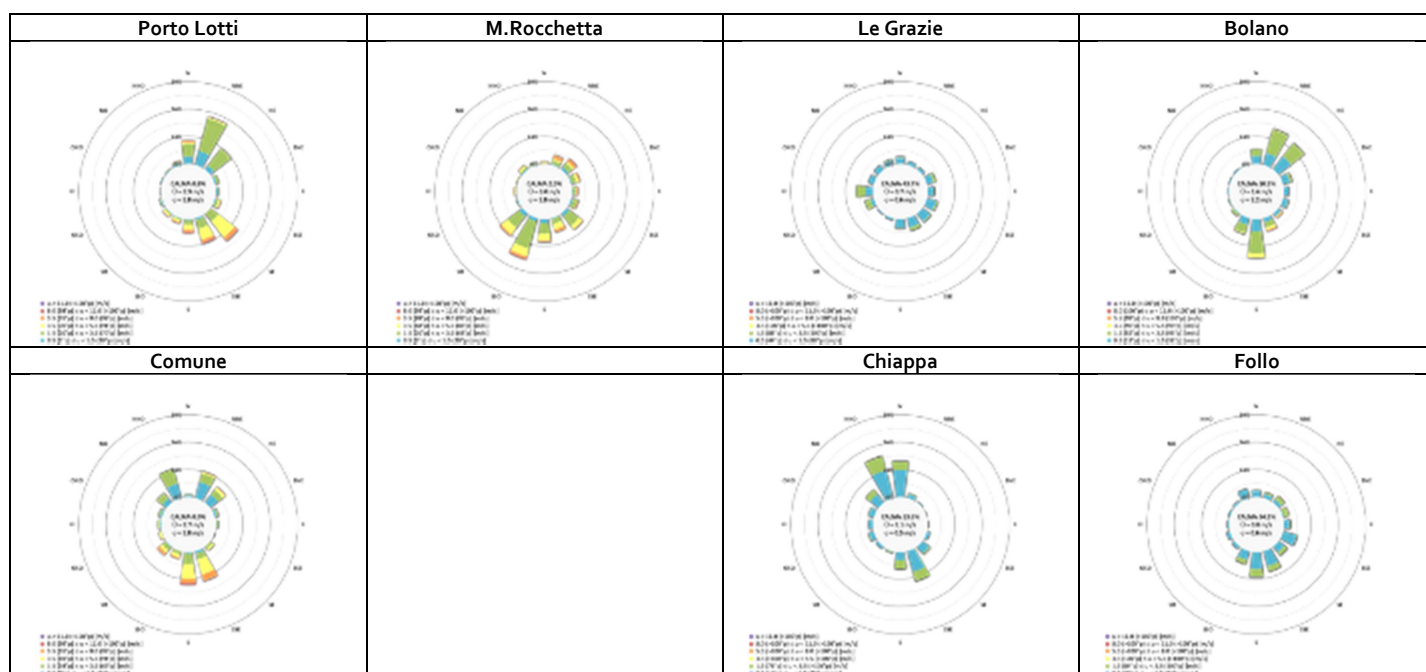
Campagna o - dal 23/05/2014 al 16/06/2014



	Porto Lotti		Comune		M.Rocchetta		Le Grazie		Chiappa		Bolano	
Settori	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza
N	1.6	11	1.5	11	2.7	7	1.2	4	1.2	13	0.8	7
NNE	2	20	1.3	6	5.1	8	0.6	2	1.1	1	2.1	17
NE	2.1	6	2.4	7	2.6	8	0.5	0	0.8	1	2	11
ENE	1.4	2	2.7	0	1.8	2	0.7	1	0	0	1	3
E	1.2	1	1.3	1	1.5	3	0.7	2	0.5	0	0.8	1
ESE	3.9	4	1.2	1	1.4	1	0.8	1	1	2	0.9	1
SE	3.6	20	3	5	1.4	1	1.1	7	1	4	1.2	1
SSE	3.9	12	3.6	20	2.3	1	1.4	10	1.2	15	1.5	3
S	4.3	7	3.3	11	2.8	3	0.9	2	1.4	10	2.4	29
SSO	4.3	5	4.5	6	2.9	5	0.8	1	1	5	2.2	12
SO	3.5	4	4.1	7	2.7	45	1	2	0.7	3	1.3	2
OSO	2.7	1	3.9	2	1.7	3	2.1	14	0.7	3	1.2	0
O	1	1	3.1	3	1.7	1	1.5	8	0.7	2	0	0
ONO	0.9	1	2	1	0	0	0.6	3	0.7	2	1	1
NO	1.1	1	1.6	5	1.5	1	0.5	1	1.4	9	0.7	1
NNO	1.1	2	1.6	11	1.9	2	0.7	4	1.3	15	0.7	2
VAR	0	0	1.5	5	0.8	6	0	0	0	0	0	0
CALM		3		0		3		37		13		10

Campagna 1: dal 07/07/2014 al 06/08/2014


Campagna 2: dal 07/08/2014 al 09/09/2014.



	Porto Lotti		Comune		M.Rocchetta		Le Grazie		Chiappa		Bolano		Follo	
Settori	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza	Velocità Media Scalare	Frequenza
N	2.2	11	1.3	1	3.8	1	1	3	1.2	17	1.4	7	0.8	3
NNE	1.9	23	1.7	13	4.4	5	0.5	2	0.9	2	1.7	17	1.2	3
NE	2.1	12	2.1	9	3.5	6	0.6	1	0.8	0	1.6	16	1.4	4
ENE	1.6	2	1.9	2	3.1	4	1.1	4	0.5	0	1.1	5	2.1	3
E	1.7	1	2.2	1	3.5	3	1	3	0.8	0	0.9	2	1.2	3
ESE	2.9	3	1.1	0	2.5	4	1	5	0.8	2	0.9	3	0.9	7
SE	4.2	17	3.1	3	2.6	10	1	5	1.1	5	2.5	3	1.1	5
SSE	3.9	13	4.1	15	3.7	7	1.2	6	1.2	15	2.7	7	1.2	10
S	4.1	7	4.1	16	2.9	11	0.9	5	1.4	8	2	18	1.2	12
SSO	4.3	3	4	4	3	20	0.9	1	1.5	1	1.8	8	1.1	6
SO	4.1	2	3.9	5	2.9	14	1.1	1	0.7	1	1.9	2	0.6	2
OSO	1.8	1	3.9	2	2	1	1.8	4	0.8	3	1.4	1	0.6	2
O	2.5	0	2.5	1	4.3	2	1.6	8	0.8	2	0.7	0	0.6	1
ONO	1.3	0	1.5	2	3.4	1	0.5	3	0.8	3	0.7	0	0.5	1
NO	1.6	1	1.6	6	3.4	3	0.5	3	1.2	8	0.7	0	0.9	1
NNO	2.3	2	1.5	14	2.7	1	0.7	3	1.3	20	0.6	0	0.7	4
VAR	0	0	1.2	7	1.7	6	0	0	0	0	0	0	0	0
CALM		1		0		3		44		14		11		34

APPENDICE 3 - PRECIPITAZIONI DURANTE I PERIODI DI MONITORAGGIO

Campagna o - dal 23/05/2014 al 16/06/2014; a centrale ferma.

data	Le Grazie	Bolano	Comune	Chiappa
23/05/2014	0	0	0	0
24/05/2014	0	0.4	0	0
25/05/2014	0	0	0	0
26/05/2014	0	0	0	0
27/05/2014	2.4	0.1	3.8	4.2
28/05/2014	1	0	2.8	6.4
29/05/2014	0	0	0	0
30/05/2014	0	0	0	0
31/05/2014	0	0	0	0
01/06/2014	0	0	0	0
02/06/2014	0	0	0	0
03/06/2014	0	0	0	0
04/06/2014	0	0	0	0
05/06/2014	0	0	0	0
06/06/2014	0	0	0	0
07/06/2014	0	0	0	0
08/06/2014	0	0	0	0
09/06/2014	0	0	0	0
10/06/2014	0	0	0	0
11/06/2014	0	0	0	0
12/06/2014	0	0	0	0
13/06/2014	0	0	0	0
14/06/2014	16.5	5	17.8	17.4
15/06/2014	4.6	36.5	1.2	2.4
16/06/2014	0	0	0	0.2
Totale [mm]	24.5	42.0	25.6	30.6

Campagna 1: dal 07/07/2014 al 06/08/2014; centrale in funzione

data	Le Grazie	Bolano	Comune	Chiappa
07/07/2014	6.7	11	4.2	6.2
08/07/2014	48	25.2	18.2	20.6
09/07/2014	0	0	0	0
10/07/2014	1.2	15.6	3	6.2
11/07/2014	0	0	0	0
12/07/2014	0	0.2	7.8	9.8
13/07/2014	0	0.2	0	0.2
14/07/2014	71.8	3.6	45	23.4
15/07/2014	0	0	0	0
16/07/2014	0	0	0	0
17/07/2014	0	0	0	0
18/07/2014	0	0	0	0
19/07/2014	0	0	0	0
20/07/2014	0.8	1.6	0.8	1.2
21/07/2014	31	24	7	29
22/07/2014	0	0	0	0
23/07/2014	0	0	0	0
24/07/2014	2	2.2	1.6	1.8
25/07/2014	0	0	0	0
26/07/2014	9.4	20.8	3.6	2
27/07/2014	0	0	0	0
28/07/2014	0	1.6	0.2	5.2
29/07/2014	11.1	8.6	17.2	8.2
30/07/2014	20.9	15.6	12.4	14.2
31/07/2014	0	0	0	0
01/08/2014	0	0	0	0
02/08/2014	0	0	0	0
03/08/2014	2.2	0	0	0
04/08/2014	0	0	0	0.2
05/08/2014	0	0	0	0
06/08/2014	0	0	0	0
Totale [mm]	205.1	130.2	121.0	128.2

Campagna 2: dal 07/08/2014 al 09/09/2014; a centrale in funzione.

data	Le Grazie	Bolano	Comune	Chiappa
07/08/2014	0	0	0	0
08/08/2014	0	0	0	0
09/08/2014	0	0	0	0
10/08/2014	0	0	0	0
11/08/2014	0	0	0	0
12/08/2014	0	0	0	0
13/08/2014	3.2	9.6	6.4	9.2
14/08/2014	0	0	0	0.2
15/08/2014	0	1.2	0.6	0
16/08/2014	0	9	0	1.6
17/08/2014	0	0	0	0
18/08/2014	0	0	0	0
19/08/2014	0.4	1.4	0.6	4
20/08/2014	0	0	0	0
21/08/2014	0	0	0	0
22/08/2014	0	0	0	0
23/08/2014	3.2	3.2	2.2	3
24/08/2014	0	0.2	0	0
25/08/2014	0	0	0	0
26/08/2014	4.8	23.4	9.8	0
27/08/2014	0.8	0.8	0	0
28/08/2014	0	0	0	0
29/08/2014	0	0	0	0
30/08/2014	0	0	0	0
31/08/2014	0	0	0	0
01/09/2014	1.4	0.6	1	0.8
02/09/2014	0	0	0	0
03/09/2014	0	0	0	0
04/09/2014	0	0	0	0
05/09/2014	0.2	1	0	0
06/09/2014	0	0	0	0.2
07/09/2014	0	0	0	0
08/09/2014	0	0	0	0
09/09/2014	0	0	0	0
Totale [mm]	14.0	50.4	20.6	19.0

APPENDICE 4 – CONCENTRAZIONE DEL PM₁₀ NELLE POSTAZIONI DI CHIAPPA, LE GRAZIE E FOLLO

I valori evidenziati in rosso chiaro sono stati determinati gravimetricamente da ARPAL. La colonna di destra "Analisi metalli" indica i campioni analizzati da ARPAL per i metalli.

Campagna o - dal 23/05/2014 al 16/06/2014; a centrale ferma.

Giorno settimana	Data	Chiappa [µg/m ³]	Le Grazie [µg/m ³]	Follo [µg/m ³]	Analisi metalli
mer	28-mag-14	16,5	-	-	
gio	29-mag-14	15,0	-	-	
ven	30-mag-14	17,0	15,7	-	
sab	31-mag-14	24,5	19,4	-	x
dom	01-giu-14	7,7	9,0	-	
lun	02-giu-14	8,2	11,0	-	
mar	03-giu-14	16,5	9,5	-	
mer	04-giu-14	17,8	14,7	-	
gio	05-giu-14	25,1	18,0	26,3	
ven	06-giu-14	18,5	17,3	23,1	x
sab	07-giu-14	17,9	24,2	21,1	
dom	08-giu-14	23,7	34,9	20,1	
lun	09-giu-14	23,9	24,3	29,5	
mar	10-giu-14	21,0	22,6	22,4	
mer	11-giu-14	26,2	21,8	29,7	
gio	12-giu-14	26,6	26,0	27,1	x
ven	13-giu-14	31,0	28,0	29,9	
sab	14-giu-14	17,1	22,3	17,4	
dom	15-giu-14	9,9	9,1	5,9	
lun	16-giu-14	-	-	-	

Campagna 1: dal 07/07/2014 al 06/08/2014; centrale in funzione

Giorno settimana	Data	Chiappa [µg/m³]	Le Grazie [µg/m³]	Follo [µg/m³]	Analisi metalli
mar	08-lug-14	18,7	21,4	14,4	
mer	09-lug-14	14,3	17,8	13,2	
gio	10-lug-14	8,9	14,1	11,4	
ven	11-lug-14	16,7	16,5	17,7	
sab	12-lug-14	15,3	17,7	16,7	x
dom	13-lug-14	15,8	17,0	16,6	
lun	14-lug-14	10,9	12,4	11,3	
mar	15-lug-14	15,5	16,0	13,6	
mer	16-lug-14	12,9	15,4	16,0	
gio	17-lug-14	16,2	19,2	18,1	
ven	18-lug-14	18,6	17,9	20,8	x
sab	19-lug-14	17,9	19,4	18,8	
dom	20-lug-14	17,1	18,8	18,0	
lun	21-lug-14	13,8	18,2	11,5	
mar	22-lug-14	11,1	11,6	10,1	
mer	23-lug-14	13,9	13,1	14,0	
gio	24-lug-14	13,0	14,2	14,6	x
ven	25-lug-14	18,7	17,9	18,1	
sab	26-lug-14	14,1	13,6	13,9	
dom	27-lug-14	11,7	11,4	10,8	
lun	28-lug-14	19,7	18,4	17,4	
mar	29-lug-14	23,5	19,2	17,3	
mer	30-lug-14	9,4	11,9	9,3	x
gio	31-lug-14	17,2	20,0	15,9	
ven	01-ago-14	18,7	20,4	21,2	
sab	02-ago-14	19,2	19,6	19,5	
dom	03-ago-14	16,1	19,0	12,8	
lun	04-ago-14	19,6	21,9	24,4	
mar	05-ago-14	18,4	21,2	21,2	x
mer	06-ago-14	14,7	16,8	16,1	

Campagna 2: dal 07/08/2014 al 09/09/2014; a centrale in funzione.

Giorno settimana	Data	Chiappa [µg/m ³]	Le Grazie [µg/m ³]	Follo [µg/m ³]	Analisi metalli
gio	07-ago-14	14,9	17,9	16,5	
ven	08-ago-14	15,1	14,7	15,3	
sab	09-ago-14	17,5	21,2	18,9	
dom	10-ago-14	17,4	19,2	17,3	
lun	11-ago-14	19,7	22,4	19,7	x
mar	12-ago-14	27,0	28,0	25,4	
mer	13-ago-14	18,7	22,8	20,0	
gio	14-ago-14	23,3	29,7	24,0	
ven	15-ago-14	21,9	19,6	20,3	
sab	16-ago-14	15,8	18,8	16,9	
dom	17-ago-14	6,7	10,0	8,0	x
lun	18-ago-14	12,9	13,9	12,9	
mar	19-ago-14	16,6	18,9	14,4	
mer	20-ago-14	17,0	18,0	12,2	
gio	21-ago-14	22,0	27,1	24,4	
ven	22-ago-14	20,8	24,5	24,1	
sab	23-ago-14	-	17,9	16,3	x
dom	24-ago-14	-	21,7	24,0	
lun	25-ago-14	-	21,0	20,0	
mar	26-ago-14	-	17,0	15,2	
mer	27-ago-14	-	30,0	-	
gio	28-ago-14	-	19,0	18,1	
ven	29-ago-14	-	18,6	17,6	x
sab	30-ago-14	18,0	20,2	19,4	
dom	31-ago-14	15,0	16,9	18,2	
lun	01-set-14	9,0	8,2	7,4	
mar	02-set-14	9,0	7,5	6,6	
mer	03-set-14	9,0	10,2	9,0	
gio	04-set-14	15,3	17,5	15,9	x
ven	05-set-14	20,6	30,6	19,4	
sab	06-set-14	22,8	25,8	27,2	
dom	07-set-14	22,2	22,1	22,7	
lun	08-set-14	23,6	22,7	23,4	



Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente Ligure

ALLEGATO 1

DESCRIZIONE DELLE POSTAZIONI

Dipartimento Provinciale della Spezia

Via Fontevivo, 21 L - 19125 La Spezia

PEC: arpal@pec.arpal.gov.it - C.F. e P.IVA 01305930107

Postazione	Baccano di ARCOLA - AR
Tipologia	fondo suburbano
Coordinate-quota	44° 6'41.75"N - 9°53'49.14"E - 135 m slm
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB dl – Diossine – specie ioniche

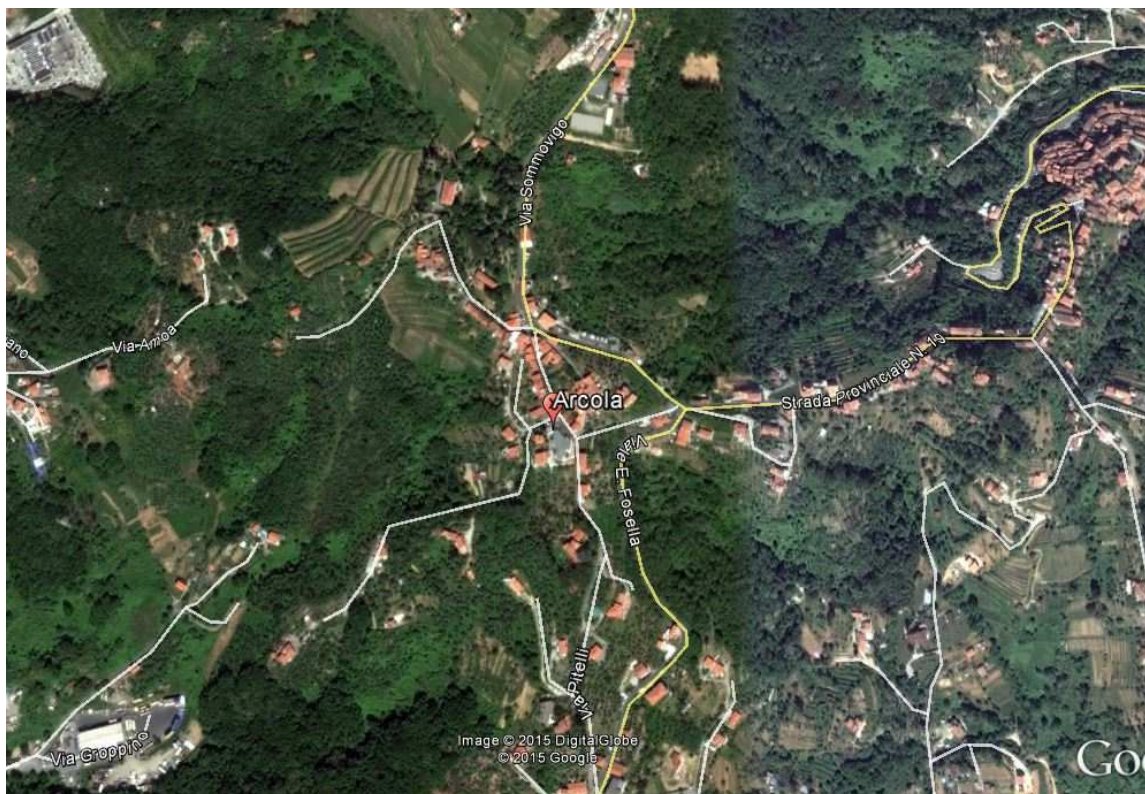


Note caratteristiche del sito

Il sito di misura è ai margini del piazzale (adibito a parcheggio) adiacente la scuola primaria di Baccano, in prossimità dello spartiacque tra Golfo e Valle del Magra

Il sito è sufficientemente aperto specie per le direzioni di vento da W; si segnala in direzione SW un unico ostacolo costituito da un albero ad alto fusto perenne.

Nel raggio di circa 50 si segnala la presenza dei primi terreni coltivati.



	marca	modello	S/N	note
Deposimetro organici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in Pirex
Deposimetro inorganici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in plastica

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 14

Postazione	BOLANO - BL
Tipologia	fondo suburbano
Coordinate-quota	44°11'19.87"N - 9°53'52.21"E - 340 m slm
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB d/ – Diossine – specie ioniche - meteo



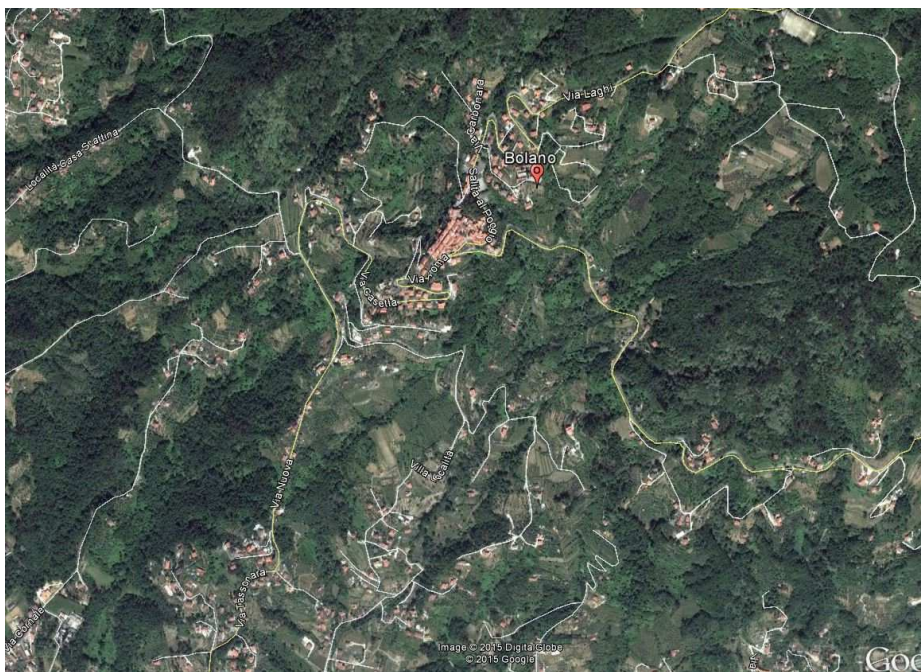
Note caratteristiche del sito

Il sito di misura è ai margini del piazzale del cimitero.

Il sito dal punto di vista orografico è aperto per le direzioni dei venti che vanno da W a E passando per S, mentre a N la collina si alza per circa ulteriori 100 m fino allo spartiacque tra bacino del Vara e del Magra

A S si segnala la presenza di un filare di alberi ad alto fusto perenni; a meno di 20 m hanno inizio i primi terreni prevalentemente coltivati ad ulivo.

A circa 600 m, in direzione S-SE e ad una quota di 275 m, è posta la postazione della RQA di Bolano presso la quale non è stato possibile posizionare la strumentazione integrativa a causa del ridotto spazio disponibile in prossimità della cabina e della folta vegetazione circostante.



	marca	modello	S/N	note
Deposimetro organici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in Pirex
Deposimetro inorganici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in plastica
Temperatura aria	LASTEM	-	-	
Umidità relativa	LASTEM	-	-	
Radiazione solare globale	LASTEM	-	-	
Precipitazione	LASTEM	-	-	
Pressione atmosferica	LASTEM	-	-	
Velocità e direzione vento	LASTEM	-	-	su palo a 10 m

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 14

Postazione	CHIAPPA - CH
Tipologia	fondo suburbano
Coordinate-quota	44° 7'23.11"N - 9°48'5.06"E - 65 m slm
Parametri monitorati ^(*)	metalli – IPA – PCB <i>d</i>/ – Diossine – specie ioniche – PM10 – EC/OC - levoglucosano - meteo



Note caratteristiche del sito

La strumentazione integrativa è stata collocata in adiacenza alla postazione della ROA e circondata da apposita recinzione.

Il sito di misura è all'interno del giardino della scuola materna, posta quasi al centro della valle che dalla zona W della città si eleva fino al valico della Foce della Spezia. La postazione è circondata da terreni prevalentemente coltivati ad ulivo con presenza di cespugli nelle immediate vicinanze che comunque non disturbano in modo significativo la misura.

La zona è caratterizzata prevalentemente da insediamenti di tipo residenziale con la principale attività costituita da una fonderia, posta a S, ad una distanza di circa 300 m.



	marca	modello	S/N	note
Deposimetro organici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in Pirex
Deposimetro inorganici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in plastica
Temperatura aria	LASTEM	-	-	
PM10 (*)	TECORA	-	-	
Umidità relativa	LASTEM	-	-	
Umidità relativa	LASTEM	-	-	
Radiazione solare	LASTEM	-	-	
Precipitazione	LASTEM	-	-	
Pressione atmosferica	LASTEM	-	-	
Velocità e direzione vento	GILL	-	-	sonico, su palo a 10 m

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 14

Postazione	FOLLO - FL
Tipologia	fondo suburbano
Coordinate-quota	44° 9'53.39"N - 9°51'1.83"E - 220 m slm
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB d/ – Diossine – specie ioniche – PM10 – EC/OC - levoglucosano - meteo



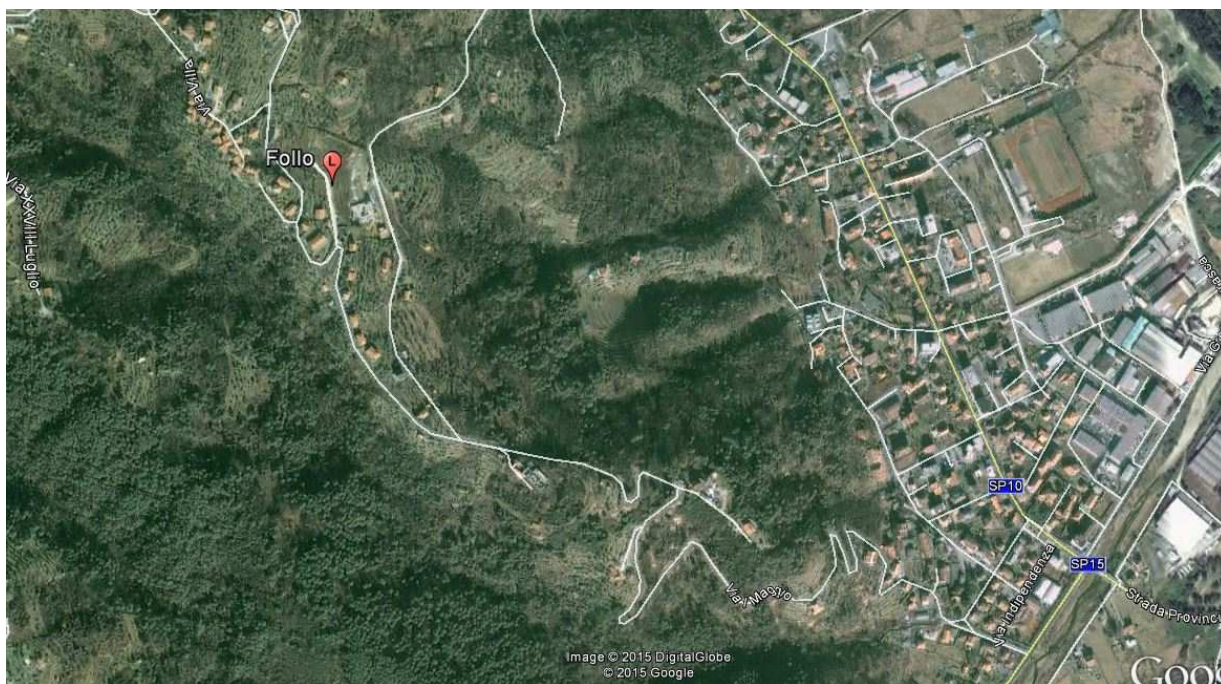
Note caratteristiche del sito

La strumentazione integrativa è stata collocata sul tetto di una cabina di ENEL Distribuzione, resa opportunamente accessibile allo scopo del monitoraggio.

Il sito di misura è posto nella valle del Fiume Vara in prossimità del crinale, senza alcuna criticità significativa dal punto di vista di eventuali ostacoli limitrofi; è circondato da terreni parzialmente coltivati.

La zona è caratterizzata dalla presenza di un recente insediamento abitativo e sovrasta la vallata dove vi sono numerose attività produttive, site comunque ad una distanza di circa 1 km e ad una quota inferiore di circa 200 m.

Il sito è circa 50 m a monte del punto dove era operativa fino a giugno 2013 la postazione della RQA, postazione che è stata temporaneamente dimessa per motivi di sicurezza.



	marca	modello	S/N	note
Deposimetro organici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in Pirex
Deposimetro inorganici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in plastica
Temperatura aria	LASTEM	-	-	
Velocità e direzione vento	LASTEM	-	-	su palo a 4 m
PM10 (*)	TECORA	-	-	

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 14

Postazione	FOSSAMAISTRA BYPASS - FS
Tipologia	industriale urbana
Coordinate-quota	44° 6'18.11"N - 9°51'26.07"E - 6 m slm
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB dl – Diossine – specie ioniche
Parametri monitorati (**)	metalli – EC/OC – Presenza Carbone con SEM



Note caratteristiche del sito

Il sito di misura è a circa 4 m di altezza sul tetto di un fabbricato in cemento in corrispondenza del sistema di bypass di Viale San Bartolomeo della linea di movimentazione del carbone, a circa 15 m dal centro dell'incrocio tra via Privata Enel e Viale S. Bartolomeo in una zona caratterizzata da intenso traffico veicolare, anche di mezzi pesanti.

A N a circa 10 m è presente un edificio di circa 10 m di altezza ed alcuni alberi ad alto fusto, questi ultimi comunque fuori dal cono di possibile influenza.

Nel raggio di circa 200 m si segnalano varie attività, le principali: movimentazione container e carbone (con attracco di navi mercantili) darsena con attività di cantieristica; la maggior parte dei terreni in questo raggio risultano asfaltati

Si segnala a circa 25 m N la postazione RQA di Fossamastra.



	marca	modello	S/N	note
Deposimetro organici (*)	Analitica srl		-	imbuto e bottiglia in Pirex
Deposimetro in-organici (*)	Analitica srl		-	imbuto e bottiglia in plastica
Deposimetro in-organici (**)	Analitica srl		-	imbuto e bottiglia in plastica
Campionatore PTS (**)	TECORA			
Conta-traffico (**)	-	-	-	su vle S.Bartolomeo e su via Privata ENEL

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 14

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 18

Postazione	LE GRAZIE – LG
Tipologia	fondo suburbano
Coordinate-quota	44° 3'52.45"N - 9°50'25.54"E - 15 m slm
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB d/ – Diossine – specie ioniche – PM10 – EC/OC - levoglucosano - meteo



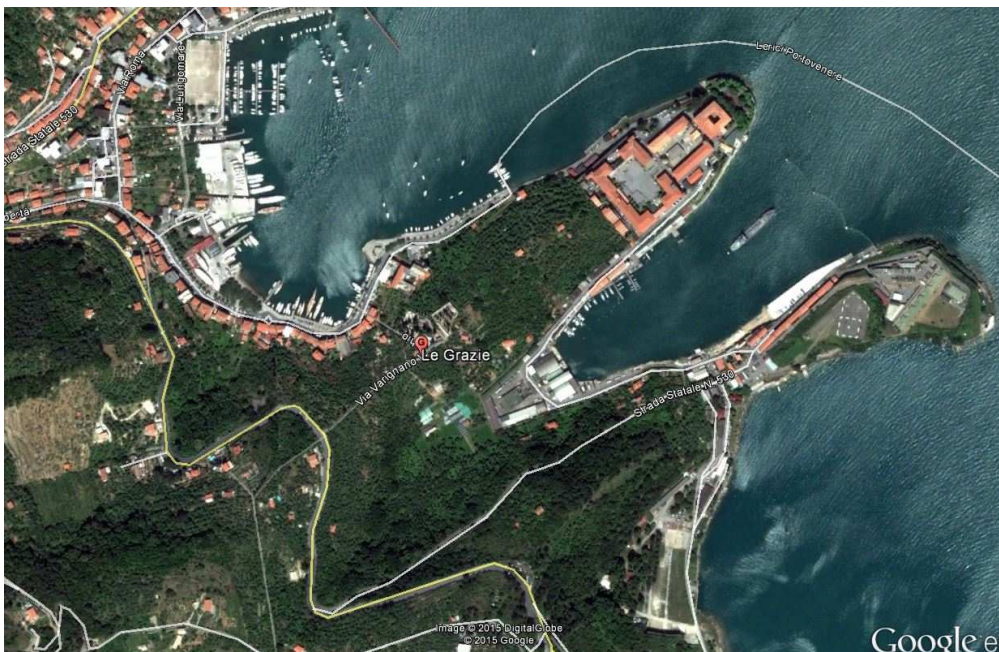
Note caratteristiche del sito

La strumentazione integrativa è stata collocata in adiacenza alla postazione della RQA.

Il punto di misura è all'interno di un sito gestito da ACAM Acque e dal punto di vista orografico è posto sul crinale che divide il seno di Le Grazie da quello del Varignano, in corrispondenza di un piccola sella.

La zona è caratterizzata ai bassi livelli da un regime anemologico prevalente da SW dovuto alle termiche che si instaurano nella valle tra Monte Castellana e Muzzerone.

La postazione è circondata da terreni prevalentemente coltivati ad ulivo ed è caratterizzata da scarsa presenza abitativa, con una modesta attività di cantieristica a N (a circa 300 m), e a SE (a circa 200 m), la presenza della base militare del Varignano.



	marca	modello	S/N	note
Deposimetro organici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in Pirex
Deposimetro inorganici (*)	Analitica srl	-	-	imbuto e bottiglia in plastica
Temperatura aria	LASTEM	-	-	
PM10 (*)	TECORA	-	-	
Umidità relativa	LASTEM	-	-	
Umidità relativa	LASTEM	-	-	
Radiazione solare globale/netta	LASTEM	-	-	
Precipitazione	LASTEM	-	-	
Pressione atmosferica	LASTEM	-	-	
Velocità e direzione vento	LASTEM	-	-	su palo a 10 m

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 14

Postazione	MARINA DEL CANALETTO – MM
Tipologia	industriale urbana
Coordinate-quota	44° 6'38.92"N - 9°51'0.07"E - 1 m slm
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB <i>dl</i> – Diossine – specie ioniche



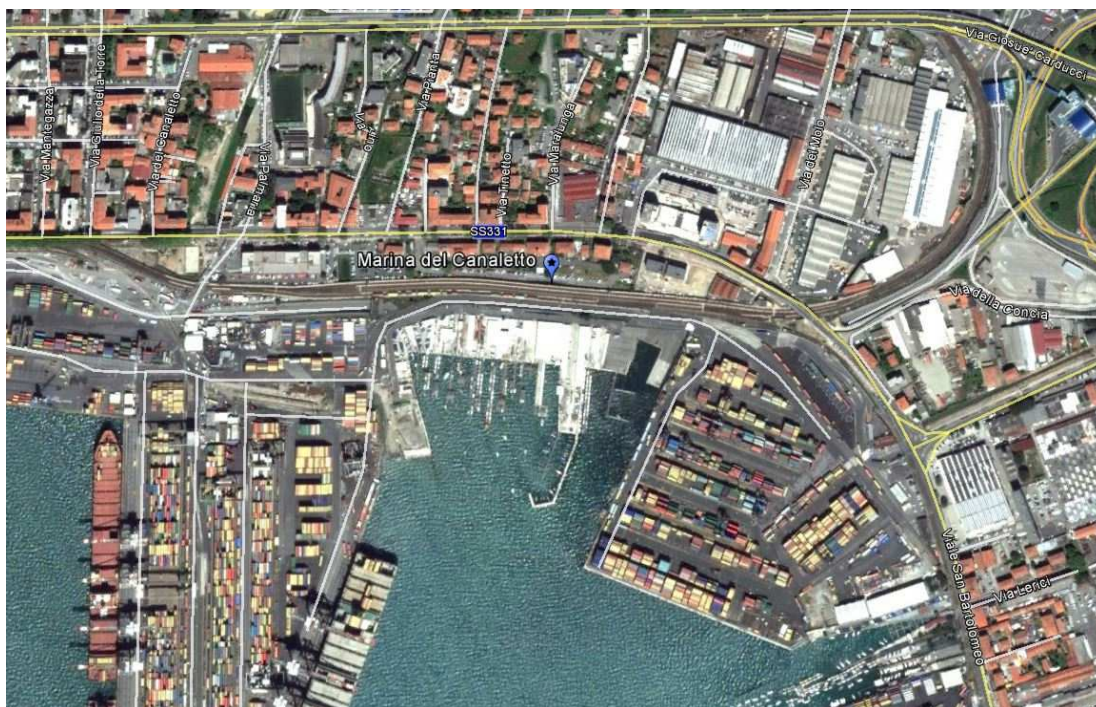
Note caratteristiche del sito

La strumentazione integrativa è stata collocata sul Laboratorio Mobile dell'Autorità Portuale gestito da ARPAL, posizionato nel parcheggio adiacente al tunnel di accesso alla Marina del Canaletto.

Il sito, caratterizzato da un regime anemologico che si sviluppa prevalentemente sull'asse N/S, presenta:

- a S il muro di delimitazione dell'area portuale, che separa l'area dalla ferrovia di servizio al porto, quindi a circa 30 m la strada di interconnessione portuale (sulla quale si registra un intenso traffico di mezzi pesanti, dell'ordine di 4000 mezzi al giorno), a circa 60 m una zona impegnata dalla nautica da diporto e quindi il mare,
- a N una serie di edifici al più di 3 piani che separano il parcheggio da viale San Bartolomeo, strada caratterizzata anch'essa da intenso traffico veicolare.
- a NE, a circa 200 m, è presente un insediamento produttivo rilevante.

Si segnala che ad una distanza di poco superiore ai 300 m, in direzione SE, vengono ormeggiate le navi porta-container.



	marca	modello	S/N	note
Deposimetro organici (*)	Analitica srl		-	imbuto e bottiglia in Pirex
Deposimetro inorganici (*)	Analitica srl		-	imbuto e bottiglia in plastica

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 14

Postazione	PARCO DELLA MAGGIOLINA – MG
Tipologia	fondo urbano
Coordinate-quota	44° 6'57.32"N - 9°50'37.70"E - 6 m slm
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB <i>dI</i> – Diossine – specie ioniche - meteo

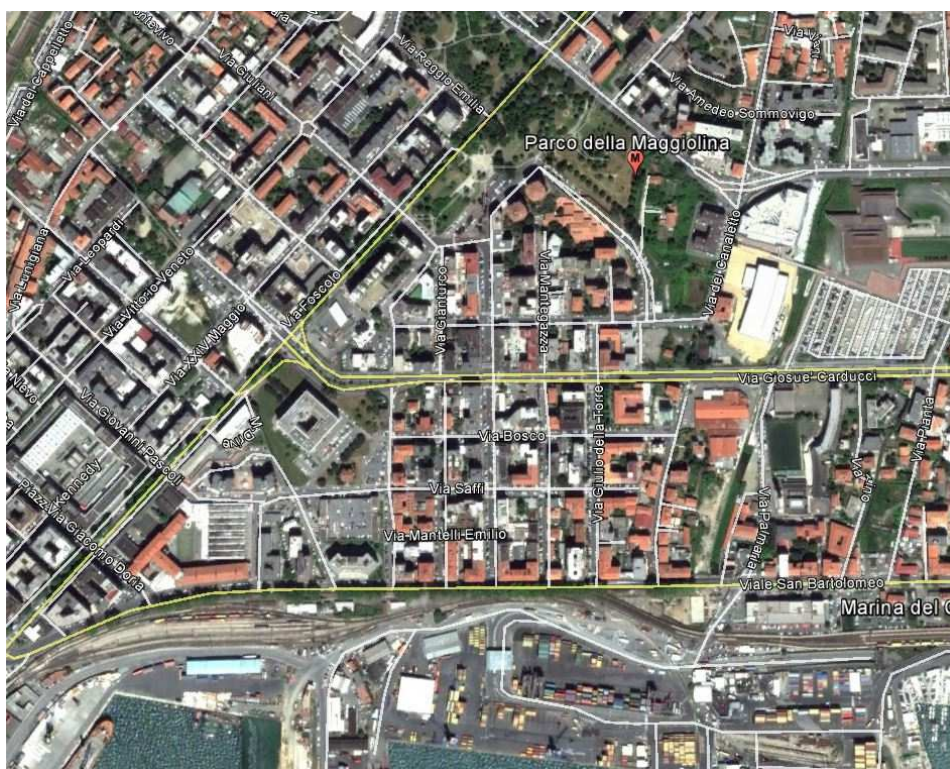


Note caratteristiche del sito

La strumentazione integrativa è stata collocata in adiacenza alla postazione della RQA, all'interno dell'esistente recinzione.

La postazione è circondata da terreni erbosi adibiti nella zona W ad area attrezzata per sgambatura cani. Un filare di alberi ad alto fusto ad Est, comunque parzialmente interrotto proprio in corrispondenza della cabina, può agire da parziale elemento perturbante.

Si segnala già a meno di 50 m la presenza di una via abbastanza trafficata (via Prosperi), e a S, lungo la direzione dei venti prevalenti, a meno di 300 m, via Carducci (strada ad intenso flusso veicolare) e a poco più di 500 m l'area del porto commerciale.



	marca	modello	S/N	note
Deposimetro organici (*)	Analitica srl		-	imbuto e bottiglia in Pirex
Deposimetro inorganici (*)	Analitica srl		-	imbuto e bottiglia in plastica

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 14

Postazione	SAINT BON – SB
Tipologia	traffico urbana
Coordinate-quota	44° 6'36.64"N - 9°48'57.21"E - 15 m slm
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB <i>dI</i> – Diossine – specie ioniche



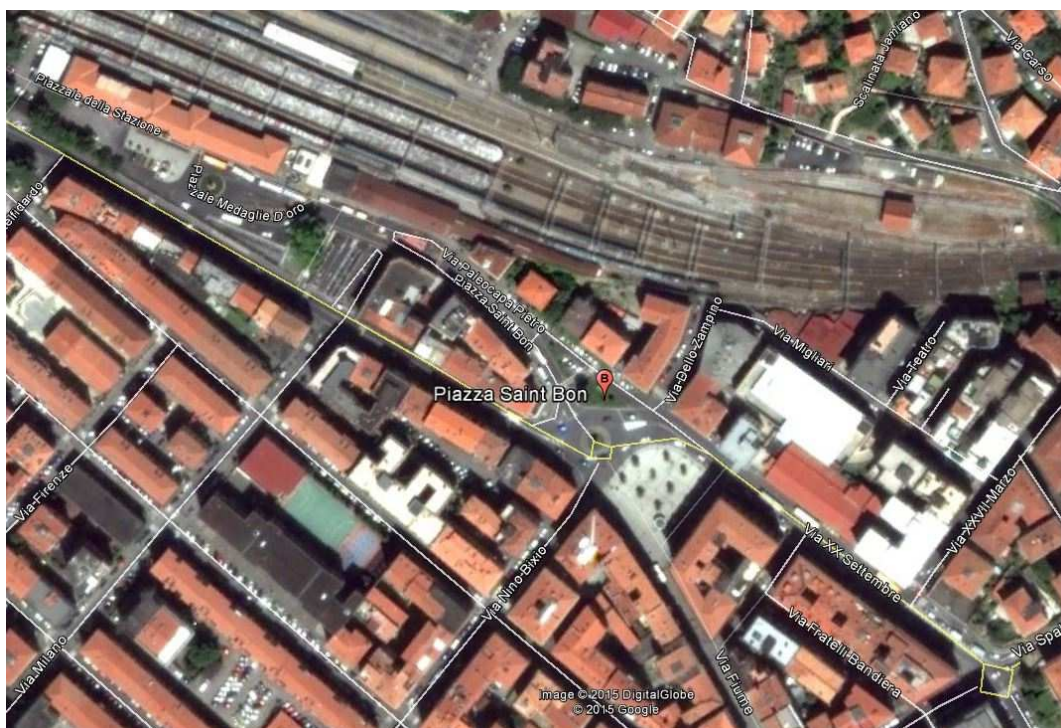
Note caratteristiche del sito

La strumentazione integrativa è stata collocata in adiacenza alla postazione della RQA, all'interno di una recinzione realizzata ad hoc.

La postazione è a circa 20 m dal centro della rotonda di piazza Saint Bon (caratterizzata da intenso traffico veicolare), in posizione lievemente rialzata rispetto alla rotonda stessa; lungo l'adiacente via Paleocapa ha luogo il transito di numerosi mezzi pubblici con motori spesso a piena potenza.

Si segnala la presenza a pochi metri di un albero ad alto fusto che potrebbe agire da lieve elemento perturbante nel campionamento con deposimetri.

A circa 100 m di distanza si trova la stazione FFSS della Spezia Centrale.



	marca	modello	S/N	note
Deposimetro organici (*)	Analitica srl		-	imbuto e bottiglia in Pirex
Deposimetro inorganici (*)	Analitica srl		-	imbuto e bottiglia in plastica

(*) Monitoraggio nell'ambito della Prescrizione 14



Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente Ligure

ALLEGATO 2

VALIDAZIONE DEI DATI DI METALLI NEI DEPOSIMETRI

Dipartimento Provinciale della Spezia

Via Fontevivo, 21 L - 19125 La Spezia

PEC: arpal@pec.arpal.gov.it - C.F. e P.IVA 01305930107



Centrale Termoelettrica E. Montale della Spezia

AIA D.M. 244 del 06/09/2013

Prescrizione n.14

**Campagne di monitoraggio 2014
deposizioni atmosferiche**

Validazione risultati metalli

Indice

1	PREMESSA.....	3
2	ATTIVITÀ DI ATTUAZIONE DELLA PRESCRIZIONE N.14.....	4
3	CONFRONTO E VALIDAZIONE	5
4	ANALISI RAGIONATA E CONCLUSIONI.....	6

Allegato 1 Confronto dei risultati analitici dei metalli e valori delle Percentuali di discordanza.



Scopo della presente relazione è quello di descrivere le attività effettuate dal Dipartimento Provinciale ARPAL della Spezia ai fini della validazione delle campagne di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche effettuate dal gestore in ottemperanza della prescrizione n.14 del Parere Istruttorio dell'AIA rilasciata dal MATTM alla Centrale TME Enel della Spezia con Decreto n. 244 del 06/09/2013.

Si riporta per intero il testo della prescrizione n.14, riportato a pag. 88 del PIC dell'AIA: *“Si prescrive l’implementazione di campagne annuali di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche, da realizzarsi in collaborazione con ARPAL e Amministrazione Comunale, per il dosaggio di metalli (As, Pb, Cd, Ni, V, Cu, Cr, Mn, Hg, Ti), IPA cancerogeni, diossine e furani e PCB con particolare riferimento a dioxin like. Anche garantendo la piena collaborazione con gli enti locali ed ARPAL per l’attualizzazione dell’esistente PRQA”*

Al fine di realizzare quanto sopra, nel corso di specifiche riunioni programmatiche, con la partecipazione delle parti interessate, si è stabilito di richiedere al gestore, per il 2014, l’effettuazione di n.3 campagne deposimetriche, individuando all’uopo specifiche postazioni di monitoraggio. Dal 2015 è stata richiesta l’effettuazione di 2 campagne estive e di 2 campagne invernali. Per quel che concerne le analisi chimiche si è stabilito che ARPAL eseguisse tutte le determinazioni dei parametri organici e le determinazioni dei metalli su un set limitato di stazioni, finalizzate alla validazione dei risultati del gestore. Per l’esecuzione delle determinazioni, il gestore ha incaricato il laboratorio CESI di Piacenza che, nel 2012, aveva già eseguito per conto di ENEL il monitoraggio della polverosità nell’area di Fossamastra con validazione di ARPAL.



2 Attività di attuazione della prescrizione n.14

Al fine di attuare la prescrizione n.14 del PIC dell'AIA sono state individuate n.9 stazioni deposimetriche, di cui 8 coincidenti con postazioni del RMQA provinciale (Fossamastra, Maggiolina, Le Grazie, Saint Bon, Chiappa, Follo, Bolano, Arcola) ed una specifica ubicata nel sito di Marina del Canaletto, in cui era stato posto il laboratorio mobile messo a disposizione da A.P. della Spezia.

Come esposto in premessa ARPAL, in ciascuna delle tre campagne, ha eseguito le determinazioni dei parametri organici su tutte le postazioni di monitoraggio e le determinazioni dei metalli (As Cd Cr Cu Mn Ni Pb TI V Hg) in un set ridotto di stazioni.

Più in particolare:

- nella prima campagna (denominata “campagna 0”) svoltasi dal 23/05/2014 al 16/06/2014 sono state eseguite le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni delle postazioni di Le Grazie, Marina del Canaletto, Maggiolina, Fossamastra. Per le stazioni di Le Grazie e di Marina del Canaletto sono state eseguite le determinazioni dei metalli anche su 2 filtri non esposti (bianco) e su uno standard noto.
- nella seconda campagna (denominata “campagna 1”) svoltasi dal 07/07/2014 al 06/08/2014 sono state eseguite le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni di Maggiolina, Saint Bon, Follo, Arcola e su uno standard.
- nella terza campagna (denominata “campagna 2”) svoltasi dal 06/08/2014 al 09/09/2014 sono state eseguite le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni di Chiappa, Fossamastra, Bolano, Arcola.



3 Confronto e validazione

In seguito all'emissione dei Rapporti di Prova a cura del Laboratorio CESI e del Laboratorio ARPAL si è proceduto ad effettuare il confronto tra i risultati ottenuti sui metalli negli stessi campioni.

Il confronto è stato effettuato con il calcolo della percentuale di discordanza.

Per il calcolo della "percentuale di discordanza" tra i due laboratori è stata usata la seguente definizione (che offre il vantaggio di essere simmetrica, a meno del segno, nell'inversione dei due laboratori):

$$\Delta C = \frac{C_{CESI} - C_{ARPAL}}{\frac{1}{2}(C_{CESI} + C_{ARPAL})}$$

I valori delle percentuali di discordanza, risultanti dall'applicazione della Procedura ARPAL a ciascuna coppia dei risultati analitici, sono riportati in **Allegato 1**.

Usando il criterio del protocollo ARPAL (approvato dall'ISS in data 05/11/03), che prevede per i metalli un **intervallo di accettabilità del 50%**, la percentuale dei campioni da ritenersi complessivamente conformi, considerando ciascuna delle 3 campagne, è riportata nella successiva Tabella:

Parametro	N° campioni conformi	N°campioni NON conformi	N° campioni Totali	% di conformità
Cadmio	12	4	16	75%
Cromo Totale	15	1	16	94%
Piombo	15	1	16	94%
Rame	13	3	16	81%
Arsenico	13	3	16	81%
Vanadio	16	0	16	100%
Manganese	15	1	16	94%
Tallio	12	3	16	94%
Nichel	16	0	16	75%
TOTALE	128	16	144	89%

L'indice di validazione conclusivo risulta pari a 89% e dunque maggiore del valore soglia prefissato dal protocollo ARPAL, pari al 70%.



4 Analisi ragionata e conclusioni

Come risulta dalla tabella sopra riportata, per ciascun parametro il valore della percentuale di conformità complessiva è maggiore del valore soglia indicato dalla procedura ARPAL, pari al 70%, ad indicare che il confronto interlaboratoristico non ha evidenziato, per nessun parametro, criticità. L'esito complessivo dell'interconfronto può essere considerato ancora maggiore di 89%, infatti, nella prima campagna di monitoraggio, 3 non conformità sono solo apparenti in quanto dovute alle diverse sensibilità dei due laboratori (Cd nel deposimetro di Marina del Canaletto, Cu nel Bianco delle Grazie, Ti nello standard), in quanto entrambi determinano valori pari al rispettivo limite di quantificazione, per cui le NC (non conformità) si riducono sostanzialmente a 13.

Si precisa infine che la procedura non è stata applicata al mercurio, in quanto le metodiche dei laboratori sono diverse: per questo parametro si è concordato di utilizzare i dati CESI, in quanto il limite di quantificazione del Laboratorio CESI è inferiore rispetto a quello del Laboratorio ARPAL.

In conclusione: la performance interlaboratoristica è risultata più che soddisfacente e quindi sono considerate valide, ai fini dell'esecuzione della prescrizione n.14 del PIC dell'AIA le determinazioni analitiche dei metalli nelle deposizioni atmosferiche fornite dal Laboratorio CESI e riportate in forma di prospetto sintetico nella presente relazione di validazione, con la seguente prescrizione:

Nei casi di non conformità interlaboratoristica, a fini cautelativi, dovrà essere utilizzato il dato peggiore, ad eccezione di un unico caso, relativo al Cromo nella prima Campagna in cui il dato CESI, maggiore di quello di ARPAL, viene riconosciuto come inficiato da errore presumibilmente dovuto a contaminazione analitica.



I CAMPAGNA DI MONITORAGGIO (23/05-16/06)																		
Parametro	U.M.	I.q.	I.q.	Le Grazie - deposimetro			Le Grazie - bianco			Lab. AP (Marina del Canaletto) -			Lab. AP (Marina del Canaletto) -			Maggiolina		
		ARPAL	CESI	ARPAL 6191	ΔC%	CESI 78308	ARPAL 6193	ΔC%	CESI BKF1	ARPAL 6192	ΔC%	CESI 78312	ARPAL 6194	ΔC%	CESI BKF4	ARPAL 8432	ΔC%	CESI 78305
As	ug/l	1	0,2	2	77%	0,9	<	1	OK	0,2	3	27%	2,3	<	1	OK	0,2	3 NO <
Cd	ug/l	0,5	0,1	<	0,5	OK	0,1	<	0,5	OK	0,1	<	0,5	OK	0,1	<	0,5	OK
Cr	ug/l	1	2	69	140%	389,6	19	31%	13,9	162	11%	145,2	19	31%	13,9	86	15%	74,0
Cu	ug/l	1	0,5	63	24%	49,4	1	67%	0,5	225	52%	132,7	2	59%	1,1	32	16%	27,2
Mn	ug/l	1	1	143	34%	101,6	4	95%	1,4	327	34%	231,0	4	33%	2,9	87	10%	78,4
Ni	ug/l	1	0,3	26	41%	17,1	<	1	OK	0,3	53	10%	48,1	3	24%	2,4	13	33%
Pb	ug/l	1	0,2	36	15%	30,9	<	1	OK	0,2	71	0%	71,2	1	OK	0,2	44	4%
TI	ug/l	1	0,1	<	1	OK	<	1	OK	0,1	<	1	OK	<	1	OK	<	1
V	ug/l	1	0,2	21	38%	14,3	<	1	OK	0,2	57	28%	43	<	1	OK	0,2	12

II CAMPAGNA DI MONITORAGGIO (07/07-06/08)																						
Parametro	U.M.	I.q.	I.q.	Maggiolina			Saint Bon			Arcola			Follo			Standard						
		ARPAL	CESI	ARPAL 9352	ΔC%	CESI 79222	ARPAL 9353	ΔC%	CESI 79224	ARPAL 9355	ΔC%	CESI 79228	ARPAL 9354	ΔC%	CESI 79226	ARPAL	ΔC%	CESI	1648			
As	ug/l	1	0.2	2	18%	1.7	1	60%	0.5	2	26%	1.5	<	1	OK	0.8	62	1%	61.4			
Cd	ug/l	0,5	0,1	0,6	89%	0,2	<	0,5	OK	0,1	<	0,5	16%	0,4	<	0,5	OK	0,1	36,6	4%	38,0	
Cr	ug/l	1	2	175	23%	138,3	48	3%	46,8	77	17%	64,7	64	6%	60,3	197	5%	187,3				
Cu	ug/l	1	0,5	49	41%	32,2	58	28%	43,8	45	42%	29,2	16	36%	11,1	325	23%	258,5				
Mn	ug/l	1	1	161	34%	114,6	57	17%	47,8	158	43%	102,6	63	21%	51,1	467	15%	402,3				
Ni	ug/l	1	0,3	20	15%	17,3	9	5%	9,5	18	14%	15,7	8	3%	7,8	35	19%	42,2				
Pb	ug/l	1	0,2	24	20%	19,6	14	13%	12,3	479	35%	336,2	14	20%	11,4	3293	0%	3294,0				
Tl	ug/l	1	0,1	<	1	OK	0,3	<	1	OK	0,1	<	1	OK	0,1	<	1	NO	18,0			
V	ug/l	1	0,2	23	33%	16,5	9	18%	7,5	26	41%	17,1	<	11	26%	8,5	84	27%	64,1			

III CAMPAGNA DI MONITORAGGIO (06/08-09/09)																
Parametro	U.M.	I.q.	I.q.	Chiappa			Fossamastra			Arcola			Bolano			
		ARPAL	CESI	ARPAL 9348	ΔC% 9348	CESI 79943	ARPAL 9349	ΔC% 9349	CESI 79945	ARPAL 9351	ΔC% 9351	CESI 79950	ARPAL 9350	ΔC% 9350	CESI 79949	
As	ug/l	1	0,2	1	24%	1,3	2	6%	1,9	1	10%	1,1	1	1%	1,0	
Cd	ug/l	0,5	0,1	<0,5	OK	0,2	0,9	21%	0,7	0,5	78%	0,2	<	0,5	OK	0,1
Cr	ug/l	1	2	63	15%	54,3	89	15%	103,3	45	4%	47,0	40	7%	37,3	
Cu	ug/l	1	0,5	41	25%	31,9	141	21%	114,8	40	24%	31,5	28	23%	22,3	
Mn	ug/l	1	1	61	15%	52,7	179	25%	139,3	48	17%	40,5	52	21%	42,1	
Ni	ug/l	1	0,3	15	2%	14,7	33	3%	32,0	11	10%	12,1	9	1%	9,1	
Pb	ug/l	1	0,2	18	5%	17,1	5	158%	42,8	371	2%	365,1	10	4%	9,6	
Tl	ug/l	1	0,1	<	1	OK	0,3	<	1	OK	0,2	1	<	1	OK	0,1
V	ug/l	1	0,2	13	19%	10,8	29	21%	23,6	12	21%	9,7	12	19%	9,9	



Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente Ligure

ALLEGATO 3

VALIDAZIONE DEI DATI DI PM₁₀

Dipartimento Provinciale della Spezia

Via Fontevivo, 21 L - 19125 La Spezia

PEC: arpal@pec.arpal.gov.it - C.F. e P.IVA 01305930107

Centrale Termoelettrica della Spezia

Soc. ENEL Produzione

AIA D.M. 244 del 06/09/2013

Prescrizione n.14

**Validazione dati PM₁₀
campagne di monitoraggio 2014
Postazioni di Follo, Le Grazie, Chiappa**

Indice

1	PREMESSA	3
2	ATTIVITÀ DI ATTUAZIONE DELLA PRESCRIZIONE N.14	4
3	CONFRONTO E VALIDAZIONE	5
4	ANALISI RAGIONATA E CONCLUSIONI	13

Scopo della presente relazione è quello di descrivere le attività effettuate dal Dipartimento Provinciale ARPAL della Spezia ai fini della validazione delle campagne di monitoraggio del PM 10 effettuate dal gestore in ottemperanza della prescrizione n.14 del Parere Istruttorio dell'AIA rilasciata dal MATTM alla Centrale TME Enel della Spezia con Decreto n. 244 del 06/09/2013.

Si riporta per intero il testo della prescrizione n.14, riportato a pag. 88 del PIC dell'AIA: *"Si prescrive l'implementazione di campagne annuali di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche, da realizzarsi in collaborazione con ARPAL e Amministrazione Comunale, per il dosaggio di metalli (As, Pb, Cd, Ni, V, Cu, Cr, Mn, Hg, Ti), IPA cancerogeni, diossine e furani e PCB con particolare riferimento a dioxin like. **Anche garantendo la piena collaborazione con gli enti locali ed ARPAL per l'attualizzazione dell'esistente PRQA**"*

Al fine di realizzare quanto sopra, nel corso di una riunione tenutasi in data 16/04/2014 presso il Comune della Spezia, con la partecipazione delle parti interessate, si è stabilito di realizzare, per il 2014, n.3 campagne di monitoraggio individuando all'uopo specifiche postazioni (Chiappa, Fossamastra, Maggiolina, Piazza Saint Bon, Le Grazie, Follo, Bolano, Arcola e Canaletto). Ai fini dell'attualizzazione dell'esistente PRQA, si è stabilito, per il periodo temporale dell'esecuzione dei monitoraggi, di integrare l'attuale dotazione strumentale delle postazioni individuate, aggiungendo la strumentazione necessaria per il rilevamento dei parametri meteorologici e del PM10.

Lo schema rappresentativo dell'assetto delle postazioni della rete di monitoraggio utilizzato per l'attuazione della Prescrizione n.14 è riportato in **Tabella 1** del Report conclusivo. In particolare le postazioni di Le Grazie, Follo e Chiappa sono state munite di campionatore di PM 10 (Fossamastra, Maggiolina, Piazza Saint Bon, così come la postazione di S.Stefano di Magra, lo sono già).

Per quel che concerne le determinazioni analitiche, si è stabilito che, per ogni campagna, ARPAL eseguisse un numero di determinazioni gravimetriche (intendendo tutta la catena di misura dalla preparativa all'esecuzione del campionamento e la determinazione gravimetrica) pari a circa il 15% del totale finalizzate alla validazione dei risultati del gestore. Per l'esecuzione delle determinazioni, il gestore ha incaricato il laboratorio CESI di Piacenza che, nel 2012, aveva già eseguito per conto di ENEL il monitoraggio della polverosità nell'area di Fossamastra, con validazione di ARPAL.

2 Attività di attuazione della prescrizione n.14

Come esposto in premessa ARPAL, in ciascuna delle tre campagne, ha eseguito le determinazioni gravimetriche giornaliere del PM 10 corrispondente a circa il 15% del totale dei giorni di durata della campagna.

Più in particolare:

- nella prima campagna (denominata "campagna 0" - a centrale ferma) in cui il campionamento del PM 10 è stato effettuato dal 28/05/2014 al 15/06/2014 ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dal 05/06 al 09/06
- nella seconda campagna (denominata "campagna 1") in cui il campionamento del PM 10 è stato effettuato dal 08/07/2014 al 06/08/2014 ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dal 18/07 al 24/07.
- nella terza campagna (denominata "campagna 2") in cui il campionamento del PM 10 è stato effettuato dal 07/08/2014 al 08/09/2014 ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dal 14/08 al 20/08.

3 Confronto e validazione

In seguito all'emissione dei Rapporti di Prova relativi al PM 10 nelle postazioni di Chiappa, Le Grazie e Follo a cura del Laboratorio CESI e del Laboratorio ARPAL si è proceduto ad effettuare il confronto tra i risultati ottenuti.

Il confronto e la validazione dei dati si è basato sulla verifica dell'andamento complessivo dei risultati in ciascuna campagna e sul confronto con i dati di PM 10 ottenuti da ARPAL nello stesso periodo su altre postazioni della rete di monitoraggio (Maggiolina, Piazza Saint Bon e S.Stefano di Magra).

Nelle tre successive tabelle si riportano i risultati ottenuti (i dati di ARPAL nelle postazioni di Chiappa, Le Grazie e Follo sono evidenziati in neretto su sfondo grigio). I dati della postazione Maggiolina riportati nelle tabelle ed utilizzati per le elaborazioni successive sono relativi al campionatore continuo a raggi Beta.

Campagna o - dal 23/05/2014 al 15/06/2014; a centrale ferma

Data	Chiappa	Le Grazie	Follo	Maggiolina	Piazza S.Bon	S.Stefano di Magra	Precipitazione
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	(mm)
28-mag-14	16,5	-	-	22,1	24	16	2.8
29-mag-14	15,0	-	-	19,7	21	16	0.0
30-mag-14	17,0	15,7	-	19,6	22	17	0.0
31-mag-14	24,5	19,4	-	18,1	21	15	0.0
01-giu-14	7,7	9,0	-	11,2	12	11	0.0
02-giu-14	8,2	11,0	-	12,3	13	11	0.0
03-giu-14	16,5	9,5	-	12,8	16	13	0.0
04-giu-14	17,8	14,7	-	21,9	21	17	0.0
05-giu-14	25,1	18,0	26,3	21,4	24	20	0.0
06-giu-14	18,5	17,3	23,1	17,6	21	16	0.0
07-giu-14	17,9	24,2	21,1	20,4	23	18	0.0
08-giu-14	23,7	34,9	20,1	27,2	29	20	0.0
09-giu-14	23,9	24,3	29,5	29,3	28	19	0.0
10-giu-14	21,0	22,6	22,4	21,5	26	19	0.0
11-giu-14	26,2	21,8	29,7	27,3	31	24	0.0
12-giu-14	26,6	26,0	27,1	35,7	32	25	0.0
13-giu-14	31,0	28,0	29,9	28,7	34	23	0.0
14-giu-14	17,1	22,3	17,4	21,9	23	17	17.8
15-giu-14	9,9	9,1	5,9	11,0	11	7	1.2

Di seguito sono riportate le tabelle riepilogative dei dati PM₁₀ misurati in tali postazioni con l'aggiunta dei valori per le postazioni ARPAL di Maggiolina, Piazza Saint Bon e S.Stefano di Magra:

Postazione	Chiappa	Le Grazie	Follo	Maggiolina	Piazza S.Bon	S.Stefano di Magra
Data inizio	28-mag-14	28-mag-14	28-mag-14	28-mag-14	28-mag-14	28-mag-14
Data fine	15-giu-14	15-giu-14	15-giu-14	15-giu-14	15-giu-14	15-giu-14
n°valori giornalieri previsti	19	19	19	19	19	19
n°valori giornalieri sperimentali	19	17	11	19	19	19
% valori giornalieri sperimentali	100%	89%	58%	100%	100%	100%
Superamenti 50 µg/m ³ nel periodo	0	0	0	0	0	0
Media nel periodo [µg/m ³]	20,8	20,6	24,4	21,0	22,9	17,1
Dev. Stand	6,2	6,9	7,0	6,6	6,3	4,5
Minimo [µg/m ³]	9,9	10,2	8,5	11,0	12,0	7,0
Massimo [µg/m ³]	33,2	34,9	32,6	35,7	34,0	25,0
Mediana (50° percentile)	19,3	21,6	25,0	21,4	23,0	17,0
25° percentile	18,2	16,8	20,6	17,9	21,0	15,5
50° percentile	19,3	21,6	25,0	21,4	23,0	17,0
75° percentile	24,5	24,3	29,6	24,7	27,0	19,5
95° percentile	29,3	30,2	32,5	30,0	32,2	24,1

Campagna 1: dal 08/07/2014 al 06/08/2014; centrale in funzione

Data	Chiappa	Le Grazie	Follo	Maggiolina	Piazza S.Bon	S.Stefano di Magra	Precipitazione
	[µg/m ³]	[µg/m ³]	[µg/m ³]	[µg/m ³]	[µg/m ³]	[µg/m ³]	(mm)
08-lug-14	18,7	21,4	14,4	15,4	27	16	18,2
09-lug-14	14,3	17,8	13,2	17,4	17	11	0,0
10-lug-14	8,9	14,1	11,4	15,6	14	12	3,0
11-lug-14	16,7	16,5	17,7	16,1	19	15	0,0
12-lug-14	15,3	17,7	16,7	18,1	18	15	7,8
13-lug-14	15,8	17,0	16,6	19,3	19	16	0,0
14-lug-14	10,9	12,4	11,3	14,4	15	13	45,0
15-lug-14	15,5	16,0	13,6	17,5	20	13	0,0
16-lug-14	12,9	15,4	16,0	17,0	17		0,0
17-lug-14	16,2	19,2	18,1	18,1	21		0,0
18-lug-14	18,6	17,9	20,8	22,3	23	19	0,0
19-lug-14	17,9	19,4	18,8	20,0	24	17	0,0
20-lug-14	17,1	18,8	18,0	20,6	20	16	0,8
21-lug-14	13,8	18,2	11,5	18,1	18	11	23,6
22-lug-14	11,1	11,6	10,1	12,1	15	10	0,0
23-lug-14	13,9	13,1	14,0	16,5	17	13	0,0
24-lug-14	13,0	14,2	14,6	16,8	16	15	1,6
25-lug-14	18,7	17,9	18,1	17,4	21	17	0,0
26-lug-14	14,1	13,6	13,9	14,2	16	14	3,6
27-lug-14	11,7	11,4	10,8	13,7	12	10	0,0
28-lug-14	19,7	18,4	17,4	17,3	21	16	0,2
29-lug-14	23,5	19,2	17,3	20,1	20	16	17,2
30-lug-14	9,4	11,9	9,3	9,8	12	10	12,4
31-lug-14	17,2	20,0	15,9	18,3	19	16	0,0
01-ago-14	18,7	20,4	21,2	19,7	22	20	0,0
02-ago-14	19,2	19,6	19,5	19,7	21	17	0,0
03-ago-14	16,1	19,0	12,8	18,0	18	16	0,0
04-ago-14	19,6	21,9	24,4	19,9	24	20	0,0
05-ago-14	18,4	21,2	21,2	21,0	22	19	0,0
06-ago-14	14,7	16,8	16,1	16,7	18	15	0,0

Di seguito sono riportate le tabelle riepilogative dei dati PM₁₀ misurati in tali postazioni con l'aggiunta dei valori per le postazioni ARPAL di Maggiolina, Piazza Saint Bon e S.Stefano di Magra:

<i>Postazione</i>	<i>Chiappa</i>	<i>Le Grazie</i>	<i>Follo</i>	<i>Maggiolina</i>	<i>Piazza S.Bon</i>	<i>S.Stefano di Magra</i>
Data inizio	08-lug-14	08-lug-14	08-lug-14	08-lug-14	08-lug-14	08-lug-14
Data fine	06-ago-14	06-ago-14	06-ago-14	06-ago-14	06-ago-14	06-ago-14
n°valori giornalieri previsti	30	30	30	30	30	30
n°valori giornalieri sperimentali	30	30	30	30	30	28
% valori giornalieri sperimentali	100%	100%	100%	100%	100%	93%
Superamenti 50 µg/m ³ nel periodo	0	0	0	0	0	0
Media nel periodo [µg/m ³]	15,7	17,1	15,8	17,4	18,9	14,9
Dev. Stand	3,4	3,1	3,7	2,7	3,5	2,9
Minimo [µg/m ³]	8,9	11,4	9,3	9,8	12,0	10,0
Massimo [µg/m ³]	23,5	21,9	24,4	22,3	27,0	20,0
Mediana (50° percentile)	15,9	17,9	16,1	17,5	19,0	15,5
25° percentile	13,8	14,5	13,3	16,2	17,0	13,0
50° percentile	15,9	17,9	16,1	17,5	19,0	15,5
75° percentile	18,5	19,2	18,1	19,6	21,0	16,3
95° percentile	19,7	21,3	21,2	20,8	24,0	19,7

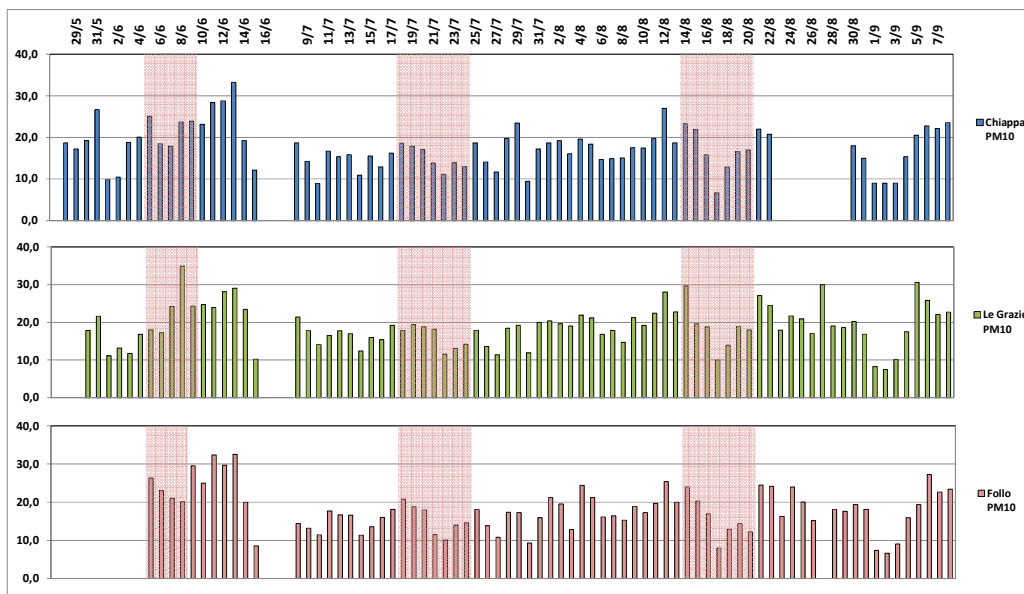
Campagna 2: dal 07/08/2014 al 09/09/2014; a centrale in funzione.

Data	Chiappa	Le Grazie	Follo	Maggiolina	Piazza S.Bon	S.Stefano di Magra	Precipitazione
	[µg/m ³]	[µg/m ³]	[µg/m ³]	[µg/m ³]	[µg/m ³]	[µg/m ³]	(mm)
07-ago-14	14,9	17,9	16,5	19,0	18	13	0,0
08-ago-14	15,1	14,7	15,3	17,8	19	15	0,0
09-ago-14	17,5	21,2	18,9	18,1	22	17	0,0
10-ago-14	17,4	19,2	17,3	18,9	19	16	0,0
11-ago-14	19,7	22,4	19,7	21,4	24	19	0,0
12-ago-14	27,0	28,0	25,4	24,7	32	25	0,0
13-ago-14	18,7	22,8	20,0	22,4	22	18	6,4
14-ago-14	23,3	29,7	24,0	20,2	25	18	0,0
15-ago-14	21,9	19,6	20,3	22,9	27	18	0,6
16-ago-14	15,8	18,8	16,9	17,3	18	12	0,0
17-ago-14	6,7	10,0	8,0	9,4	8	7	0,0
18-ago-14	12,9	13,9	12,9	10,8	15	11	0,0
19-ago-14	16,6	18,9	14,4	13,9	19	11	0,6
20-ago-14	17,0	18,0	12,2	17,2	22	15	0,0
21-ago-14	22,0	27,1	24,4	22,0	26	19	0,0
22-ago-14	20,8	24,5	24,1	22,3	23	17	0,0
23-ago-14	-	17,9	16,3	22,4	20	15	2,2
24-ago-14	-	21,7	24,0	22,2	25	16	0,0
25-ago-14	-	21,0	20,0	22,0	22	15	0,0
26-ago-14	-	17,0	15,2	19,5	22	17	9,8
27-ago-14	-	30,0	-	26,4	36	25	0,0
28-ago-14	-	19,0	18,1	25,1	23	17	0,0
29-ago-14	-	18,6	17,6	20,4	24	19	0,0
30-ago-14	18,0	20,2	19,4	22,6	25	19	0,0
31-ago-14	15,0	16,9	18,2	20,1	21	18	0,0
01-set-14	9,0	8,2	7,4	11,0	13	9	1,0
02-set-14	9,0	7,5	6,6	8,4	ND	7	0,0
03-set-14	9,0	10,2	9,0	12,6	ND	ND	0,0
04-set-14	15,3	17,5	15,9	17,8	ND	16	0,0
05-set-14	20,6	30,6	19,4	24,0	ND	19	0,0
06-set-14	22,8	25,8	27,2	25,5	ND	23	0,0
07-set-14	22,2	22,1	22,7	25,4	ND	18	0,0
08-set-14	23,6	22,7	23,4	26,0	ND	20	0,0

Di seguito sono riportate le tabelle riepilogative dei dati PM₁₀ misurati in tali postazioni con l'aggiunta dei valori per le postazioni ARPAL di Maggiolina, Piazza Saint Bon e S.Stefano di Magra:

Postazione	Chiappa	Le Grazie	Follo	Maggiolina	Piazza S.Bon	S.Stefano di Magra
Data inizio	07-ago-14	07-ago-14	07-ago-14	07-ago-14	07-ago-14	07-ago-14
Data fine	08-set-14	08-set-14	08-set-14	08-set-14	08-set-14	08-set-14
n°valori giornalieri previsti	33	33	33	33	33	33
n°valori giornalieri sperimentali	26	33	32	33	26	32
% valori giornalieri sperimentali	79%	100%	97%	100%	79%	97%
Superamenti 50 µg/m ³ nel periodo	0	0	0	0	0	0
Media nel periodo [µg/m ³]	17,4	19,8	17,8	19,7	21,9	16,4
Dev. Stand	5,1	5,9	5,3	4,9	5,5	4,3
Minimo [µg/m ³]	6,7	7,5	6,6	8,4	8,0	7,0
Massimo [µg/m ³]	27,0	30,6	27,2	26,4	36,0	25,0
Mediana (50° percentile)	17,4	19,2	18,1	20,4	22,0	17,0
25° percentile	15,0	17,5	15,3	17,8	19,0	15,0
50° percentile	17,4	19,2	18,1	20,4	22,0	17,0
75° percentile	21,6	22,7	20,9	22,6	24,8	19,0
95° percentile	23,5	29,8	24,8	25,7	30,8	23,9

Di seguito sono riportati gli andamenti temporali del PM₁₀ della campagna estiva nelle postazioni Chiappa, Le Grazie e Follo: nei grafici sono evidenziati in rosso chiaro i periodi in cui le misure sono state eseguite da ARPAL.



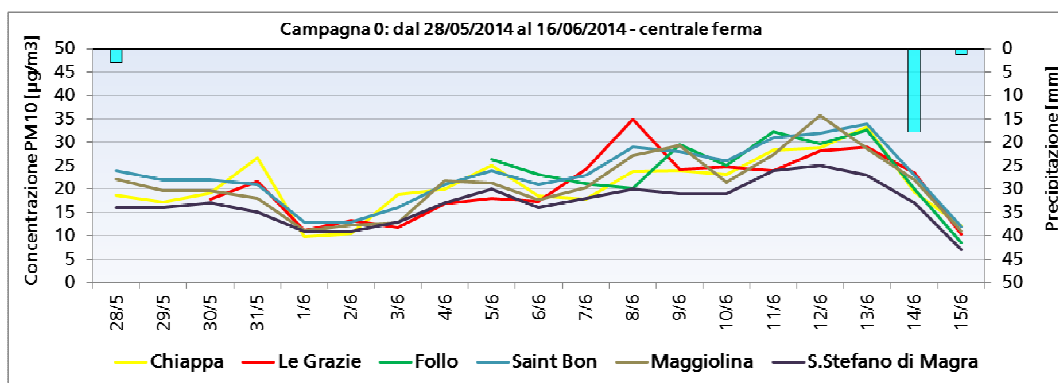
Ai fini della validazione dei dati, per le postazioni di Chiappa, Le Grazie e Follo, è stata eseguita un'analisi statistica più approfondita, utilizzando il test di **Kolmogorov – Smirnov** per due serie di dati. Più specificatamente, si valutano l'ipotesi H_0 (nulla) "Le due serie di dati appartengono alla stessa popolazione", e l'ipotesi H_1 "Le serie di dati hanno caratteristiche diverse". Si determinano quindi il **pValue** e i valori di $D_{teorico}$, che dipende dalla numerosità dei campioni, e di $D_{calcolato}$, che dipende dai dati dei due campioni analizzati. Quando pValue è maggiore di 5% e $D_{calcolato} < D_{teorico}$, si accetta l'ipotesi nulla, ovvero i due campioni sono compatibili e appartengono ad una stessa popolazione con medesima distribuzione.

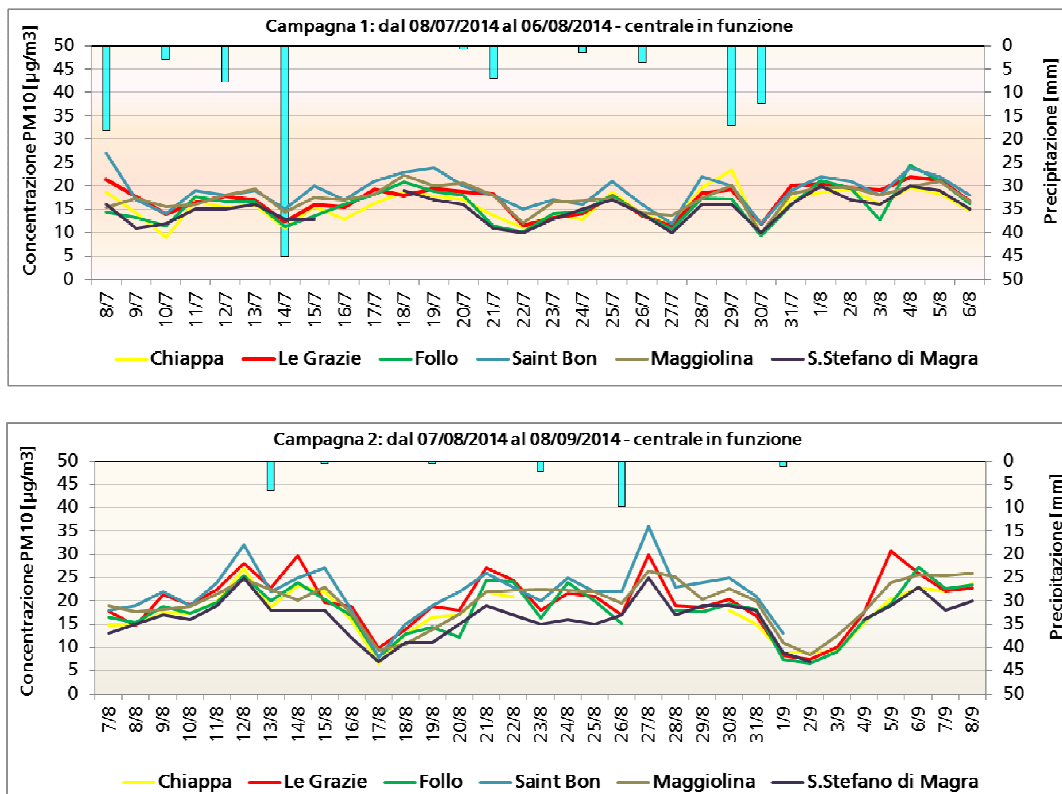
I dati di ARPAL sono stati quindi separati da quelli di CESI e per ogni postazione è stato applicato il test di Kolmogorov – Smirnov, considerando in prima battuta i tre periodi di monitoraggio separati (campagne 0, 1 e 2) e secondariamente tutto il periodo di monitoraggio. I risultati sono mostrati nella tabella seguente:

Periodo di monitoraggio	Postazione	D _{calcolato}	pValue (%)	D _{teorico}	Le due popolazioni sono uguali?
Campagna 0	Chiappa	0,314	78%	0,709	SI
	Le Grazie	0,417	45%	0,724	SI
	Follo	0,500	44%	0,878	SI
Campagna 1	Chiappa	0,354	42%	0,587	SI
	Le Grazie	0,261	80%	0,587	SI
	Follo	0,180	99%	0,587	SI
Campagna 2	Chiappa	0,346	48%	0,601	SI
	Le Grazie	0,396	28%	0,579	SI
	Follo	0,451	15%	0,582	SI
Tutto il periodo	Chiappa	0,201	56%	0,361	SI
	Le Grazie	0,199	56%	0,357	SI
	Follo	0,204	58%	0,370	SI

Il test di Kolmogorov – Smirnov, applicato sui set di dati suddivisi per campagne di monitoraggio, mostra che i valori misurati da ARPAL e CESI hanno la medesima distribuzione. I criteri di accettabilità dell'ipotesi H_0 sono infatti pienamente soddisfatti: i valori di pValue risultano superiori al 5% e i valori di $D_{calcolato}$ inferiori a $D_{teorico}$. Inoltre, il test applicato considerando la totalità del periodo di monitoraggio, esaminando cioè i campioni di ARPAL e di CESI come uniche serie di dati suddivisi per postazione, ha fornito risultati simili: per le postazioni di Chiappa, Le Grazie e Follo, le popolazioni sono caratterizzate dalla medesima distribuzione.

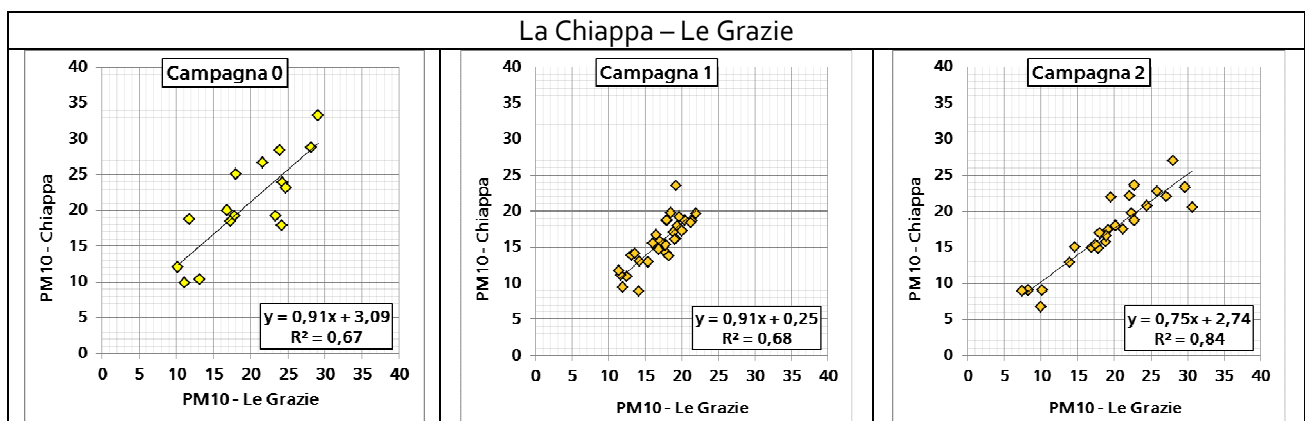
Nei grafici seguenti sono riportati gli andamenti temporali della campagna estiva distinta tra il periodo a centrale ferma e il periodo a centrale in funzione (campagna 1 e campagna 2), in confronto con le postazioni Maggiolina, Saint Bon e S.Stefano di Magra della rete di qualità dell'aria di ARPAL.

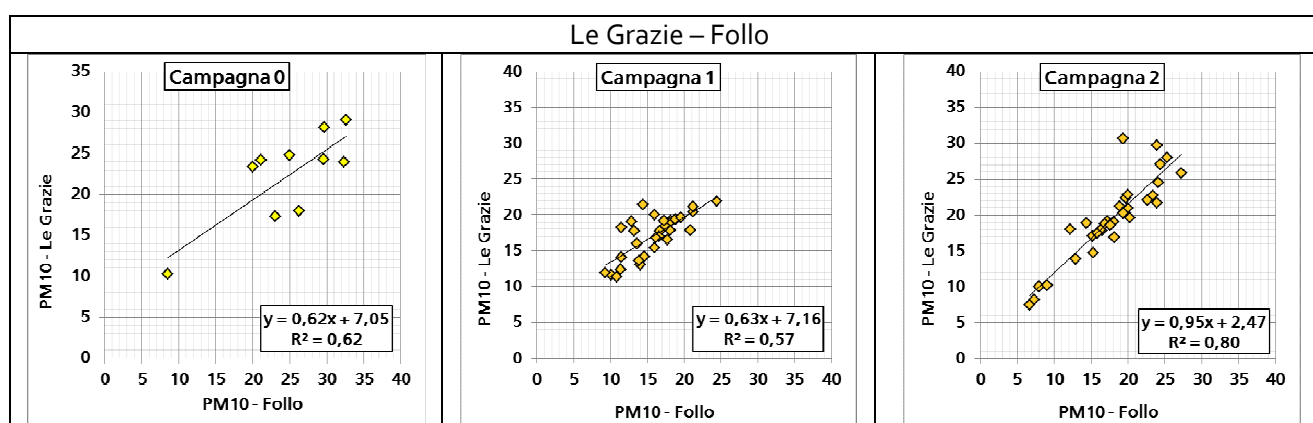
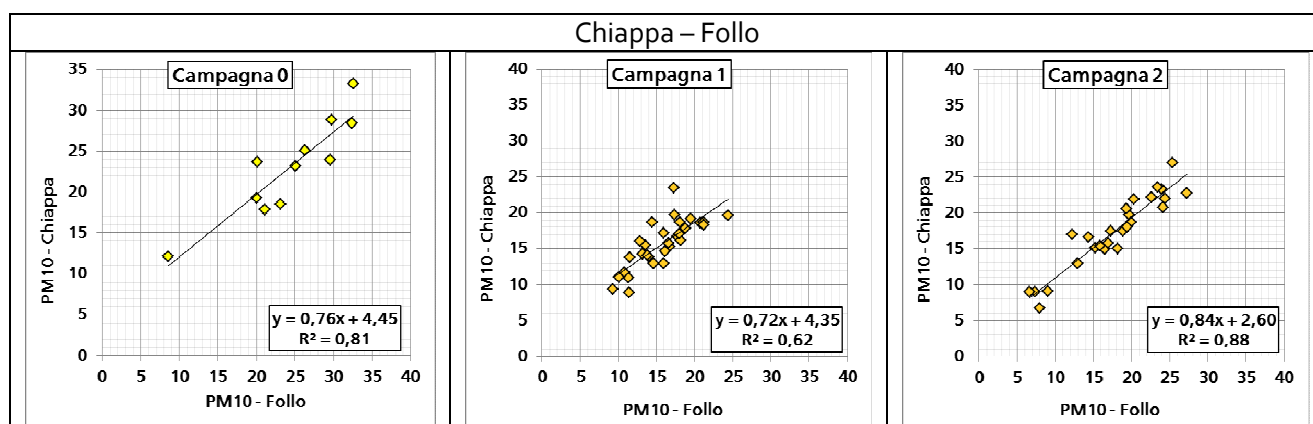




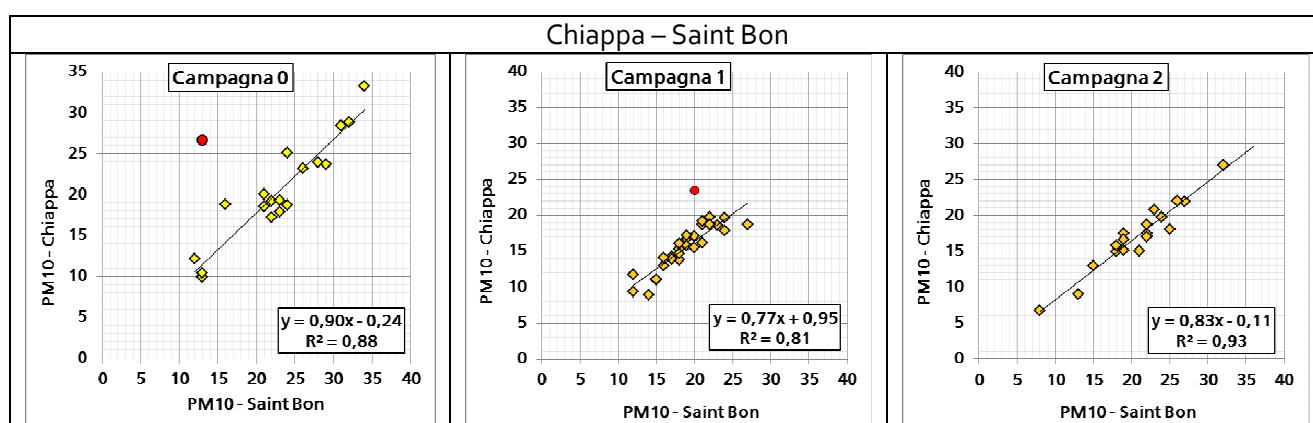
Dalle figure è evidente come gli andamenti di PM₁₀ delle postazioni CESI sono sicuramente sovrapponibili, con un leggero incremento per la postazione di Le Grazie, soprattutto nei valori di picco, rispetto alle altre postazioni. In generale gli andamenti sono molto simili tra di loro, soprattutto nel periodo a centrale in funzione.

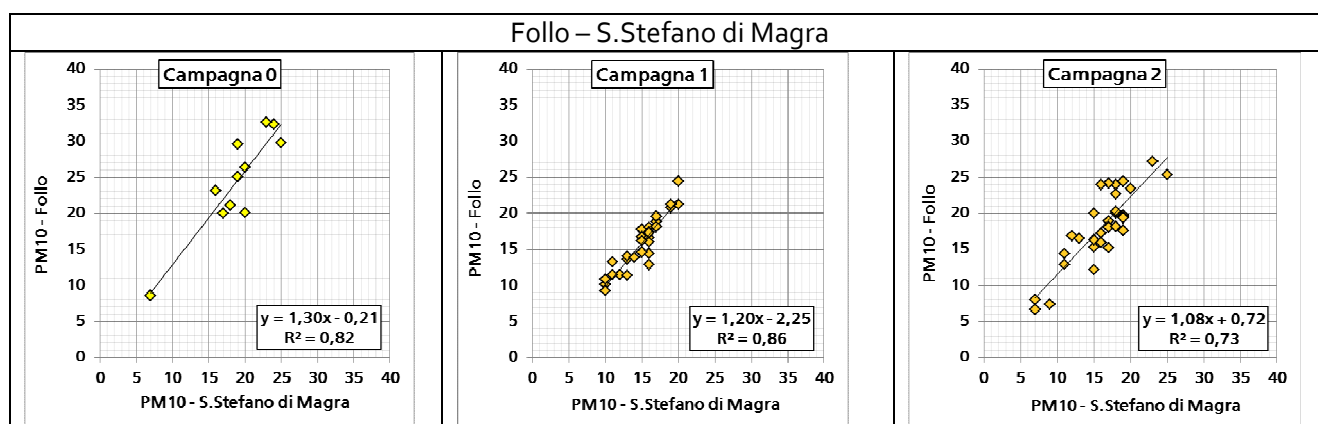
Con i dati a disposizione sono state quindi valutate le eventuali correlazioni tra le tre postazioni di monitoraggio CESI e le postazioni ARPAL di Maggiolina, Saint Bon e S. Stefano di Magra. Qui si seguito si riportano i grafici di correlazione tra le postazioni CESI. Anche in questo caso si è distinto tra le tre campagne.





Dai risultati emerge che, tra le postazioni utilizzate per la campagna estiva, le correlazioni sono buone soprattutto per le postazioni di Chiappa e Follo caratterizzate da andamenti temporali più simili, rispetto a Le Grazie. Queste due postazioni sono state quindi utilizzate come modello per le correlazioni con le postazioni fisse della rete di monitoraggio, Saint Bon (per Chiappa) e S.Stefano di Magra (per Follo), perché tra loro più omogenee morfologico. Di seguito sono riportati i risultati delle correlazioni:





Esclusi pochissimi dati (indicati con un pallino rosso nei grafici), i risultati mostrano una buona correlazione tra le postazioni:

Postazioni	Grado di Correlazione Lineare (R ²)
Chiappa – Saint Bon	0,8>R ² >0,9
Follo – S.Stefano di Magra	0,7>R ² >0,9

- 1) Il test statistico ha confermato che i dati di ARPAL e CESI appartengono ad una stessa popolazione come già evidenziato dall'esame visivo dei grafici degli andamenti dei valori giornalieri di PM₁₀
- 2) Ad ulteriore conferma i dati sono stati correlati con quelli delle postazioni della RQA più prossime a quelle in esame e per quanto riguarda Follo e Chiappa i dati sono risultati correlabili in modo più che soddisfacente rispettivamente con Santo Stefano Magra e Saint Bon.. Per la postazione delle Grazie non si è trovato un'altra postazione della RQA correlabile presumibilmente per le peculiari caratteristiche del sito evidenziate anche dal particolare regime anemologico; pertanto non è stato possibile effettuare questo secondo confronto comunque avendo superato positivamente il test di cui al punto 1, i dati CESI sono validabili anche per questa postazione.

In conclusione i dati di PM 10 ottenuti da CESI nelle tre postazioni integrative possono considerarsi validi ai fini del presente studio.