

- 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
- 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 2015 delle deposizioni atmosferiche.

Si trasmette in allegato il Report delle campagne 2015 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

Centrale Termoelettrica della Spezia

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



**Report monitoraggio
prescrizione 14
anno 2015**

aprile 2017

Indice

1	PREMESSA.....	4
2	ATTUAZIONE DELLA PRESCRIZIONE 14.....	5
2.1	Numero e durata delle "campagne annuali di monitoraggio" del 2015.....	5
2.2	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.....	10
2.4.4	Suddivisione delle attività analitiche per il 2015.....	11
2.4.5	Eventi accidentali durante il monitoraggio del 2015	11
2.4.6	Validazione dei risultati	12
2.5	Analisi integrative rispetto alla prescrizione AIA	12
3	INQUADRAMENTO METEOROLOGICO	13
3.1	Caratteristiche meteorologiche generali del periodo	13
3.1.1	Andamento della temperatura e dell'umidità.....	17
3.1.2	Grado di copertura del cielo	18
3.2	Anemometria.....	19
3.3	Precipitazioni	25
3.3.1	Confronto tra dati pluviometrici e precipitazioni raccolte dai deposimetri	25
4	OPERATIVITÀ DELLA CENTRALE ENEL DURANTE LE CAMPAGNE.....	29
5	RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE DELLE DEPOSIZIONI.....	40
5.1	Ratei polveri sedimentabili e entità precipitazioni.....	40
5.1.1	Valutazione della entità della polverosità depositata nel 2015.....	43
5.2	Contenuto di metalli nelle deposizioni di polveri.....	44
5.2.1	Correlazione tra deposizioni di polveri e metalli nella campagne del 2015.....	45
5.2.2	Confronto tra le deposizioni di metalli nel 2014 e nel 2015	47
5.2.3	Confronto delle deposizioni di metalli del 2015 con valori di riferimento	49
5.2.4	Andamento delle concentrazioni di metalli nelle polveri depositate.....	50
5.3	Composti organici.....	55
5.3.1	Risultati dei ratei di deposizione di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	56
5.3.2	PCDD/F e PCB	66
5.4	Specie ioniche.....	75
6	ANDAMENTO E CARATTERIZZAZIONE DEL PM₁₀	78
6.1	Caratterizzazione chimica del PM ₁₀	82
6.1.1	Contenuto di metalli nel PM ₁₀	82
6.1.2	Contenuto di benzo[a]pirene nel PM ₁₀	87
6.1.3	Contenuto di levoglucosano, carbonio elementare e organico nel PM ₁₀	88
7	CONCLUSIONI.....	96
8	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	100

APPENDICE 1 – FATTORI DI TOSSICITÀ DI PCDD, PCDF E PCB	104
APPENDICE 2 - PRECIPITAZIONI DURANTE I PERIODI DI MONITORAGGIO	105
APPENDICE 3 – CORRELAZIONI COMPOSIZIONE POLVERI	109
APPENDICE 4 - CONCENTRAZIONE DEL PM ₁₀ NELLE POSTAZIONI DI CHIAPPA, LE GRAZIE E FOLLO	113
ALLEGATO 1 - DESCRIZIONE DELLE POSTAZIONI	
ALLEGATO 2 - VALIDAZIONE DEI DATI DI METALLI NEI DEPOSIMETRI	
ALLEGATO 3 - VALIDAZIONE DEI DATI DI PM ₁₀	
ALLEGATO 4 - ANALISI DEL SUOLO CIRCOSTANTE LE POSTAZIONI DI MONITORAGGIO DELLE DEPOSIZIONI	
ALLEGATO 5 - INTERCONFRONTO TRA CAMPIONATORE PM ₁₀ AUTOMATICO E GRAVIMETRICO	

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 PRQA".

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.

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.

Nel 2014 si è fatto ricorso ad un ampio disegno sperimentale per ottenere un numero sufficiente di informazioni sulle caratteristiche delle deposizioni nel comprensorio della Spezia, tale approccio è proseguito con le campagne del 2015.

2.1 Numero e durata delle "campagne annuali di monitoraggio" del 2015

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 2015 sono state eseguite due campagne invernali (da gennaio a marzo) e due campagne estive (da giugno ad agosto).

Nel prospetto che segue sono elencati i periodi di monitoraggio effettuati nel corso del 2014 e 2015 includendo anche quelli della prescrizione 18:

Prescrizione 14			Prescrizione 18		
Data	Codifica	Note	Data	Codifica	Note
23/05 – 16/06/14	P14 14/0	Campagna di "bianco"	24/05 – 15/06/14	P18 14/0	Campagna di "bianco"
07/07 – 06/08/14	P14 14/1	Campagna di monitoraggio	-	-	-
06/08 – 09/09/14	P14 14/2	Campagna di monitoraggio	06/08 – 08/09/14	P18 14/1	Campagna di monitoraggio
19/01 – 18/02/15	P14 15/1	Campagna di monitoraggio	-	-	-
19/02 – 24/03/15	P14 15/2	Campagna di monitoraggio	04/02 - 04/03/15	P18 15/1	Campagna di monitoraggio
17/06 – 16/07/15	P14 15/3	Campagna di monitoraggio			
17/07 – 26/08/15	P14 15/4	Campagna di monitoraggio	23/07 - 02/09/15	P18 15/2	Campagna di monitoraggio

Tabella 1 - Postazioni di misura della prescrizione 14.

2.2 Postazioni di monitoraggio

La scelta delle postazioni, effettuata nel 2014, 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 almeno una postazione per tipologia significativa (fondo urbano e suburbano, traffico, industriale, ecc.). L'elenco delle postazioni utilizzate nelle campagne del 2015 è riportato nella Tabella 2 con le strumentazioni già esistenti e quelle integrate per lo svolgimento delle campagne.

Postazione	Tipologia ARPAL	Significatività per le deposizioni	Strumentazione esistente	Integrazione strumentazione meteo ¹	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 ²	(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	-	-	-

Tabella 2 - Postazioni di misura della prescrizione 14.

Nel 2015 sono state effettuate con l'utilizzo dei mezzi mobili ARPAL anche campagne puntuali elencate in Tabella 3 per valutare eventuali pressioni in alcuni punti critici.

Postazione	Campagna	Significatività per le deposizioni	Strumentazione utilizzata	Integrazione strumentazione meteo ³
Marina del Canaletto	P ₁₄ 15/1 P ₁₄ 15/2	Pressioni puntuali	NOx, CO, O ₃ , PM ₁₀ & PM _{2,5} (giornaliero & orario) deposimetri	VV, DV 10 m, TA, UR, PA
Vezzano	P ₁₄ 15/3 P ₁₄ 15/4	Ricadute CTE ENEL	NOx, CO, O ₃ , SO ₂ , PM ₁₀ & PM _{2,5} (giornaliero & orario)	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, RG
Melara	P ₁₄ 15/3 P ₁₄ 15/4	Ricadute CTE ENEL	NOx, CO, O ₃ , SO ₂ , PM ₁₀ & PM _{2,5} (giornaliero & orario)	VV, DV 10 m, TA, UR, PA
Follo	P ₁₄ 15/1 P ₁₄ 15/2	Valutazione QA in sostituzione della cabina della RQA temporaneamente dimessa	NOx, CO, O ₃ , SO ₂ , BTX, PM ₁₀ & PM _{2,5} (giornaliero & orario)	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, RG

Tabella 3 - Postazioni di misura mediante mezzo mobile della prescrizione 14.

¹ 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.

² 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, e riattivata a gennaio 2016 a cura delle proprietà (ENEL Produzione).

³ 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.

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

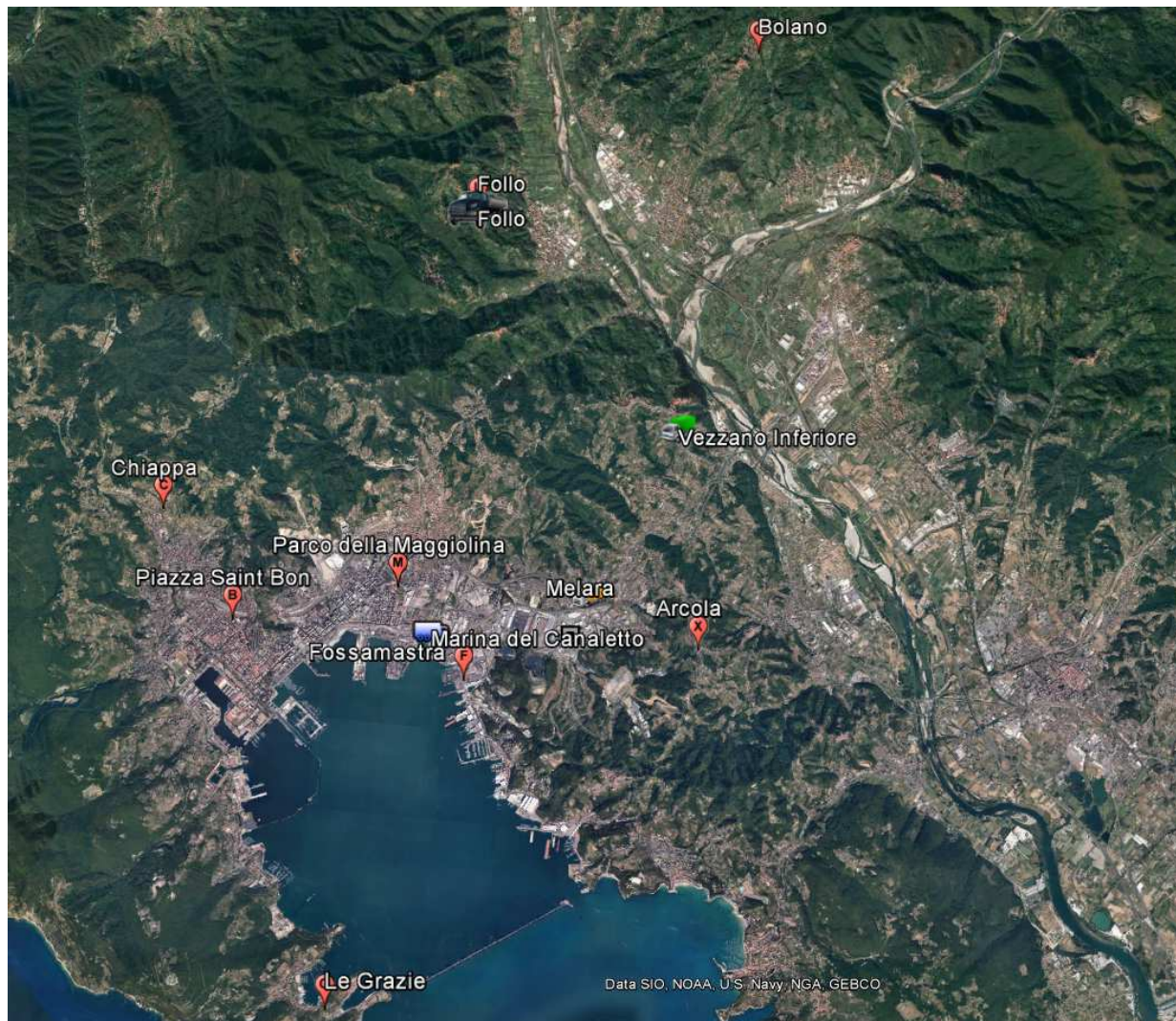


Figura 1 - Ubicazione delle postazioni di prelievo.

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:



Figura 2 – Deposimetri in configurazione di campionamento.

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

Tabella 4 – Limiti di quantificazione per i metalli.

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 µg/m²/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	DBaP	Genotossico	2A	2
Dibenzo(a,e)pirene	DBaP	Genotossico	3	2
Dibenzo(a,i)pirene	DBaP	Genotossico	2B	2
Dibenzo(a,h)pirene	DBaP	Genotossico	2B	2
Coronene	Cor	Genotossico	3	2

Tabella 5 - IPA determinati nelle deposizioni atmosferiche.

Note alla tabella:

* - IPA previsti dalla norma UNI EN 15890

§ - 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 ng/m²/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

Tabella 6 – Limiti di quantificazione per PCDD/F e PCB.

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 conseguenza naturale 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 34 per PCDD/F e nella Tabella 35 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).

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 per il 2015

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 e ARPAL, con procedura conforme alla norma UNI EN 15841:2009 e concordata dai rispettivi tecnici di laboratorio, con verifiche puntuali da parte di ARPAL sulle determinazioni CESI;
- analisi di PCDD/F, PCB *dl*, IPA: ARPAL effettuate sia sul filtro che sul filtrato, sommando i valori ottenuti;
- analisi dei metalli: effettuate da CESI o ARPAL con validazione dei risultati da parte dell'altro laboratorio.

2.4.5 Eventi accidentali durante il monitoraggio del 2015

Durante le campagne di monitoraggio si sono avuti alcuni eventi accidentali descritti di seguito.

- Postazione della Maggiolina - campagna invernale **P14 15/1**-rottura del deposimetro in vetro durante il trasporto con perdita totale del campione per la determinazione degli inquinanti organici.
- Postazione di Follo - campagna invernale **P14 15/2**,-a causa delle violente raffiche di vento (vedi cap 3), rovesciamento dei deposimetri e seguente sostituzione. La campagna è pertanto durata 19 giorni (dal 06/03/2015 al 24/03/2015) anziché 33.

⁴ WHO: Organizzazione Mondiale della Sanità

⁵ Menichini, E., & Viviano, G., 2004



Figura 3 – Rovesciamento e rottura dei deposimetri presso la postazione di Follo nella corso della P14 15/2.

- Postazione di Arcola - campagna estiva **P14 15/4**, - a causa delle precipitazioni elevate (cap. 3), il deposimetro è risultato completamente pieno di acqua al limite della sua capacità di raccolta (circa 290 mm). Questo evento non ha determinato conseguenze sul campionamento.

2.4.6 Validazione dei risultati

Nell'allegato 2 sono elencati i campioni di deposizione su cui ARPAL o CESI hanno eseguito le validazioni.

Sono stati validati 86 campioni su 99 eseguendo 9 parametri su 9 con un risultato pari a 86 % di conformità e pertanto sono stati utilizzati tutti i risultati ottenuti.

2.5 Analisi integrative rispetto alla prescrizione AIA

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

Nella fase acquosa dei deposimetri sono state determinate le seguenti specie ioniche: Na, K, Ca, Mg, NH₄, SO₄, NO₃ e Cl, utilizzando i metodi ISO 10304-1:1992 (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻), ISO14911:1998 (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.

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

Sulle stesse postazioni sono stati determinati su un numero selezionato di campioni di PM₁₀ 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

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 centraline meteorologiche installate nei siti di monitoraggio.

La lista completa delle postazioni 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.

Postazione meteo	Tipologia	Quota slm (m)	Parametri meteo misurati ⁶	inizio/fine misura
Comune della Spezia ⁷	Stazione fissa	40	VV, DV 6 m, TA, UR, PA, RG, PR	-
Porto Lotti	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	-
Santa Teresa	Stazione fissa	50	VV, DV 8 m	-
Chiappa	Integrazione strumentazione CESI	60	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, PR	Dal 01/01 al 02/03 Dal 16/06 al 17/10
Le Grazie	Integrazione strumentazione CESI	20	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, PR, RG, RN	Dal 01/01 al 02/03 Dal 16/06 al 17/10
Bolano	Integrazione strumentazione CESI	325	VV, DV 10 m, TA, UR, PA, PR, RG, RN	Dal 01/01 al 02/03 Dal 16/06 al 17/10
Follo#1	Integrazione strumentazione CESI	220	VV, DV 4 m, TA	Dal 01/01 al 02/03 Dal 16/06 al 17/10
Follo#2	Laboratori mobili ARPAL	220	VV, DV 10	Dal 17/01 al 16/03
Canaletto	Laboratori mobili ARPAL	1	VV, DV 10	Dal 17/01 al 17/03
Melara	Laboratori mobili ARPAL	20	VV, DV 10	Dal 17/06 al 30/08
Vezzano	Laboratori mobili ARPAL	165	VV, DV 10	Dal 16/06 al 30/08

Tabella 7 – Postazioni meteorologiche utilizzate

3.1 Caratteristiche meteorologiche generali del periodo

Le caratteristiche meteorologiche delle quattro campagne di monitoraggio, che si sono sviluppate, le prime due tra inverno e primavera, le altre in estate, sono state ovviamente differenti ma in linea con le attese, seppur con alcune significative anomalie rispetto ad alcuni valori climatologici.

In particolare mentre nel corso della campagna **P14 15/1** e della campagna **P14 15/2** è prevalsa l'instabilità con frequenti episodi di venti intensi (tipico del periodo a cavallo tra inverno e primavera), durante la campagna **P14 15/3** si sono invece avute condizioni di bel tempo stabile e ventilazione limitata al regime di brezza: ciò grazie al persistere di un campo di alta pressione tipicamente estivo ma quanto mai persistente con praticamente assenza totale di precipitazioni. Nella prima parte della campagna **P14 15/4** ha continuato il dominio di questa alta pressione, caratterizzata anche da richiami subtropicali di origine africana e temperature ampiamente al di sopra della media; intorno a Ferragosto si sono avute le prime infiltrazioni di aria più fresca di origine atlantica: si è assistito dunque ai primi guasti tipici del periodo di 'fine estate' con una serie di episodi temporaleschi caratterizzati

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.

⁷ Causa rottura a seguito di fulminazione in data 31/01 i dati del sensore vento non sono stati disponibili fino al 07/03 e dunque nel corso della campagna P18 15/1 sono stati utilizzati per questo parametro i soli dati dell'anemometro di Autorità Portuale posizionato sulla copertura della sede della Capitaneria di Porto.

anche da precipitazioni per intensità e valori cumulati molto elevati (oltre 120 mm in poche ore il giorno 24 agosto), da un elevatissimo numero di fulminazioni ed da violente raffiche di vento.

Andando più nel dettaglio, la campagna **P14 15/1** ha visto inizialmente un regime caratterizzato da una progressiva espansione verso Nord dell'anticiclone atlantico e da un graduale abbassamento di una circolazione depressionaria che ha incominciato a far affluire aria fredda di origine sub-polare verso il Mediterraneo: ciò ha determinato un generalizzato graduale abbassamento delle temperature dapprima a Nord delle Alpi e quindi verso le Baleari ed il Mediterraneo occidentale.

La situazione è peggiorata ulteriormente quando, nell'ultima decade di gennaio, il continente europeo viene interessato da un vasto sistema depressionario caratterizzato da diversi passaggi frontali: intorno al 25-26 del mese un passaggio frontale su Triveneto e Balcani, seguito da una rimonta anticiclonica sull'Europa occidentale, determina un intenso gradiente barico Nord-Sud sull'Italia e l'innescò di correnti più fredde e burrascose di Grecale che hanno dato luogo ad un marcato calo delle temperature anche nello spezzino. Gennaio si chiude con l'espansione di una nuova struttura depressionaria alimentata da masse di aria fredda polari: da essa si dipartono i sistemi frontali che vanno ad investire il continente europeo, per poi raggiungere il Mediterraneo con un profondo minimo sottovento sul Ligure negli ultimi giorni del mese; questa situazione ha dato luogo a venti forti di libeccio e mare agitato.

Il mese di febbraio si apre sull'Europa centro settentrionale con temperature in calo rispetto al mese precedente, più in linea con l'inverno, a causa di ripetute discese di aria polare. Tale situazione si è protratta nella prima metà del mese con il dominio di una vasta zona depressionaria sul Mediterraneo responsabile di ripetuti richiami di masse d'aria fredda, dall'Europa Nord-orientale: tale circolazione ha portato maltempo su gran parte delle regioni tirreniche con neve in Appennino a quote relativamente basse nell'interno. La Liguria, in questa prima parte del mese ha visto nevicate sui rilievi e lungo i versanti padani, accompagnate da rovesci nevosi e circolazione prevalente dai quadranti orientali.

Nella seconda parte del mese di febbraio si evidenzia come i minimi di pressione restino decisamente più confinati verso il Canale di Sicilia e la Tunisia: ciò ha comportato valori di geopotenziale negativi in particolare sul Tirreno centro meridionale e le isole maggiori, con un tempo spiccatamente instabile, mentre sul Nord-Italia si riescono a evidenziare valori nella norma a causa di un generale aumento della pressione. Ciò ha avuto luogo in due fasi, dal 10 al 13 e dal 16 al 20, quando si sono avute condizioni di marcata stabilità atmosferica evidenti nel grafico sottostante negli episodi di inversione termica, che si ricordano essere configurazioni favorevoli all'intrappolamento al suolo degli inquinanti.

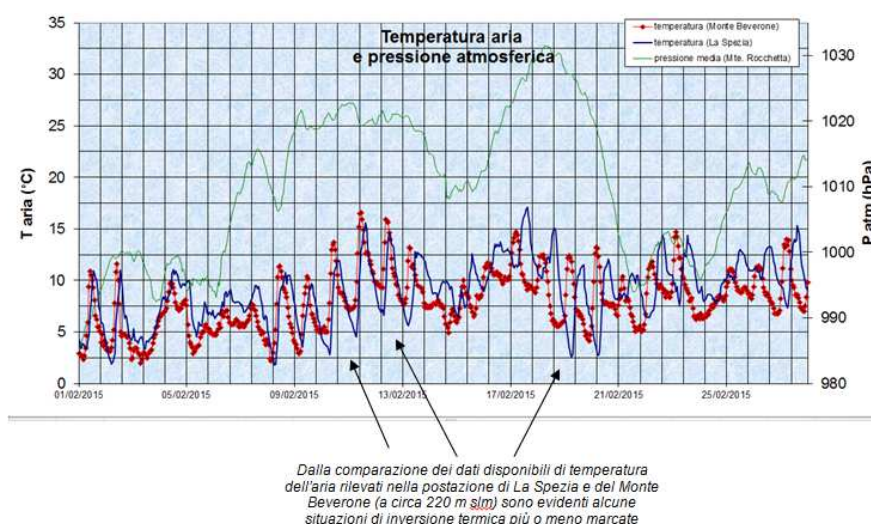


Figura 3 – Andamento di alcuni parametri meteorologici durante il mese di febbraio 2015.

Nel corso della campagna **P14 15/2**, più precisamente intorno alla terza settimana del mese di febbraio, si segnala una veloce irruzione di aria fredda e instabile sul Nord Italia, associata a rovesci e nevicate che in Liguria, anche in questa occasione, sono rimaste prevalentemente confinate sul versante padano anche se quasi sempre accompagnati da anomali temporali costieri, dall'aspetto più primaverile, con eccezionali grandinate, anche sulla nostra provincia.

La prima settimana di Marzo si apre all'insegna di intensi passaggi depressionari sul Mediterraneo che scendendo dal vicino Atlantico fino alla Spagna e Baleari, si muovono verso le regioni tirreniche e i Balcani, dando luogo a significativo maltempo, precipitazioni diffuse e abbondanti nevicate sulle Alpi. Migliore nel complesso il tempo sull'Europa settentrionale a causa di diverse fasi anticicloniche che hanno visto a tratti un collegamento tra l'anticiclone delle Azzorre e quello Russo, influenzando la traiettoria del flusso perturbato occidentale: questa configurazione di blocco ha comportato la discesa del flusso perturbato verso latitudini più meridionali, tendendo poi a 'invorticarsi' sull'area Mediterranea. La prima evidenza di questo scenario si ha intorno al giorno 5, quando un profondo minimo di 991 hPa sul basso Tirreno ha richiamato intense correnti fredde Balcaniche, legate a violenti venti di tempesta che hanno provocato ingenti danni (con raffiche da E sulla città di Spezia e di oltre 25 m/s e di oltre 30 m/s presso il Monte Beverone) e che hanno prodotto anche il rovesciamento della postazione delle deposizioni di Follo con rottura del sistema di campionamento, come già evidenziato nel capitolo 2.

Si sono poi registrati altri episodi di tempo perturbato verso il 16-18 del mese quando un'occlusione di un vasto sistema frontale sul Mediterraneo occidentale (con minimo sulla Sardegna) causa nei giorni successivi su tutte le regioni tirreniche della Penisola condizioni di marcata instabilità con piogge diffuse e venti di burrasca e nuove discese perturbate atlantiche attorno al 24-25 in corrispondenza del termine del monitoraggio.

In conclusione gli unici momenti di tempo relativamente più stabile sulla nostra provincia si sono avuti nel corso della seconda settimana del mese e tra il 16 ed il 20, grazie al consolidamento di condizioni anticicloniche e temporaneo generale miglioramento delle condizioni meteorologiche.

La campagna **P14 15/3** si è svolta a cavallo dei mesi di giugno e luglio ed è stata caratterizzata dal dominio pressoché indisturbato di una struttura anticiclonica sull'Europa, alta pressione che ha confinato il flusso perturbato a nord del 55° parallelo per quasi tutto il periodo.

Solo nella terza settimana di giugno nell'anticiclone, estesosi temporaneamente verso Nord-Est, si è aperto una breccia consentendo la discesa della depressione atlantica verso i Balcani: sono dunque entrate alcune perturbazioni atlantiche sul Nord Italia con un conseguente aumento significativo dell'instabilità sul Mediterraneo centrale e spazio per episodi temporaleschi, anche localmente forti, che però hanno solo marginalmente interessato la nostra provincia.

Ma già nell'ultima settimana del mese si è avuta una significativa ripresa del campo barico che ha comportato un progressivo aumento delle temperature e condizioni di crescente disagio per il caldo.

Anche il mese di Luglio si apre con condizioni di bel tempo grazie al permanere di un campo di alta pressione sull'Europa centro occidentale ed il Mediterraneo caratterizzato da richiami subtropicali di origine africana; questa configurazione è stata comunque intervallata, intorno all'inizio e alla metà del mese, da periodi che hanno visto una parziale ripresa dell'anticiclone delle Azzorre. Nel complesso questo scenario sinottico ha comportato un'azione di protezione rispetto all'entrata dei sistemi atlantici che per gran parte del mese sono rimasti più a occidente in Atlantico (a latitudini superiori al 45° parallelo Nord), permettendo un'intensa avvezione calda di origine subtropicale dal Nord Africa. L'Europa centro occidentale è stata interessata da temperature eccezionalmente alte, legate all'alta pressione africana che in quota è caratterizzata da valori di geopotenziale particolarmente elevati (rispetto all'anticiclone delle Azzorre) in grado di inibire qualunque moto verticale.

Il persistere di configurazioni anticicloniche ha comportato valori di pressione decisamente sopra l'atteso soprattutto nelle prime due decadi del mese, salvo un brevissimo periodo attorno al 6 che ha

visto una temporanea discesa di un sistema frontale verso le alpi orientali e Balcani associato alla discesa di aria di origine polare che però non ha prodotto alcun fenomeno sull'area di nostro interesse. Dal punto di vista termico, si evidenzia sulla Liguria un andamento medio caratterizzato da un'anomalia positiva a 850 hPa (circa 1550 m) di circa $1.5/+2.5$ °C; vi sono poi alcuni indicatori climatici, quali le "notti tropicali" (che esprime il numero di giorni con temperatura minima dell'aria maggiore di 20°C), ed i "giorni caldi" (il numero di giorni in cui la temperatura massima è maggiore di 29°C) che evidenziano ancora di più il carattere di straordinarietà di questo parametro nel corso del mese di luglio, con valori più che raddoppiati rispetto alla climatologia.

Nel corso della campagna **P14 15/4** lo scenario non muta almeno fino nell'ultima settimana di luglio allorché l'ingresso di un sistema atlantico ha attenuato leggermente l'incontrastato quanto duraturo dominio anticiclonico con condizioni di temporanea variabilità, legata alla formazione di una serie di minimi secondari sul golfo Ligure: si sono pertanto rilevati venti più intensi sud-occidentali e moto ondosio in aumento più deciso. Ma le temperature sono rimaste comunque sopra i valori climatologici. Anche Agosto esordisce con il dominio dell'alta pressione africana sul Nord Italia, caratterizzata da temperature ampiamente al di sopra della media.

Dobbiamo aspettare la metà del mese per le prime infiltrazioni di aria più fresca di origine atlantica, che hanno comportato un peggioramento meteo in concomitanza con una progressiva attenuazione del campo anticiclonico. In particolare, verso Ferragosto, il passaggio di un sistema frontale dalla Francia verso le regioni Alpine e Balcaniche, ha determinato, con l'ingresso di aria più fresca atlantica (-15°C a 500 hPa) ed un mare eccezionalmente caldo, condizioni favorevoli alla formazione di temporali, oltre allo sviluppo di un eccezionale numero di trombe d'aria avvistate nel Levante, che per fortuna non hanno interessato la costa.

Dopo una parziale rimonta anticiclonica legata a un flusso più secco settentrionale e correnti di Maestrale si è assistito a un nuovo significativo cedimento della pressione attorno al 23-25 di agosto, allorché si assiste al passaggio di un sistema temporalesco preceduto da una significativa avvezione di aria caldo-umida. Questa avvezione ha comportato l'innescio di forti rovesci temporaleschi che hanno stazionato per diverse ore sul Levante e l'alta Toscana durante le prime ore del 24 agosto e che hanno prodotto diversi allagamenti nello spezzino: i fenomeni sono stati caratterizzati da intensità e cumulate molto elevate (100 mm in 2 ore presso la postazione ARPAL della Spezia Comune) e da un elevatissimo numero di fulminazioni, associato a violente raffiche di vento.

Nella sottostante figura sono plottate le precipitazioni cumulate nel corso della campagna: è evidente l'estrema variabilità di questo parametro sulla regione, che ha presentato valori in linea con la climatologia nel Ponente, mentre, soprattutto sulla provincia della Spezia, valori molto elevati rispetto all'atteso.

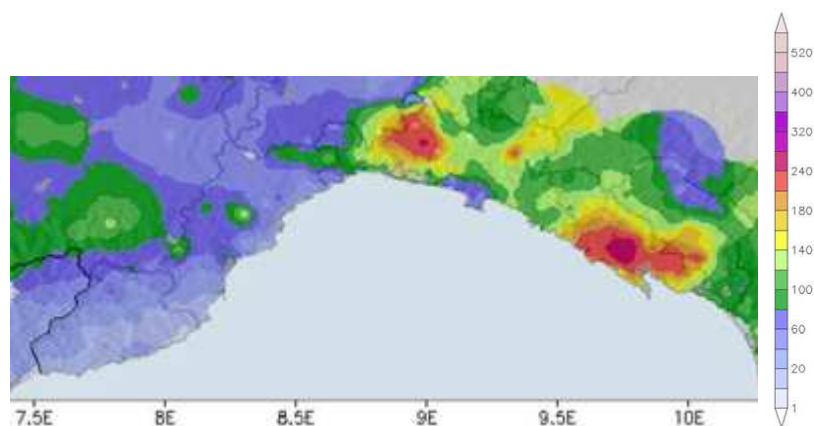


Figura 4 – Precipitazioni cumulate in mm durante la "campagna estiva P14 15/4".

3.1.1 Andamento della temperatura e dell'umidità

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

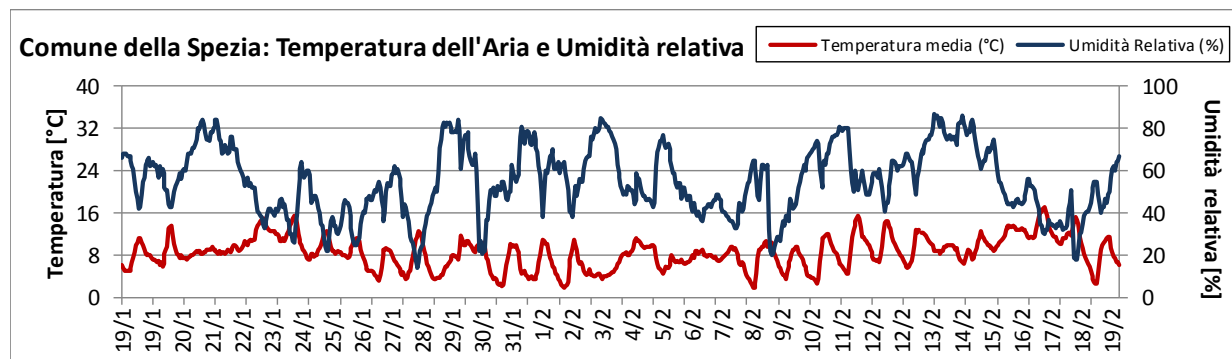


Figura 5 – Andamento temporale della temperatura e umidità relativa durante la "campagna invernale P14 15/1".

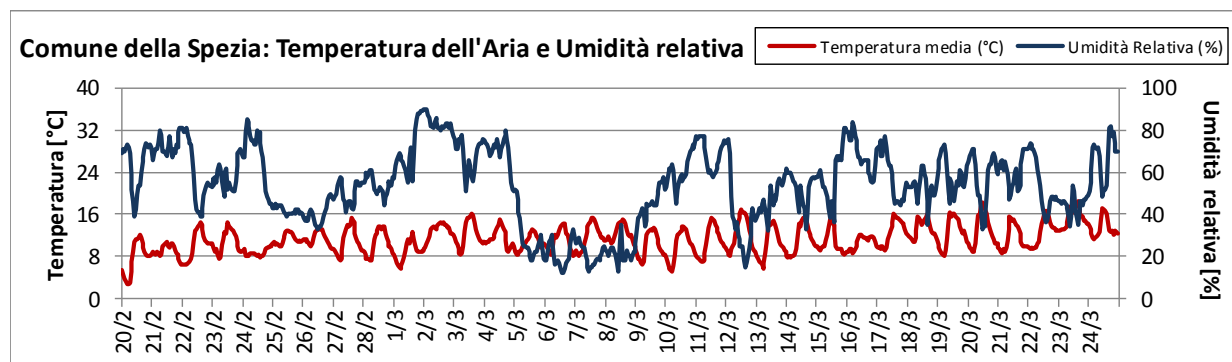


Figura 6 – Andamento temporale della temperatura e umidità relativa durante la "campagna invernale P14 15/2".

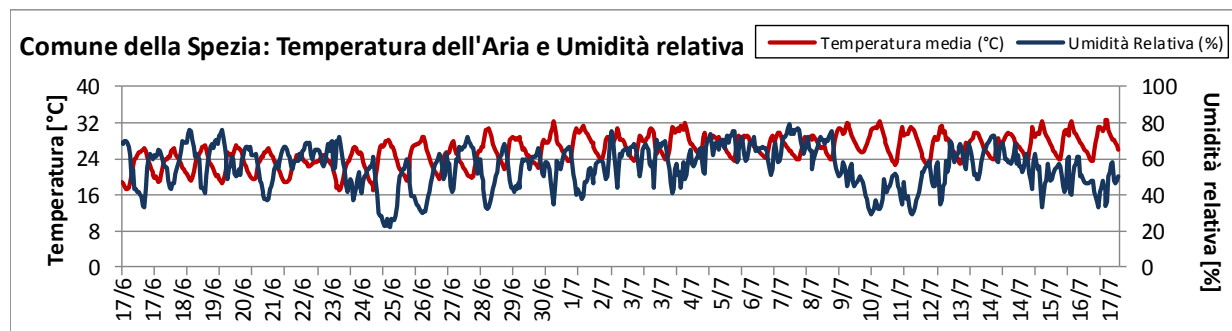


Figura 7 – Andamento temporale della temperatura e umidità relativa durante la "campagna estiva P14 15/3".

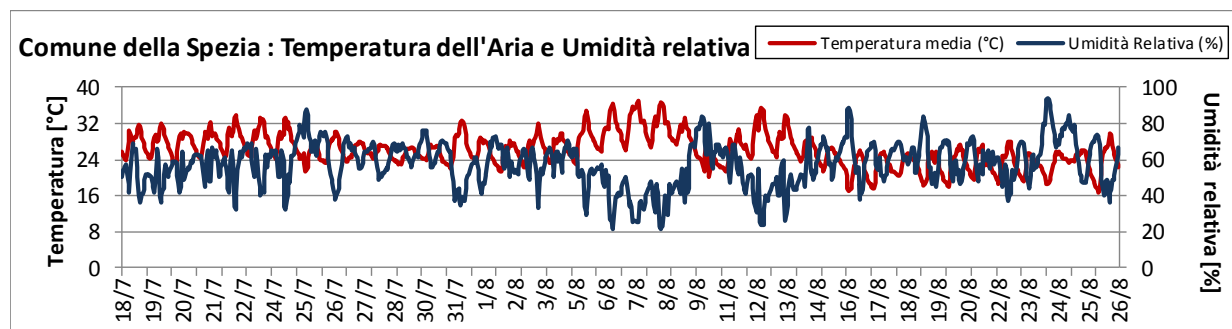


Figura 8 – Andamento temporale della temperatura e umidità relativa durante la "campagna estiva P14 15/4".

Il prospetto seguente riassume alcuni indici statistici di temperatura e umidità nelle tre campagne per la postazione del Comune della Spezia:

	Campagna invernale		Campagna estiva	
	P14 15/1	P14 15/2	P14 15/3	P14 15/4
Temperatura				
media	8	11	26	26
minimo	2	3	17	17
massimo	17	18	33	37
mediana	9	11	26	26
Umidità				
media	55	54	56	57
minimo	14	12	22	21
massimo	87	90	79	94
mediana	54	55	57	58

Si evidenzia come tutte le campagne sono state caratterizzate da temperature mediamente sopra la norma e valori di umidità particolarmente elevati nel corso del periodo estivo

3.1.2 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, non vi sono state precipitazioni e la radiazione globale diurna è stata superiore al 70% rispetto a quella teorica di La Spezia (1361 W/m^2). Nei giorni in cui non si sono avuti eventi di precipitazione, ma la radiazione solare è risultata inferiore al 70% di quella teorica il cielo è stato coperto. Nei giorni in cui il tempo è stato perturbato, si sono avuti eventi di precipitazione ed il cielo è stato parzialmente o totalmente coperto (radiazione solare inferiore al 70% di quella teorica). 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 è stato parzialmente o totalmente coperto, e vi sono state 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:

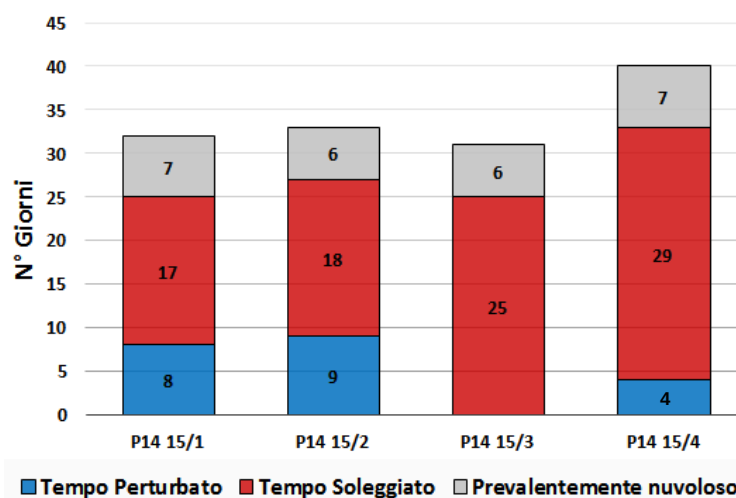


Figura 9 - Ripartizione tra giornate soleggiate e con tempo perturbato nei periodi di monitoraggio

Il periodo più perturbato si è verificato, come da attese, durante le prime due campagne invernali: in particolare durante la campagna **P14 15/2** si sono avuti numerosi eventi meteorici (ben 11) in alcuni casi anche molto intensi (v. par. 3.3); durante la campagne estive sono prevalse le condizioni di tempo soleggiato, in modo comunque più marcato durante la campagna **P14 15/3**, caratterizzata da soli 6 giorni di cielo coperto.

3.2 Anemometria

Qui di seguito sono riportate le Rose dei Venti nell'area della Spezia nei quattro periodi di monitoraggio.

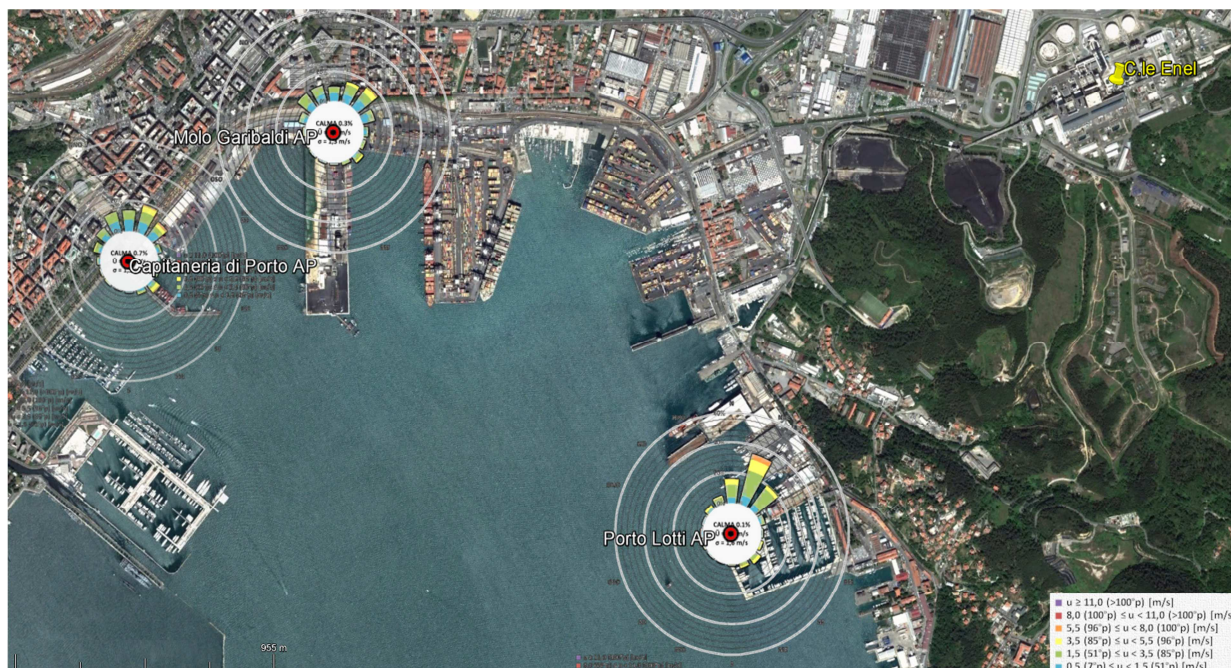


Figura 10 - Rose dei venti durante la "campagna invernale P14 15/1".



Figura 11 - Rose dei venti durante la "campagna invernale P14 15/2".

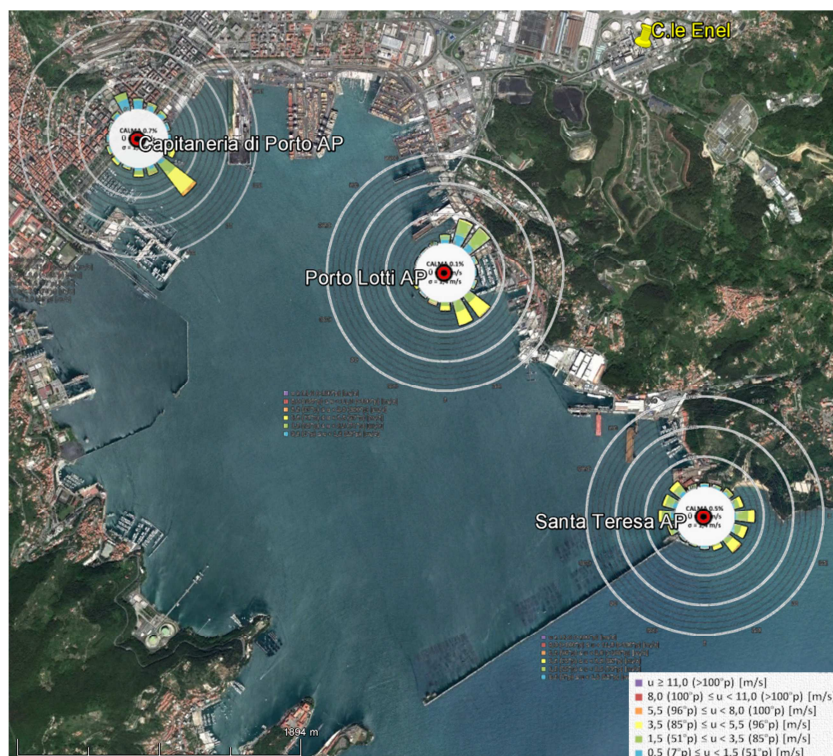


Figura 12 - Rose dei venti durante la "campagna estiva P14 15/3".

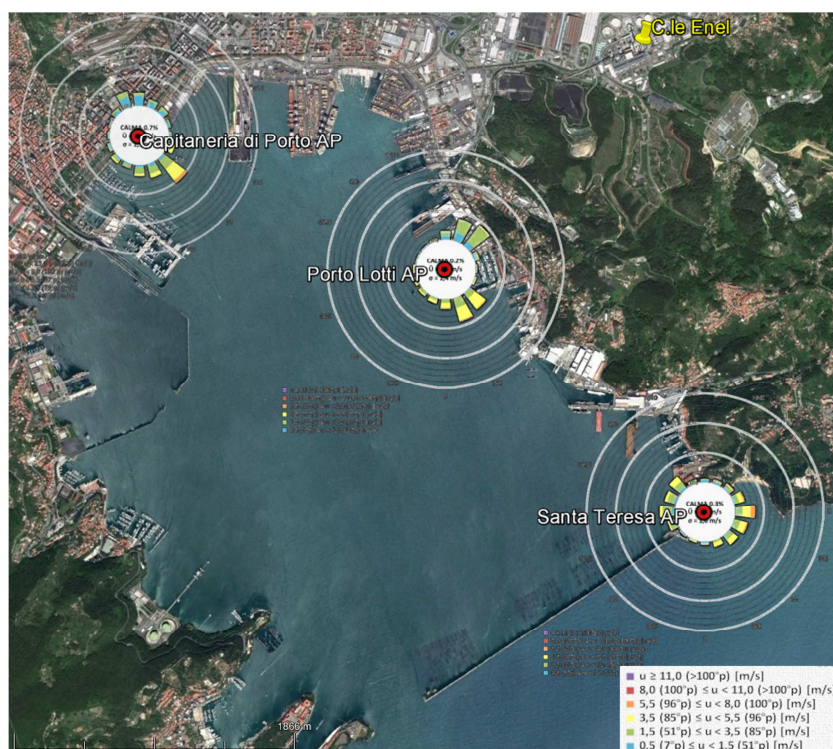


Figura 13 - Rose dei venti durante la "campagna estiva P14 15/4".

I venti hanno mostrato un comportamento significativamente differente nel corso dei quattro periodi di monitoraggio, con i venti più intensi (sopra i 6 m/s) provenienti quasi sempre dai quadranti settentrionali nelle campagne invernali e dai quadranti meridionali in quelle estive, durante le quali sono ben evidenti le brezze marino-costiere.

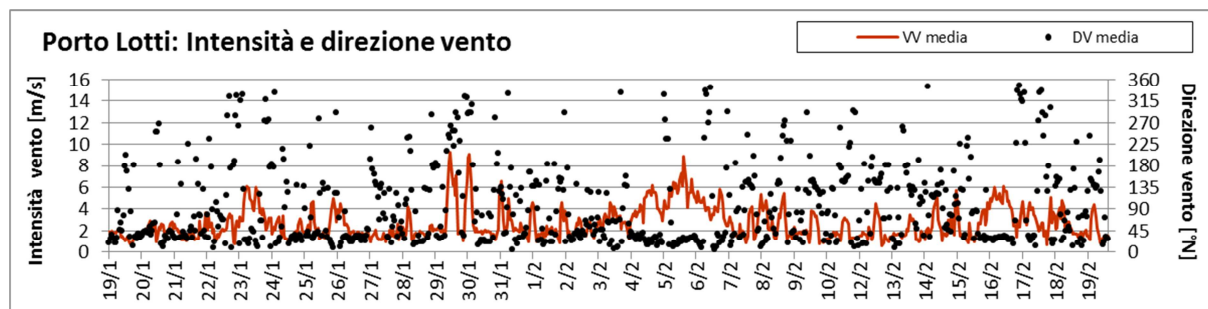


Figura 14 - Intensità e direzione del vento durante la Campagna P14 15/1 (Porto Lotti).

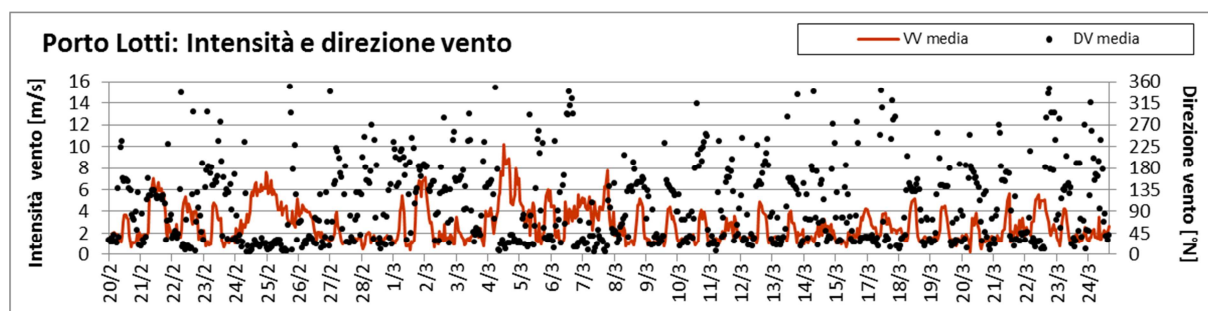


Figura 15 - Intensità e direzione del vento durante la Campagna P14 15/2 (Porto Lotti).

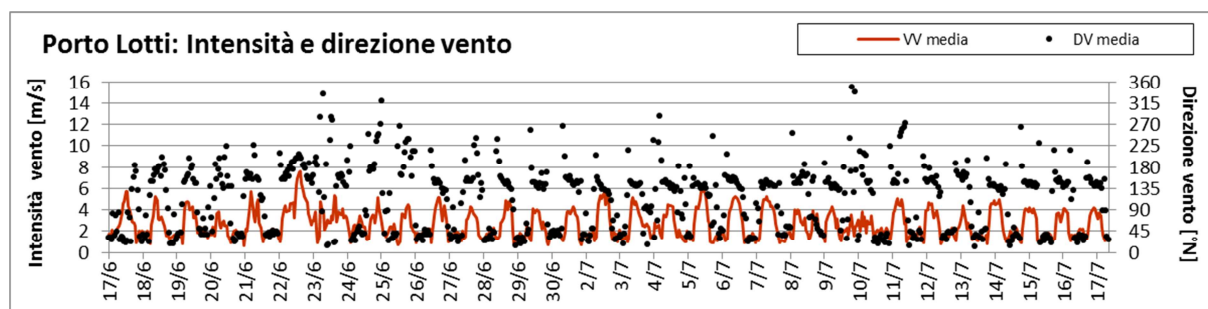


Figura 16 - Intensità e direzione del vento durante la Campagna P14 15/3 (Porto Lotti).

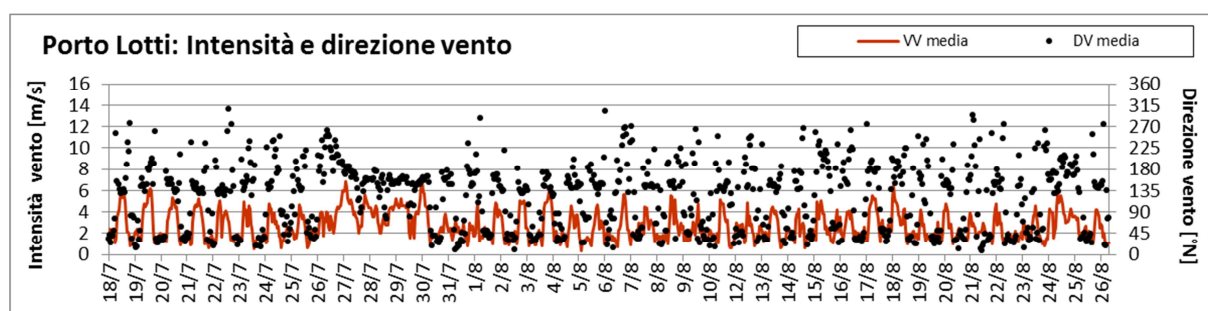


Figura 17 - Intensità e direzione del vento durante la Campagna P14 15/4 (Porto Lotti).

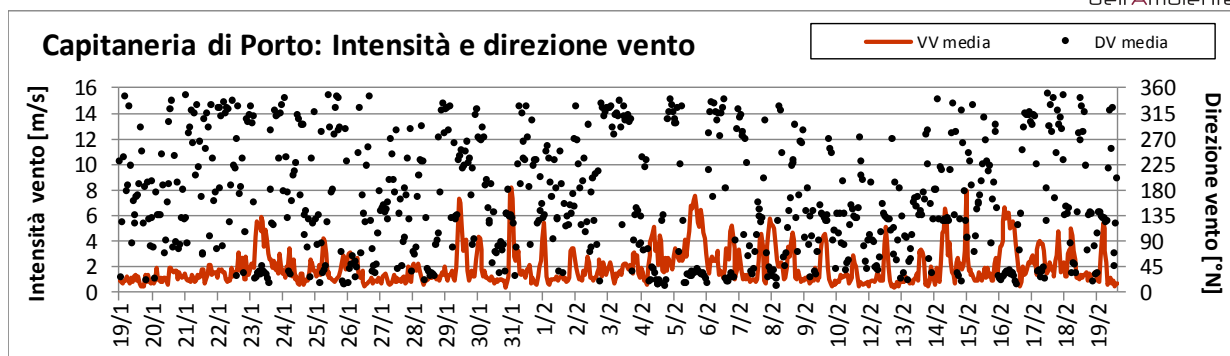


Figura 18 - Intensità e direzione del vento durante la Campagna P14 15/1 (Capitaneria di Porto).

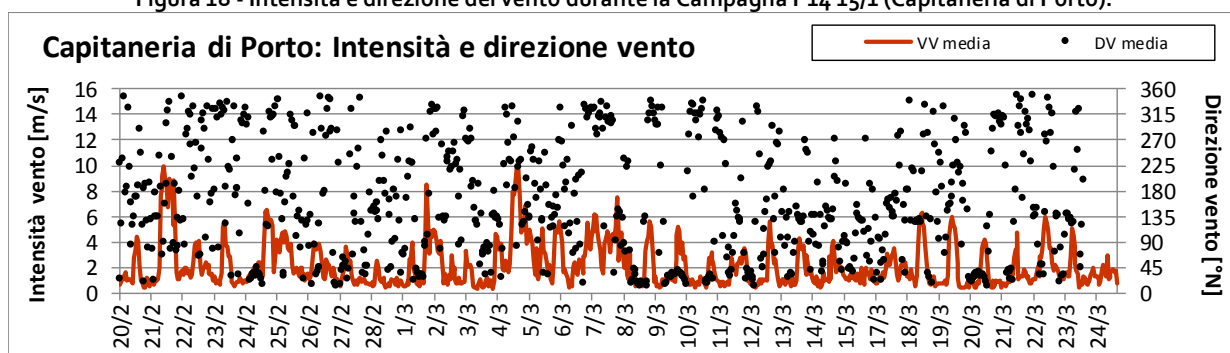


Figura 19 - Intensità e direzione del vento durante la Campagna P14 15/2 (Capitaneria di Porto).

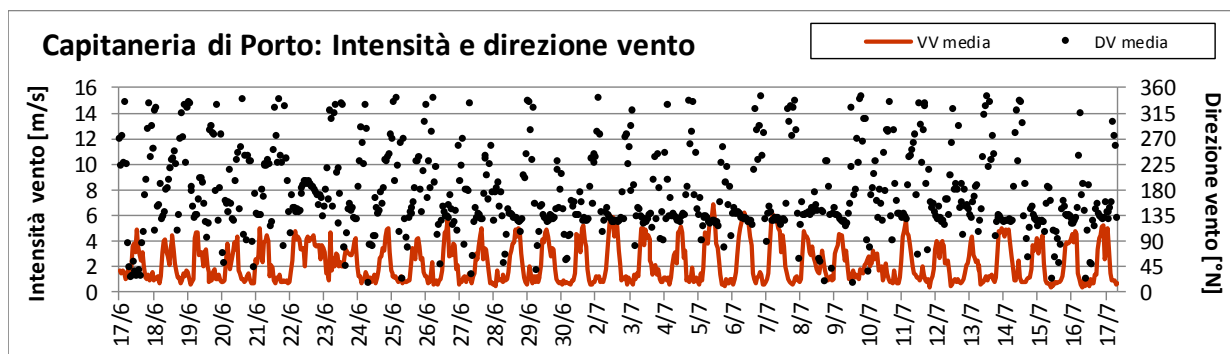


Figura 20 - Intensità e direzione del vento durante la Campagna P14 15/3 (Capitaneria di Porto).

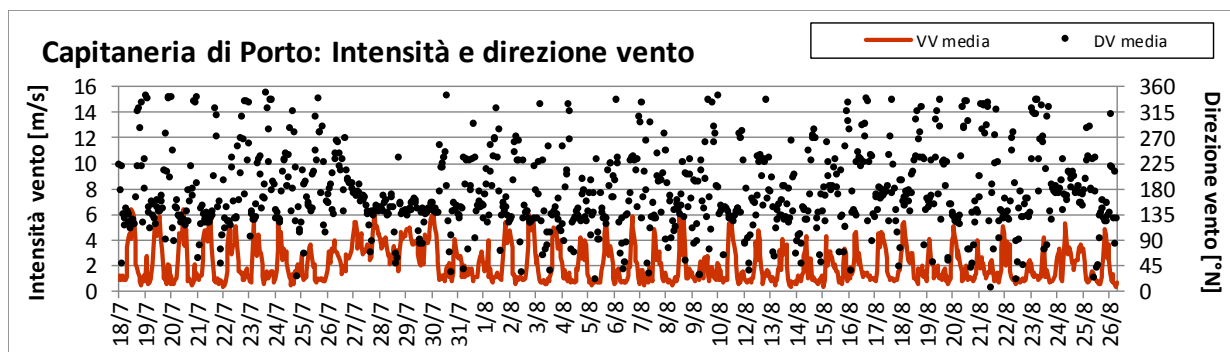


Figura 21 - Intensità e direzione del vento durante la Campagna P14 15/4 (Capitaneria di Porto).

Si noti la differenza dell'andamento della velocità del vento tra le campagne invernali e quelle estive: in queste ultime, in assenza di tempo perturbato, è ben evidente la ciclicità della velocità del vento (legata per l'appunto ai meccanismi di brezza) con punte oltre i 4 m/s, condizioni queste che possono contribuire significativamente ad un risollevarimento periodico delle polveri depositate al suolo.

Di seguito sono inoltre riportate le rose dei venti ricavate dai dati presenti dalle stazioni meteo dei laboratori mobili ARPAL, installati a Follo e Canaletto durante la campagna invernale e a Vezzano e Melara, nel periodo estivo: tali dati possono essere utili per una migliore visione della situazione esattamente sul sito di campionamento.

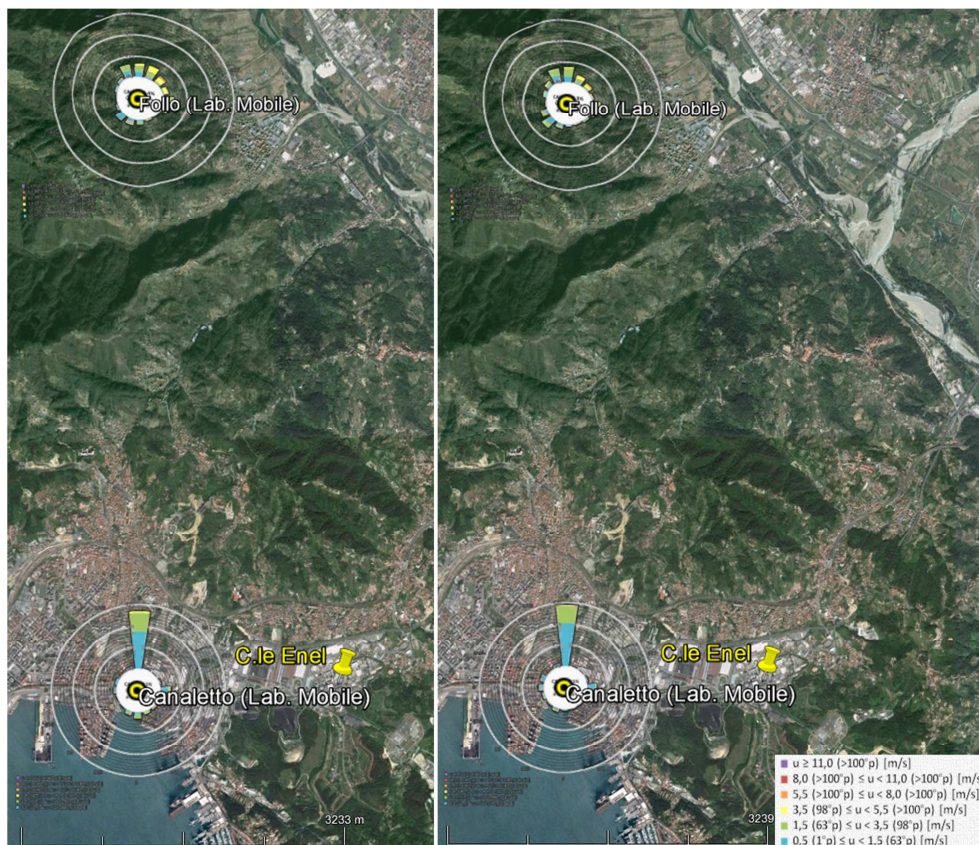


Figura 22 - Campagna P14 15/1 (a sinistra) e 15/2 (a destra) (Laboratori Mobili Arpal).

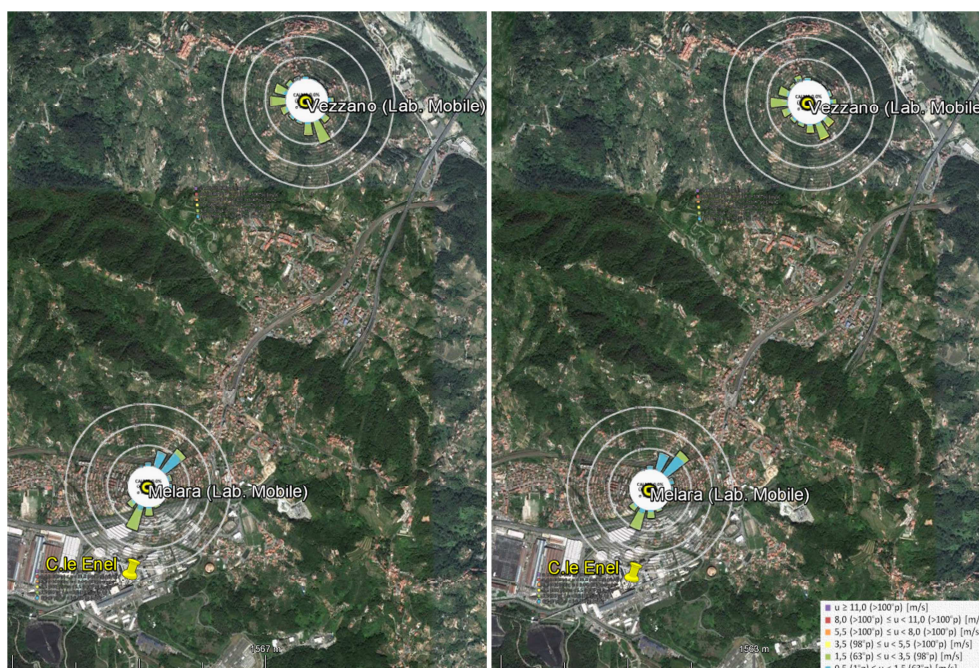


Figura 23 - Campagna P14 15/3 (a sinistra) e 15/4 (a destra) (Laboratori Mobili Arpal).

È evidente come durante la campagna **P14 15/1** e la campagna **P14 15/2** si è avuto presso la postazione del Canaletto una netta prevalenza dei venti da Nord che si sono sovrapposti al tipico regime di brezza costiera che caratterizza in modo più marcato questo sito durante la bella stagione, mentre, a Follo, oltre le componenti settentrionali, si sono avuti alcuni eventi dai quadranti sud-occidentali: dall'analisi della distribuzione delle classi di velocità per direzione rilevati in quest'ultima postazione si evidenzia comunque il sistematico prevalere della componente settentrionale per valori sopra i 6 m/s.

Nel corso della campagna **P14 15/3** e la campagna **P14 15/4** presso entrambi i siti i venti sono risultati deboli (nessun valore superiori ai 6 m/s): nel sito di Melara la direzione prevalente del vento si è sviluppata lungo l'asse SSO-NE, secondo gli andamenti tipici della circolazione di brezza, mentre a Vezzano i venti hanno spirato un po' da tutti i quadranti, eccezion fatta da quelli settentrionali, risentendo in modo evidente della complessa orografia circostante.

In termini di frequenza di velocità del vento, i periodi di monitoraggio considerati non sono stati particolarmente diversi, anche se vi è stata una frequenza maggiore di ore con venti a velocità tra i 2 m/s e 4 m/s nel periodo estivo (**P14 15/3** e **P14 15/4**) rispetto a quello invernale. La figura che segue riassume la frequenza di ore con differenti velocità di vento nelle campagne di monitoraggio invernale ed estiva. I dati sono desunti dalle misure anemometriche relative alla postazione di Porto Lotti:

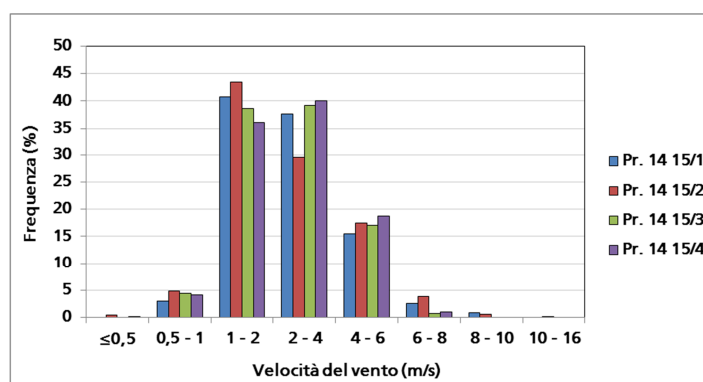


Figura 24 - Frequenze della velocità del vento nei quattro periodi di monitoraggio

La Tabella 8 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
P14 15/1	766	0	23	312	288	118	19	6	0
P14 15/2	792	3	38	344	234	138	30	4	1
P14 15/3	734	0	32	284	288	125	5	0	0
P14 15/4	958	1	39	345	384	179	10	0	0

Tabella 8 – Numero di ore con differenti velocità del vento nelle tre campagne di monitoraggio.

Nelle campagne **P14 15/1** e **P14 15/2**, si sono avute raffiche di vento abbastanza forti, con velocità maggiori di 6 e 8 m/s non presenti, invece, nelle campagne successive. Tali eventi nel periodo invernale, potrebbero giustificare una maggiore dispersione di polveri sedimentabili, con una conseguente minore deposizione. Viceversa, venti con intensità media (2 - 4 m/s) associati a forti precipitazioni potrebbero aver apportato un accumulo di polveri depositate a pochi chilometri dal centro urbano, come verificatosi nella campagna **P18 15/4**.

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 significativi⁸ e la precipitazione totale misurata presso la postazione del Comune della Spezia:

	Campagna P14 15/15/1	Campagna P14 15/15/2	Campagna P14 15/15/3	Campagna P14 15/15/4
N° eventi meteorici	5	7	3	7
N° giorni totali	9	11	3	10
Precipitazione totale [mm]	143	82	4	215

Le precipitazioni totali sono state significativamente differenti tra le varie campagne ma in linea con la climatologia per le prime tre campagne, eccezionalmente più elevate, con valori di gran lunga superiori da quelli attesi, durante la campagna **P14 15/4**, anche se concentrati in 4-5 episodi. Di seguito è mostrato l'andamento temporale degli eventi di precipitazione nei tre periodi di monitoraggio:

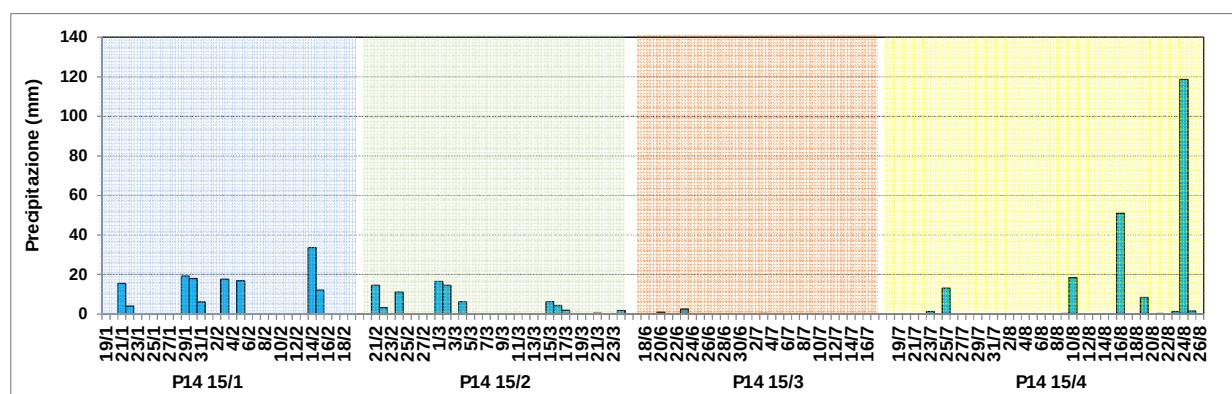


Figura 25 - Precipitazioni durante il periodo delle campagne

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

- Campagna **P14 15/1**: l'evento più intenso è avvenuto a cavallo della metà di febbraio, quando tra 14 e 15 si sono rilevati oltre 50 mm di precipitazione;
- Campagna **P14 15/2**: durante questo periodo i giorni con piogge più intense sono stati tra il 28 febbraio ed il 02 marzo: durante questi 3 giorni si sono misurati oltre 60 mm di pioggia;
- Campagna **P14 15/3**: durante questo periodo si sono avuti 3 eventi, nessuno plurigiornaliero ed uno solo uno relativamente significativo: circa 4 mm in data 23 giugno.
- Campagna **P14 15/4**: questo periodo ha presentato le caratteristiche che si sono maggiormente discostate dalla climatologia: singole giornate con quantitativi cumulati sempre molto bassi (< 10 mm) ed un unico evento plurigiornaliero con una cumulata superiore ai 100 mm (23-25 agosto).

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:

⁸ 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 P14 15/1					
Bolano	BL	19/01/2015	19/02/2015	207	231
Follo	FL	19/01/2015	19/02/2015	162	202
Arcola	AR	19/01/2015	19/02/2015	155	173
Le Grazie	LG	19/01/2015	19/02/2015	154	159
Chiappa	CH	19/01/2015	19/02/2015	170	202
Maggiolina	MG	19/01/2015	19/02/2015	188	-
Saint Bon	SB	19/01/2015	19/02/2015	203	202
Fossamastra	FS	19/01/2015	19/02/2015	155	173
Canaletto	MM	19/01/2015	19/02/2015	153	173
Campagna P14 15/2					
Bolano	BL	20/02/2015	24/02/2015	80	87
Follo	FL	20/02/2015	24/02/2015	63	14
Arcola	AR	20/02/2015	24/02/2015	78	75
Le Grazie	LG	20/02/2015	24/02/2015	80	87
Chiappa	CH	20/02/2015	24/02/2015	98	116
Maggiolina	MG	20/02/2015	24/02/2015	75	87
Saint Bon	SB	20/02/2015	24/02/2015	106	116
Fossamastra	FS	20/02/2015	24/02/2015	78	78
Canaletto	MM	20/02/2015	24/02/2015	70	87
Campagna P14 15/3					
Bolano	BL	19/06/2015	17/07/2015	1	12
Follo	FL	19/06/2015	17/07/2015	0	9
Arcola	AR	19/06/2015	17/07/2015	0	12
Le Grazie	LG	19/06/2015	17/07/2015	0	17
Chiappa	CH	19/06/2015	17/07/2015	0	12
Maggiolina	MG	19/06/2015	17/07/2015	0	12
Saint Bon	SB	19/06/2015	17/07/2015	0	9
Fossamastra	FS	19/06/2015	17/07/2015	0	9
Vezzano	LM	19/06/2015	17/07/2015	0	17
Melara	MM	19/06/2015	17/07/2015	0	9
Campagna P14 15/4					
Bolano	BL	18/07/2015	28/08/2015	244	289
Follo	FL	18/07/2015	28/08/2015	258	202
Arcola	AR	18/07/2015	28/08/2015	291	340
Le Grazie	LG	18/07/2015	28/08/2015	136	144
Chiappa	CH	18/07/2015	28/08/2015	283	266
Maggiolina	MG	18/07/2015	28/08/2015	222	303
Saint Bon	SB	18/07/2015	28/08/2015	241	246
Fossamastra	FS	18/07/2015	28/08/2015	211	231
Vezzano	LM	18/07/2015	28/08/2015	269	289
Melara	MM	18/07/2015	28/08/2015	264	231

Tabella 9 - Entità delle precipitazioni raccolte dai deposimetri. Valori in mm.

Nella campagna **P14 15/1**, il deposimetro degli organici di Maggiolina si è rotto durante il trasporto nel Laboratorio ARPAL del Dipartimento della Spezia con conseguente perdita totale del campione.

Nella campagna **P14 15/2**, il deposimetro degli di Follo ha subito il ribaltamento a causa del forte vento con rottura dell'imbuto in vetro e svuotamento del campione ad allora raccolto: per effetto del periodo di campionamento differente è conseguente la differenza nella precipitazione raccolta.

La campagna **P14 15/3** è stata caratterizzata da un quantitativo di precipitazione molto basso e le differenze riscontrate tra le due tipologie di raccoglitori possono essere ricondotte probabilmente ad una diversa evaporazione dovuta ai materiali che li costituiscono (plastica per gli inorganici, vetro per gli organici) ed anche ai fattori di forma degli imbuto che presentano il collo con diametro significativamente differente.

Relativamente alla campagna **P14 15/4** si segnala l'inconveniente che si è avuto al deposimetro di Arcola: nel momento della raccolta del campione il deposimetro è risultato completamente pieno di acqua ed una piccola quantità, rimasta nell'imbuto, è andata persa: si tratta comunque di un quantitativo percentualmente trascurabile e dunque, anche in considerazione del fatto che l'eventuale particolato presente aveva avuto modo di sedimentare sul fondo del contenitore, il campione è stato considerato rappresentativo.

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:

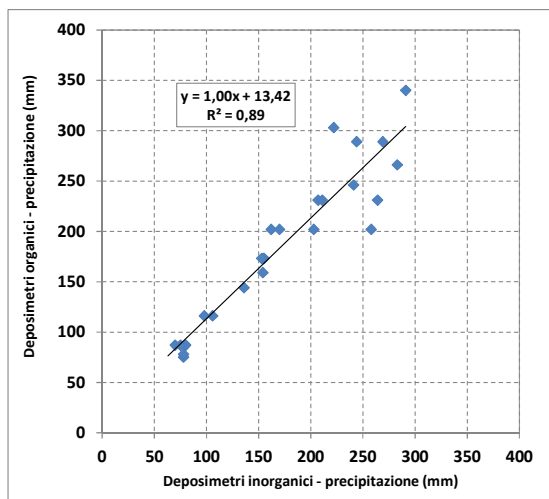


Figura 26 – Correlazione tra le precipitazioni raccolte dai deposimetri installati in parallelo.

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.

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

Campagna	n	Media	Dev. Std	Mediana	Minimo	Massimo
P14 15/1	9	172	22	162	153	207
P14 15/2	9	81	13	78	63	106
P14 15/3	10	0,1	0,4	0,0	0,0	1,1
P14 15/4	10	236	49	243	136	291

Tabella 10 - Valori statistici delle deposizioni umide raccolte nei deposimetri

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

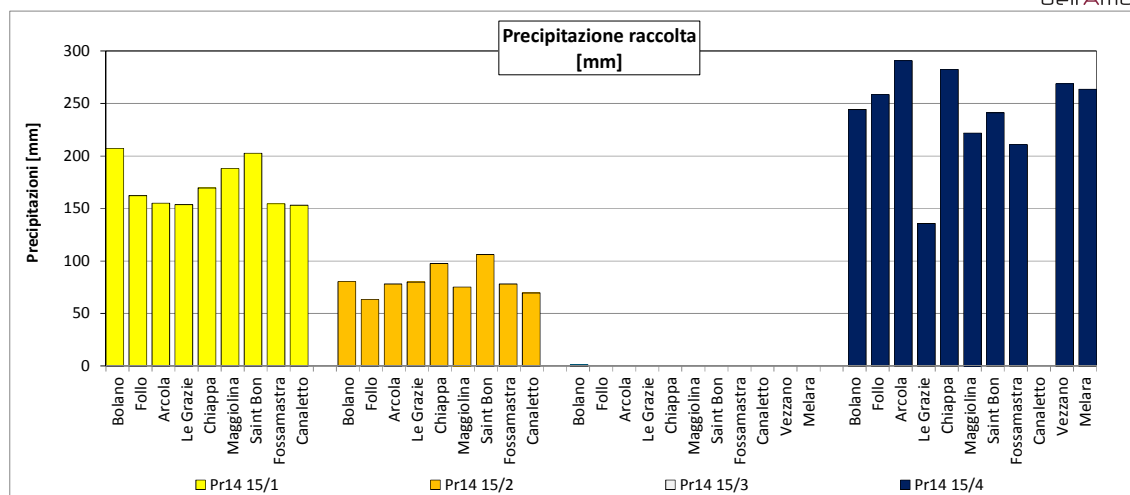


Figura 27 – Precipitazioni raccolte dai depositometri durante i tre periodi di monitoraggio.

Nella campagna **P14 15/1** presso il sito di Bolano si è registrata la cumulata più elevata, primato che nella campagna **P14 15/2** è andato alle postazioni della zona occidentale della città di Spezia (Saint Bon e Chiappa); infine, nel corso della campagna **P14 15/4**, Le Grazie è la postazione che ha mostrato un maggiore scostamento rispetto alle altre, con meno di 150 mm di precipitazione contro gli oltre 200 mm di tutti gli altri siti. Ciò è facilmente spiegabile con la tipologia dei fenomeni precipitativi che hanno caratterizzato il periodo: temporali che, come noto, spesso colpiscono a 'macchia di leopardo'. In particolare, l'evento del 24 agosto ha marginalmente interessato l'intera zona sud occidentale del golfo, essendosi registrati 'solamente' circa 50 mm presso la postazione della rete ARPAL di Porto Venere, dunque un quantitativo inferiore di oltre 50-70 mm rispetto a quanto rilevato nello stesso giorno in tutte le altre postazioni presenti nell'area dove si sviluppa il monitoraggio.

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 di monitoraggio **P14 15/1**, **P14 15/2**, **P14 15/3** e **P14 15/4** 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].

I limiti di legge mensili, vigenti fino al 01/01/2016, 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 **P14 15/1** si evince che il gruppo SP₃ ha erogato una potenza elettrica media di circa 429 MW ed ha avuto sette transitori, tre di arresto in data 29/01, 14/02 e 16/02/2015, due di avviamento in data 10/02 e 16/02/2015 e due di mancato avviamento in data 16/02 e 19/02/2015 per i quali sono riportati in Tabella 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]
29/01/2015 – 15:56:53	29/01/2015 – 16:00:06	-	-	-	-
10/02/2015 – 05:21:59	11/02/2015 – 00:00:47	196,64	127,43	682,21	50,65
14/02/2015 – 16:01:37	14/02/2015 – 16:01:40	-	-	-	-
16/02/2015 – 02:02:21	16/02/2015 – 14:18:40	303,91	107,69	765,34	37,02
16/02/2015 – 16:55:12	16/02/2015 – 16:55:13	-	-	-	-
16/02/2015 – 17:30:35	16/02/2015 – 19:00:26	70,62	7,19	9,28	15,42
19-02-2015 – 17:17:35	19-02-2015 – 08:01:04	489,81	0	648,28	24,29

Tabella 11 - Flussi di massa campagna P14 15/1.

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

L'andamento dei macroinquinanti monitorati nella campagna **P14 15/1**, escludendo i valori registrati durante i periodi di fermata: 29/01-10/02, 14-16/02 e 16-19/02 ad eccezione del parametro CO, sono corrispondenti all'andamento della potenza del gruppo SP₃: il valore medio del parametro NO_x è 175 mg/Nm³, del parametro SO₂ è 199 mg/Nm³, del parametro polveri è 6,3 mg/Nm³ e del parametro CO è 116 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 77 mg/Nm³.

Di seguito sono riportati gli andamenti dei parametri caratteristici monitorati:

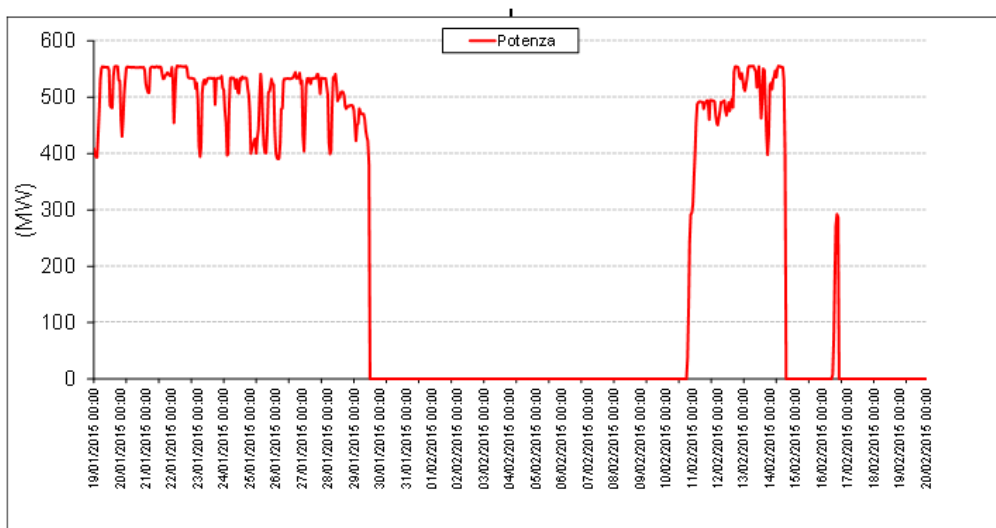


Figura 28 - Potenza generata dalla CTE durante la campagna P14 15/1.

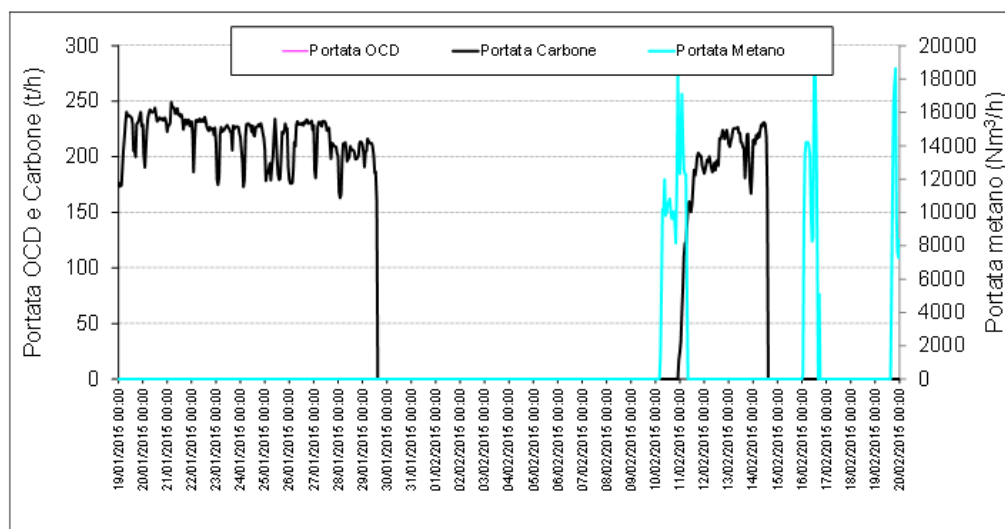


Figura 29 - Combustibili utilizzati dalla CTE durante la campagna P14 15/1.

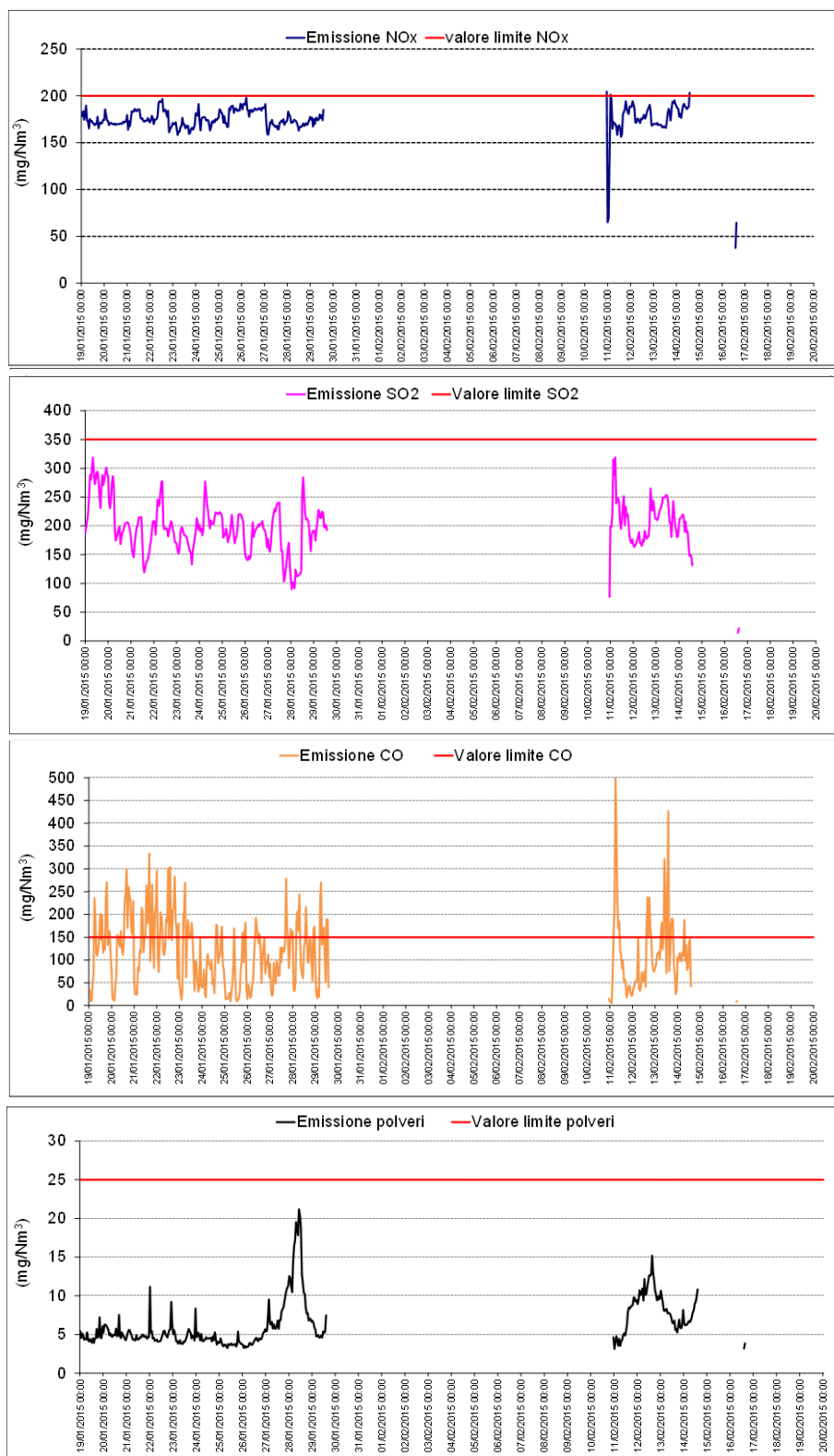


Figura 30 - Emissione di inquinanti dalla CTE nella campagna P14 15/1.

Dall'analisi dei dati relativi alla campagna **P14 15/2** (20/02 – 24/03/2015) si evince che il gruppo SP3 ha erogato una potenza elettrica media di circa 442 MW ed ha avuto tre transitori, uno di arresto in data 06/03/2015 e due di avviamento in data 23/02/2012 e 08/03/2015 per i quali sono riportati in Tabella 12 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]
23/02/2015 – 02:07:39	23/02/2015 – 16:58:54	872,85	71,13	848,68	16,35
06/03/2015 – 23:51:11	07/03/2015 – 00:01:48	-	-	-	-
08/03/2015 – 04:24:58	08/03/2015 – 17:48:53	354,53	0	981,88	51,25

Tabella 12 - Flussi di massa campagna P14 15/2.

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 sino al raggiungimento del minimo tecnico e quindi esclusivamente carbone.

L'andamento dei macroinquinanti monitorati nella campagna **P14 15/2**, escludendo i valori registrati durante i periodi di fermata: 20-23/02 e 06-08/03, ad eccezione del parametro CO, sono corrispondenti all'andamento della potenza del gruppo SP3: il valore medio del parametro NO_x è 177 mg/Nm³, del parametro SO₂ è 197 mg/Nm³, del parametro polveri è 8 mg/Nm³ e del parametro CO è 98 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 68 mg/Nm³.

Si riportano di seguito gli andamenti dei parametri caratteristici monitorati:

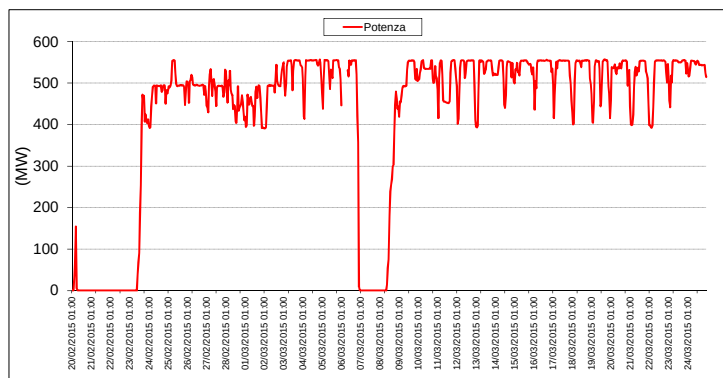


Figura 31 - Potenza generata dalla CTE durante la campagna P14 15/2.

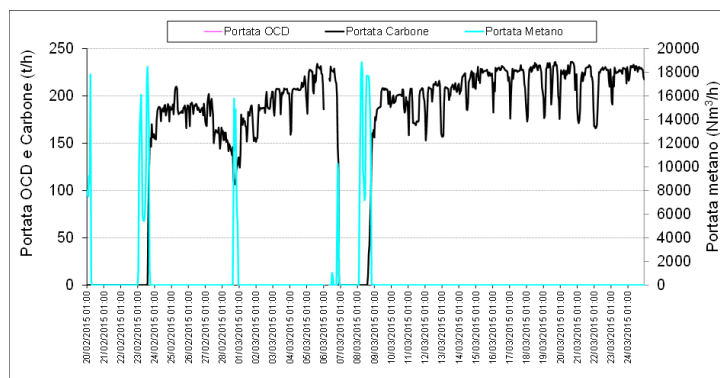


Figura 32 - Combustibili utilizzati dalla CTE durante la campagna P14 15/2.

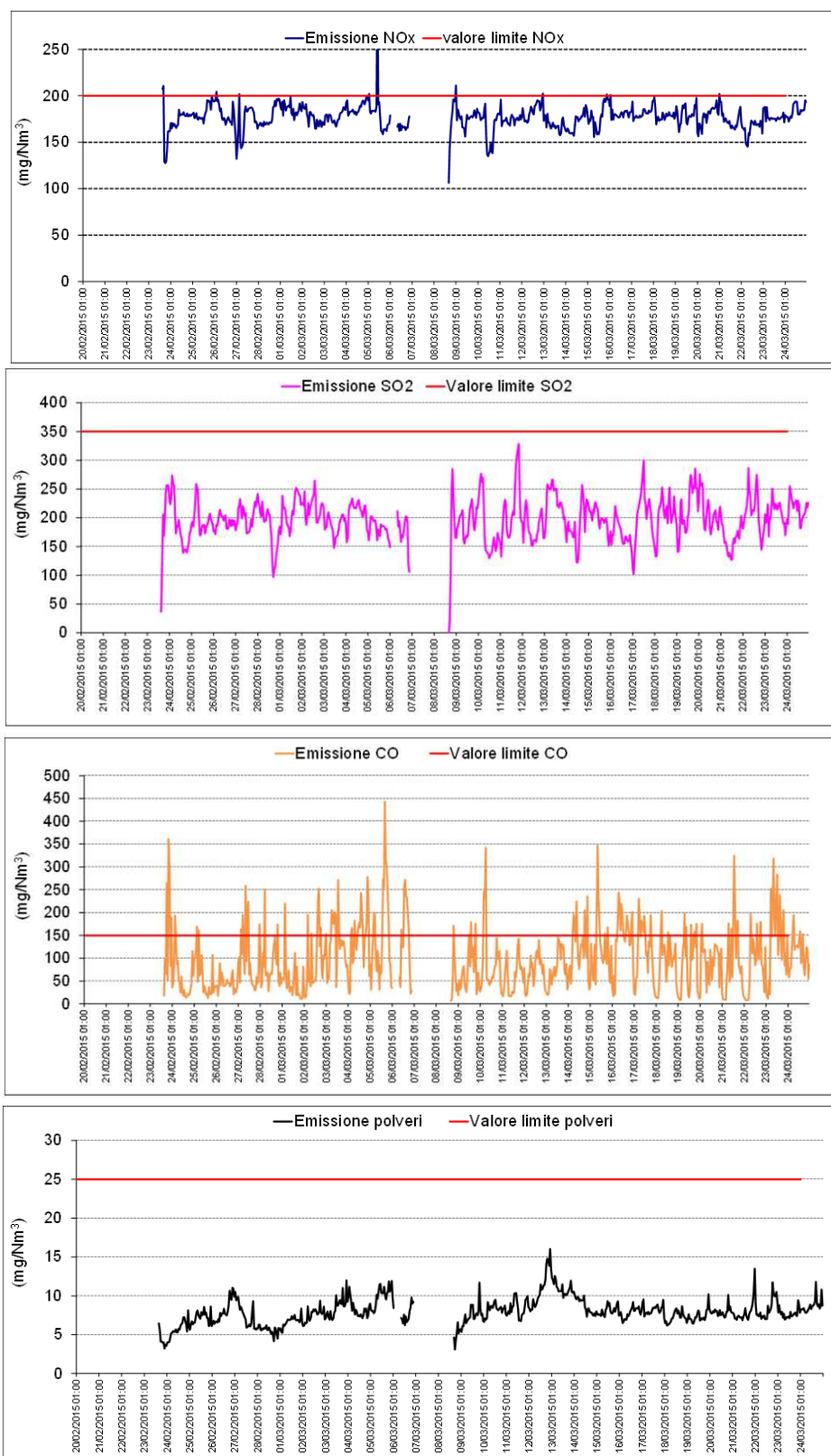


Figura 33 - Emissione di inquinanti dalla CTE nella campagna P14 15/2.

Dall'analisi dei dati relativi alla campagna **P14 15/3** (17/06 – 17/07/2015) si evince che il gruppo SP3 ha erogato una potenza elettrica media di circa 431 MW ed ha avuto tre transitori, uno di arresto in data 04/07/2015 e due di avviamento in data 19/06/2015 e 07/07/2015, per i quali sono riportati in Tabella 13 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]
19/06/2015 – 16:55:21	20/06/2015 – 14:53:07	343,74	173,24	1078,57	66,45
04/07/2015 – 10:59:26	04/07/2015 – 11:00:40	-	-	-	-
07/07/2015 – 23:22:26	08/07/2015 – 15:33:18	329,97	1184,31	1675,53	118,92

Tabella 13 - Flussi di massa campagna P14 15/3.

L'andamento dei macroinquinanti monitorati nella campagna **P14 15/3**, escludendo i valori registrati durante i periodi di fermata: 17-20/06 e 04-08/07, ad eccezione del parametro CO, sono corrispondenti all'andamento della potenza del gruppo SP3: il valore medio del parametro NO_x è 171 mg/Nm³, del parametro SO₂ è 171 mg/Nm³, del parametro polveri è 10 mg/Nm³ e del parametro CO è 107 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 81 mg/Nm³. Si riportano di seguito gli andamenti dei parametri caratteristici monitorati:

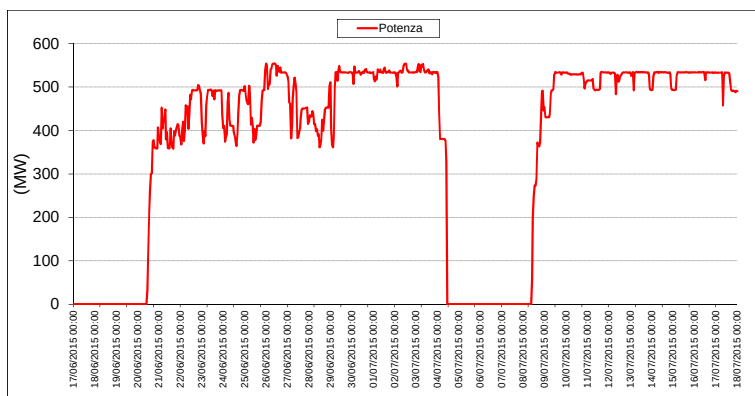


Figura 34 - Potenza generata dalla CTE durante la campagna P14 15/3.

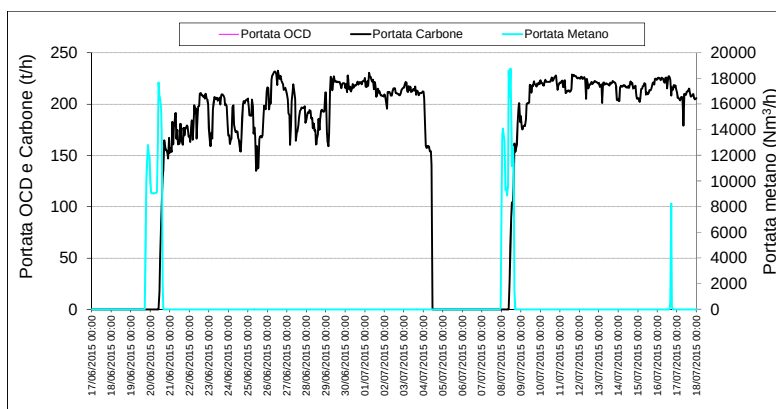


Figura 35 - Combustibili utilizzati dalla CTE durante la campagna P14 15/3.

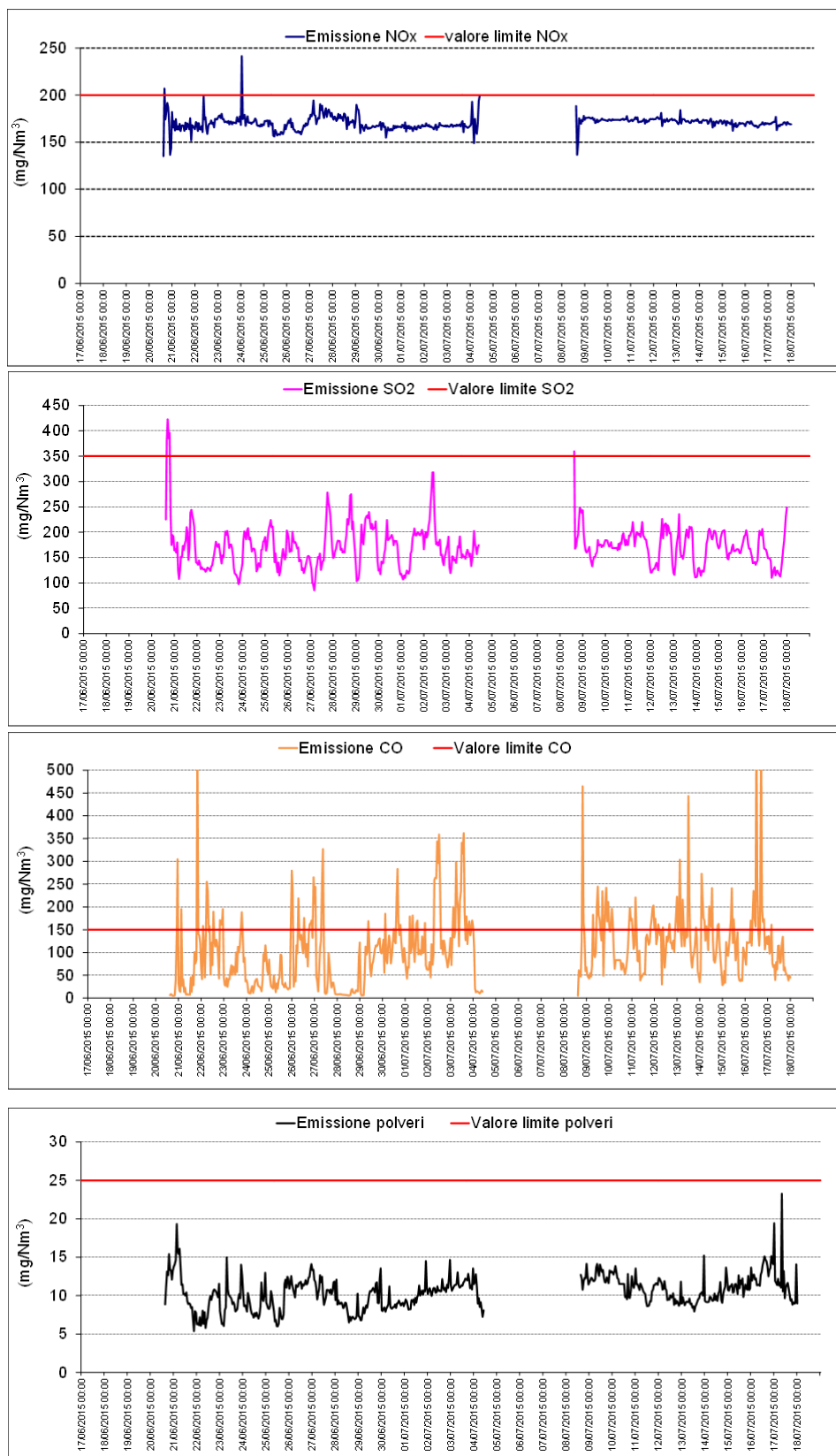


Figura 36 - Emissione di inquinanti dalla CTE nella campagna P14 15/3.

Dall'analisi dei dati relativi alla campagna **P14 15/4** (18/07 – 26/08/2015) si evince che il gruppo SP3 ha erogato una potenza elettrica media di circa 452 MW ed ha avuto nove transitori: quattro di arresto in data 18/17/2015, 09/08/2015, 20/08/2015 e 23/08/2015, tre di avviamento in data 21/07/2015, 12/08/2015 e 23/08/2015 e due di mancato avviamento un avviamento in data 09/08/201 e 20/08/2015, per i quali sono riportati nella Tabella 14 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]
18/07/2015 – 07:19:36	18/07/2015 – 07:19:49	49,79	102,72	113,84	17,47
18/07/2015 – 13:05:11	18/07/2015 – 16:32:29	5,14	-	-	30,89
21/07/2015 – 20:44:40	22/07/2015 – 14:59:52	467,47	873,62	2519,02	98,81
09/08/2015 – 11:11:23	09/08/2015 – 11:11:23	-	-	-	-
09/08/2015 – 19:47:51	09/08/2015 – 20:18:36	2,08	-	0	14,32
12/08/2015 – 01:04:04	12/08/2015 – 20:04:14	433,62	442,46	1772,77	138,97
20/08/2015 – 15:04:55	20/08/2015 – 15:04:55	-	-	-	-
20/08/2015 – 15:48:44	20/08/2015 – 16:31:13	9,71	0	0	7,89
23/08/2015 – 04:30:32	23/08/2015 – 23:07:50	630,28	159,77	1388,25	153,90

Tabella 14 - Flussi di massa campagna P14 15/4.

L'andamento dei macroinquinanti monitorati nella campagna **P14 15/4**, escludendo i valori registrati durante i periodi di fermata: 18-22/07, 09-12/08 e 20-23/08, ad eccezione del parametro CO, sono corrispondenti all'andamento della potenza del gruppo SP3: il valore medio del parametro NO_x è 178mg/Nm³, del parametro SO₂ è 188 mg/Nm³, del parametro polveri è 13 mg/Nm³ e del parametro CO è 116 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 89 mg/Nm³. Si riportano di seguito gli andamenti dei parametri caratteristici monitorati:

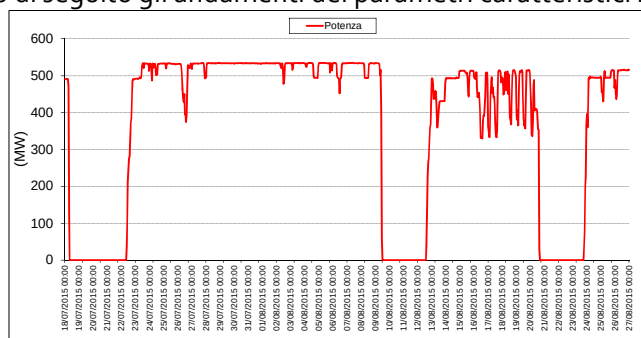


Figura 37 - Potenza generata dalla CTE durante la campagna P14 15/4.

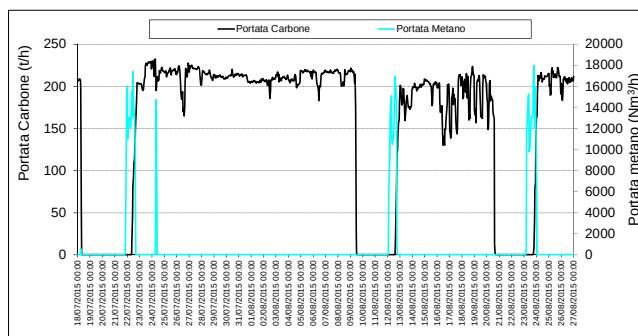


Figura 38 - Combustibili utilizzati dalla CTE durante la campagna P14 15/4.

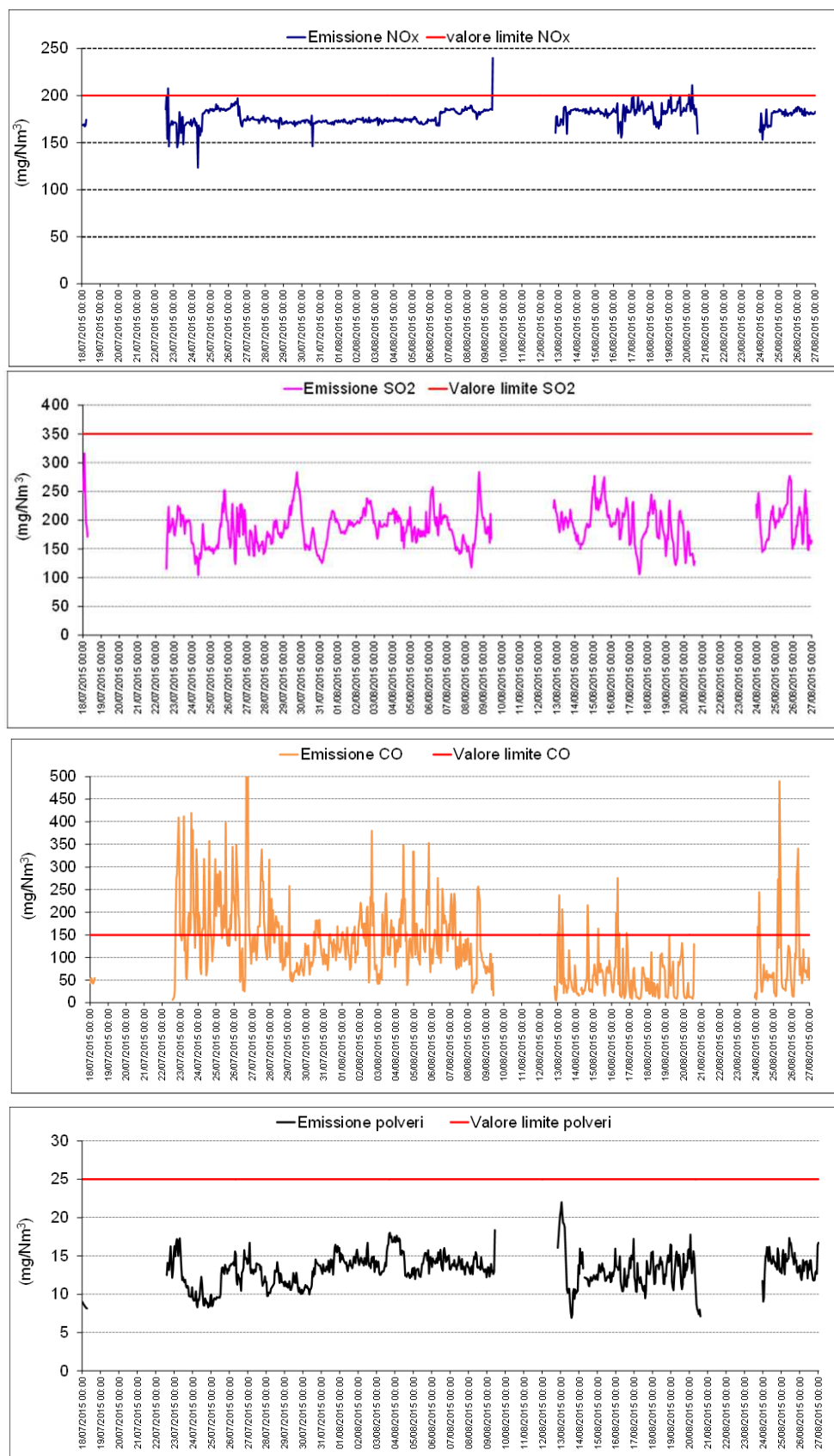


Figura 39 - Emissione di inquinanti dalla CTE nella campagna P14 15/4.

Tenendo in considerazione il fermo impianto verificatosi, si è ritenuto opportuno procedere a richiedere alla soc. ENEL Produzione S.p.A. il valore delle massiche dei macroinquinanti emessi durante le campagne di monitoraggio: è infatti possibile che, se il gruppo SP3 non avesse subito un fermo impianto, avrebbe emesso un differente quantitativo di massiche di polvere.

	Ore	CO [t]	SO ₂ [t]	NO _x [t]	Polvere [t]
Massiche normale funzionamento	346	67,79	85,27	99,42	2,51
Massiche in transitorio	-	1,06	0,05	2,11	0,13
Totale periodo	-	68,85	85,32	101,53	2,64

Tabella 15 - Valori massici durante la campagna P14 15/1.

	Ore	CO [t]	SO ₂ [t]	NO _x [t]	Polvere [t]
Massiche normale funzionamento	661	106,02	177,13	195,93	6,71
Massiche in transitorio	-	1,23	0,07	1,83	0,07
Totale periodo	-	107,25	177,20	197,76	6,78

Tabella 16 - Valori massici durante la campagna P14 15/2.

	Ore	CO [t]	SO ₂ [t]	NO _x [t]	Polvere [t]
Massiche normale funzionamento	556	96,86	120,06	155,38	7,86
Massiche in transitorio	-	0,67	1,36	2,75	0,19
Totale periodo	-	97,53	121,96	158,13	8,05

Tabella 17 - Valori massici durante la campagna P14 15/3.

	Ore	CO [t]	SO ₂ [t]	NO _x [t]	Polvere [t]
Massiche normale funzionamento	695	132,25	160,58	199,54	13,19
Massiche in transitorio	-	1,60	1,58	5,79	0,46
Totale periodo	-	133,85	162,16	205,33	13,65

Tabella 18 - Valori massici durante la campagna P14 15/4.

I valori forniti sono stati confrontati con la stima delle massiche che si sarebbero avute se l'impianto avesse funzionato sempre a regime, assumendo cautelativamente per il calcolo il valore medio delle polveri registrato durante le singole campagne e la rispettiva portata media teorica secondo AIA del gruppo SP3.

Ne risulta che a seguito dei periodi di fermo impianto, il decremento rispetto alle massiche teoriche per un funzionamento senza interruzioni è risultato essere circa del 74,8 %, 50,1 %, 52,1 %, 49,9 % per la campagna **P14 15/1**, **P14 15/2**, **P14 15/3** e **P14 15/4** rispettivamente.

Si è voluto allora valutare se l'operatività della centrale nel corso delle campagne fosse in linea con la operatività tipica di un periodo di riferimento più esteso (anno 2015).

Come evidenziato nella tabella che segue, l'impianto nel corso dell'anno 2015 ha subito diversi periodi di fermata quantificabili in circa il 35 % del periodo di riferimento (126 giorni di non funzionamento e 239 giorni di funzionamento). Si precisa che dal 14/10/2015 al 22/12/2015 la CTE ha subito un fermo impianto di 69 giorni per manutenzioni straordinarie.

Data inizio	Data fine
01/01/15 0:00	29/1/15 16:00
11/2/15 1:00	14/2/15 16:00
19/2/15 18:00	20/2/15 9:00
23/2/15 3:00	7/3/15 0:00
8/3/15 12:00	13/4/15 23:00
20/4/15 21:00	12/6/15 16:00
20/6/15 16:00	4/7/15 13:00
8/7/15 18:00	18/7/15 10:00
22/7/15 14:00	9/8/15 13:00
12/8/15 5:00	20/8/15 17:00
24/8/15 0:00	14/10/15 13:00
22/12/15 2:00	25/12/15 22:00
30/12/15 2:00	31/12/15 10:00

Tabella 19 – Periodo di esercizio del gruppo SP3 nell'anno 2015.

Pertanto ne deriva che il gruppo SP3 durante la campagna **P14 15/1** ha registrato un'operatività inferiore di circa il 20,1 % rispetto a quella di tutto l'anno 2015, durante la campagna **P14 15/2** l'operatività è risultata superiore di circa il 18,4 %, durante la campagna **P14 15/3** l'operatività è risultata superiore di circa il 9,6 %, mentre durante la campagna **P14 15/4** l'operatività è risultata superiore di circa il 7,3 %.

Il Gestore ha inoltre fornito il rapporto annuale relativo all'anno 2015, con nota prot. ENEL n.14837 del 29/04/2016, dal quale si evince che il gruppo SP3 ha emesso un quantitativo di massiche di polveri pari a 66 t, pertanto le massiche di polvere emesse durante il periodo della campagna di monitoraggio **P14 15/1** sono risultate inferiori del 45 % circa rispetto a quelle mediamente emesse dal gruppo SP3 durante l'anno 2015, durante il periodo della campagna di monitoraggio **P14 15/2** sono risultate inferiori del 13 %, durante il periodo della campagna di monitoraggio **P14 15/3** sono risultate superiori del 23 %, mentre durante il periodo della campagna di monitoraggio **P14 15/4** sono risultate superiori del 70 %.

5 RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE DELLE DEPOSIZIONI

Come introdotto in precedenza, le campagne di monitoraggio del 2015 sono state effettuate in due periodi stagionali, invernale (da 19/1 a 24/3/15) ed estivo (da 17/6 a 26/8/15), suddivisi in sub-periodi, ciascuno della durata di circa un mese, con la Centrale operativa e in esercizio. Di seguito sono riportate le date delle campagne per l'anno 2015:

<i>Campagna</i>	<i>Data inizio</i>	<i>Data fine</i>
P 14 15/1	19/01/2015	19/02/2015
P 14 15/2	19/02/2015	24/03/2015
P 14 15/3	17/06/2015	17/07/2015
P 14 15/4	17/07/2015	26/08/2015

Tabella 20 - Campagne 2015 - Periodi di campionamento.

Il monitoraggio delle deposizioni è stato condotto nelle postazioni già utilizzate nel 2014 (Bolano, Follo, Arcola, Le Grazie, Chiappa, Maggiolina, Saint Bon e Fossamastra) con l'aggiunta di alcune postazioni in cui è stato effettuato il monitoraggio con mezzi mobili, che sono indicate nel prospetto che segue:

<i>Campagna</i>	<i>Data inizio</i>	<i>Data fine</i>	<i>Postazioni coperte da mezzo mobile</i>
P 14 15/1	19/01/2015	19/02/2015	Canaletto
P 14 15/2	19/02/2015	24/03/2015	Canaletto
P 14 15/3	17/06/2015	17/07/2015	Vezzano, Melara
P 14 15/4	17/07/2015	26/08/2015	Vezzano, Melara

Tabella 21 - Campagne aggiuntive 2015 - Periodi di campionamento.

Nei paragrafi successivi sono riportati i risultati delle determinazioni di polveri sedimentabili, metalli, specie ioniche e composti organici nelle deposizioni atmosferiche delle campagne di monitoraggio del 2015.

5.1 Ratei polveri sedimentabili e entità precipitazioni

La tabella seguente riassume i ratei di deposizione delle polveri sedimentabili insolubili in acqua, espresse in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$, determinate nei deposimetri inorganici e la precipitazione raccolta da essi, espressa in mm. Nella tabella sono state incluse anche le postazioni legate al posizionamento dei laboratori mobili per campagne spot; nelle campagne in cui non erano presenti è stata inserita la dicitura "na":

Postazione	Sigla	Data Inizio	Data Fine	Giorni esposizione	Rateo deposizione insolubile $[\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}]$	Precipitazione raccolta $[\text{mm}]$
Campagna P14 15/1 (Centrale in funzione)						
Bolano	BL	19/1/15 14.30	19/2/15 16.05	31	26	207
Follo	FL	19/1/15 14.00	19/2/15 15.30	31	5	162
Arcola	AR	19/1/15 9.00	19/2/15 16.45	31	12	155
Le Grazie	LG	19/1/15 11.00	19/2/15 12.15	31	12	154
Chiappa	CH	19/1/15 13.15	19/2/15 14.45	31	11	170
Maggiolina	MG	19/1/15 10.00	19/2/15 17.30	31	22	188
Saint Bon	SB	19/1/15 11.45	19/2/15 14.30	31	62	203
Fossamastra	FS	19/1/15 9.30	19/2/15 11.00	31	85	155
Canaletto	MM	19/1/15 9.35	19/2/15 11.30	31	47	153
Vezzano	VZ	na	na	na	na	na
Melara	ME	na	na	na	na	na

Postazione	Sigla	Data Inizio	Data Fine	Giorni esposizione	Rateo deposizione insolubile [mg/m ² /d]	Precipitazione raccolta [mm]
Campagna P14 15/2 (Centrale in funzione)						
Bolano	BL	19/2/15 16.05	24/3/15 14.10	33	24	80
Follo	FL	19/2/15 15.30	24/3/15 14.40	19	26	63
Arcola	AR	19/2/15 9.00	24/3/15 9.45	33	29	78
Le Grazie	LG	19/2/15 12.15	24/3/15 11.00	33	22	80
Chiappa	CH	19/2/15 14.45	24/3/15 12.10	33	17	98
Maggiolina	MG	19/2/15 17.30	24/3/15 15.20	33	156	75
Saint Bon	SB	19/2/15 14.30	24/3/15 11.45	33	67	106
Fossamastra	FS	19/2/15 11.00	24/3/15 10.10	31	87	78
Canaletto	MM	19/2/15 11.30	18/3/15 9.30	27	72	70
Vezzano	VZ	na	na	na	na	na
Melara	ME	na	na	na	na	na
Campagna P14 15/3 (Centrale in funzione)						
Bolano	BL	17/6/15 12.40	17/7/15 10.50	30	23	1
Follo	FL	17/6/15 12.00	21/7/15 10.20	34	10	0
Arcola	AR	17/6/15 16.30	17/7/15 9.00	30	19	0
Le Grazie	LG	17/6/15 10.20	17/7/15 14.20	30	15	0
Chiappa	CH	17/6/15 14.50	17/7/15 13.10	30	17	0
Maggiolina	MG	17/6/15 9.10	17/7/15 7.30	30	28	0
Saint Bon	SB	17/6/15 15.40	17/7/15 13.40	30	62	0
Fossamastra	FS	17/6/15 16.00	17/7/15 8.00	30	68	0
Canaletto	MM	na	na	na	na	na
Vezzano	LM	18/6/15 11.20	18/7/15 9.40	30	17	0
Melara	ME	17/6/15 10.45	17/7/15 8.40	30	18	0
Campagna P14 15/4 (Centrale in funzione)						
Bolano	BL	17/7/15 10.50	26/8/15 11.25	40	40	244
Follo	FL	17/7/15 10.20	26/8/15 11.00	40	47	258
Arcola	AR	17/7/15 9.00	26/8/15 14.30	40	38	291
Le Grazie	LG	17/7/15 14.20	26/8/15 9.20	40	32	136
Chiappa	CH	17/7/15 13.10	26/8/15 10.20	40	29	283
Maggiolina	MG	17/7/15 7.30	26/8/15 15.15	40	59	222
Saint Bon	SB	17/7/15 13.40	26/8/15 10.00	40	59	241
Fossamastra	FS	17/7/15 8.00	26/8/15 8.30	40	74	211
Canaletto	MM	na	na	na	na	na
Vezzano	LM	17/7/15 9.40	26/8/15 13.29	40	27	269
Melara	ME	17/7/15 8.40	26/8/15 14.05	40	32	263

Tabella 22 – Ratei di deposizione delle polveri sedimentabili e entità precipitazioni.

La postazione di Canaletto, in cui era posizionato il mezzo mobile di ARPAL, è rimasta operativa solo per i primi due periodi di monitoraggio (campagna invernale **P14 15/1** e **P14 15/2**). In seguito, il mezzo mobile è stato spostato nella postazione di Melara. Il monitoraggio delle deposizioni durante la campagna estiva (**P14 15/3** e **P14 15/4**) è stato inoltre eseguito nel sito di Vezzano tramite un altro laboratorio mobile.

Si noti inoltre che, relativamente alla campagna **P14 15/2**, a causa del forte vento, i deposimetri della postazione di Follo sono dovuti essere sostituiti e le deposizioni sono relative ad un periodo di 19 giorni. Inoltre, per un problema tecnico, la postazione di Fossamastra non ha raccolto le deposizioni tra il 04/03 e 05/03 e il periodo di esposizione è stato di 31 giorni.

I ratei di deposizione delle polveri insolubili misurati nelle campagne di monitoraggio invernale ed estiva, sono riportati nella figura seguente. E' stata inclusa anche la precipitazione cumulata, in mm, con asse secondario invertito:

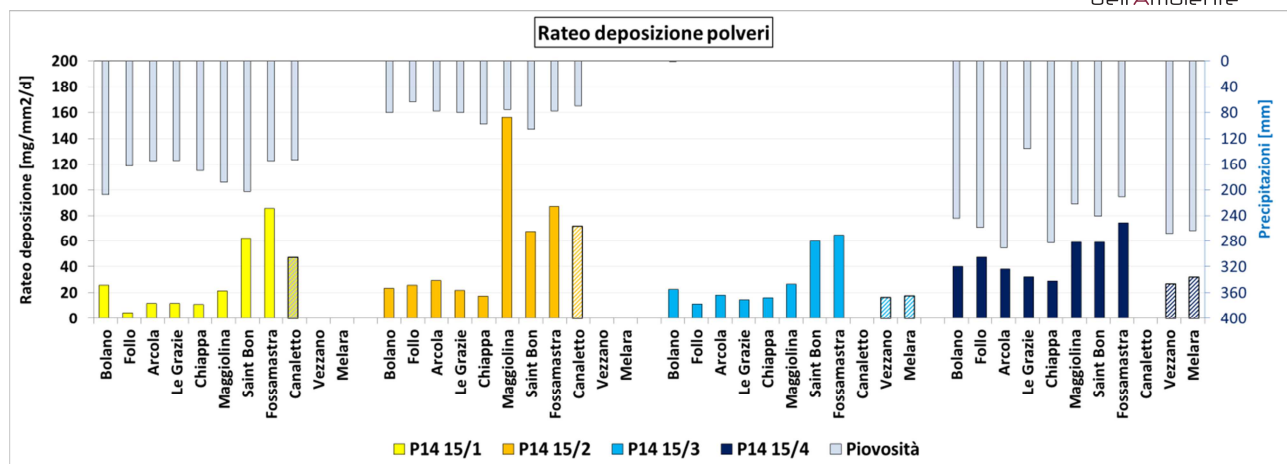


Figura 40 - Ratei di deposizione delle polveri insolubili e precipitazione cumulata in mm.

La Figura 40 evidenzia che, in tutti i periodi considerati e con maggior evidenza per le campagne invernali, si ha un rateo di deposizioni maggiore nelle postazioni urbane interessate da traffico rispetto alle altre.

Durante la campagna **P14 15/2**, come si nota anche dalla Tabella 22, a Magliolina si è rilevata una deposizione di polveri piuttosto elevata e ciò è stato dovuto alla esecuzione di operazioni di manutenzione del verde, come si può evidenziare dalle caratteristiche della polvere depositata (vedi 5.2.4).

Le campagne invernali **P14 15/1** e **P14 15/2** sono caratterizzate da una sostanziale costanza di andamento delle deposizioni per stazione soprattutto in riferimento a quelle cittadine. Le campagne estive **P14 15/3** e **P14 15/4** sono state soggette ad una maggior variabilità in quanto la campagna **P14 15/4** è stata caratterizzata da un evento piovoso eccezionale, che ha influenzato maggiormente le stazioni periferiche con un raddoppio delle deposizioni. La campagna **P14 15/3** è stata caratterizzata da assenza totale di precipitazioni e di eventi con venti elevati; pertanto i valori di deposizione ottenuti sono dovuti solo a sedimentazione di polveri, probabilmente di origine prevalentemente dell'area geografica con limitato apporto da sorgenti esterne.

Si può osservare inoltre che nel 2015 è poco evidente un andamento stagionale delle deposizioni.

Come riportato precedentemente, un laboratorio mobile è stato posizionato, durante le campagne **P14 15/1** e **P14 15/2**, a Canaletto e, durante le campagne estive **P14 15/3** e **P14 15/4**, a Melara e, contestualmente, un altro laboratorio a Vezzano.

La postazione di Canaletto, ripetuta nel 2015 per gli alti valori di cromo evidenziati nella prima campagna del 2014, presenta deposizioni paragonabili alle postazioni caratterizzate da pressioni antropiche ed è in linea con quelle dell'anno precedente.

La postazione di Melara, inserita perché area di massima ricaduta delle emissioni ENEL, e Vezzano, inserita per avere un'altra postazione sulla traiettoria emissiva maggiormente soggetta ai venti prevalenti, evidenziano deposizioni paragonabili alle aree meno soggette a pressione antropica.

Nella figura che segue, i ratei di deposizione del 2015 sono confrontati con quelli del 2014 (campagne **P14 14/0**, **14/1** e **14/2**):

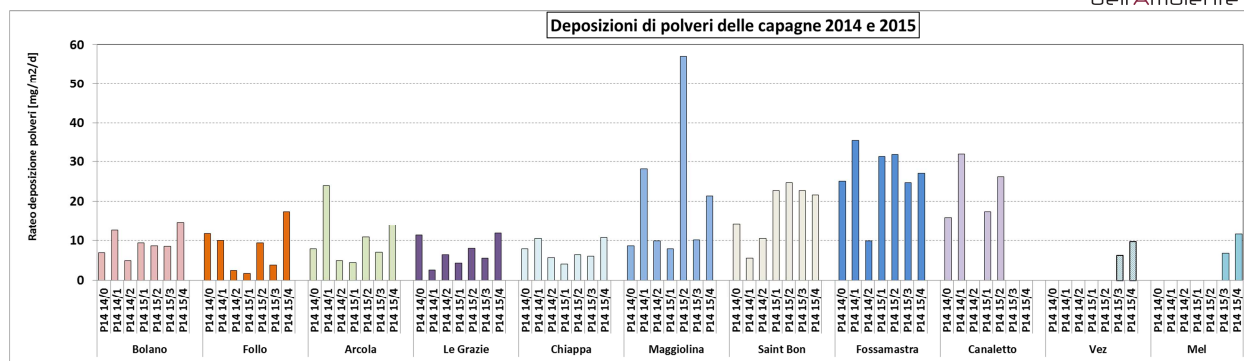


Figura 41 - Confronto dei ratei di deposizione di polveri delle campagne 2014-'15.

Di seguito è riportata una sintesi di quello che si può evincere dalla Figura 41:

- In tutte le postazioni è stata osservata una poca stagionalità;
- Nelle postazioni extraurbane le deposizioni raramente hanno superato i 20 mg/m²/d e sono sempre state inferiori a quelle urbane;
- La postazione di **Magliolina** ha risentito di fenomeni molto locali, ovvero di sfalci delle zone erbose con sollevamento di polveri e dispersione di materiale non inerente le deposizioni atmosferiche, per cui le deposizioni poco indicative;
- La postazione di **Saint Bon** evidenzia pochissima differenza stagionale nel 2015 e ratei maggiori rispetto al 2014;
- Le postazioni urbane evidenziano poca differenza tra **P14 15/3**, caratterizzata da assenza totale di precipitazioni e **P14 15/4**, caratterizzata da elevate precipitazioni; più accentuata differenza è risultata nelle postazioni extraurbane.

Complessivamente i ratei di deposizioni sono risultati confrontabili nel corso dei due anni di campionamento.

5.1.1 Valutazione della entità della polverosità depositata nel 2015

I valori riscontrati nell'area in esame relativi alla entità delle deposizioni di polveri nelle quattro campagne del 2015 (intervallo compreso tra 5 e 85 mg/m²/d nella campagna **P14 15/1**, tra 17 e 156 mg/m²/d nella campagna **P14 15/2**, tra 12 e 68 mg/m²/d nella campagna **P14 15/3** e tra 27 e 59 mg/m²/d nella campagna **P14 15/4**), 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/m ² /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/m ² /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 23 - 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:

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 24 - Classi di Polverosità in funzione del tasso di deposizione ⁹.

I ratei misurati alla Spezia nel 2015, sebbene limitati a pochi mesi, sono comunque indicativi di una modesta polverosità, come già riscontrato nel 2014. A seconda del valore di riferimento europeo usato per il confronto (200 o 350 mg/m²/d - Tabella 23), i ratei misurati nelle postazioni della Spezia risultano da 1,3 a 40 volte inferiori.

Come già sopra introdotto, nella maggior parte dei casi non si sono superati i 100 mg/m²/d di polveri depositate e, secondo gli indici di polverosità riportati in Tabella 24, la polverosità è da considerarsi "praticamente assente". Nell'unico caso, sopra citato, di ratei che hanno superato il valore di 100 mg/m²/d, ma non quello di 250 mg/m²/d, la polverosità è da considerarsi "bassa".

5.2 Contenuto di metalli nelle deposizioni di polveri

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

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

Postazione	Campagna	As	Cd	Hg	Tl	Cr	Ni	Pb	Cu	Mn	V
Bolano	15/1	0,13	0,009	0,008	<0,01	3,88	2,25	2,44	3,84	11,55	1,85
Bolano	15/2	0,10	0,012	0,012	<0,01	0,73	1,32	1,18	2,30	7,44	1,33
Bolano	15/3	0,09	0,010	0,041	<0,01	6,73	1,14	0,82	2,58	11,44	1,19
Bolano	15/4	0,22	0,054	0,029	<0,01	<0,14	<0,02	2,86	3,65	13,50	1,97
Follo	15/1	0,02	<0,009	0,005	<0,01	1,00	0,41	0,78	<0,05	2,03	0,46
Follo	15/2	0,12	0,012	0,017	<0,02	4,49	2,62	1,82	3,45	11,50	2,14
Follo	15/3	0,05	<0,009	0,012	<0,01	2,94	0,73	2,23	0,97	4,97	0,85
Follo	15/4	0,28	0,058	<0,007	0,01	0,69	<0,02	3,94	5,18	23,23	3,31
Arcola	15/1	0,08	0,008	0,008	0,01	2,36	0,80	10,66	1,77	5,98	0,95
Arcola	15/2	0,21	0,023	0,034	0,04	8,17	1,72	17,14	4,65	9,42	1,27
Arcola	15/3	0,11	0,019	0,038	0,01	4,08	1,43	24,50	3,69	8,05	1,11
Arcola	15/4	0,30	0,040	0,020	0,03	<0,14	<0,02	65,18	7,10	16,18	2,92
Le Grazie	15/1	0,08	0,007	0,008	<0,01	0,53	1,74	2,64	3,26	3,08	0,90
Le Grazie	15/2	0,09	0,013	0,014	<0,01	0,86	1,29	1,72	3,20	4,21	0,83
Le Grazie	15/3	0,07	0,009	0,036	<0,01	2,62	0,64	1,02	2,16	4,44	0,81
Le Grazie	15/4	0,13	0,037	0,005	<0,01	<0,15	<0,02	3,19	4,00	12,82	1,48
Chiappa	15/1	0,08	0,005	0,008	<0,01	2,14	0,92	2,04	1,81	3,86	1,08
Chiappa	15/2	0,09	0,006	0,019	<0,01	0,14	0,84	1,47	2,73	3,69	0,99
Chiappa	15/3	0,09	0,007	0,024	<0,01	3,15	0,64	0,86	2,21	4,85	1,03
Chiappa	15/4	0,21	0,025	<0,007	0,01	<0,14	3,86	3,61	4,93	9,62	1,73
Maggiolina	15/1	0,13	0,012	0,014	<0,01	9,77	2,11	3,04	4,61	9,08	2,33
Maggiolina	15/2	0,64	0,048	0,037	0,03	7,21	5,89	4,68	13,82	45,12	6,19
Maggiolina	15/3	0,16	0,012	0,004	<0,01	5,26	1,75	2,52	8,79	10,68	2,11
Maggiolina	15/4	0,35	0,056	0,040	0,01	0,29	<0,02	4,65	11,26	25,22	4,49
Saint Bon	15/1	0,28	0,049	0,024	<0,01	14,87	6,03	6,72	20,21	33,05	4,12
Saint Bon	15/2	0,32	0,033	0,033	<0,01	9,00	7,14	4,72	18,64	32,57	4,34
Saint Bon	15/3	0,18	0,020	0,082	<0,01	8,17	2,97	3,53	14,17	14,81	2,10
Saint Bon	15/4	0,21	0,106	0,071	<0,01	1,32	<0,02	8,22	22,67	28,03	3,00
Fossamastra	15/1	0,44	0,031	0,030	0,01	20,82	10,88	10,26	24,54	39,12	7,64
Fossamastra	15/2	0,44	0,052	0,079	0,01	13,68	9,34	10,70	20,55	39,11	6,05
Fossamastra	15/3	0,40	0,053	0,011	<0,01	14,35	7,66	11,62	48,83	27,78	4,77
Fossamastra	15/4	0,54	0,091	0,026	0,02	8,38	4,41	10,24	38,92	53,31	6,94
Canaletto	15/1	0,28	0,023	0,011	<0,01	20,13	6,94	5,14	15,94	27,40	5,56
Canaletto	15/2	0,40	0,042	0,027	<0,01	10,48	8,42	5,42	24,80	36,95	5,12
Melara	15/3	0,18	0,014	0,015	<0,01	5,25	1,58	1,45	6,08	9,30	1,47
Melara	15/4	0,42	0,022	0,015	0,02	17,67	1,71	3,92	10,81	27,05	3,97
Vezzano	15/3	0,10	0,009	0,021	<0,01	3,73	0,99	0,86	3,35	9,05	1,21
Vezzano	15/4	0,20	0,026	0,012	0,01	<0,14	<0,02	3,23	5,25	12,96	2,48

Tabella 25 - Ratei di deposizione in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ di metalli nelle campagne di monitoraggio 2015.

La tabella precedente evidenzia quanto segue:

- le deposizioni dei metalli sono risultate piuttosto variabili nel corso delle campagne anche in quelle condotte nello stesso periodo stagionale. Si può però notare una maggiore deposizione di Cu, Cr, Mn, Ni e V nelle postazioni prettamente urbane, soprattutto per Saint Bon e Fossamastra, rispetto a quelle extraurbane o di fondo urbano;
- nella postazione di Arcola, si evidenzia il ripetersi dei picchi di deposizione di Pb, da attribuire presumibilmente a una sorgente locale non identificata;
- vi sono stati problemi di procedura analitica nella determinazione di alcuni metalli nella campagna **P14 15/4** a causa dell'eccessiva precipitazione, che ha richiesto l'uso di molti filtri, anche per la presenza di materiale algale, per cui ne hanno risentito i metalli aventi normalmente concentrazioni minoritarie.

5.2.1 Correlazione tra deposizioni di polveri e metalli nella campagna del 2015

Per alcuni metalli è emersa una significativa correlazione tra il rateo delle deposizioni di polveri sedimentabili nelle postazioni e quello di alcuni metalli: As, Pb (escluso Arcola), Cu, Mn, Ni, V. Le figure che seguono illustrano tali studi di correlazione, evidenziando i campionamenti per i quali la correlazione non è risultata evidente (quadrati in rosso):

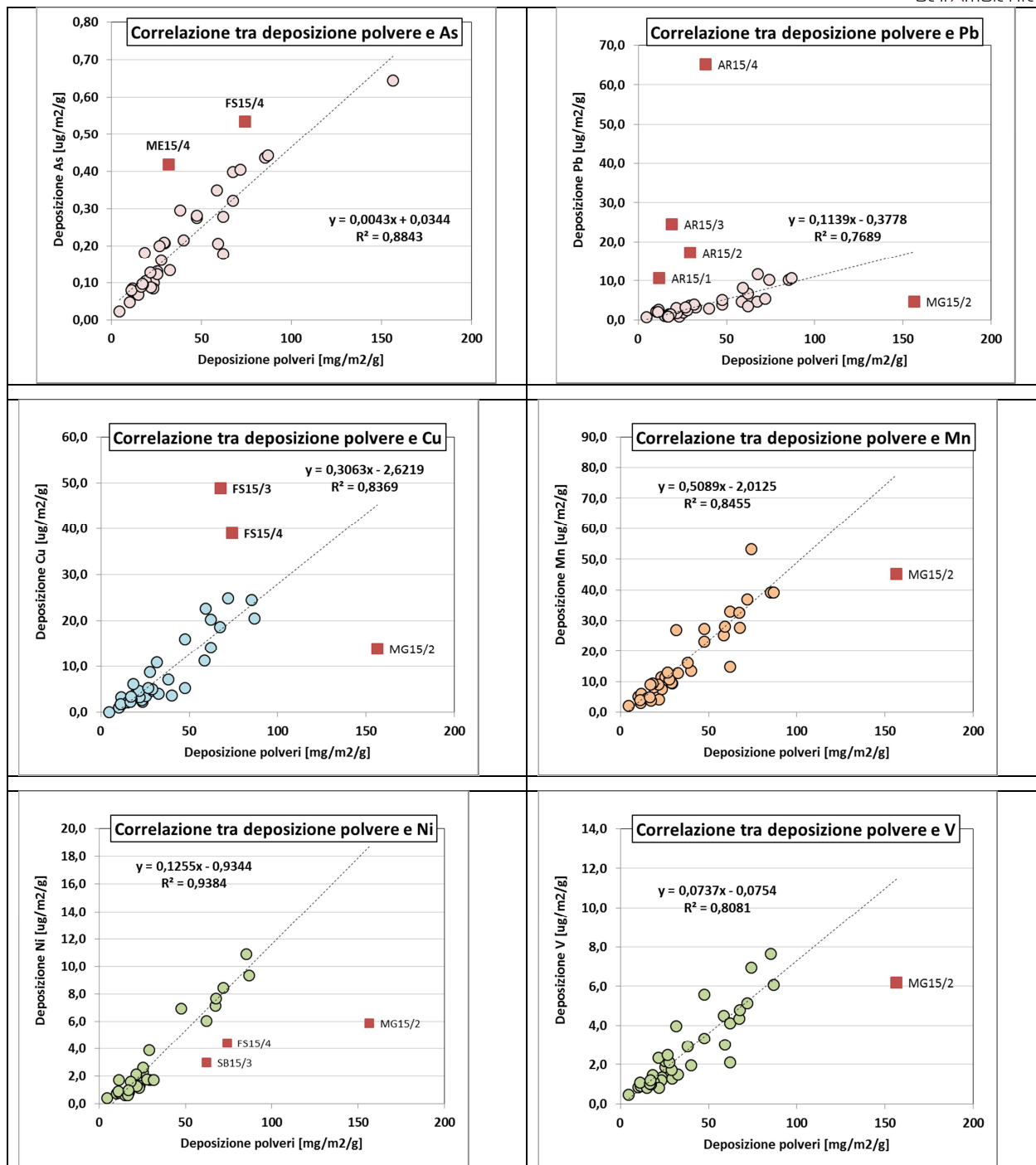


Figura 42 – Correlazioni tra deposizioni di polveri e di alcuni metalli.

Le figure evidenziano, seppur con la limitatezza dei dati disponibili, una buona correlazione tra entità delle polveri depositate e quella dei metalli (As, V...) ad evidenziare una composizione caratteristica delle polveri nel corso delle campagne di monitoraggio.

Ad Arcola si può notare che la concentrazione delle polveri è strettamente correlata con la concentrazione del Piombo a denotare che l'aumento della polvere è dovuto all'aumento di piombo (approfondimenti su suolo in tal sito in Allegato 4).

Per il cromo, lo studio di correlazione appare più complesso anche per quanto già esposto sopra, in riferimento alla poca rappresentatività della campagna **P14 15/4** relativa ad alcuni i metalli minoritari:

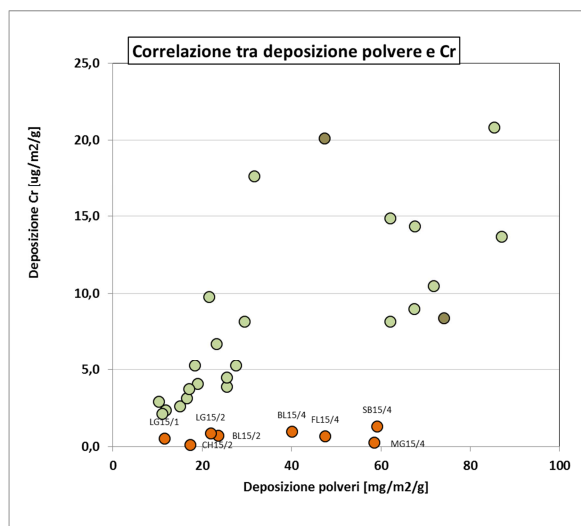


Figura 43 – Tentativo di correlazione tra deposizione di polveri e di Cr.

5.2.2 Confronto tra le deposizioni di metalli nel 2014 e nel 2015

Le figure seguenti confrontano le deposizioni di metalli del 2015 (da P14 15/1 a P14 15/4) con quelle del 2014 (campagne P14 14/0, P14 14/1 e P14 14/2):

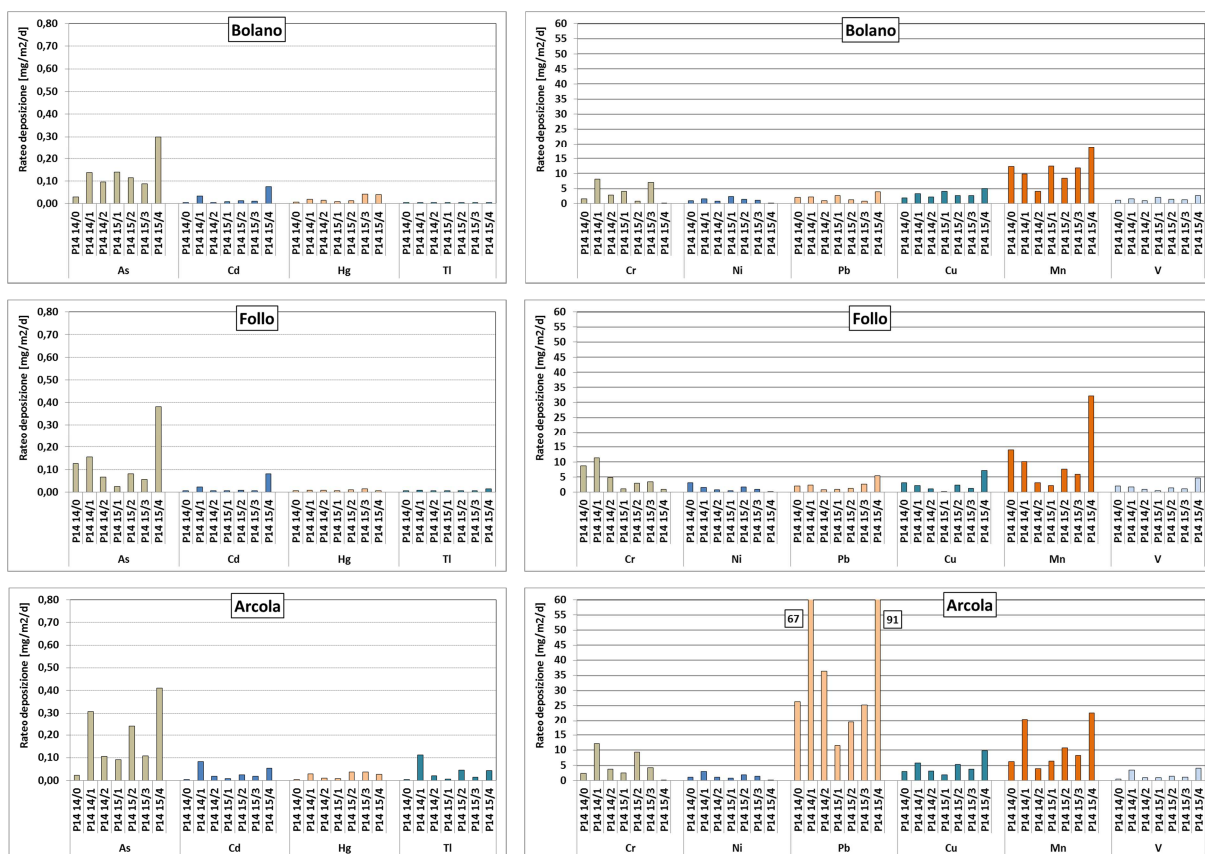




Figura 44– Confronto delle deposizioni di metalli nelle campagne 2014-'15.

Non sono riportate le postazioni di Vezzano e Melara in quanto non operative nel 2014.

In quasi tutte le postazioni, i tassi di deposizione di As, Cu e Mn sono risultati maggiori nel 2015, soprattutto nel corso della **P14 15/4**, campagna con la massima precipitazione rilevata, e riflettono i ratei di deposizioni delle polveri.

Al momento non è evidenziabile un andamento delle deposizioni dei metalli a causa della loro elevata variabilità, riconducibile soprattutto alle differenti condizioni meteorologiche.

Per i successivi calcoli e considerazioni, i valori di deposizioni inferiori al limite di rilevabilità, sono stati sostituiti con metà del limite del rivelabilità, in accordo col Rapporto ISTISAN 04/15 (Menichini, E., & Viviano, G., 2004).

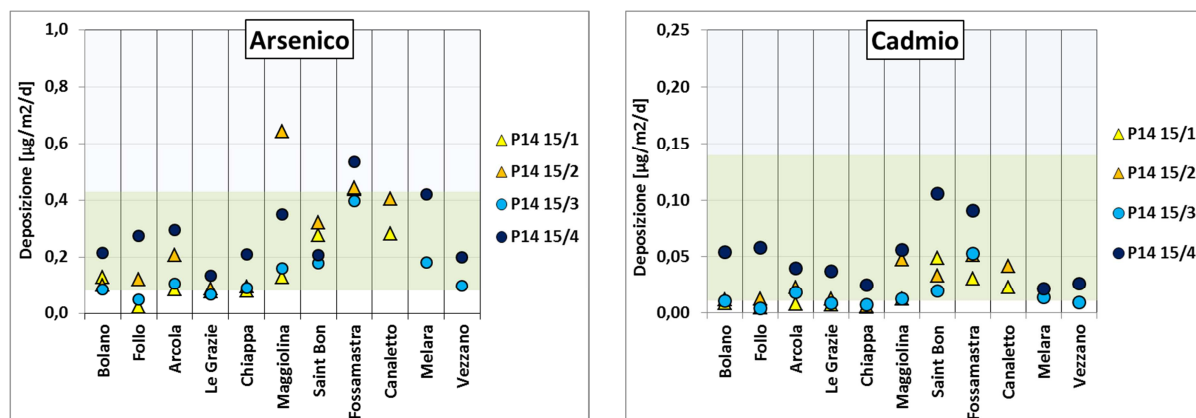
5.2.3 Confronto delle deposizioni di metalli del 2015 con valori di riferimento

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":

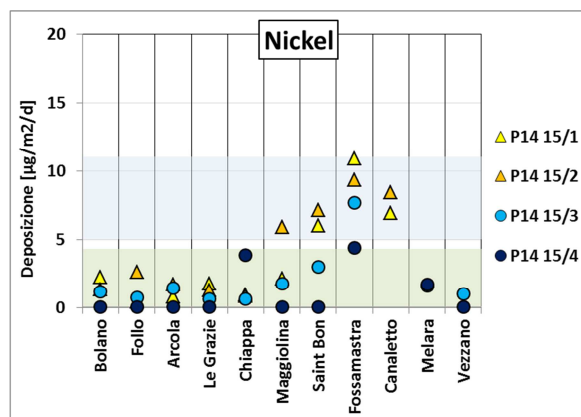
Metallo	Aree rurali	Aree urbane	Aree industriali
As [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	0,082 – 0,43	0,22 – 3,4	2 – 4,3
Cd [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	0,011 – 0,14	0,16 – 0,90	0,12 – 4,6
Ni [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	0,03 – 4,3	5 – 11	2,3 – 22

Tabella 26 - 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 quattro campagne¹⁰. Nelle figure, la banda in verde chiaro indica l'intervallo di deposizione delle aree rurali mentre quella in azzurro chiaro, l'intervallo di deposizione per le aree urbane:



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



Leggenda :

- Fascia verde chiaro: intervallo di deposizioni riscontrate in aree rurali europee.
- Fascia azzurro chiaro: intervallo di deposizioni riscontrate in aree urbane europee.

Figura 45 – Ratei 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 nella maggior parte sono inferiori o ricadono entro l'intervallo riscontrabile in aree rurali e, in pochi casi, in quello in aree urbane. Anche il valore più alto di Ni misurato a Fossamastra nella campagna **P14 15/1** (10,9 µg/m²/d) è di poco inferiore al limite superiore dell'intervallo che si riferisce alle aree urbane (v. Tabella 26).

5.2.4 Andamento delle concentrazioni di metalli nelle polveri depositate

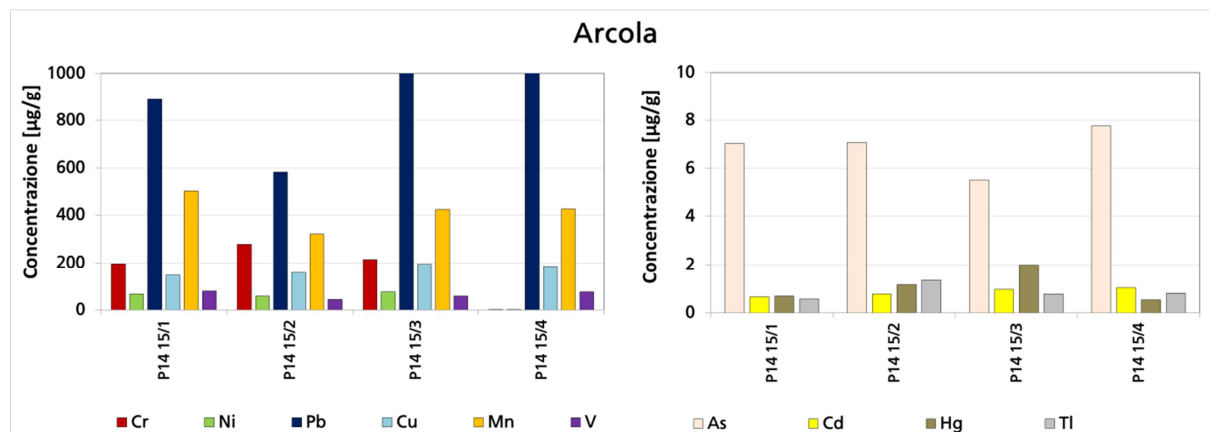
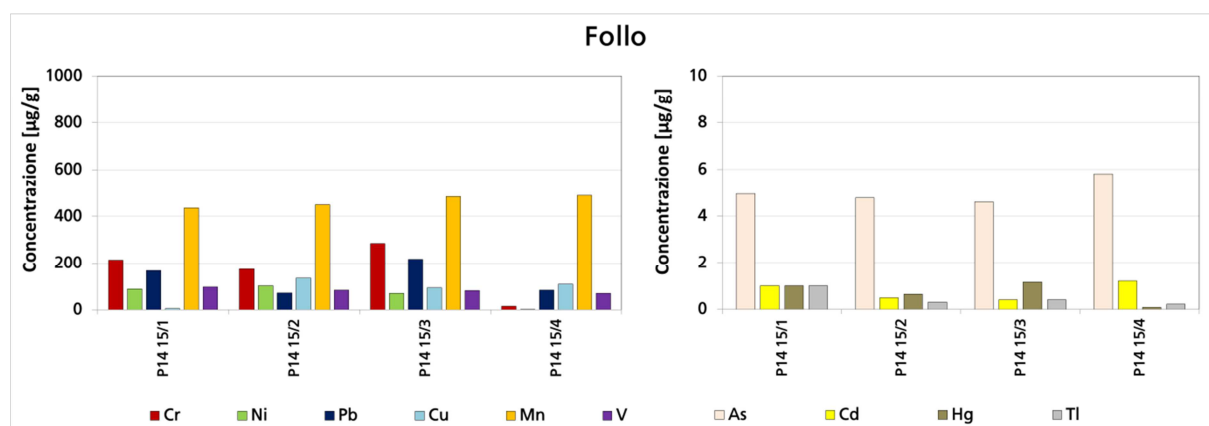
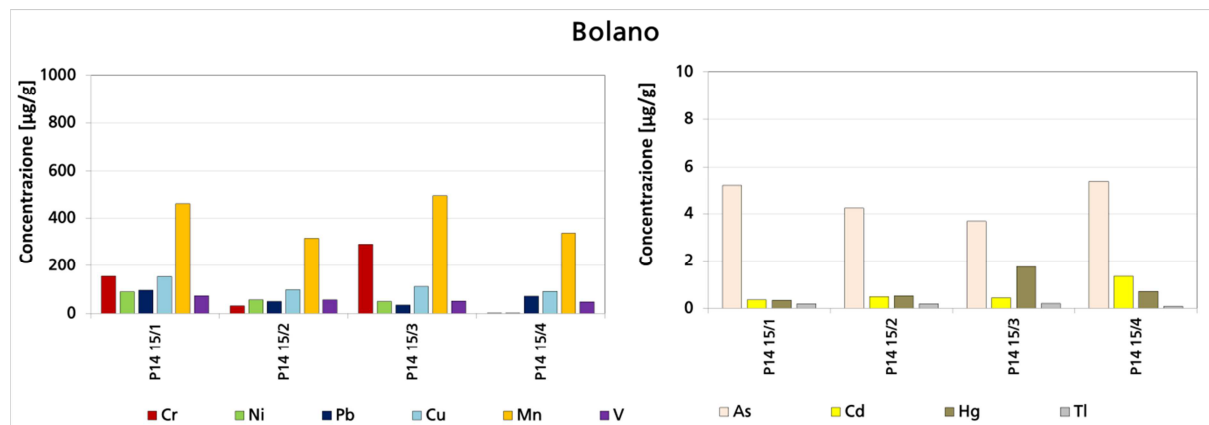
Nella tabella seguente sono riassunte le **concentrazioni** dei metalli espressi in µg/g nelle polveri depositate; i valori analitici inferiori al limite di rilevabilità strumentale, sono stati sostituiti con metà del limite del rivelabilità. I valori di concentrazioni nelle polveri sono stati ottenuti dividendo la quantità totale di ciascun metallo per il peso delle polveri depositate.

Postazione	Campagna	As	Cd	Hg	Tl	Cr	Ni	Pb	Cu	Mn	V
Bolano	15/1	5,2	0,4	0,3	0,2	154	90	97	153	460	74
Bolano	15/2	4,2	0,5	0,5	0,2	31	56	50	98	316	57
Bolano	15/3	3,7	0,4	1,7	0,2	290	49	35	111	493	51
Bolano	15/4	5,4	1,4	0,7	0,1	1,8	0,3	71	91	337	49
Follo	15/1	5,0	1,0	1,0	1,0	215	89	168	5	436	98
Follo	15/2	4,8	0,5	0,7	0,3	175	102	71	135	450	84
Follo	15/3	4,6	0,4	1,2	0,4	285	71	217	94	483	83
Follo	15/4	5,8	1,2	0,1	0,2	14,5	0,2	83	109	489	70
Arcola	15/1	7,0	0,7	0,7	0,6	197	67	889	147	499	79
Arcola	15/2	7,1	0,8	1,2	1,4	277	58	581	158	320	43
Arcola	15/3	5,5	1,0	2,0	0,8	214	75	1287	194	422	58
Arcola	15/4	7,7	1,0	0,5	0,8	1,9	0,3	1709	186	424	76
Le Grazie	15/1	6,9	0,6	0,8	0,4	48	156	237	292	276	80
Le Grazie	15/2	4,0	0,6	0,6	0,2	39	59	79	146	192	38
Le Grazie	15/3	4,5	0,6	2,4	0,3	174	43	68	144	295	54
Le Grazie	15/4	4,1	1,2	0,1	0,1	2,2	0,3	98	123	395	46
Chiappa	15/1	7,1	0,5	0,8	0,4	192	82	183	162	346	97
Chiappa	15/2	5,5	0,4	1,1	0,3	8	48	85	157	213	57
Chiappa	15/3	5,4	0,4	1,5	0,3	190	38	52	133	293	62
Chiappa	15/4	7,2	0,9	0,1	0,2	2,5	133	124	169	330	59
Maggiolina	15/1	6,1	0,6	0,7	0,2	461	100	143	217	428	110
Maggiolina	15/2	4,1	0,3	0,2	0,2	46	38	30	88	288	40
Maggiolina	15/3	5,8	0,4	0,1	0,2	190	63	91	319	387	76
Maggiolina	15/4	6,0	1,0	0,7	0,1	4,9	0,2	79	192	431	77
Saint Bon	15/1	4,5	0,8	0,4	0,1	239	97	108	325	531	66
Saint Bon	15/2	4,8	0,5	0,5	0,1	133	106	70	276	483	64
Saint Bon	15/3	2,9	0,3	1,3	0,1	131	48	57	228	238	34
Saint Bon	15/4	3,5	1,8	1,2	0,1	22	0,2	139	383	474	51
Fossamastra	15/1	5,1	0,4	0,3	0,1	243	127	120	287	457	89
Fossamastra	15/2	5,1	0,6	0,9	0,1	157	107	123	236	450	70
Fossamastra	15/3	5,9	0,8	0,2	0,1	212	113	172	722	411	71
Fossamastra	15/4	7,2	1,2	0,3	0,3	113	60	138	526	720	94

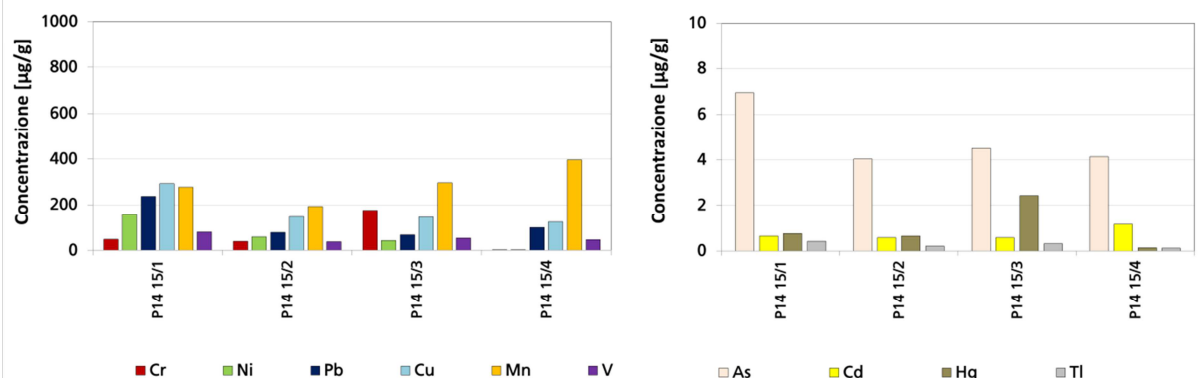
Postazione	Campagna	As	Cd	Hg	Tl	Cr	Ni	Pb	Cu	Mn	V
Canaletto	15/1	5,9	0,5	0,2	0,1	425	147	108	336	578	117
Canaletto	15/2	5,6	0,6	0,4	0,1	146	117	76	346	515	71
Melara	15/3	9,9	0,7	0,8	0,3	286	86	79	331	505	80
Melara	15/4	13,2	0,7	0,5	0,6	557	54	124	341	853	125
Vezzano	15/3	5,7	0,5	1,2	0,3	218	58	50	195	528	70
Vezzano	15/4	7,5	1,0	0,4	0,3	2,7	0,4	121	197	487	93

Tabella 27 - Concentrazioni di metalli nelle polveri depositate espressi in $\mu\text{g/g}$ nelle campagne del 2015.

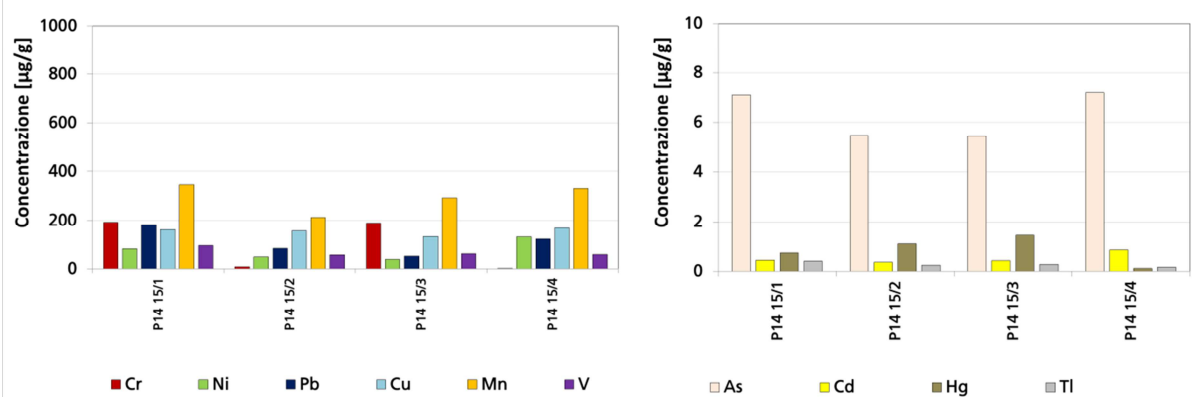
Le figure che seguono riportano per ciascuna postazione l'andamento delle **concentrazioni** di metalli, in $\mu\text{g/g}$, nelle polveri depositate:



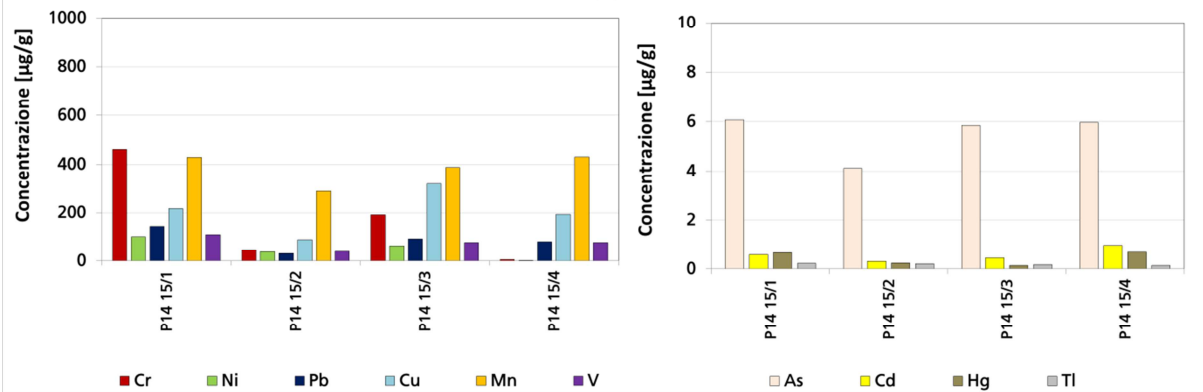
Le Grazie



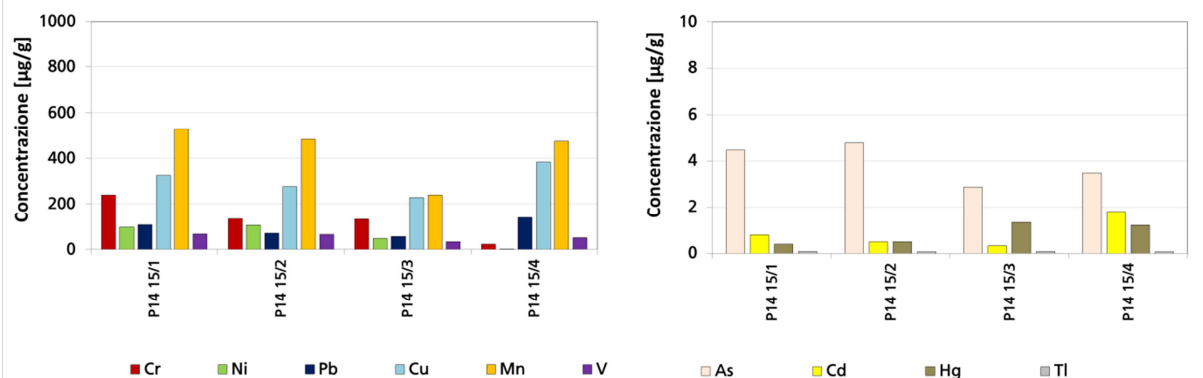
Chiappa



Maggiolina



Saint Bon



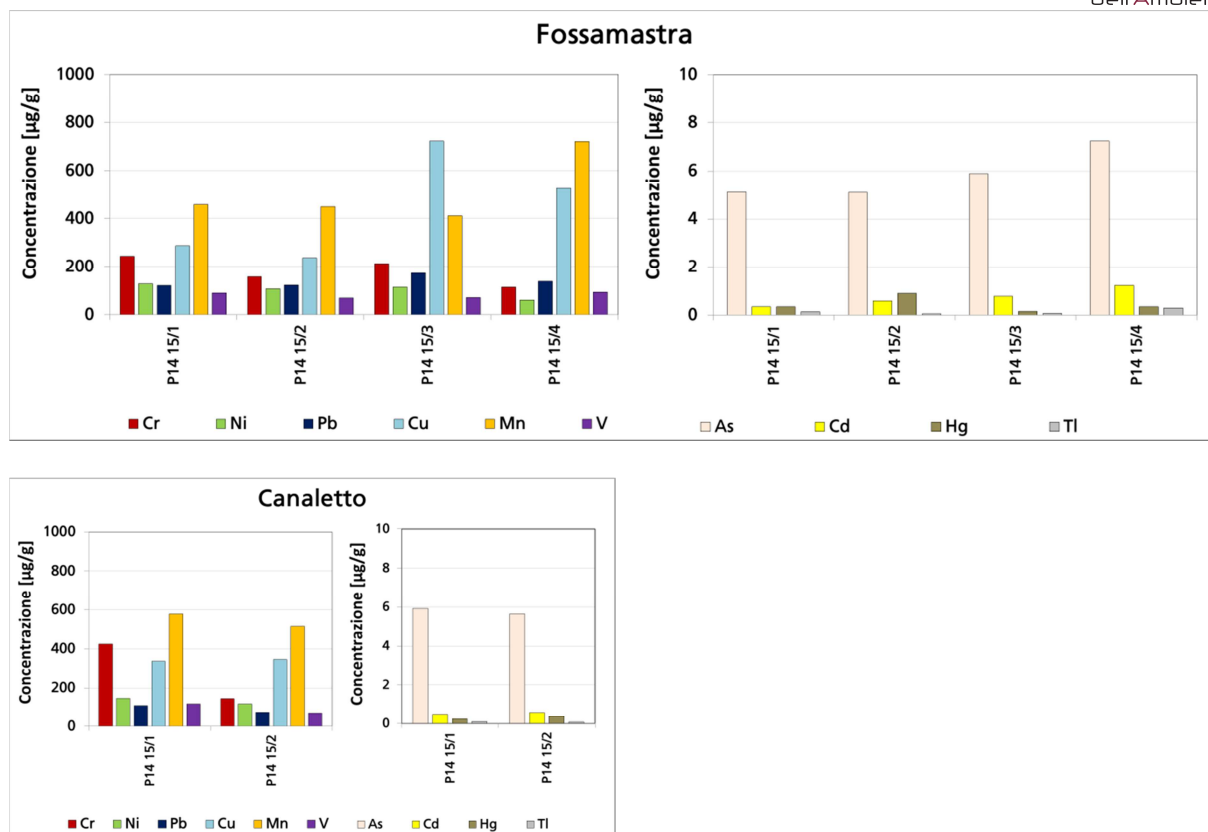


Figura 46 - Concentrazioni dei metalli depositati nelle polveri durante il 2015.

Dai grafici precedenti, si evidenzia in ciascun postazione, una relativa costanza di composizione delle polveri soprattutto per quanto riguarda Mn e As.

A Fossamastra si nota un aumento della concentrazione di Cu nelle campagne estive.

5.2.4.1 Valutazione della variabilità della composizione in metalli delle polveri

Per avere un ulteriore elemento di valutazione sono state esaminate le correlazioni tra le **concentrazioni** dei metalli, **esprese in µg/g**, nelle deposizioni di ogni campagna per ciascuna postazione (ad esclusione di Canaletto, Melara e Vezzano, per le quali non si hanno dati completi per l'intero periodo annuale). Si sono privilegiate le correlazioni di tipo lineare ed un esempio è riportato di seguito, relativo alle correlazioni tra le concentrazioni di metalli nelle polveri depositate a Fossamastra nelle campagne **P14 15/1** e **15/2**:

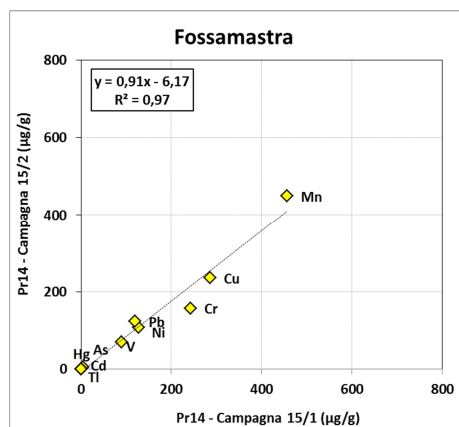


Figura 47- Esempio di correlazione tra le concentrazioni di metalli nelle due campagne invernali.

I grafici di correlazione completi sono riportati in Appendice 3. I risultati delle correlazioni sono, invece, riportati nelle tabelle che seguono ove sono riassunti i valori di R^2 , della pendenza della regressione lineare e i metalli che si discostano dalla correlazione lineare.

Postazione	Campagne confrontate	Valore di R^2	Pendenza della regressione lineare	Metalli esclusi
Bolano	15/1 - 15/2	1,00	0,68	Cr
	15/1 - 15/3	0,97	1,06	Cr
	15/1 - 15/4	0,96	0,73	Cr
	15/2 - 15/3	0,98	1,56	Cr
	15/2 - 15/4	0,96	1,07	-
	15/3 - 15/4	0,96	0,68	Cr
Follo	15/1 - 15/2	0,94	0,97	Cu
	15/1 - 15/3	0,98	1,16	Cu
	15/1 - 15/4	0,95	1,08	Cr, Ni, Cu
	15/2 - 15/3	0,94	1,11	Pb
	15/2 - 15/4	0,99	1,08	Cr, Ni
	15/3 - 15/4	0,91	0,95	Cr
Chiappa	15/1 - 15/2	0,91	0,63	Cr
	15/1 - 15/3	0,98	0,87	Pb
	15/1 - 15/4	0,93	0,92	Cr
	15/2 - 15/3	0,91	1,19	Cr
	15/2 - 15/4	0,92	1,40	-
	15/3 - 15/4	0,90	1,10	Cr
Le Grazie	15/1 - 15/2	0,93	0,42	Mn
	15/1 - 15/3	0,87	0,40	Cr, Mn
	15/1 - 15/4	0,97	0,42	Mn, Ni
	15/2 - 15/3	0,92	1,33	Cr
	15/2 - 15/4	0,95	2,01	Cu, Ni
	15/3 - 15/4	0,95	1,30	Cr
Arcola	15/1 - 15/2	0,96	0,65	Cr, Pb
	15/1 - 15/3	0,97	0,88	Pb
	15/1 - 15/4	0,98	0,86	Cr, Ni, Pb
	15/2 - 15/3	0,92	1,10	Pb
	15/2 - 15/4	0,96	1,32	Cr, Pb
	15/3 - 15/4	0,99	1,32	Cr
Fossamastra	15/1 - 15/2	0,97	0,91	-
	15/1 - 15/3	0,97	0,90	Cu
	15/1 - 15/4	0,95	1,64	Cr
	15/2 - 15/3	0,96	0,94	Cu
	15/2 - 15/4	0,91	1,67	-
	15/3 - 15/4	0,98	0,71	Mn
Maggiolina	15/1 - 15/2	0,92	0,63	Cr
	15/1 - 15/3	0,90	0,98	Cr
	15/1 - 15/4	0,97	0,98	Cr, Ni
	15/2 - 15/3	0,89	1,31	Cu
	15/2 - 15/4	0,95	1,52	Cr
	15/3 - 15/4	0,97	1,12	Cr, Cu
Saint Bon	15/1 - 15/2	0,97	0,87	-
	15/1 - 15/3	0,94	0,51	-
	15/1 - 15/4	0,97	0,96	Cr, Ni
	15/2 - 15/3	0,88	0,56	-
	15/2 - 15/4	0,95	1,05	Cr, Ni
	15/3 - 15/4	0,98	1,84	Cr, Ni

Tabella 28 - Correlazioni tra le concentrazioni di metalli nelle deposizioni delle campagne 2015.

Premesso che per alcune postazioni sono comunque possibili interpretazioni differenti (ad es, Bolano ed Arcola), relativamente alla tabella precedente, si possono fare le seguenti osservazioni:

- **Bolano:** dallo studio di regressione è stato quasi sempre escluso il Cr perché caratterizzato da alto grado di variabilità; i coefficienti di correlazione evidenziano una buona omogeneità tra le campagne con una differenza più accentuata tra la **P14 15/2** e **P14 15/3**.
- **Follo:** le figure evidenziano una certa omogeneità nella composizione delle polveri tra le diverse campagne, nonostante alcuni bassi valori registrati per alcuni metalli (Cr, Ni, Pb) principalmente riferite alla campagna **P14 15/4**; tuttavia le differenze maggiori si hanno tra la **P14 15/1** e la **P14 15/3**;

- **Chiappa:** a meno del Cr di cui si sono avuti valori bassi nella **P14 15/2** e nella **P14 15/4**, le polveri depositate nelle campagne invernali ed estive risultano abbastanza correlate; si può notare però una presenza di valori più elevati nella campagna estiva **P14 15/4** rispetto alle altre campagne e in particolare relativamente alla campagna invernale **P14 15/2**;
- **Le Grazie:** le concentrazioni di Mn sono risultate piuttosto variabili; i valori di deposizione dei metalli sono risultati più elevati nella prima delle due campagne invernali, **P14 15/1** e nella seconda delle due campagne estive, **P14 15/4** evidenziando delle differenze abbastanza evidenti tra le campagne invernali e estive;
- **Arcola:** come precedentemente introdotto, le deposizioni di Pb in questa postazione sono state molto elevate e sono state escluse dalle correlazioni. Le differenze maggiori sono state riscontrate tra le due campagne invernali e tra le altre campagne verso la **P14 15/4**;
- **Fossamastra:** escludendo talvolta il Cu e il Mn, le correlazioni sono risultate tutte abbastanza buone; dall'analisi delle pendenze della retta di regressione, si osserva una notevole differenza nella composizione delle polveri soprattutto rispetto ancora una volta alla **P14 15/4**;
- **Maggiolina:** a meno del Cr, tra la prima campagna invernale e le due estive si osserva una buona correlazione con coefficiente angolare prossimo all'unità; le differenze maggiori sono state osservate anche qui tra la **P14 15/2** e la **P14 15/4**;
- **Piazza Saint Bon:** lo studio di regressione evidenzia delle differenze nella composizione dei metalli in particolare riguardanti Cr e Ni soprattutto nella campagna estiva **P14 15/4**: le due campagne estive infatti sono quelle risultate più disomogenee (pendenza: 1,84).

Il contenuto dei metalli nelle polveri depositate in ogni postazione risulta abbastanza simile almeno tra le campagne relative a ciascun periodo (estate-estate), fatta eccezione per alcuni metalli come Cr e in limitati casi Cu, Ni e Mn che sembrano avere, quindi, origine episodica e locale. Alcune differenze nella composizione delle polveri sono risultate dal confronto con la campagna caratterizzata da totale assenza di pioggia **P14 15/3** che con quella caratterizzata da abbondanti precipitazioni **P14 15/4**.

5.3 Composti organici

Come introdotto nel cap.2, 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 cap 2 per ulteriori dettagli).

I campionamenti sono stati eseguiti con la stessa cadenza temporale di quelli condotti per i deposimetri dedicati alla determinazione delle deposizioni di metalli (v. Tabella 20 per i periodi di campionamento).

Va ricordato che i deposimetri in vetro per la raccolta dei composti organici hanno subito alcuni eventi fortuiti:

- Postazione di Maggiolina - campagna invernale **P14 15/1**: rottura del deposimetro in vetro durante il trasporto con perdita totale del campione;
- Postazione di Follo - campagna invernale **P14 15/2**: rovesciamento dei deposimetri a causa delle violente raffiche di vento (vedi cap 3) e conseguente loro sostituzione. La campagna è pertanto durata 19 giorni (dal 06/03/2015 al 24/03/2015) e non 33 giorni come le altre campagne.

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;
- per ciascun campione, sono stati confrontati graficamente i fingerprint normalizzati.

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 Risultati dei ratei di deposizione di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Tra gli idrocarburi policiclici aromatici sono stati analizzati oltre agli IPA previsti dalla norma UNI EN 15980:2011 anche altri di interesse ambientale.

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 quanto espresso nel cap 2. La dicitura "nd" è riferito a dati mancanti relativi alla campagna P14 15/1 a Maggiolina per la rottura del deposimetro.

Postazione	Camp.	Fen	Ant	Flu	Pir	BaA	CrI	BbF	BjF	BkF	BeP	BaP	IP	DBaHn	BghiP	DBaIP	DBaEP	DBaIP	DBaHn	Cor
Bolano	15/1	118	14	540	367	178	104	188	77	90	127	122	92	22	105	4	9	<1,7	3	118
Bolano	15/2	8	<1,6	5	3	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	2	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	8
Bolano	15/3	6	5	5	5	3	4	9	3	3	4	5	4	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	6
Bolano	15/4	9	5	9	11	3	7	9	2	4	5	3	4	2	4	7	4	<1,4	<1,4	9
Follo	15/1	21	<1,7	31	17	9	14	38	7	14	20	11	17	<1,7	30	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	21
Follo	15/2	6	<2,9	3	3	<2,9	<2,9	<2,9	<2,9	3	<2,9	<2,9	<2,9	<2,9	<2,9	<2,9	<2,9	<2,9	<2,9	6
Follo	15/3	10	5	9	10	4	7	8	<1,6	2	2	2	3	<1,6	4	<1,6	5	4	8	10
Follo	15/4	12	4	12	11	6	14	15	4	6	11	8	8	2	9	<1,4	4	<1,4	7	12
Arcola	15/1	96	4	58	19	<1,7	3	5	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	96
Arcola	15/2	5	<1,6	4	3	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	7	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	5
Arcola	15/3	11	5	9	10	5	13	15	5	7	12	10	8	3	8	10	<1,8	<1,8	<1,8	11
Arcola	15/4	15	5	11	24	3	12	11	3	5	9	7	6	1	7	<1,3	4	<1,3	7	15
Le Grazie	15/1	61	5	31	13	<1,7	3	7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	61
Le Grazie	15/2	7	<1,6	6	3	<1,6	2	<1,6	<1,6	<1,6	8	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	7
Le Grazie	15/3	7	9	7	10	<1,8	3	9	5	3	4	3	4	<1,8	3	<1,8	5	<1,8	9	7
Le Grazie	15/4	11	5	12	12	3	3	10	2	4	7	10	5	1	5	75	4	3	7	11
Chiappa	15/1	68	3	47	16	<1,7	8	20	<1,7	4	5	<1,7	11	<1,7	12	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	68
Chiappa	15/2	9	<1,6	4	2	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	3	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	9
Chiappa	15/3	11	5	8	7	3	5	9	<1,8	3	13	14	5	<1,8	3	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	11
Chiappa	15/4	13	4	13	15	5	12	11	3	7	11	9	6	1	7	<1,4	4	<1,4	7	13
Maggiolina	15/2	15	<1,6	9	5	<1,6	<1,6	3	<1,6	<1,6	4	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	15
Maggiolina	15/3	12	8	21	46	20	22	47	23	22	52	42	39	13	59	17	5	5	10	12
Maggiolina	15/4	21	9	26	27	9	17	21	7	9	19	15	17	3	27	7	4	<1,3	7	21
Maggiolina	15/1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Saint Bon	15/1	107	8	128	102	7	32	42	16	12	29	5	20	<1,7	43	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	107
Saint Bon	15/2	28	<1,6	36	30	<1,6	2	19	<1,6	<1,6	12	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	28
Saint Bon	15/3	17	8	25	33	8	19	19	7	9	16	13	12	5	21	11	6	5	10	17
Saint Bon	15/4	12	4	11	11	3	7	10	2	4	7	5	6	1	7	7	4	3	7	12
Fossamastra	15/1	195	23	291	298	33	78	71	17	20	95	39	32	<1,7	109	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	195
Fossamastra	15/2	97	86	111	168	38	59	45	19	17	22	36	29	<1,7	135	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	97
Fossamastra	15/3	46	12	44	74	15	41	22	6	7	31	19	14	4	63	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	46
Fossamastra	15/4	63	14	72	103	21	47	34	14	17	47	29	22	5	70	<1,4	4	4	<1,4	63
Canaletto	15/1	169	10	116	72	6	15	27	<1,7	9	13	5	11	<1,7	21	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	169
Canaletto	15/2	59	33	109	120	15	29	30	10	10	24	18	22	<2,0	89	<2,0	<2,0	3	<2,0	59
Melara	15/3	10	6	10	14	8	17	19	7	8	17	13	13	5	21	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	10
Melara	15/4	8	7	8	8	4	7	10	2	4	5	5	5	2	7	<1,3	4	2	7	8
Vezzano	15/3	6	5	6	7	<1,8	4	9	<1,8	3	4	3	4	<1,8	4	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	6
Vezzano	15/4	9	4	10	9	3	7	9	2	5	6	4	6	1	7	7	4	<1,3	7	9

Tabella 29 – risultati del rateo di deposizioni di IPA in ng/m²/d.

Per le successive considerazioni, i valori inferiori al limite di quantificazione (LdQ) sono stati sostituiti con metà del valore limite, in accordo con le indicazioni del Rapporto ISTISAN 06/38¹¹ che rimanda al Rapporto ISTISAN 04/15¹².

La tabella seguente riporta i ratei di deposizione nelle quattro campagne della somma di tutti gli IPA determinati (IPA totali) e di quelli previsti dalla norma UNI EN 15980:2011 (v. cap 2), entrambi intesi come sommatoria dei valori superiori al LdQ e di metà dello stesso, nel caso di ratei inferiori al LdQ:

	P14 15/1		P14 15/2		P14 15/3		P14 15/4	
	IPA Totali	IPA norma UNI	IPA Totali	IPA norma UNI	IPA Totali	IPA norma UNI	IPA Totali	IPA norma UNI
Bolano	2163	768	31	6	69	26	99	28
Follo	236	97	36	10	96	22	147	49
Arcola	196	10	31	6	147	54	143	38
Le Grazie	132	12	37	6	93	25	187	34
Chiappa	203	39	31	6	101	34	138	43
Maggiolina	-	-	48	8	482	204	265	82
Saint Bon	559	102	137	24	264	72	123	32
Fossamastra	1336	213	940	186	439	87	602	143
Canaletto	480	60	642	106	-	-	-	-
Melara	-	-	-	-	188	73	104	32
Vezzano	-	-	-	-	70	21	111	30

Tabella 30 – Deposizioni totali di IPA nelle quattro campagne. Valori in ng/m²/d.

Gli intervalli di deposizioni degli IPA totali e di quelli previsti dalla norma UNI nelle differenti postazioni sono riportati nel prospetto seguente. Le postazioni sono state distinte in extraurbane (Bolano, Follo, Arcola e Le Grazie e Vezzano) e urbane (Chiappa, Maggiolina, Saint Bon, Fossamastra, Canaletto, Melara):

Campagna	Postazioni extraurbane		Postazioni urbane	
	IPA Totali [ng/m ² /d]	IPA norma UNI [ng/m ² /d]	IPA Totali [ng/m ² /d]	IPA norma UNI [ng/m ² /d]
P14 15/1	132-2163	10-768	203-1336	39-213
P14 15/2	31-37	6-10	31-940	6-186
P14 15/3	69-147	22-54	70-482	21-204
P14 15/4	99-187	28-49	104-602	30-143

Tabella 31– Intervalli di deposizione di IPA nelle campagne. Valori in ng/m²/d.

Le deposizioni maggiori di IPA totali si sono avute in inverno nelle postazioni urbane di Fossamastra, Saint Bon e Canaletto e minori in quelle di aree extraurbane (Follo, Arcola e Le Grazie) con l'eccezione di Bolano che nella campagna **P14 15/1** ha registrato il massimo valore di deposizione che è probabilmente attribuibile alla combustione di biomasse nel periodo invernale. Nelle altre postazioni, escludendo Bolano, le deposizioni di IPA nelle quattro campagne sono risultate comprese tra circa 30 e circa 1340 ng/m²/d. Solamente a Fossamastra è risultata una netta diminuzione di deposizioni di IPA totali in estate rispetto all'inverno mentre nelle altre postazioni vi è stata una maggiore variabilità.

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

¹¹ Menichini E., et al., 2006.

¹² Menichini E. e Viviano G., 2004

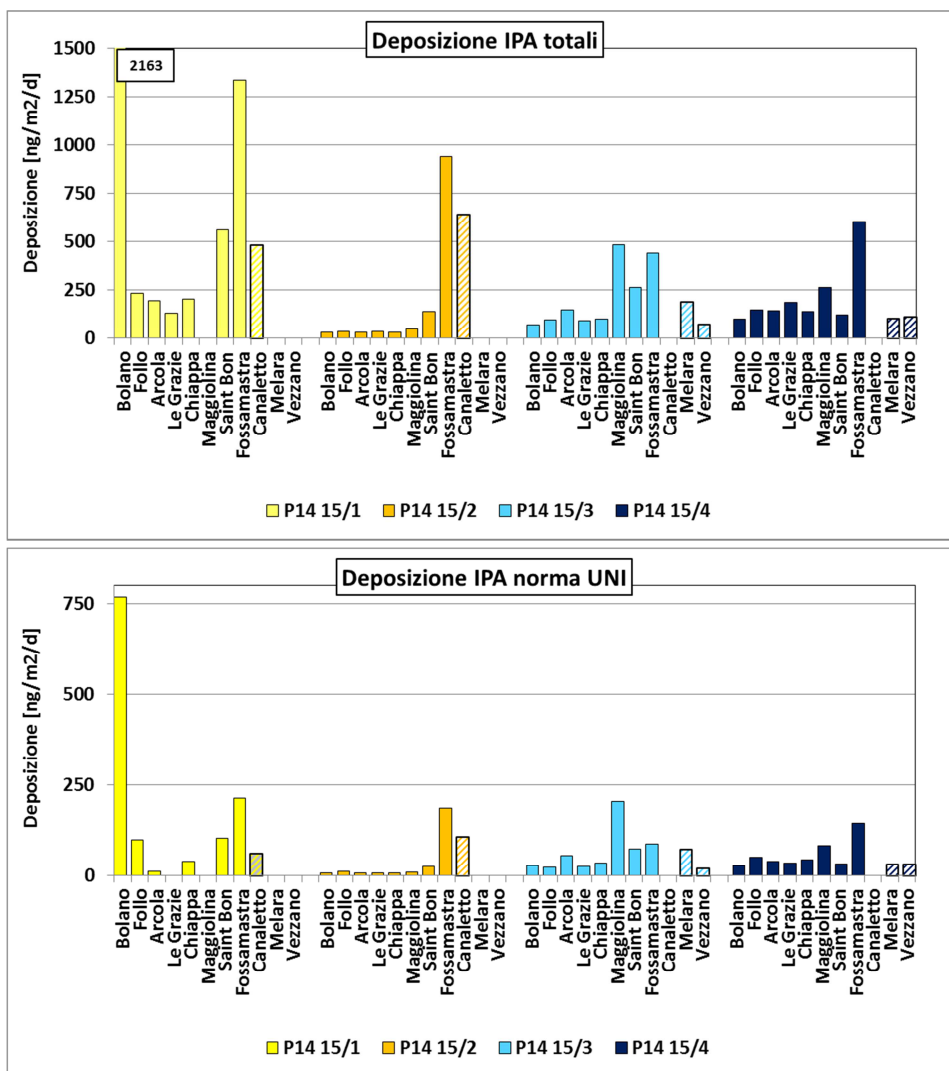


Figura 48 – Deposizioni di IPA totali (sopra) e della norma UNI EN 15980:2011 (sotto) nelle quattro campagne.

Le deposizioni degli IPA della norma UNI EN 15980:2011 sono risultate più omogenee nel corso delle quattro campagne del 2015 mentre quelle di IPA totali sono diminuite dalla **P14 15/1** alla **P14 15/4**: solo a Fossamastra, è stata osservata una diminuzione di deposizione tra la campagna invernale e quella estiva per poi subire un ulteriore aumento tra la **P14 15/3** e la **P14 15/4**. Nelle postazioni extra-urbane, le deposizioni di IPA totali inferiori sono state registrate nella **P14 15/2** mentre in quelle urbane nella **P14 15/3**.

Le figure che seguono confrontano le deposizioni di IPA, totali e della norma UNI, di tutte le campagne:

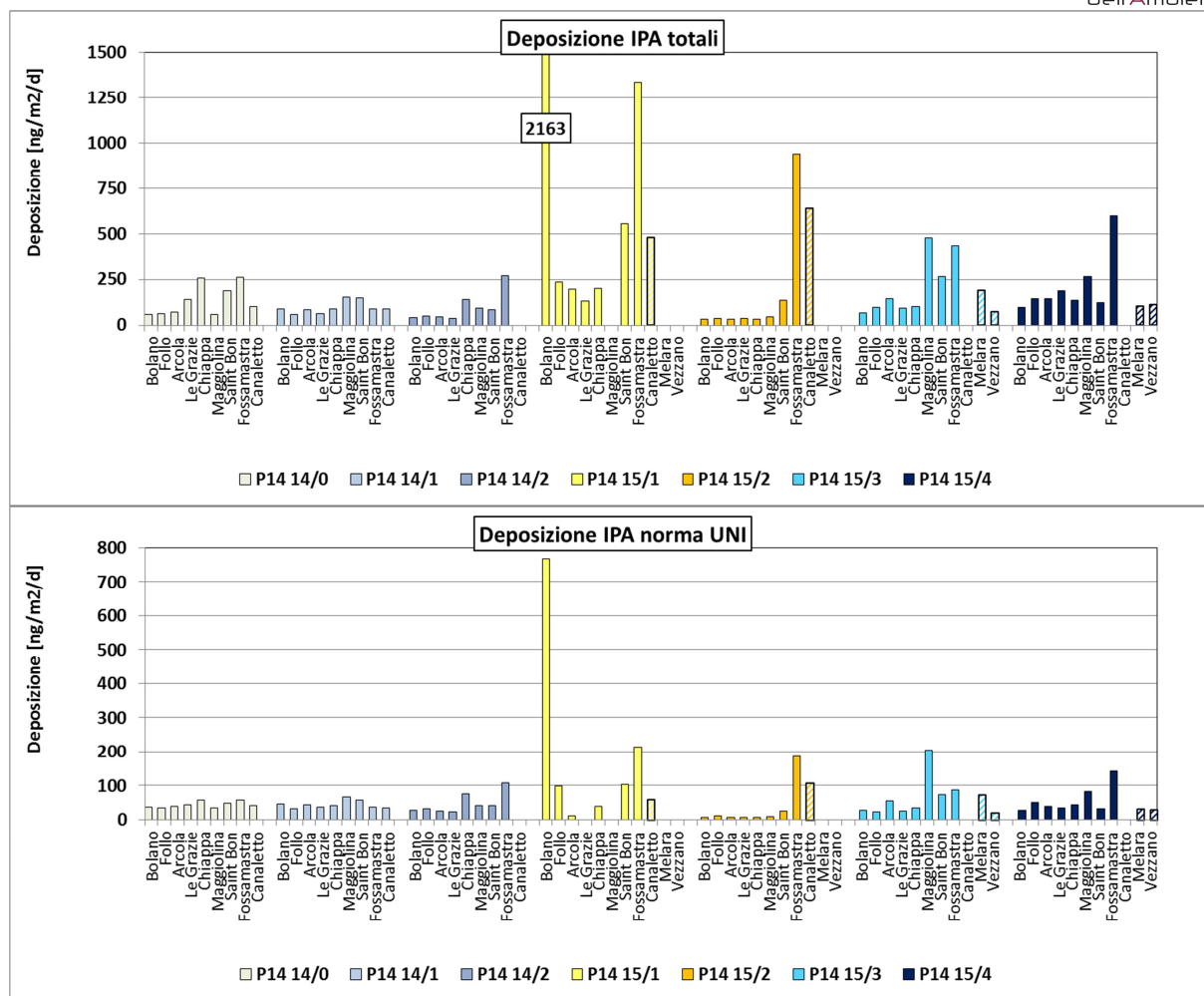


Figura 49– Deposizioni di IPA totali (sopra) e della norma UNI EN 15980:2011 (sotto) nelle campagne del 2014 e 2015.

Dalle figure si evidenziano i valori di deposizione più elevati nel periodo invernale, non presente però nel 2014; relativamente alle campagne estive i dati pur confrontabili evidenziano un lieve aumento rispetto all'anno precedente.

Una migliore valutazione potrà essere condotta quando saranno disponibili ulteriori dati invernali.

5.3.1.1 Valutazione delle deposizioni di benzo[a]pirene

Non essendoci valori limite per le deposizioni di IPA ed essendo il numero di IPA determinati negli studi in letteratura altamente variabile, si è fatto riferimento ad un solo IPA specifico, il benzo[a]pirene (BaP). Per commentare i dati del 2015 è opportuno richiamare anche quelli del 2014, considerando che sono state condotte nel periodo primaverile-estivo. I ratei di deposizione del BaP sono riportati nella tabella seguente:

	P14 14/0	P14 14/1	P14 14/2	P14 15/1	P14 15/2	P14 15/3	P14 15/4
Bolano	9,1	17	8,7	122	0,8	4,5	3,4
Follo	9,1	8,3	8,0	11	1,4	2,4	8,1
Arcola	10	9,9	8,8	0,9	0,8	10	7,4
Le Grazie	13	9,9	7,2	0,9	0,8	2,7	9,5
Chiappa	13	12	14	0,9	0,8	14	9,5
Maggiolina	9,1	14	10	-	0,8	42	15
Saint Bon	13	13	14	5,2	0,8	13	4,7

Fossamastra	13	14	20	39	36	19	29
Canaletto	10	11	-	5,2	18	-	-
Melara	-	-	-	-	-	13	4,7
Vezzano	-	-	-	-	-	2,7	4,0

Tabella 32 – Ratei di deposizione di benzo(a)pirene campagne di monitoraggio del 2015. Valori in ng/m²/d.

Nelle campagne del 2015 si sono riscontrati valori dei ratei di BaP sostanzialmente bassi, con l'eccezione di Bolano nella **P14 15/1** (122 ng/m²/d) e di Maggiolina nella **P14 15/3** (42 ng/m²/d). Salvo alcune eccezioni, si evidenziano sorprendentemente deposizioni inferiori in inverno rispetto all'estate; queste ultime risultano peraltro confrontabili con le deposizioni del 2014. Questa particolarità sarà meglio esaminata includendo i dati del 2016 per confermare la stagionalità del risultato.

L'andamento temporale delle deposizioni di BaP nelle quattro campagne è confrontato nella figura seguente:

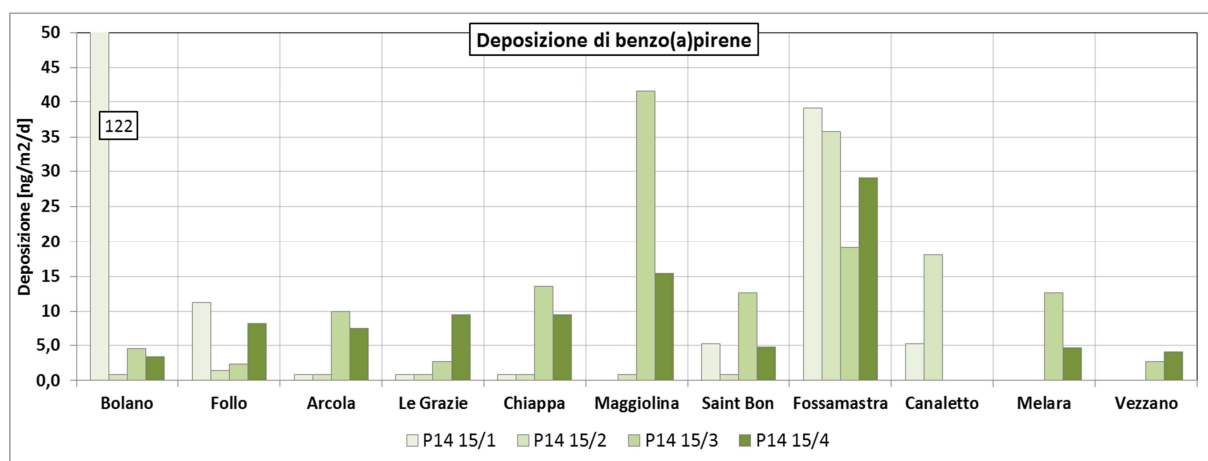


Figura 50 – Deposizioni di benzo(a)pirene nelle campagne di monitoraggio del 2015.

Come elemento di ulteriore valutazione, la figura seguente riporta il rateo di deposizione medio di BaP nelle quattro campagne in ciascuna postazione e la deviazione standard associata. La figura di sinistra prende in considerazione tutti i dati del 2015, mentre in quella di destra sono stati esclusi i due dati anomali sopra evidenziati (Bolano e Maggiolina). I ratei medi sono stati ordinati in senso decrescente:

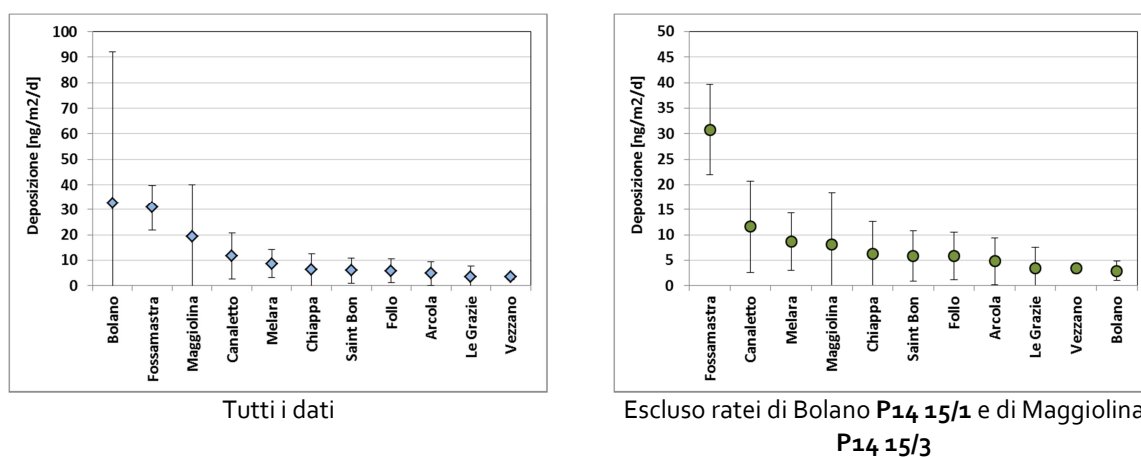


Figura 51 – Ratei medi di deposizione di BaP. Valori in ng/m²/d.

Escludendo le deposizioni anomale di Bolano in **P14 15/1** e di Maggiolina in **P14 15/3**, si evidenzia un rateo di deposizione medio confrontabile con quello dei monitoraggi del 2014, come si può notare anche dalla figura seguente, in cui sono stati riportati i ratei di deposizione per le campagne di monitoraggio del 2014-15:

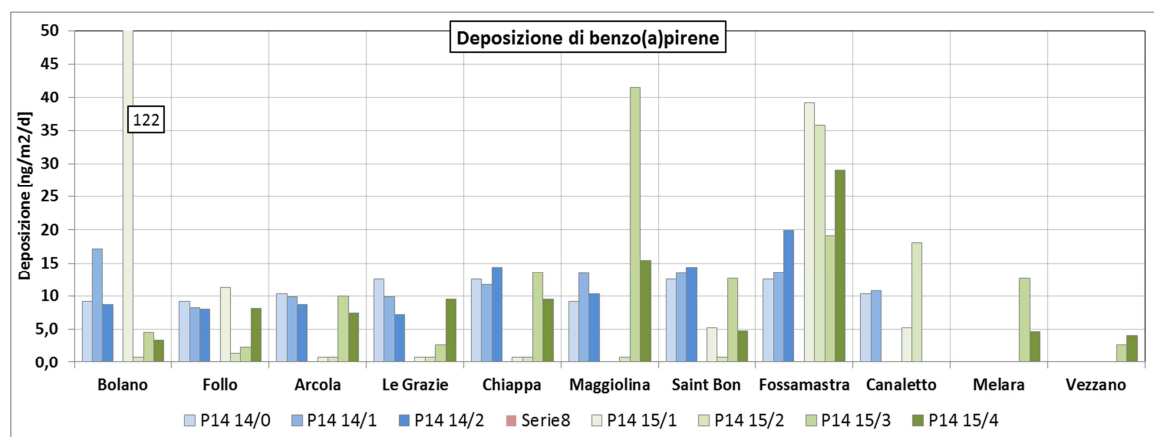


Figura 52- Confronto dei ratei di deposizione medi di BaP nelle campagne 2014-2015.

Il rateo di deposizione media del BaP nell'intero comprensorio della Spezia nell'intero periodo di campionamento, presenta un valore pari a 12,5 ng/m²/d con il 26 % di deviazione standard. Tale valore può essere quindi confrontato con i valori di letteratura riportati in Tabella 33 suddivisi tra 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 ¹³
	Aosta, sito di riferimento	5	Presentazione G, Settimo ¹³
	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 ¹³
	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 ¹³
	San Nicola di Melfi (stagione fredda)	3,2-4,1 (area urbana) 4,6-6,9 (area industriale)	Presentazione G, Settimo ¹³
	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 33 - Valori di deposizione di benzo[a]pirene tratti dalla letteratura, Valori in ng/m²/d,

Dalla tabella, si evince che le deposizioni di BaP alla Spezia (media di 12,5 ng/m²/d) risultano comparabili a quelle di altri siti urbani.

¹³ 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 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, suddivisi per campagna e per tipo di postazione: **extraurbana**: Bolano, Follo, Arcola e Le Grazie o **urbana**: Chiappa, Maggiolina, Saint Bon, Fossamastra e Canaletto.

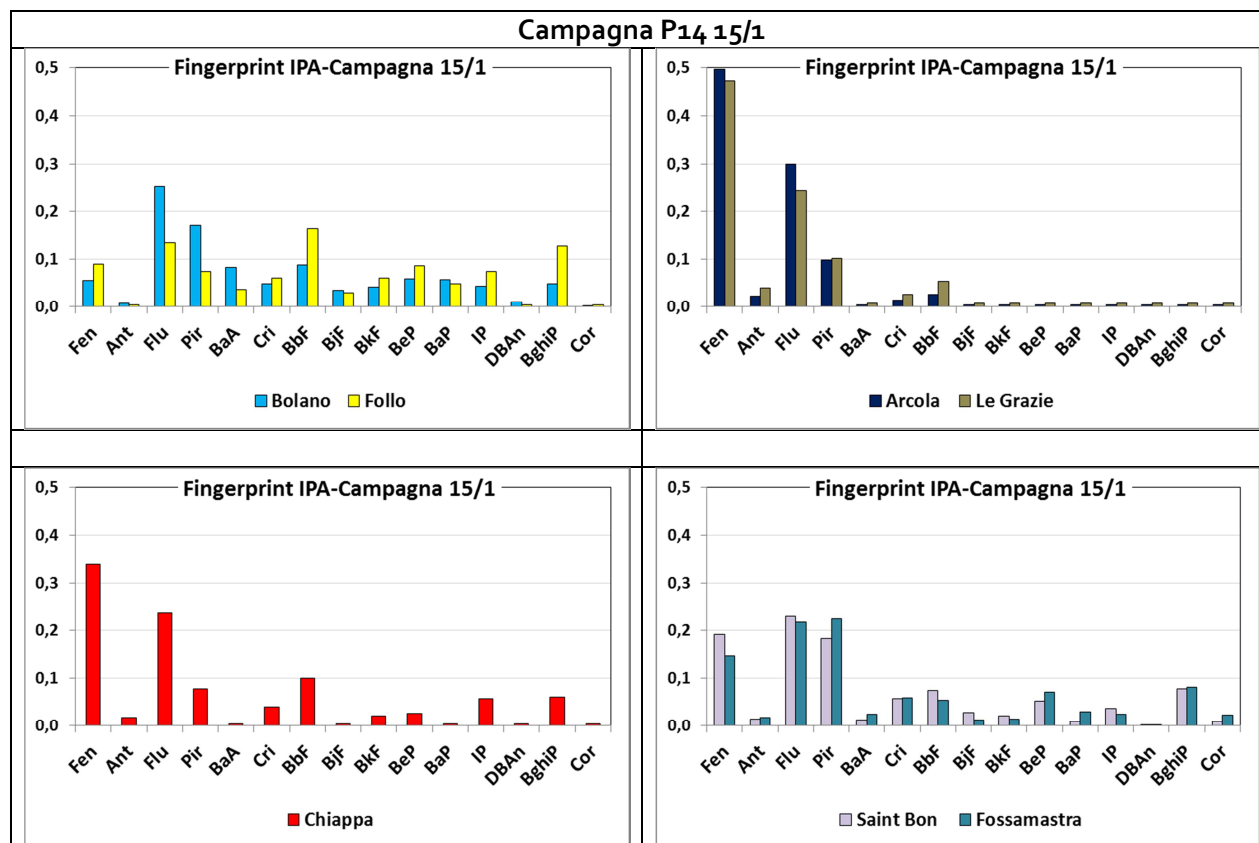


Figura 53 – Fingerprint degli IPA totali nella campagna P14 15/1

Nella campagna **P14 15/1**, tipicamente invernale, (da 19/1 a 19/2/15) i *fingerprint* sono risultati relativamente differenti, a denotare una possibile influenza dei contributi dovuti al riscaldamento domestico. A Bolano e Follo i *fingerprint* denotano una maggiore presenza di IPA a peso molecolare maggiore (da BaA a BghiP), tipici delle emissioni da combustione di biomasse, confrontabili con i fingerprint di letteratura sotto riportati che confrontano le emissioni di differenti tipi di legna con quelle riscontrate nell'aria di una cittadina rurale della Germania del sud¹⁴. Pur comparando fingerprint riferiti a distribuzioni di IPA in aria e deposizioni, sono evidenti le analogie tra i *fingerprint* di Bolano e Follo relativamente alla distribuzione degli IPA più pesanti (da BaA a BghiP):

¹⁴ Bari, Md Aynul, et al. "Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany." *Air Quality, Atmosphere & Health* 3.2 (2010): 103-116.

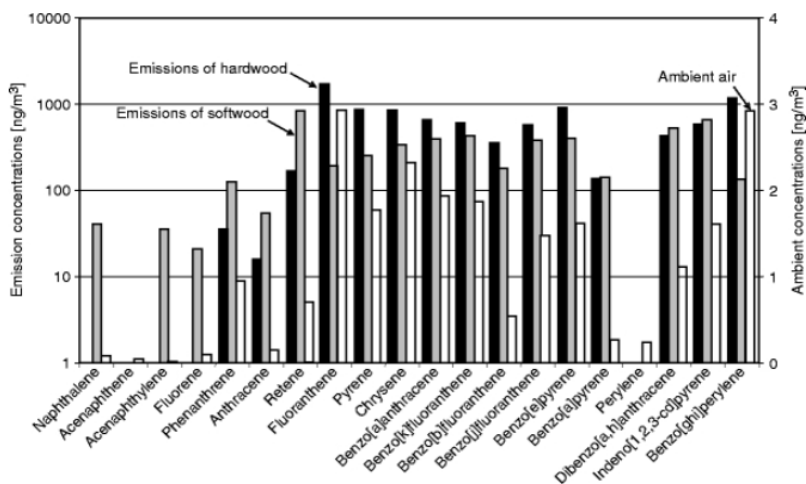


Figura 54 – Concentrazioni in aria di IPA emessi da combustione di legna e profilo riscontrabile in aria in una cittadina rurale del sud della Germania

Ad Arcola, Le Grazie e Chiappa, i *fingerprint* sono completamente differenti da quelli di Bolano e Follo e sono confrontabili con quelli di emissioni da motori a combustione interna, alimentati a benzina e gasolio. Un esempio tratto da dati di letteratura¹⁵, elaborati per compararli con i composti presi in considerazione nel presente rapporto, è riportato nella figura che segue:

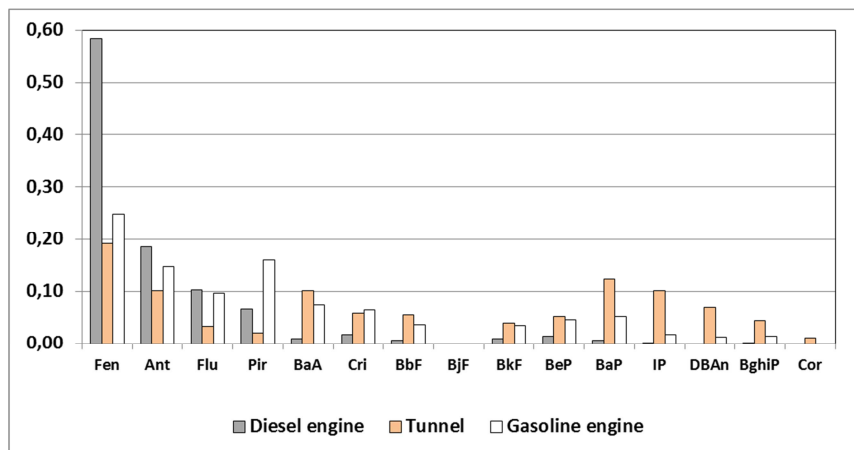


Figura 55 - *Fingerprint* di emissioni di motori a combustione interna

Per le postazioni urbane di Saint Bon e Fossamastra, i *fingerprint* sembrerebbero una commistione di più sorgenti (motori a combustione interna, riscaldamento domestico) e probabilmente anche influenzati dalle emissioni portuali.

¹⁵ Khalili, Nasrin R., Peter A. Scheff, and Thomas M. Holsen. "PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions." *Atmospheric environment* 29.4 (1995): 533-542.

I fingerprint della campagna **P14 15/2** (da 19/2 a 20/3/15) sono riportati di seguito:

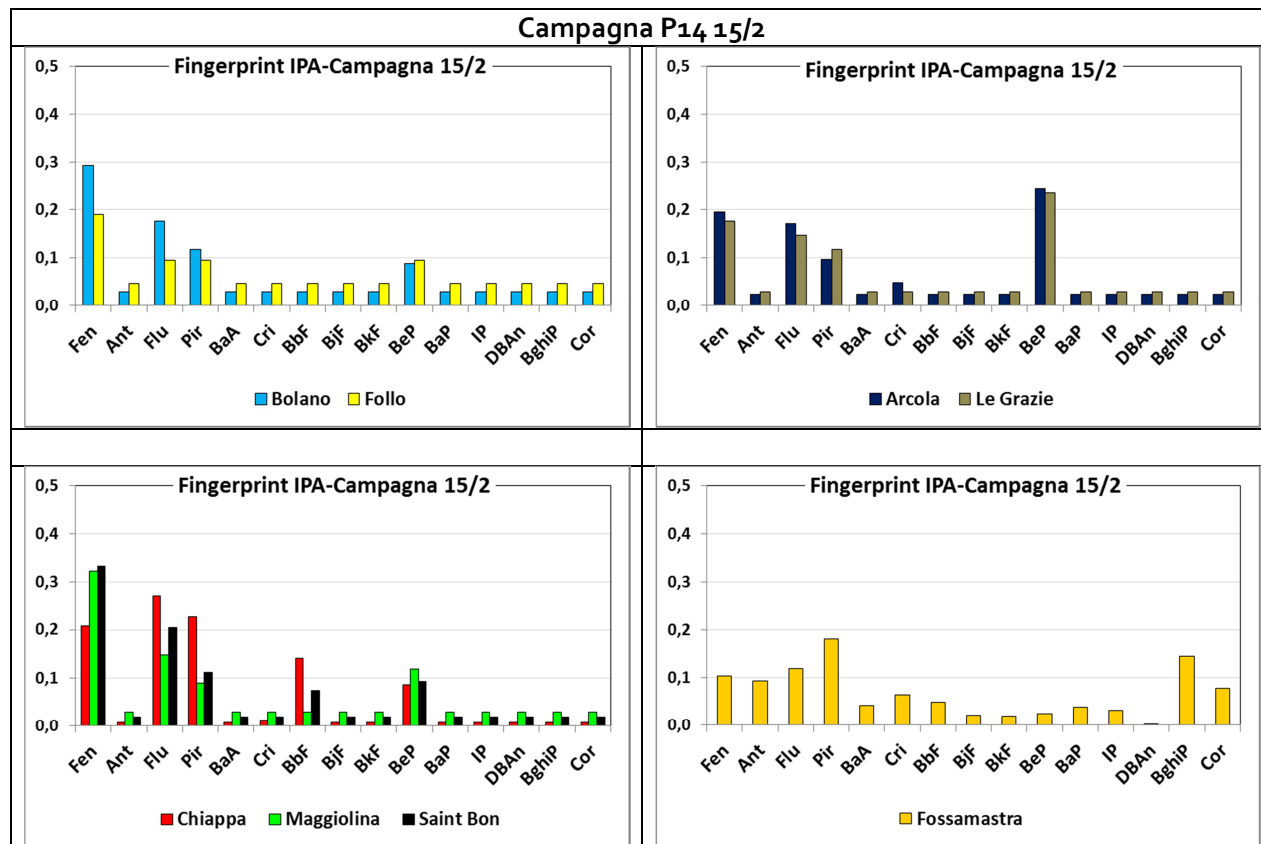


Figura 56 – *Fingerprint* degli IPA totali nella campagna P14 15/2

Per la campagna **P14 15/2**, i fingerprint delle postazioni extraurbane e urbane, a meno di quello di Fossamastra, sono simili e comparabili, caratterizzati tutti dalla maggiore abbondanza relativa di fenantrene, fluorantene e pirene, con presenza relativamente modesta di IPA pesanti. Questi *fingerprint* sono comparabili soprattutto a quelli relativi alle emissioni da motori a combustione interna (v. Figura 55) e, nel caso del *fingerprint* di Fossamastra, è riscontrabile la presenza rilevante di benzo[ghi]perilene e di coronene, ritenuti in letteratura tipici marker delle emissioni del traffico veicolare a benzina¹⁶.

Nei *fingerprint* di Arcola e Le Grazie spicca anche la presenza di benzo(e)pirene (BeP) per altro riscontrabile anche nei fingerprint di Bolano, Follo e in alcune postazioni urbane, indice di una possibile influenza di emissioni da combustione di biomasse. Il BeP, infatti, è riscontrabile in buona abbondanza nell'aria quando è forte l'influenza delle emissioni della combustione di legna per uso di riscaldamento. Si veda a tal proposito la precedente Figura 54, tratta dalla letteratura.

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.

Di seguito sono riportati i fingerprint degli IPA determinati nella campagna **P14 15/3** (dal 17/6 al 17/7/15) e **P14 15/4** (dal 17/7 al 26/8/15), in periodo quindi tipicamente estivo.

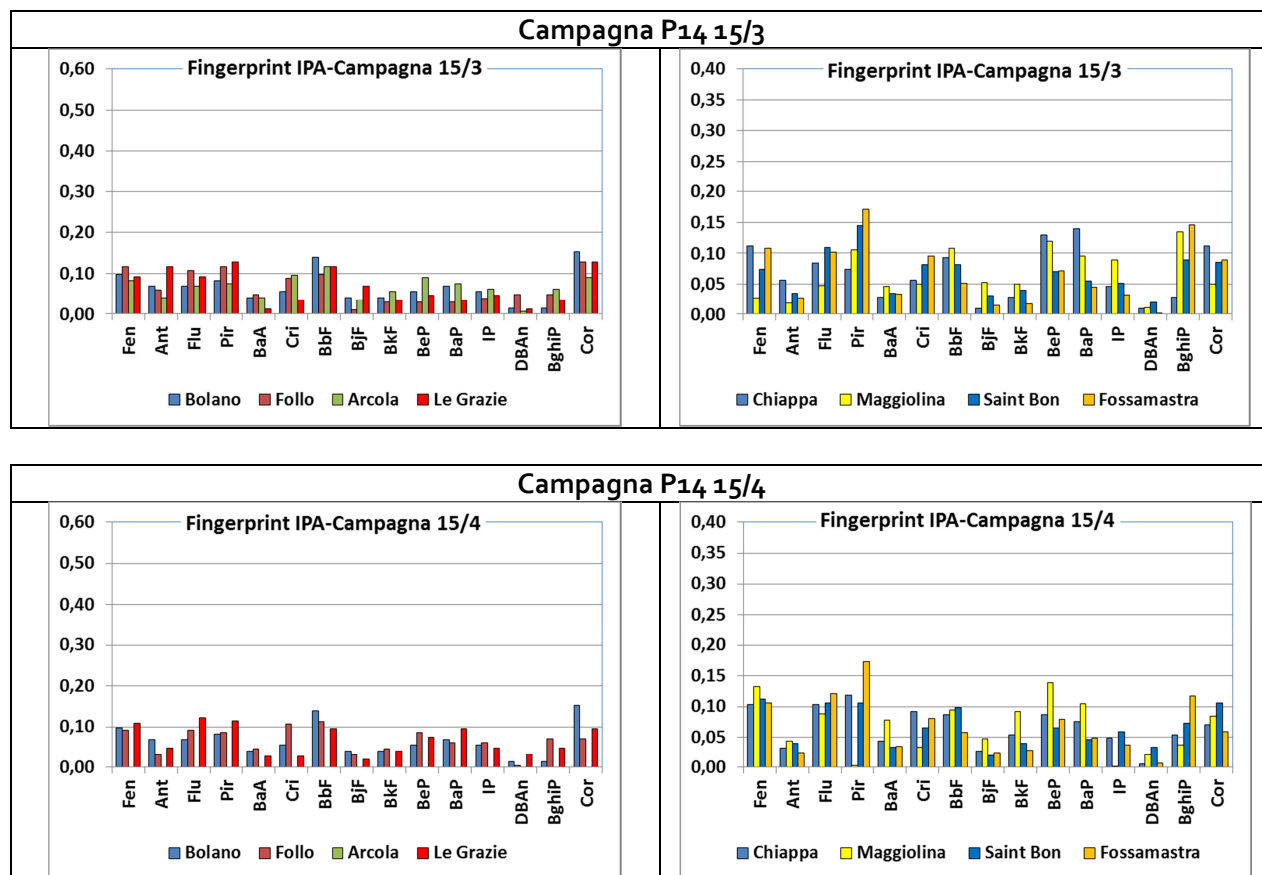


Figura 57 – *Fingerprint* degli IPA nei campioni di deposizioni nelle campagne P14 15/3 e 15/4.

I *fingerprint* mettono in evidenza una complessiva uniformità delle deposizioni nelle differenti postazioni a prescindere delle loro caratteristiche urbane o extraurbane. In tutte spicca la presenza di IPA pesanti, benzo[ghi]perilene e coronene, indicativi di una possibile commistione di sorgenti emissive, quali traffico urbano e emissioni di biomasse, con una diffusione relativamente omogenea sull'intera area.

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. Come sopra introdotto, non è riportato il rateo del campione di Maggiolina della campagna **P14 15/1** per la rottura del deposimetro ("nd" in tabella). I valori sono espressi in $\text{pg}/\text{m}^2/\text{d}$:

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	1,2,3,7,8,9-HpCDF	OCDF
Bolano	15/1	<0,19	0,35	<0,25	<0,29	<0,24	2,44	1,39	<0,17	<0,16	<0,17	<0,23	<0,24	<0,23	<0,23	1,57	0,52	0,87
Bolano	15/2	<0,17	<0,25	<0,28	<0,34	<0,28	<0,44	0,73	<0,23	<0,15	<0,16	<0,22	<0,23	<0,22	<0,29	<0,28	<0,30	<0,62
Bolano	15/3	<0,03	<0,12	<0,13	<0,14	<0,12	<0,25	0,61	<0,06	<0,06	<0,06	<0,07	<0,06	<0,07	<0,06	<0,15	<0,14	<0,56
Bolano	15/4	<0,13	<0,14	<0,16	<0,18	<0,15	<0,22	0,26	<0,11	<0,10	<0,09	<0,13	<0,12	<0,12	<0,11	<0,14	<0,14	<0,26
Follo	15/1	<0,19	<0,23	<0,27	<0,31	0,70	2,26	0,81	0,52	0,35	0,35	<0,24	0,52	<0,23	<0,24	1,74	<0,35	2,09
Follo	15/2	<0,29	<0,34	<0,43	<0,48	<0,41	<0,63	1,07	<0,27	<0,23	<0,23	<0,37	<0,36	<0,34	<0,34	1,71	<0,44	<0,90
Follo	15/3	<0,10	<0,17	<0,19	<0,21	<0,18	0,80	0,66	<0,10	0,32	<0,08	<0,14	<0,12	<0,12	<0,11	<0,18	<0,16	1,59
Follo	15/4	<0,14	<0,16	<0,17	<0,19	<0,16	<0,15	0,95	<0,13	<0,11	<0,13	<0,12	<0,11	<0,14	<0,11	<0,15	<0,15	<0,28
Arcola	15/1	<0,22	<0,27	<0,28	<0,31	<0,26	2,24	0,69	0,52	0,52	0,35	<0,23	<0,22	<0,22	<0,22	1,04	0,52	1,21
Arcola	15/2	<0,14	0,49	<0,20	<0,22	<0,19	1,64	2,62	0,65	0,82	0,82	0,49	0,49	0,65	<0,14	1,15	<0,19	1,47
Arcola	15/3	<0,06	<0,12	<0,13	<0,14	<0,11	<0,27	2,18	<0,09	<0,06	<0,06	<0,11	<0,11	<0,11	<0,09	<0,15	<0,15	<0,52
Arcola	15/4	<0,11	<0,14	<0,15	<0,18	<0,15	<0,22	0,28	<0,26	<0,13	<0,13	<0,12	<0,11	<0,11	<0,11	<0,13	<0,13	<0,28
Le Grazie	15/1	<0,14	<0,20	<0,24	<0,27	0,35	3,31	6,44	<0,20	0,52	0,52	0,70	0,52	<0,23	<0,19	1,57	<0,26	1,22
Le Grazie	15/2	<0,17	0,33	<0,24	0,49	<0,24	1,31	0,63	<0,22	<0,12	0,33	0,49	<0,20	<0,20	<0,20	1,64	<0,26	1,31
Le Grazie	15/3	<0,06	<0,13	<0,13	<0,16	<0,13	0,72	0,55	<0,09	<0,07	<0,07	<0,12	<0,11	<0,11	<0,10	0,90	0,36	1,79
Le Grazie	15/4	<0,20	<0,21	<0,21	<0,24	<0,20	<0,26	0,68	<0,16	<0,13	<0,13	<0,12	<0,11	<0,12	<0,17	<0,16	<0,21	<0,22
Chiappa	15/1	<0,16	<0,20	<0,23	<0,28	0,35	2,96	1,57	0,35	<0,12	0,70	0,87	0,87	0,70	<0,18	1,91	<0,29	2,26
Chiappa	15/2	<0,19	<0,22	<0,25	<0,30	<0,25	1,31	0,67	<0,17	<0,14	<0,15	<0,23	<0,21	<0,21	<0,21	0,82	<0,35	1,15
Chiappa	15/3	<0,05	<0,14	<0,14	<0,15	<0,14	<0,17	0,55	<0,09	<0,07	<0,07	<0,12	<0,11	<0,11	<0,10	1,08	<0,16	2,17
Chiappa	15/4	<0,14	<0,16	<0,18	<0,20	<0,16	<0,28	2,71	<0,12	<0,11	<0,12	<0,14	<0,13	<0,14	<0,13	<0,16	<0,16	<0,29
Maggiolina	15/1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Maggiolina	15/2	<0,21	<0,27	<0,31	<0,36	<0,30	2,63	11,17	<0,20	<0,17	<0,17	<0,28	<0,27	<0,29	<0,29	1,31	<0,42	<0,74
Maggiolina	15/3	<0,05	<0,12	<0,12	<0,13	<0,10	1,26	1,63	<0,10	<0,05	<0,05	<0,12	<0,11	<0,11	<0,10	0,90	0,36	1,26
Maggiolina	15/4	<0,12	<0,13	<0,14	<0,16	<0,13	<0,24	0,40	<0,13	<0,09	<0,09	<0,12	<0,11	<0,11	<0,10	0,80	<0,17	<0,28
Saint Bon	15/1	<0,17	0,87	<0,27	1,22	<0,26	3,82	4,00	0,52	0,87	0,52	0,69	0,52	1,04	0,69	<0,21	1,74	<0,30
Saint Bon	15/2	<0,19	<0,29	<0,30	<0,34	<0,28	2,47	0,72	0,33	0,33	0,16	<0,23	<0,23	0,33	<0,21	0,99	<0,30	1,97
Saint Bon	15/3	<0,08	<0,52	<0,28	<0,31	<0,25	<0,33	3,07	<0,15	<0,09	<0,10	<0,19	<0,17	<0,19	<0,19	<0,23	<0,23	<0,54
Saint Bon	15/4	<0,14	<0,14	<0,16	<0,18	<0,15	<0,24	0,35	<0,14	<0,11	<0,11	<0,12	<0,12	<0,12	<0,11	0,54	<0,16	<0,27
Fossamastra	15/1	<0,21	<0,22	<0,23	<0,29	<0,23	2,26	0,57	<0,44	<0,15	0,70	0,87	0,52	0,87	<0,21	2,26	<0,24	1,74
Fossamastra	15/2	<0,15	<0,19	<0,20	0,70	0,52	2,97	3,67	0,52	0,52	0,70	0,70	0,70	0,52	<0,16	2,27	0,70	2,62
Fossamastra	15/3	<0,06	<0,11	<0,10	<0,11	<0,09	<0,19	3,28	<0,11	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,06	<0,12	<0,12	<0,46
Fossamastra	15/4	<0,11	<0,14	<0,11	<0,14	<0,11	1,35	4,59	0,41	<0,10	0,54	0,27	0,41	0,27	<0,09	1,22	<0,11	0,81
Canaletto	15/1	<0,21	1,22	<0,27	1,39	<0,26	2,78	3,13	1,39	1,91	1,04	0,87	1,39	<0,24	<0,21	2,26	<0,30	4,87
Canaletto	15/2	<0,21	0,40	<0,23	<0,28	<0,24	3,21	5,62	<0,46	0,60	1,20	0,80	0,60	0,60	<0,19	1,41	<0,28	1,20
Melara	15/3	<0,06	<0,13	<0,12	<0,14	<0,12	<0,17	0,48	<0,07	<0,05	<0,05	<0,08	<0,07	<0,07	<0,07	<0,10	<0,10	<0,41
Melara	15/4	<0,13	<0,13	<0,13	<0,15	<0,13	<0,19	8,47	<0,12	<0,09	<0,09	<0,11	<0,11	<0,11	<0,10	<0,15	<0,14	<0,25
Vezzano	15/3	<0,05	<0,14	<0,09	<0,11	<0,09	<0,20	3,25	<0,12	<0,05	<0,05	<0,09	<0,08	<0,08	<0,08	<0,14	<0,13	<0,48
Vezzano	15/4	<0,16	<0,17	<0,19	<0,21	<0,17	<0,24	0,32	<0,19	<0,11	<0,12	<0,14	<0,13	<0,14	<0,13	<0,17	<0,17	<0,32

Tabella 34 - Ratei di deposizione di congeneri di PCDD e PCDF, Valori in $\text{pg}/\text{m}^2/\text{d}$.

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 (Appendice 1) e, saltuariamente la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD e l'octaclorodibenzofurano (OCDF) sono risultate rilevabili nei campioni di deposizione.

Nella tabella successiva sono riportati i ratei di deposizione dei PCB *dioxin like* (dl), anch'essi espressi in $\text{pg}/\text{m}^2/\text{d}$. Anche in questo caso, non è riportato il rateo del campione di Maggiolina della campagna **P14 15/1** per la rottura del deposimetro ("nd" in tabella).

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	15/1	<1	1	4	2	2	2	1	<2	1	1	1	3
Bolano	15/2	1	2	3	2	1	2	1	<1	1	1	1	1
Bolano	15/3	<1	1	1	<1	1	<1	4	<1	1	1	1	1
Bolano	15/4	<1	1	1	<0,5	1	<1	4	<1	1	0,5	1	1
Follo	15/1	<1	1	2	<1	1	<1	1	<1	1	1	1	1
Follo	15/2	3	2	3	5	2	5	2	<2	1	1	1	5
Follo	15/3	<1	1	1	<1	4	<1	22	<1	4	1	<1	1
Follo	15/4	<1	1	1	<1	1	<1	7	<1	1	1	1	1
Arcola	15/1	3	84	22	<4	199	9	451	8	114	36	51	9
Arcola	15/2	<1	12	4	2	42	3	70	2	23	7	9	4
Arcola	15/3	3	4	3	2	14	2	40	<2	6	3	5	1
Arcola	15/4	<1	122	26	<2	277	10	542	7	128	39	56	7
Le Grazie	15/1	3	5	3	2	26	3	50	2	10	2	5	5
Le Grazie	15/2	2	2	2	2	9	2	8	1	8	2	2	4
Le Grazie	15/3	1	2	1	1	4	<1	18	<1	3	1	1	1
Le Grazie	15/4	<1	1	1	<1	9	<1	26	<1	5	1	2	1
Chiappa	15/1	2	1	2	2	1	2	1	<1	2	1	1	4
Chiappa	15/2	2	2	1	2	1	1	1	<1	1	1	1	3
Chiappa	15/3	<1	3	2	2	6	<1	31	2	4	2	2	2
Chiappa	15/4	<1	1	1	<1	2	<1	5	<1	1	1	1	1
Maggiolina	15/1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Maggiolina	15/2	<1	7	3	2	33	4	87	<2	13	3	7	3
Maggiolina	15/3	<1	4	1	1	35	3	90	<1	10	3	6	3
Maggiolina	15/4	<1	1	1	<1	18	<1	44	<1	5	1	2	1
Saint Bon	15/1	2	6	3	2	18	2	40	1	7	2	3	4
Saint Bon	15/2	2	5	3	1	18	3	34	1	7	1	5	3
Saint Bon	15/3	<1	5	1	<1	19	3	57	2	13	4	6	2
Saint Bon	15/4	<1	1	1	<1	25	<1	58	<1	6	1	1	1
Fossamastra	15/1	2	11	4	<2	104	8	269	6	41	7	16	6
Fossamastra	15/2	2	10	2	4	96	7	217	5	39	8	21	7
Fossamastra	15/3	1	11	1	<1	43	3	117	2	22	5	9	2
Fossamastra	15/4	<1	4	2	<2	40	<1	109	<1	24	4	9	2
Canaletto	15/1	3	13	4	2	122	8	308	6	39	10	20	4
Canaletto	15/2	5	121	36	4	1526	64	3715	59	513	161	293	19
Melara	15/3	<1	1	1	<1	15	1	47	2	6	1	4	1
Melara	15/4	<1	1	1	<1	1	<1	1	<1	1	1	1	1
Vezzano	15/3	2	53	7	<1	490	29	1111	22	74	21	45	1
Vezzano	15/4	<1	2	2	<1	52	<2	128	<2	13	3	6	1

Tabella 35 - Ratei di deposizione di congeneri di PCB, Valori in $\text{pg/m}^2/\text{d}$

Come per le diossine, anche se in minor misura, i PCB ricercati sono risultati spesso inferiori al limite di quantificazione (LdQ) in numerosi campioni. Deposizioni di PCB superiori significativamente al LdQ sono stati rilevati in quasi tutte le campagne e postazioni per i congeneri 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 e in particolar modo a Fossamastra e Canaletto nelle campagne invernali e a Vezzano nella prima campagna estiva (P14 15/3).

A Bolano, Follo, Le Grazie, Chiappa, Maggiolina, Saint Bon e Melara le deposizioni di PCB sono state complessivamente modeste in tutte le campagne. Deposizioni più significative si sono avute ad Arcola, come già rilevato nel 2014, a Fossamastra e Canaletto in inverno e in una della campagne a Vezzano.

Va ricordato che le deposizioni massiche di PCB sopra riportate hanno una limitata valenza ambientale in termini di tossicità. Nelle deposizioni della Spezia sono virtualmente assenti i PCB maggiormente tossici, vale a dire il congenere PCB 126 (TEF pari a 0,1) e il PCB 169 (TEF pari a 0,03) mentre quelli maggiormente rilevati sono di tossicità limitatissima. Pertanto, le deposizioni totali di PCCD/F e PCB *dl* sono state espresse in termini di tossicità equivalente alla 2,3,7,8-TCDD (si veda Appendice 1 per i fattori di tossicità e cap 2 per le convenzioni utilizzate) e le deposizioni sono state

esprese 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	TEQ PCDD/F medium-bound	TEQ PCB dl medium-bound	TEQ PCDD/F+PCB dl medium-bound
Bolano	15/1	0,46	0,42	0,88
Bolano	15/2	0,30	0,38	0,68
Bolano	15/3	0,10	0,13	0,23
Bolano	15/4	0,18	0,10	0,28
Follo	15/1	0,63	0,18	0,81
Follo	15/2	0,47	0,46	0,93
Follo	15/3	0,20	0,10	0,30
Follo	15/4	0,20	0,14	0,34
Arcola	15/1	0,56	2,27	2,83
Arcola	15/2	1,06	0,44	1,51
Arcola	15/3	0,13	0,31	0,44
Arcola	15/4	0,19	2,67	2,86
Le Grazie	15/1	0,68	0,37	1,05
Le Grazie	15/2	0,61	0,30	0,91
Le Grazie	15/3	0,15	0,14	0,30
Le Grazie	15/4	0,27	0,15	0,42
Chiappa	15/1	0,88	0,29	1,17
Chiappa	15/2	0,31	0,21	0,52
Chiappa	15/3	0,14	0,24	0,39
Chiappa	15/4	0,20	0,13	0,33
Maggiolina	15/1	nd	nd	nd
Maggiolina	15/2	0,39	0,37	0,76
Maggiolina	15/3	0,14	0,14	0,28
Maggiolina	15/4	0,18	0,14	0,32
Saint Bon	15/1	1,34	0,33	1,67
Saint Bon	15/2	0,45	0,31	0,75
Saint Bon	15/3	0,29	0,17	0,46
Saint Bon	15/4	0,20	0,16	0,36
Fossamastra	15/1	0,86	0,46	1,32
Fossamastra	15/2	0,95	0,35	1,30
Fossamastra	15/3	0,12	0,17	0,29
Fossamastra	15/4	0,55	0,18	0,74
Canaletto	15/1	1,94	0,51	2,46
Canaletto	15/2	1,26	3,93	5,20
Melara	15/3	0,12	0,13	0,24
Melara	15/4	0,18	0,14	0,33
Vezzano	15/3	0,12	0,73	0,85
Vezzano	15/4	0,23	0,27	0,50

Tabella 36 - Ratei di deposizione di PCDD/F e PCB dl. Valori in pg TEQ/m²/d.

Alle tabelle precedenti vanno fatte qui alcune osservazioni importanti, per chiarire gli andamenti osservabili. In primo luogo, le deposizioni di PCDD/F e PCB sono modeste e raramente si avvicinano a quello che è considerato il valore guida di 4 pg WHO-TEQ/m²/d, come sommatoria di PCDD/F e PCB, che è quello più utilizzato come valore di soglia per valutare possibili apporti antropici in un sito (vedi cap 2). In pratica, solo il 3% dei singoli valori rilevati (1 caso su 37) ha di poco superato questo valore di soglia e denota un modesto apporto antropico come si vedrà meglio successivamente. Il superamento si è avuto a Canaletto nella campagna **P14 15/2** e la tossicità è data quasi esclusivamente da PCDD/F. In linea generale, le maggiori deposizioni di PCDD/F e PCB in termini di tossicità equivalente sono state riscontrate nelle campagne invernali (**P14 15/1** e **P14 15/2**), fatto salvo il caso sopra citato, e quasi dimezzate in quelle estive.

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

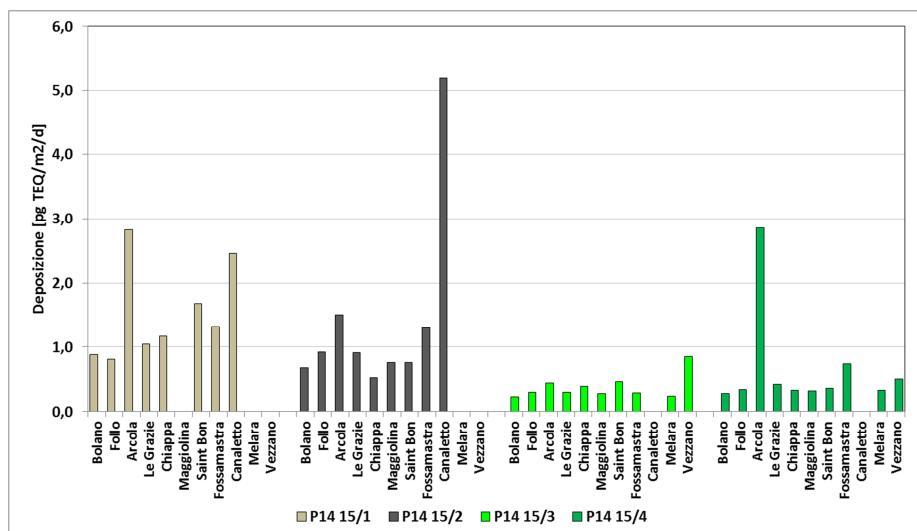
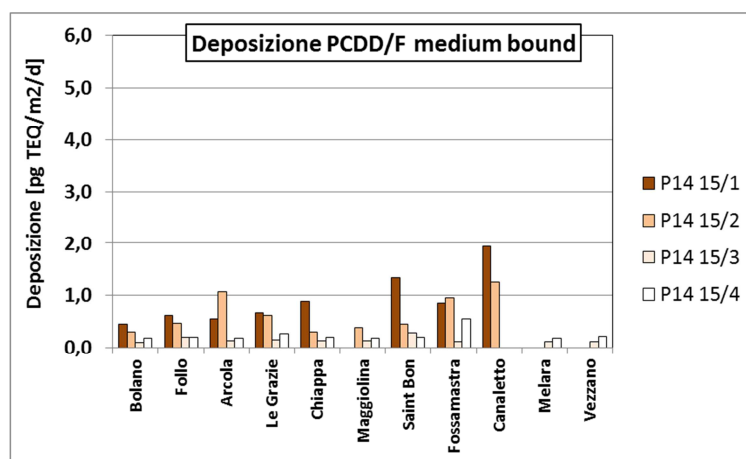


Figura 58 - Deposizioni di PCDD/F e PCB *dl* "medium-bound". Valori in pg TEQ/m²/d.

Le deposizioni di PCDD/F e PCB nel 2015 sono state di bassa entità, salvo ad Arcola per via delle deposizioni estemporanee di PCB e a Canaletto per l'elevata deposizione ancora di PCB durante la campagna invernale **P14 15/2**. Relativamente alle campagne invernali, si può cogliere una maggiore deposizione di PCDD/F e PCB nelle postazioni urbane rispetto a quelle extraurbane (Arcola esclusa) mentre le deposizioni sono state più omogenee durante la seconda campagna invernale **P14 15/2**. Le deposizioni estive (campagne **P14 15/3** e **P14 15/4**) sono state omogenee sia spazialmente, sia temporalmente nelle due campagne, escludendo la deposizione di Arcola di **P14 15/4**. Inoltre, le deposizioni estive sono state complessivamente minori di quelle invernali. Nel corso delle future campagne, andrà meglio esaminato il caso di Vezzano, postazione extraurbana, in cui si sono avute deposizioni di PCDD/F e PCB maggiori o comparabili con quelle delle postazioni urbane. Nel caso di Melara, punto considerato di massima ricaduta delle emissioni della Centrale della Spezia, nelle due campagne estive si sono avute deposizioni del tutto confrontabili con quelle delle altre postazioni.

L'andamento temporale delle deposizioni separate e complessive di PCDD/F e PCB *dl* nelle campagne del 2015 sono confrontate nelle figure seguenti:



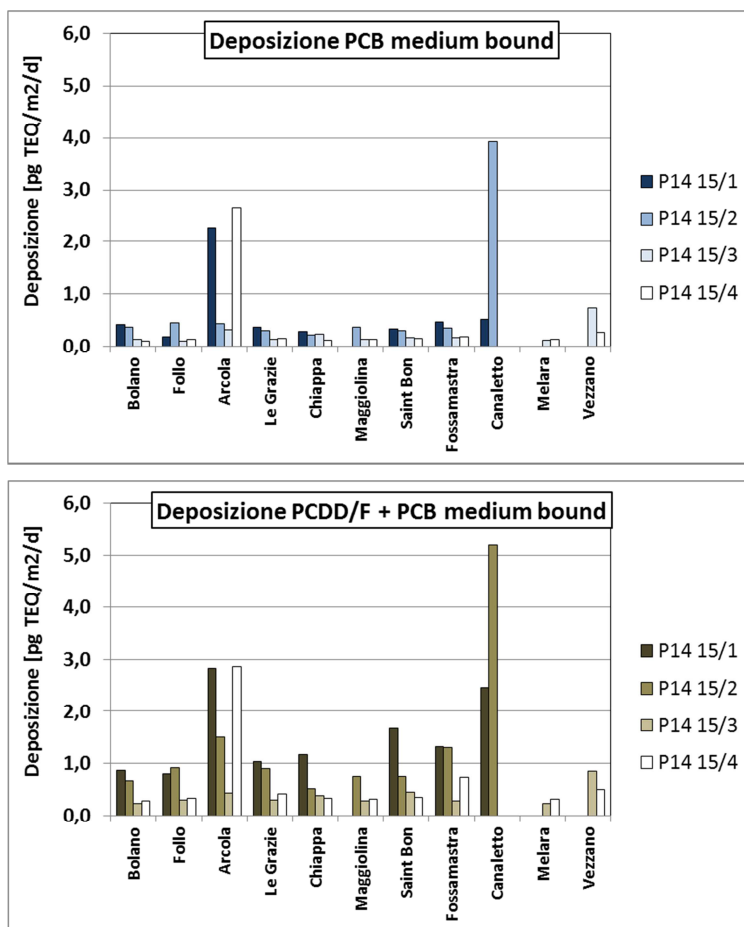
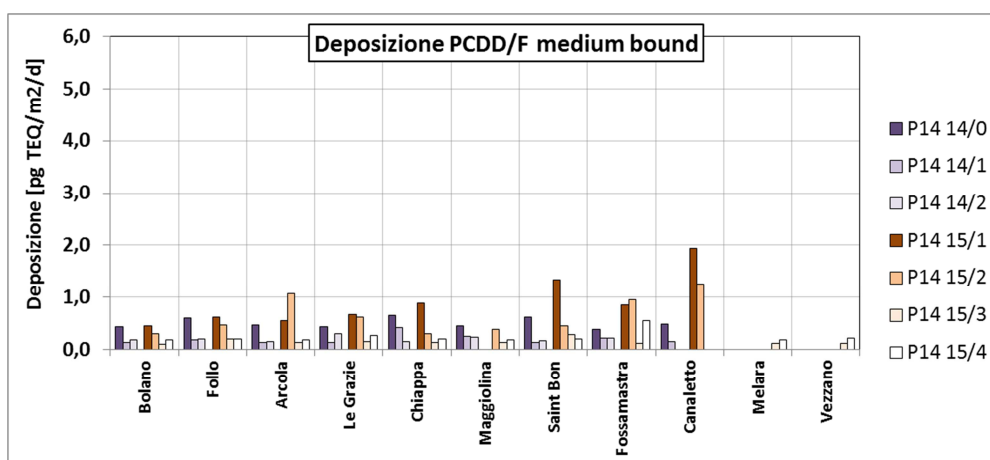


Figura 59 - Deposizioni medie di PCDD/F e PCB dl nelle tre campagne. Valori in pg I-TEQ/m²/d,

Le figure sopra permettono di valutare meglio i casi sopra citati di deposizioni anomale del 2015 e la diminuzione delle deposizioni estive rispetto a quelle invernali.

Di seguito sono confrontati graficamente i valori di deposizione di PCDD/F e PCB del 2015 con quelli delle campagne del 2014 (**P14 14/0**: dal 23/05/2014 al 16/06/2014; **P14 14/1**: dal 07/07/2014 al 06/08/2014; **P14 14/2**: dal 06/08/2014 al 09/09/2014), svoltesi in periodo prevalentemente estivo:



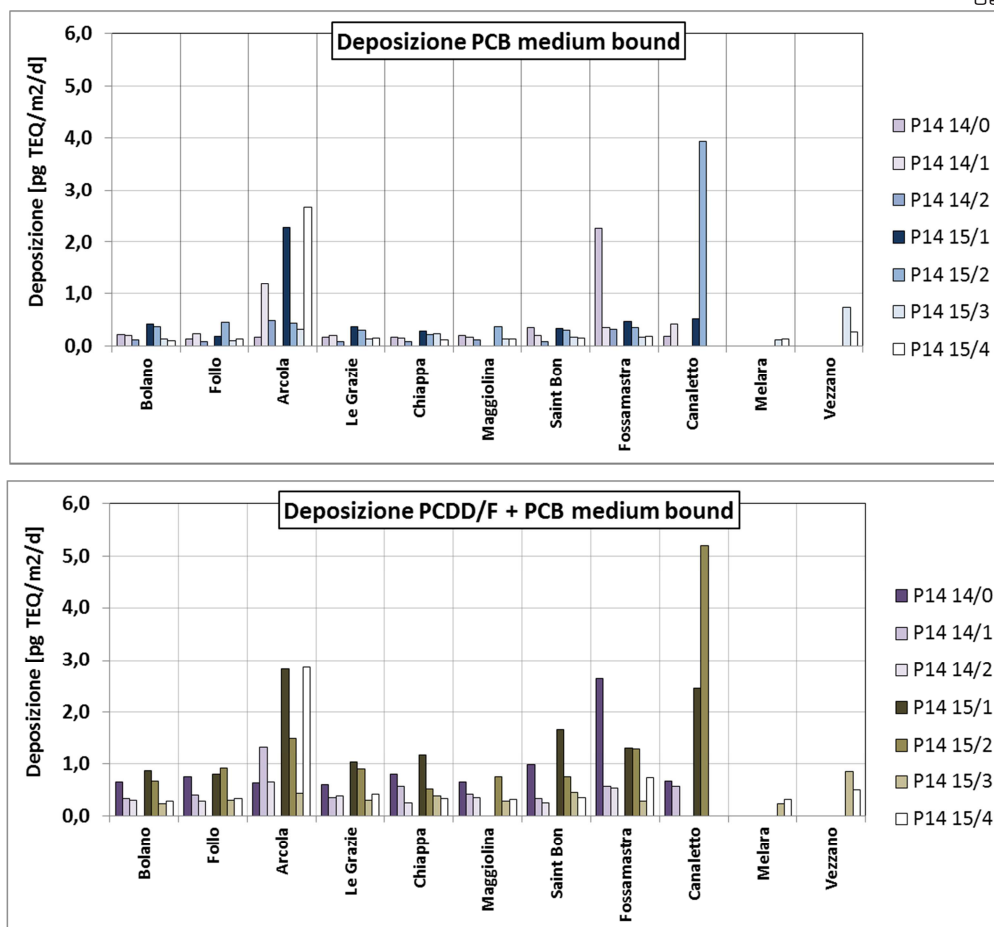


Figura 60 - Deposizioni medie di PCDD/F e PCB *dl* nelle tre campagne. Valori in pg I-TEQ/m²/d,

Il confronto delle deposizioni nei due anni di monitoraggio, ricordando che le campagne del 2014 sono state svolte in periodo prevalentemente estivo, evidenziano quanto segue:

- nelle postazioni extraurbane di Bolano, Follo, Le Grazie e in quelle urbane di Chiappa e Magliolina le deposizioni di PCDD/F e PCB sono stagionalmente confrontabili. Inoltre, sia le deposizioni invernali sia quelle estive sono sempre tutte risultate di valori estremamente modesti, che raramente hanno superato nelle singole campagne 1 pg TEQ/m²/d di deposizione complessiva di PCDD/F e PCB;
- nelle postazioni urbane di Saint Bon e Fossamastra, pur con una maggiore variabilità nelle due annualità, le deposizioni estive sono confrontabili;
- per Arcola il raffronto tra le annualità è più difficile per la estemporaneità delle deposizioni di PCB, tale da far ritenere la presenza di una sorgente locale non ancora individuata, prossima alla postazione di monitoraggio;
- considerazioni analoghe valgono anche per la postazione di Canaletto che ha avuto deposizioni nel 2015 molto differenti, attribuibili quasi esclusivamente a PCB *dl*, rispetto a quelle del 2014, oltretutto non riscontrabili in altre postazioni urbane. E' possibile quindi che via sia stata una emissione locale.

5.3.2.1 Confronto con valori guida di riferimento

Per le deposizioni di PCDD/F e PCB *dl* attualmente non sono stati fissati livelli normativi nazionali o europei. In letteratura, invece, sono stati proposti valori guida di riferimento che tenessero conto dell'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 all'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 valore massimo 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, nei piani di sorveglianza della qualità dell'aria in aree con presenza di impianti di incenerimento, sono stati proposti, per le deposizioni atmosferiche, dei valori guida di 5-16 pg I-TE/m²/d (Bodenan, F., 2011). I valori inferiori a 5 pg I-TE/m²/d possono essere considerati come valori di fondo urbano-industriale, mentre quelli superiori a 16 pg I-TE/m²/d potrebbero essere legati ad un contributo antropico emissivo che va approfondito con ulteriori campionamenti in punti diversi, e con lo studio del 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, il valore medio di deposizione di PCDD/F nelle quattro campagne è risultato pari a 0,46 pg I-TEQ/m²/d con deviazione standard di 0,42 (nel 2014 0,26 pg I-TEQ/m²/d e 0,16 di dev. Stand.) e il valor medio di PCB *dl*, è risultato pari a 0,48 pg I-TEQ/m²/d con deviazione standard di 0,78 (nel 2014, 0,33 pg I-TEQ/m²/d e 0,19 di dev. Stand). Complessivamente, le deposizioni medie del 2015 alla Spezia sono circa ¼ del valore guida di 4 pg WHO-TEQ/m²/d e si possono escludere significativi apporti antropici, salvo i casi locali sopra citati (Arcola nelle campagne **P14 15/1** e **P14 15/4** e Canaletto nella campagna **P14 15/2**). Le deposizioni medie del 2015 risultano inoltre del tutto confrontabili con quelle medie del 2014.

La tabella seguente riporta una serie di intervalli di valori misurati in aree rurali, urbane e industriali tratti dalla letteratura per ottenere un confronto di tali risultati con quelli rilevati in altri siti italiani:

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

Tabella 37 – Intervalli minimi e massimi di deposizione in diverse aree italiane, Valori in pg I-TEQ/m²/d,

I valori di deposizione rilevati alla Spezia sono in linea con i valori minimi degli intervalli misurati in un'area industriale con cementificio a Cuneo e inferiori ai valori minimi misurati in un'area industriale

¹⁷ Länderausschusses für Immissionsschutz den Bericht "Immissions-werte für die Luftschadstoffe PCDD und PCDF", 1994

¹⁸ Bericht des Länd erausschusses 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

con inceneritore a Rimini e, fra l'altro, sono inferiori ai valori più bassi rilevati in nazioni europee, come Belgio, Germania e Regno Unito riportati 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

Tabella 38 - Intervalli minimi e massimi di deposizione in diverse aree europee, Valori in pg I-TEQ/m²/d, Valori in pg I-TEQ/m²/d.

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

Anche per i campioni di deposizione del 2015 sono stati esaminati i profili ("pattern") di PCDD/F e PCB dl rilevati nei campioni di deposizione della Spezia con quelli rilevati negli anni precedenti e con quelli di altre località. Come nel 2014, l'unico congenere rilevato con una certa regolarità a valori maggiori del limite di quantificazione (LdQ) nelle deposizioni 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 estiva **P14 15/3** (a destra), confrontato con quello della campagna estiva 2014 **P14 14/0** (a sinistra):

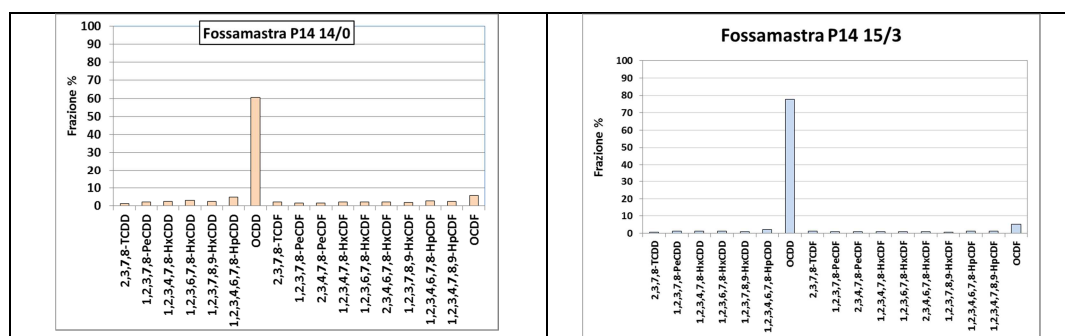


Figura 61 - Pattern delle deposizioni di PCDD/F a Fossamastra in due campagne estive.

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 di Follo nella campagna estiva **P14 14/2** del 2014 e Bolano nella campagna invernale **P14 15/1** del 2015.

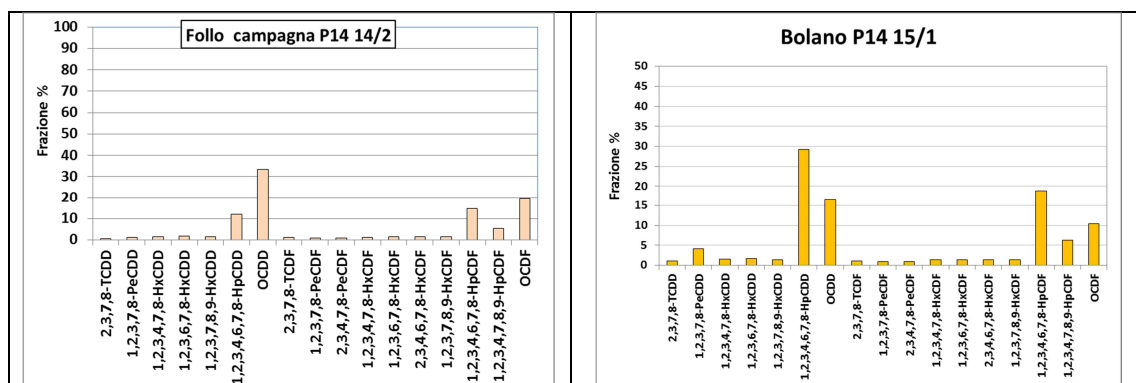


Figura 62 - Pattern delle deposizioni di PCDD/F a Follo nella campagna P14 14/2 e Bolano nella campagna P14 15/1.

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".

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 deposizioni 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). Pattern simili sono stati rilevati localmente anche negli anni antecedenti i presenti rilievi, sempre in deposizioni atmosferiche. Si rimanda pertanto al rapporto del 2014 per una trattazione più esaustiva, inclusa la possibile origine di questi tipi di pattern, diffusi in maniera ubiquitaria in numerose matrici ambientali.

Allo stesso modo delle PCDD/F, anche i PCB *dl* mostrano nel 2015 un *pattern* molto comune, analogo anche a quello riscontrato nel 2014. Con minime variazioni, il tipico *pattern* è quello mostrato nella figura che segue, relativo alle deposizioni a Fossamastra nella campagna estiva **P14 15/3** (a destra), confrontato con quello della campagna estiva 2014 **P14 14/0** (a sinistra):

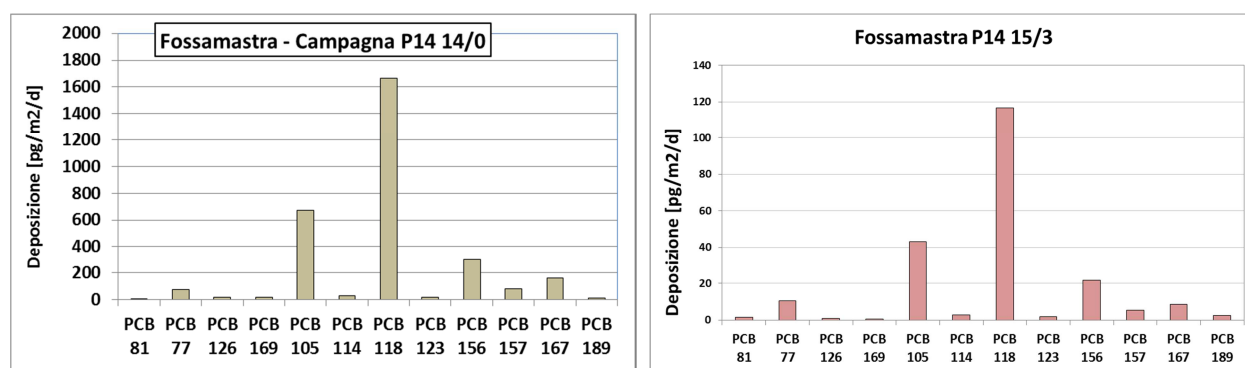


Figura 63 - *Pattern* delle deposizioni di PCB a Fossamastra in due campagne estive.

Riferendosi solo ai campioni con PCB *dl* superiori al LdQ, lo stesso *pattern* si ritrova nelle deposizioni delle altre postazioni, comprese quelle in cui si sono rilevati valori anormalmente alti (Arcola, Canaletto, v. sopra).

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, come ampiamente illustrato nel precedente rapporto, cui si rimanda.

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 presenti nelle 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 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$:

Postazione	Campagna	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nssSO ₄ ²⁻
Bolano	P14 15/1	4,09	10,00	1,33	0,53	0,17	15,00	6,40	4,93	2,84
Bolano	P14 15/2	2,95	2,75	0,52	0,35	0,39	3,97	4,39	3,12	2,57
Bolano	P14 15/3	1,56	0,77	0,15	0,88	0,28	0,94	1,79	1,33	1,20
Bolano	P14 15/4	3,52	4,16	0,66	0,80	0,15	6,22	5,43	5,80	4,93
Follo	P14 15/1	2,03	11,13	1,15	0,47	0,31	16,61	5,90	5,22	2,90
Follo	P14 15/2	3,92	4,57	0,71	0,46	1,07	6,51	7,37	4,70	3,80
Follo	P14 15/3	1,02	0,72	0,08	0,16	0,09	0,89	1,92	0,74	0,61
Follo	P14 15/4	5,45	5,77	0,79	0,38	0,54	9,68	4,91	5,94	4,59
Arcola	P14 15/1	4,91	13,35	1,63	0,54	0,30	20,97	5,79	5,49	2,56
Arcola	P14 15/2	4,31	3,95	0,61	0,69	0,21	6,41	5,18	3,81	2,91
Arcola	P14 15/3	1,66	0,74	0,11	0,27	0,005	1,81	1,62	0,81	0,55
Arcola	P14 15/4	7,68	6,44	1,58	0,00	0,71	12,78	9,39	8,52	6,74
Le Grazie	P14 15/1	3,12	20,53	2,47	0,89	0,79	31,76	5,79	7,22	2,79
Le Grazie	P14 15/2	4,39	4,81	0,78	0,68	0,06	7,30	4,78	4,27	3,25
Le Grazie	P14 15/3	0,95	1,19	0,10	0,20	0,005	1,61	0,82	0,52	0,30
Le Grazie	P14 15/4	3,35	7,21	1,00	0,55	0,09	11,77	1,50	5,08	3,44
Chiappa	P14 15/1	2,71	11,79	1,31	0,55	0,14	18,12	5,84	5,89	3,36
Chiappa	P14 15/2	2,10	3,77	0,55	0,35	0,77	5,55	4,98	4,21	3,44
Chiappa	P14 15/3	0,59	0,70	0,08	0,37	0,09	0,76	0,92	0,63	0,52
Chiappa	P14 15/4	2,97	5,52	0,64	0,50	1,21	8,57	7,29	7,15	5,96
Maggiolina	P14 15/1	4,49	16,51	1,98	0,78	0,48	24,49	6,90	7,68	4,26
Maggiolina	P14 15/2	4,05	2,65	0,58	0,23	0,06	3,99	5,73	3,52	2,96
Maggiolina	P14 15/3	1,08	0,97	0,15	0,57	0,10	1,26	1,48	0,92	0,74
Maggiolina	P14 15/4	3,97	3,94	0,77	0,40	0,14	6,65	3,02	5,55	4,63
Piazza Saint Bon	P14 15/1	13,07	17,51	2,99	1,50	2,41	26,43	7,42	8,92	5,23
Piazza Saint Bon	P14 15/2	13,01	4,67	1,24	0,55	0,74	7,16	5,90	5,29	4,29
Piazza Saint Bon	P14 15/3	2,02	1,13	0,17	0,36	0,19	1,71	1,57	0,90	0,66
Piazza Saint Bon	P14 15/4	6,42	5,89	1,08	0,43	0,15	9,68	4,29	5,99	4,64
Fossamastra	P14 15/1	16,51	16,71	3,13	0,70	0,12	25,47	5,97	7,81	4,25
Fossamastra	P14 15/2	10,44	3,79	0,99	0,39	0,23	5,29	5,06	4,89	4,15
Fossamastra	P14 15/3	1,85	1,73	0,19	0,18	0,10	2,22	2,93	1,46	1,15
Fossamastra	P14 15/4	8,04	6,55	1,34	0,27	0,43	10,49	8,48	7,80	6,33
Canaletto	P14 15/1	11,36	14,16	2,37	0,64	0,12	20,92	6,31	7,05	4,13
Canaletto	P14 15/2	10,13	3,68	1,06	0,28	0,44	5,56	4,92	4,35	3,58
Melara	P14 15/3	1,17	0,63	0,10	0,16	0,10	0,70	1,77	0,97	0,87
Melara	P14 15/4	3,79	5,13	0,85	0,32	1,43	7,71	7,90	8,10	7,02
Vezzano	P14 15/3	1,01	0,88	0,09	0,16	0,01	0,96	1,61	0,79	0,66
Vezzano	P14 15/4	3,30	5,05	0,62	0,30	0,64	7,34	7,67	6,29	5,27

Tabella 39 - Ratei di deposizione di specie ioniche nelle tre campagne di monitoraggio estive

Le specie ioniche maggiormente rilevate nella fase acquosa dei deposimetri (Tabella 39) sono Na e Cl, di origine marina. Nella figura seguente è mostrata la correlazione tra queste due specie ioniche:

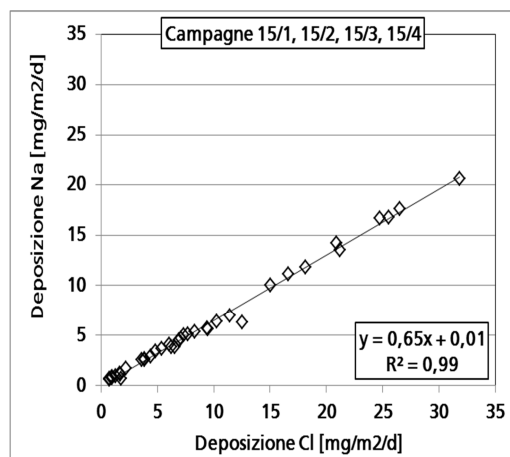


Figura 64– Studio di correlazione tra Na⁺ e Cl⁻ rilevate in tutte le postazioni,

Dal grafico presente in **Figura 64**, si può notare che il coefficiente angolare della retta di correlazione (0,66) è molto vicino al rapporto teorico Na⁺/Cl⁻ tipico della composizione dell'acqua di mare (0,56), Nella figura che segue sono mostrate le deposizioni di Na⁺ e Cl⁻ nelle quattro campagne:

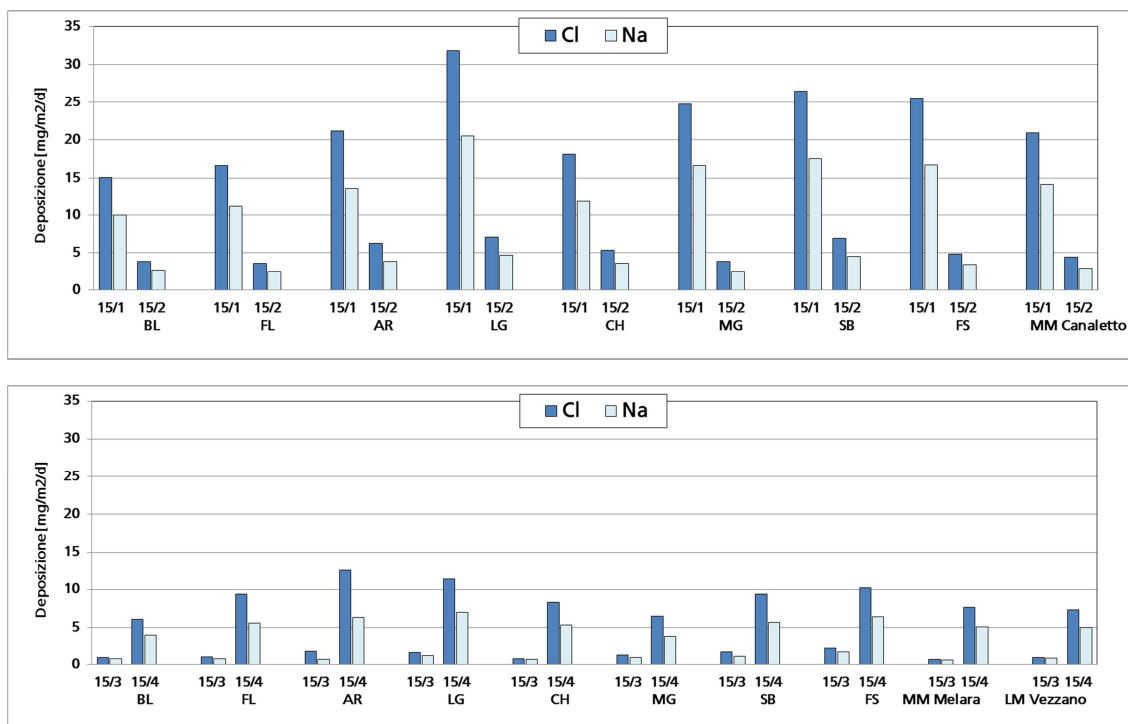


Figura 65 - Deposizioni di cloro e sodio nelle tre campagne di monitoraggio

Dalla figura si evince che le maggiori deposizioni di NaCl, e quindi di aerosol marino, sono avvenute durante la campagna invernale **P14 15/1**, che è anche risultata essere la più piovosa, e ha quindi risentito maggiormente dell'influenza del mare; inoltre, nel periodo estivo si ha una diminuzione di aerosol marino in quanto si verifica una deplezione dei cloruri [Cuccia et al., 2014], che risultano così inferiori rispetto al periodo più freddo. Inoltre, nel periodo più caldo, si è verificata una minore deposizione di NaCl nella campagna **P14 15/3** sicuramente a causa dello scarso livello di precipitazione. Tale andamento temporale è comune in tutte le postazioni.

Inoltre, per via della presenza di aerosol marino, è stata calcolato il solfato non marino (nssSO_4^{2-}) riportato nell'ultima colonna della Tabella 39. I componenti principali del solfato totale, infatti, sono il solfato marino (ssSO_4^{2-}), che è la quantità di solfato presente nelle particelle di aerosol marino e il solfato non marino che ha tre contributi: antropogenico, biogenico e crostale [Bove et al., 2016]. I solfati di origine marina sono stati calcolati attraverso una relazione, che tiene conto dei rapporti relativi tra sodio e solfati nell'acqua di mare (²²):

$$[\text{ssSO}_4^{2-}] = 0,246 [\text{Na}^+]$$

I solfati non marini, sono stati ottenuti mediante sottrazione:

$$[\text{nssSO}_4^{2-}] = [\text{totSO}_4^{2-}] - [\text{ssSO}_4^{2-}]$$

La componente secondaria dell'aerosol, in genere, è costituita da solfato di ammonio e nitrato di ammonio che si formano a seguito di reazioni che avvengono in atmosfera a partire dai precursori gassosi NO_x e SO_2 : nella figura che segue, perciò, sono mostrate le deposizioni di nitrati (NO_3^-) e solfati non marini (nssSO_4^{2-}) nelle campagne di monitoraggio:

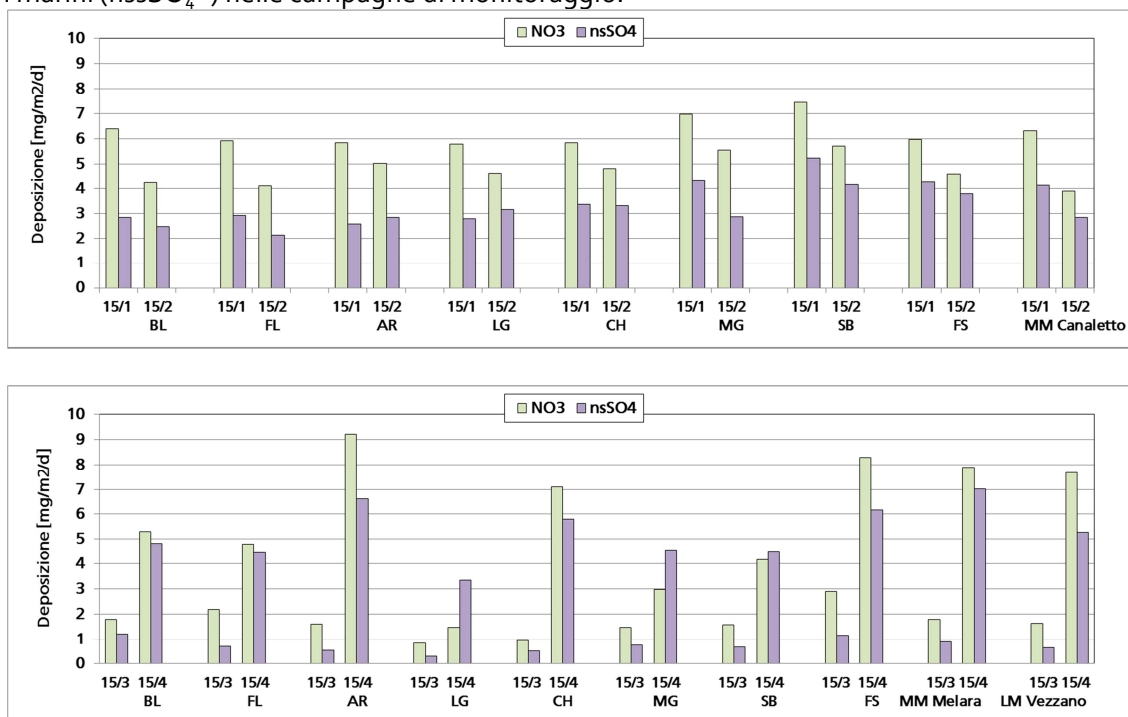


Figura 66 - Deposizioni di nitrati e solfati non marini (nssSO_4) nelle quattro campagne di monitoraggio

Come si evince dalle figure sopra riportate, in tutte le campagne, le deposizioni di NO_3^- sono risultate maggiori di quelle dei SO_4^{2-} , confermando una maggiore influenza delle emissioni di NO_x , soprattutto nel periodo invernale,

Il rateo medio di deposizione sia di NO_3^- che di SO_4^{2-} è risultato, infatti, inferiore nelle campagne estive rispetto a quelle invernali: questo può essere parzialmente dovuto alla più bassa deposizione umida raccolta durante la campagna **P14 15/3** ma anche ad una maggiore influenza nel periodo invernale di sorgenti emittenti incidenti le differenti postazioni rispetto a quello estivo.

²¹ nssSO4: non sea sulphate

²² 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.

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. I campionamenti giornalieri di PM₁₀ sono stati effettuati a partire da mezzanotte fino alla mezzanotte del giorno successivo per circa un mese per ogni campagna della **P14**.

Di seguito sono riportati graficamente gli andamenti temporali del PM₁₀ nelle tre postazioni. I periodi evidenziati in rosso chiaro sono quelli in cui le misure gravimetriche sono state eseguite da ARPAL. Negli altri periodi le misure gravimetriche sono state eseguite da CESI. I dati numerici di concentrazione sono riportati in Appendice 4:

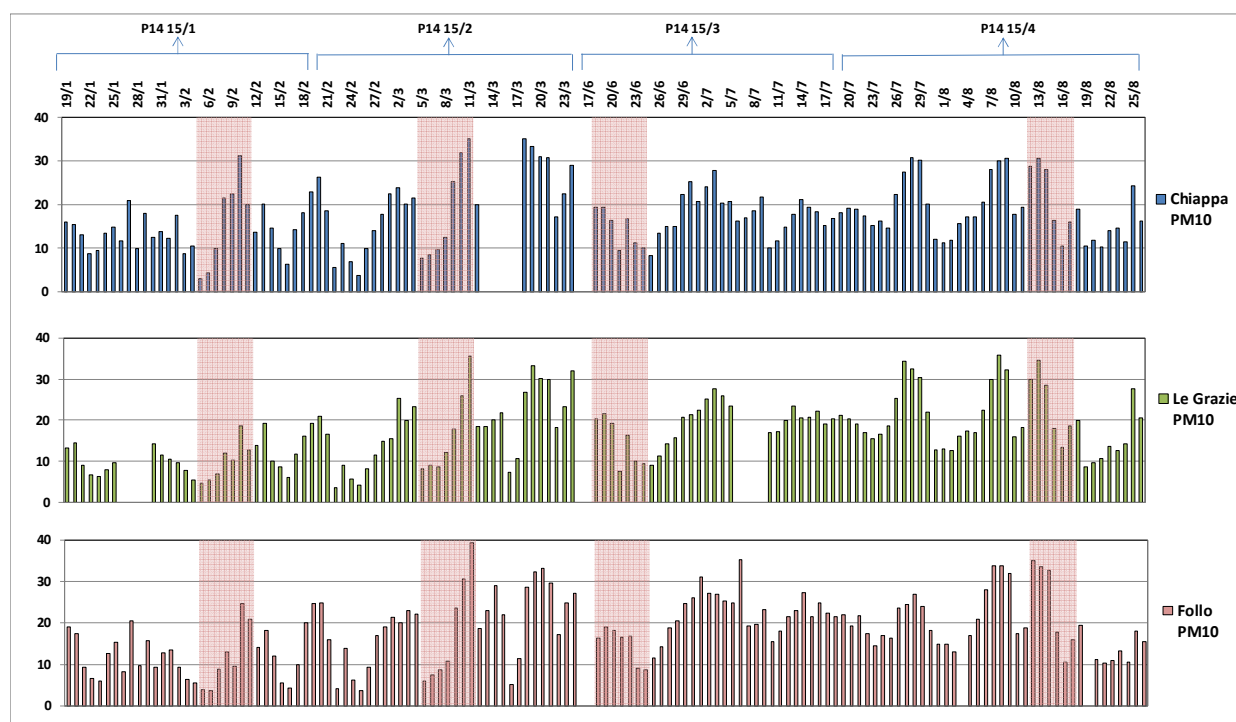


Figura 67 – Andamento del PM₁₀ nelle postazioni di Chiappa, Le Grazie e Follo nel 2015.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i principali parametri statistici che sintetizzano i dati di PM₁₀ misurati in ciascuna postazione nel corso delle quattro campagne del 2015:

Campagna P14 15/1			
Postazione	Chiappa	Le Grazie	Follo
Data inizio	19-gen-15	19-gen-15	19-gen-15
Data fine	19-feb-15	19-feb-15	19-feb-15
n°valori giornalieri previsti	32	32	32
n°valori giornalieri sperimentali	32	28	32
% valori giornalieri sperimentali	100%	88%	100%
Superamenti 50 µg/m ³ nel periodo	0	0	0
Media nel periodo [µg/m ³]	14,3	10,8	12,2
Dev.Stand	5,9	4,2	6,0
Minimo [µg/m ³]	2,9	4,6	3,7
Massimo [µg/m ³]	31,1	19,3	24,6
Mediana (50° percentile)	13,7	10,1	10,9
25° percentile	9,9	7,5	7,9
50° percentile	13,7	10,1	10,9
75° percentile	18,0	13,3	16,1
95° percentile	22,6	19,0	22,5

Tabella 40 – Sintesi dei dati di PM₁₀ a Chiappa, Le Grazie e Follo durante la prima campagna invernale.

Campagna P14 15/2			
Postazione	Chiappa	Le Grazie	Follo
Data inizio	20-feb-15	20-feb-15	20-feb-15
Data fine	24-mar-15	24-mar-15	24-mar-15
n°valori giornalieri previsti	33	33	33
n°valori giornalieri sperimentali	28	33	33
% valori giornalieri sperimentali	85%	100%	100%
Superamenti 50 µg/m3 nel periodo	0	0	0
Media nel periodo [µg/m3]	19,6	17,7	19,0
Dev.Stand	9,6	8,9	9,5
Minimo [µg/m3]	3,7	3,6	3,6
Massimo [µg/m3]	35,0	35,5	39,3
Mediana (50° percentile)	20,0	18,2	20,0
25° percentile	10,7	9,0	10,7
50° percentile	20,0	18,2	20,0
75° percentile	26,9	23,3	24,8
95° percentile	34,4	32,5	32,6

Tabella 41 – Sintesi dei dati di PM10 a Chiappa, Le Grazie e Follo durante la seconda campagna invernale.

Campagna P14 15/3			
Postazione	Chiappa	Le Grazie	Follo
Data inizio	17-giu-15	17-giu-15	17-giu-15
Data fine	17-lug-15	17-lug-15	17-lug-15
n°valori giornalieri previsti	31	31	31
n°valori giornalieri sperimentali	30	26	30
% valori giornalieri sperimentali	97%	84%	97%
Superamenti 50 µg/m3 nel periodo	0	0	0
Media nel periodo [µg/m3]	17,2	18,5	20,9
Dev.Stand	4,8	5,4	6,1
Minimo [µg/m3]	8,3	7,5	8,6
Massimo [µg/m3]	27,7	27,6	35,2
Mediana (50° percentile)	17,4	20,1	21,0
25° percentile	14,8	15,8	17,0
50° percentile	17,4	20,1	21,0
75° percentile	20,6	22,0	24,8
95° percentile	24,6	25,8	29,3

Tabella 42 – Sintesi dei dati di PM10 a Chiappa, Le Grazie e Follo durante la prima campagna estiva.

Campagna P14 15/4			
Postazione	Chiappa	Le Grazie	Follo
Data inizio	18-lug-15	18-lug-15	18-lug-15
Data fine	26-ago-15	26-ago-15	26-ago-15
n°valori giornalieri previsti	40	40	40
n°valori giornalieri sperimentali	40	40	38
% valori giornalieri sperimentali	100%	100%	95%
Superamenti 50 µg/m3 nel periodo	0	0	0
Media nel periodo [µg/m3]	19,0	20,4	20,1
Dev.Stand	6,5	7,5	7,3
Minimo [µg/m3]	10,3	8,5	10,4
Massimo [µg/m3]	30,8	35,8	35,0
Mediana (50° percentile)	17,2	18,7	18,1
25° percentile	14,5	15,1	15,1
50° percentile	17,2	18,7	18,1
75° percentile	22,8	26,0	23,9
95° percentile	30,5	34,4	33,7

Tabella 43 – Sintesi dei dati di PM10 a Chiappa, Le Grazie e Follo durante la seconda campagna estiva.

Nella tabella che segue sono riassunti i valori medi $\pm$ 1 deviazione standard di PM10 a Chiappa, Le Grazie e Follo nei periodi corrispondenti alle quattro campagne di monitoraggio del 2015:

Campagne	Chiappa	Le Grazie	Follo
P14 15/1 (19/01 - 19/02/15)	14,3 ± 5,9	10,8 ± 4,2	12,2 ± 6,0
P14 15/2 (20/02 - 24/03/15)	19,6 ± 9,6	17,7 ± 8,9	19,0 ± 9,5
P14 15/3 (17/06 - 17/07/15)	17,2 ± 4,8	18,5 ± 5,4	20,9 ± 6,1
P14 15/4 (18/07 - 26/08/15)	19,0 ± 6,5	20,4 ± 7,5	20,1 ± 7,3

Tabella 44 - Confronto tra i valori medi ± 1 deviazione standard di PM₁₀ nelle campagne del 2015. Valori in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nella prima campagna invernale (**P14 15/1**) si sono rilevati i più bassi valori medi di PM₁₀, mentre i valori maggiori si sono avuti in linea generale nelle campagne estive (**P14 15/3 e 15/4**), ad eccezione della postazione di Chiappa in cui la concentrazione media di PM₁₀ nella seconda campagna invernale (**P14 15/2**) è stata pressoché equivalente alla seconda campagna estiva (**P14 15/4**).

Nelle figure che seguono, sono riportate gli andamenti temporali di PM₁₀ nelle quattro campagne di monitoraggio a Chiappa, Le Grazie e Follo a confronto con quelli delle postazioni urbane di Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina, facenti parte della RQA della Spezia, in cui ARPAL esegue regolarmente i monitoraggi. Nelle figure sono riportate anche le precipitazioni verificatisi nel corso di ciascuna campagna.

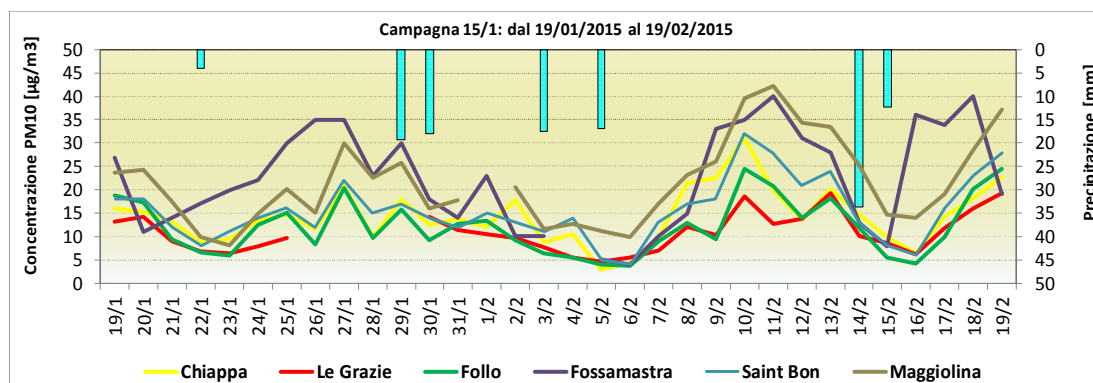


Figura 68 - Andamento temporale del PM₁₀ a Chiappa, Le Grazie, Follo, Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina durante la campagna P14 15/1. Valori in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

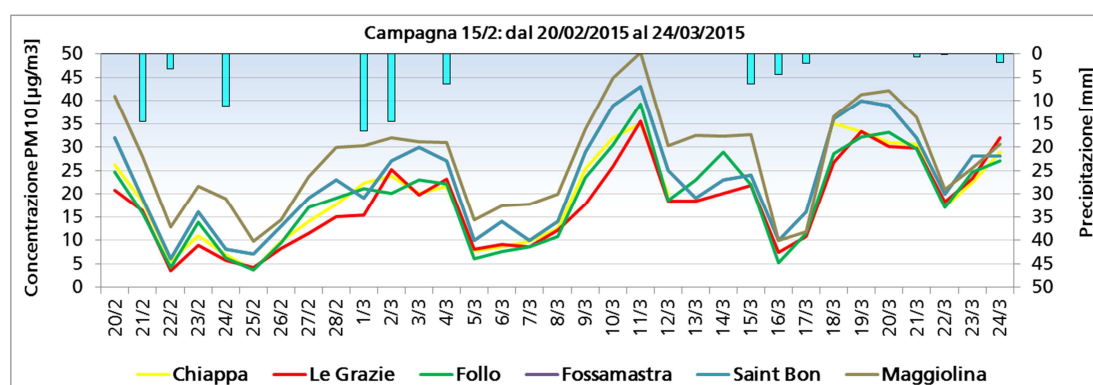


Figura 69 - Andamento temporale del PM₁₀ a Chiappa, Le Grazie, Follo, Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina durante la campagna P14 15/2. Valori in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

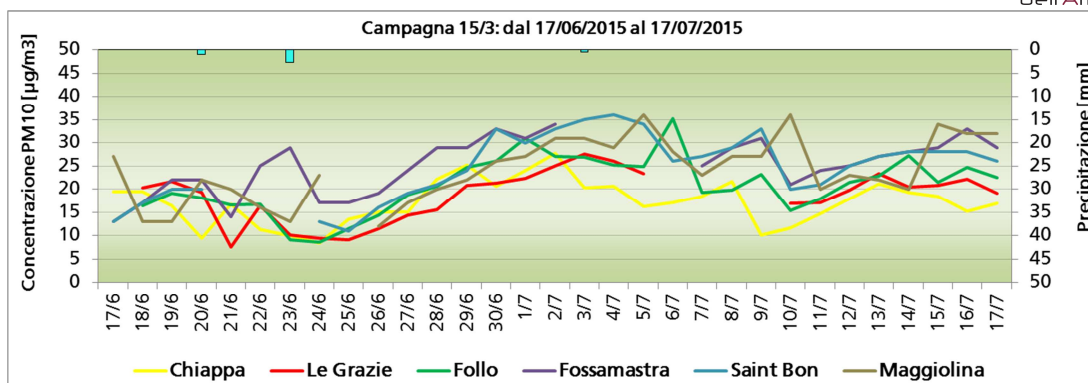


Figura 70 - Andamento temporale del PM10 a Chiappa, Le Grazie, Follo, Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina durante la campagna P14 15/3. Valori in µg/m³.

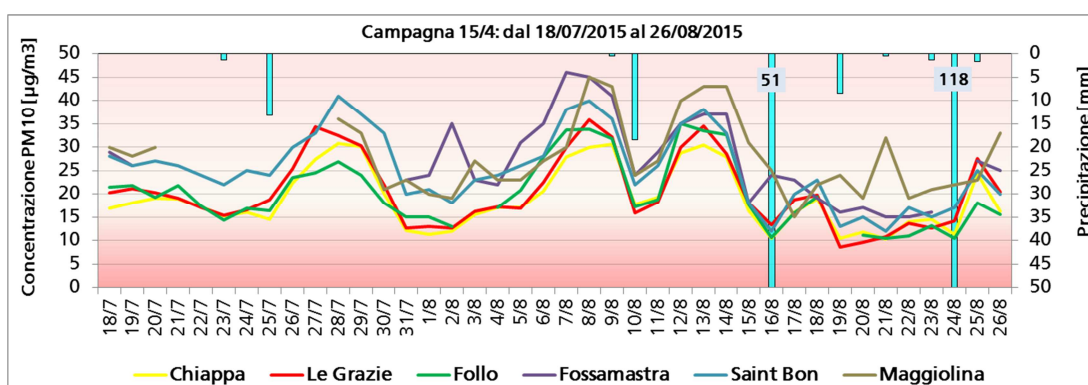


Figura 71 - Andamento temporale del PM10 a Chiappa, Le Grazie, Follo, Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina durante la campagna P14 15/4. Valori in µg/m³.

Le figure evidenziano una buona correlazione tra gli andamenti temporali del PM10 in quasi tutte le postazioni e le diminuzioni delle concentrazioni giornaliere sono spesso coincidenti con gli eventi piovosi, soprattutto nella campagna estiva **P14 15/4**.

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 in continuo di PM10 (Fossamastra, Saint Bon e Maggiolina), per i quattro periodi di monitoraggio:

Campagna	Chiappa	Le Grazie	Follo	Fossamastra	Saint Bon	Maggiolina
P14 15/1 (19/01 - 19/02/15)	14,3 $\pm$ 5,9	10,8 $\pm$ 4,2	12,2 $\pm$ 6,0	22,3 $\pm$ 10,7	15,6 $\pm$ 6,5	23,7 $\pm$ 12,1
P14 15/2 (19/02 - 24/03/15)	19,6 $\pm$ 9,6	17,7 $\pm$ 8,9	19,0 $\pm$ 9,5	25,8 $\pm$ 11,1	22,6 $\pm$ 10,2	31,8 $\pm$ 14,9
P14 15/3 (17/06 - 17/07/15)	17,2 $\pm$ 4,8	18,5 $\pm$ 5,4	20,9 $\pm$ 6,1	25,0 $\pm$ 5,8	24,8 $\pm$ 6,9	24,1 $\pm$ 6,8
P14 15/4 (18/07 - 26/08/15)	19,0 $\pm$ 6,5	20,4 $\pm$ 7,5	20,1 $\pm$ 7,3	27,0 $\pm$ 8,7	25,3 $\pm$ 7,8	27,9 $\pm$ 7,9

Tabella 45 - Confronto tra i valori medi di PM10 nei quattro periodi di monitoraggio. Valori in µg/m³.

Nei quattro periodi di monitoraggio, i valori medi di PM10 sono risultati abbastanza simili nelle tre postazioni urbane della RQA e nelle tre aggiuntive previste per campagne P14.

A Fossamastra e a Saint Bon, il maggior valore è stato riscontrato nella campagna estiva **P14 15/4** mentre a Maggiolina nella campagna invernale **P14 15/2**. Nelle postazioni aggiuntive, il valore medio di PM10 è aumentato in maniera crescente nel corso delle quattro campagne di monitoraggio ad eccezione di Chiappa, in cui invece il massimo valore di PM10 è stato registrato nella **P14 15/2**.

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 Saint Bon, 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 i parametri di interesse 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 a questi sono stati aggiunti altri due di interesse 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), 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:

Campagna	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P ₁₄ 15/1	20/1/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	26/1/15	< 1	< 1	nd	nd	< 1	< 1
	1/2/15	< 1	< 1	nd	< 1	< 1	< 1
	13/2/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	19/2/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P ₁₄ 15/2	25/2/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	3/3/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	9/3/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	15/3/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	nd
	21/3/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	nd
P ₁₄ 15/3	19/6/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	25/6/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	1/7/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	7/7/15	< 1	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
	13/7/15	< 1	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
P ₁₄ 15/4	19/7/15	nd	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
	25/7/15	< 1	nd	nd	< 1	< 1	< 1
	31/7/15	< 1	< 1	nd	nd	< 1	< 1
	6/8/15	nd	nd	nd	< 1	< 1	< 1
	12/8/15	< 1	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
	18/8/15	nd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Tabella 46 - Concentrazioni di Arsenico nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

Campagna	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P ₁₄ 15/1	20/1/15	7	10	7	43	4	2
	26/1/15	2	7	nd	nd	2	2
	1/2/15	7	5	nd	2	4	2
	13/2/15	4	6	4	4	3	2
	19/2/15	4	3	6	4	4	4
P ₁₄ 15/2	25/2/15	1	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
	3/3/15	6	5	3	nd	3	3
	9/3/15	9	8	6	5	6	5
	15/3/15	4	20	4	2	4	nd
	21/3/15	7	8	< 1	4	5	nd
P ₁₄ 15/3	19/6/15	6	2	3	5	2	2
	25/6/15	3	4	2	2	3	2
	1/7/15	3	3	3	3	5	3
	7/7/15	5	nd	8	11	4	3
	13/7/15	3	nd	2	3	3	2
P ₁₄ 15/4	19/7/15	nd	nd	2	1	4	2
	25/7/15	7	nd	nd	2	2	2
	31/7/15	< 1	2	nd	nd	nd	2
	6/8/15	nd	nd	nd	1	2	3
	12/8/15	2	nd	6	8	5	4
	18/8/15	nd	3	2	2	2	1
	24/8/15	< 1	nd	4	nd	< 1	3

Tabella 47 - Concentrazioni di Piombo nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

Campagna	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P ₁₄ 15/1	20/1/15	4	3	4	2	< 1	2
	26/1/15	2	2	nd	nd	3	< 1
	1/2/15	1	6	nd	1	1	2
	13/2/15	3	3	2	2	3	2
	19/2/15	2	3	2	4	1	< 1
P ₁₄ 15/2	25/2/15	< 1	nd	< 1	2	< 1	< 1
	3/3/15	4	5	4	nd	2	7
	9/3/15	3	4	3	2	3	4
	15/3/15	1	2	2	3	1	nd
	21/3/15	2	2	< 1	2	2	nd
P ₁₄ 15/3	19/6/15	2	3	4	5	10	3
	25/6/15	4	2	2	3	3	2
	1/7/15	3	3	5	3	10	4
	7/7/15	4	nd	9	21	6	6
	13/7/15	3	nd	5	4	6	3
P ₁₄ 15/4	19/7/15	nd	nd	6	3	4	3
	25/7/15	2	nd	nd	2	2	3
	31/7/15	< 2	3	nd	nd	nd	3
	6/8/15	nd	nd	nd	3	4	2
	12/8/15	5	nd	1	1	2	1
	18/8/15	nd	2	1	2	2	2
	24/8/15	< 3	nd	12	nd	< 1	2

Tabella 48 - Concentrazioni di Nickel nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

Campagna	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P ₁₄ 15/1	20/1/15	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1
	26/1/15	< 1	< 1	nd	< 1	< 1	< 1
	1/2/15	< 1	< 1	nd	< 1	< 1	< 1
	13/2/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	19/2/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P ₁₄ 15/2	25/2/15	< 1	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
	3/3/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	9/3/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	15/3/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	nd
	21/3/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	nd
P ₁₄ 15/3	19/6/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	25/6/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	1/7/15	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	7/7/15	< 1	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
	13/7/15	< 1	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
P ₁₄ 15/4	19/7/15	nd	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
	25/7/15	< 1	nd	nd	< 1	< 1	< 1
	31/7/15	< 1	< 1	nd	nd	nd	< 1
	6/8/15	nd	nd	nd	< 1	< 1	< 1
	12/8/15	< 1	nd	< 1	< 1	< 1	< 1
	18/8/15	nd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	24/8/15	< 1	nd	< 1	nd	< 1	< 1

Tabella 49 - Concentrazioni di Cadmio nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

Campagna	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P ₁₄ 15/1	20/1/15	nd	nd	nd	40	35	38
	26/1/15	nd	nd	nd	nd	37	35
	1/2/15	nd	nd	nd	35	38	34
	13/2/15	10	10	7	38	41	37
	19/2/15	10	3	10	40	32	34
P ₁₄ 15/2	25/2/15	4	nd	2	36	40	34
	3/3/15	nd	nd	nd	nd	40	39
	9/3/15	7	5	6	3	4	3
	15/3/15	6	5	4	22	40	nd
	21/3/15	9	nd	nd	29	40	nd
P ₁₄ 15/3	19/6/15	20	13	20	20	13	17
	25/6/15	16	17	20	28	49	39
	1/7/15	12	11	11	< 1	71	34
	7/7/15	4	5	5	nd	5	6
	13/7/15	4	3	4	< 1	2	< 1
P ₁₄ 15/4	19/7/15	3	3	4	< 1	< 1	< 1
	25/7/15	3	nd	nd	< 1	< 1	< 1
	31/7/15	38	4	42	< 1	< 1	< 1
	6/8/15	nd	nd	nd	< 1	< 1	< 1
	12/8/15	45	nd	29	82	74	73
	18/8/15	nd	31	41	< 1	4	< 1
	24/8/15	32	nd	44	< 1	< 1	< 1

Tabella 50 - Concentrazioni di Cromo totale nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

Campagna	Data	Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P ₁₄ 15/1	20/1/15	nd	nd	nd	2	< 2	< 2
	26/1/15	nd	nd	nd	nd	< 2	< 2
	1/2/15	nd	nd	nd	< 2	< 2	< 2
	13/2/15	5	3	3	4	< 2	3
	19/2/15	2	2	2	< 2	< 2	< 2
P ₁₄ 15/2	25/2/15	2	nd	2	2	< 2	< 2
	3/3/15	nd	nd	nd	nd	< 2	< 2
	9/3/15	3	2	2	< 2	< 2	< 2
	15/3/15	2	2	2	< 2	< 2	nd
	21/3/15	2	nd	nd	< 2	< 2	nd
P ₁₄ 15/3	19/6/15	7	4	5	10	4	5
	25/6/15	1	2	1	4	3	< 2
	1/7/15	4	5	8	4	6	3
	7/7/15	8	7	7	31	8	11
	13/7/15	5	4	8	6	6	4
P ₁₄ 15/4	19/7/15	6	7	10	4	7	5
	25/7/15	10	nd	nd	3	3	5
	31/7/15	2	4	6	nd	nd	< 2
	6/8/15	nd	nd	nd	2	3	3
	12/8/15	2	nd	3	3	2	1
	18/8/15	nd	2	2	3	< 2	2
	24/8/15	2	nd	2	nd	< 2	3

Tabella 51 - Concentrazioni di Vanadio nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

Di seguito sono riportati alcuni indici statistici descrittivi relativi ai risultati delle tabelle precedenti. Non sono riportati i dati statistici per As e Cd, in quanto sono risultati sempre inferiori al limite di quantificazione in aria.

Campagna		Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P14 15/1	<i>n</i>	5	5	3	4	5	5
	Media	4,8	6,2	5,7	13,3	3,4	2,4
	Min	2,0	3,0	4,0	2,0	2,0	2,0
	Max	7,0	10,0	7,0	43,0	4,0	4,0
	Mediana	4,0	6,0	6,0	4,0	4,0	2,0
P14 15/2	<i>n</i>	5	4	5	4	5	3
	Media	5,4	10,3	3,0	3,0	3,8	3,0
	Min	1,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Max	9,0	20,0	6,0	5,0	6,0	5,0
	Mediana	6,0	8,0	3,0	3,0	4,0	3,0
P14 15/3	<i>n</i>	5	3	5	5	5	5
	Media	4,0	3,0	3,6	4,8	3,4	2,4
	Min	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Max	6,0	4,0	8,0	11,0	5,0	3,0
	Mediana	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0
P14 15/4	<i>n</i>	4	2	4	5	6	7
	Media	2,8	2,5	3,5	2,8	2,6	2,4
	Min	1,0	2,0	2,0	1,0	0,4	1,0
	Max	7,0	3,0	6,0	8,0	5,0	4,0
	Mediana	1,5	2,5	3,0	2,0	2,0	2,0

Tabella 52 - Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di Piombo nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo *n* (numero dei campioni).

Campagna		Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P14 15/1	<i>n</i>	5	5	3	4	5	5
	Media	2,4	3,4	2,7	2,3	1,8	1,6
	Min	1,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0
	Max	4,0	6,0	4,0	4,0	3,0	2,0
	Mediana	2,0	3,0	2,0	2,0	1,0	2,0
P14 15/2	<i>n</i>	5	4	5	4	5	3
	Media	2,2	3,3	2,2	2,3	1,8	4,0
	Min	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	1,0
	Max	4,0	5,0	4,0	3,0	3,0	7,0
	Mediana	2,0	3,0	2,0	2,0	2,0	4,0
P14 15/3	<i>n</i>	5	3	5	5	5	5
	Media	3,2	2,7	5,0	7,2	7,0	3,6
	Min	2,0	2,0	2,0	3,0	3,0	2,0
	Max	4,0	3,0	9,0	21,0	10,0	6,0
	Mediana	3,0	3,0	5,0	4,0	6,0	3,0
P14 15/4	<i>n</i>	4	2	4	5	6	7
	Media	3,0	2,5	5,0	2,2	2,4	2,3
	Min	2,0	2,0	1,0	1,0	0,3	1,0
	Max	5,0	3,0	12,0	3,0	4,0	3,0
	Mediana	2,5	2,5	3,5	2,0	2,0	2,0

Tabella 53 - Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di Nickel nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo *n* (numero dei campioni).

Campagna		Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P14 15/1	n	2	2	2	4	5	5
	Media	10,0	6,5	8,5	38,3	36,6	35,6
	Min	10	3	7	35	32	34
	Max	10	10	10	40	41	38
P14 15/2	Mediana	10,0	6,5	8,5	39,0	37,0	35,0
	n	4	2	3	4	5	3
	Media	6,5	5,0	4,0	22,5	32,8	25,3
	Min	4	5	2	3	4	3
P14 15/3	Max	9	5	6	36	40	39
	Mediana	6,5	5,0	4,0	25,5	40,0	34,0
	n	5	5	5	4	5	5
	Media	11,2	9,8	12,0	12,4	28,0	19,5
P14 15/4	Min	4	3	4	1	2	1
	Max	20	17	20	28	71	39
	Mediana	12,0	11,0	11,0	10,5	13,0	17,0
	n	5	3	5	7	7	7
P14 15/4	Media	24,2	12,7	32,0	12,6	11,8	11,3
	Min	3	3	4	1	1	1
	Max	45	31	44	82	74	73
	Mediana	32,0	4,0	41,0	1,0	1,0	1,0

Tabella 54 - Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di Cromo totale nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo n (numero dei campioni).

Campagna		Amendola	Fossamastra	Maggiolina	Le Grazie	Follo	Chiappa
P14 15/1	n	2	2	2	4	5	5
	Media	3,5	2,5	2,5	2,5	2,0	2,2
	Min	2	2	2	2	2	2
	Max	5	3	3	4	2	3
P14 15/2	Mediana	3,5	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0
	n	4	2	3	4	5	3
	Media	2,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Min	2	2	2	2	2	2
P14 15/3	Max	3	2	2	2	2	2
	Mediana	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	n	5	5	5	5	5	5
	Media	5,0	4,4	5,8	11,0	5,4	5,0
P14 15/4	Min	1	2	1	4	3	2
	Max	8	7	8	31	8	11
	Mediana	5,0	4,0	7,0	6,0	6,0	4,0
	n	5	3	5	5	6	7
P14 15/4	Media	4,4	4,3	4,6	3,0	3,2	3,0
	Min	2	2	2	2	2	1
	Max	10	7	10	4	7	5
	Mediana	2,0	4,0	3,0	3,0	2,5	3,0

Tabella 55 - Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di Vanadio nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo n (numero dei campioni).

Per quanto riguarda i dati precedenti, si possono fare le seguenti osservazioni:

- **Arsenico:** nelle quattro campagne, le concentrazioni sono state sempre pari o molto vicine al limite di rilevabilità in aria. Pertanto non è possibile fare considerazioni in merito, salvo che tale metallo è poco presente nel particolato PM₁₀ e molto inferiore al suo limite normativo di 6 ng/m³.
- **Piombo:** nelle quattro campagne, i valori di concentrazione sono rimasti compresi normalmente tra <1 e 10 ng/m³ in tutte le postazioni, salvo che a Le Grazie il 20/01/15 e a Fossamastra il 15/03/15 durante le campagne invernali in cui è stata misurata rispettivamente una concentrazione di 43 e 20 ng/m³, evidentemente attribuibili a effetti locali. In ogni caso, le concentrazioni sono di molto inferiori al limite normativo di 500 ng/m³.
- **Nickel:** i valori di concentrazione di Ni sono rimasti compresi normalmente tra <1 e 10 ng/m³ in tutte le postazioni e nella prima delle campagne estive a Le Grazie con un valore di 21 ng/m³, di poco superiore al limite normativo annuale, anche in questo caso da attribuire a un fenomeno locale, non più ripetutosi;
- **Cadmio:** i valori di concentrazione di Cd nel PM₁₀ sono rimasti sempre pari o molto vicine al limite di rilevabilità in aria, di molto inferiore al limite normativo annuale di 5 ng/m³;

- **Cromo totale:** durante le quattro campagne, le concentrazioni sono risultate estremamente variabili e non è stato possibile individuare un andamento spaziale e temporale, ma le concentrazioni rilevate nel 2015 sono confrontabili come ordine di grandezza con quelle del 2014;
- **Vanadio:** La concentrazione di V è risultata piuttosto uniforme in tutte le postazioni. E' però stato riscontrato un valore elevato nella postazione di Le Grazie il 7/7/15, coincidente con l'elevata analoga concentrazione di Ni, molto probabilmente legato a influenze di emissioni navali.

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 precedenti caratterizzazioni dei metalli. I risultati sono riportati nella tabella seguente:

	Data	Amendola	Maggiolina	Fossamastra
Campagna 15/1	5/1/15	0,29	0,38	nd
	11/1/15	0,33	0,33	0,27
	17/1/15	0,04	0,37	0,05
	23/1/15	0,20	0,49	0,29
	29/1/15	0,20	0,42	0,38
	4/2/15	0,20	nd	0,18
	10/2/15	0,38	0,58	0,66
Campagna 15/2	16/2/15	0,09	0,16	0,04
	22/2/15	0,20	0,27	0,15
	28/2/15	0,24	nd	0,31
	6/3/15	0,22	0,27	0,27
	12/3/15	0,13	0,27	0,24
	18/3/15	0,29	0,13	0,38
Campagna 15/3	24/3/15	0,15	0,35	0,16
	22/6/15	0,04	0,04	0,04
	28/6/15	0,05	0,13	0,04
	4/7/15	0,09	0,09	nd
	10/7/15	0,05	0,70	0,04
Campagna 15/4	16/7/15	0,11	0,04	0,15
	22/7/15	0,04	nd	nd
	28/7/15	0,04	0,05	nd
	3/8/15	0,04	nd	0,99
	9/8/15	0,42	0,04	0,20
	15/8/15	0,07	nd	nd
	21/8/15	0,15	nd	nd

Tabella 56 - Concentrazioni di benzo[a]pirene nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³.

La concentrazione di BaP è variata durante le quattro campagne in modo abbastanza differente tra le postazioni: si nota una certa diminuzione durante il periodo estivo ad eccezione di Fossamastra in cui si è registrato un valore massimo di 0,99 ng/m³ durante la campagna **P14 15/4**, prossimo al valore di media annuale previsto dalla normativa.

Nella Tabella 57, sono riportati i principali parametri statistici per ciascuna campagna e postazione di monitoraggio:

		Amendola	Maggiolina	Fossamastra
Campagna 15/1	<i>n</i>	8	7	7
	Media	0,22	0,27	0,39
	Min	0,04	0,04	0,16
	Max	0,38	0,66	0,58
	Mediana	0,20	0,27	0,38
Campagna 15/2	<i>n</i>	6	6	5
	Media	0,21	0,25	0,26
	Min	0,13	0,15	0,13
	Max	0,29	0,38	0,35
	Mediana	0,21	0,26	0,27
Campagna 15/3	<i>n</i>	5	5	4
	Media	0,07	0,20	0,06
	Min	0,04	0,04	0,04
	Max	0,11	0,70	0,15
	Mediana	0,05	0,09	0,04
Campagna 15/4	<i>n</i>	6	2	2
	Media	0,12	0,05	0,59
	Min	0,04	0,04	0,20
	Max	0,42	0,05	0,99
	Mediana	0,05	0,05	0,59

Tabella 57 – Indici statistici descrittivi delle concentrazioni di benzo[a]pirene nei campioni di PM₁₀. Valori in ng/m³, salvo *n* (numero dei campioni).

I valori medi nelle quattro postazioni sono risultati compresi tra 0,21 e 0,39 ng/m³ nelle campagne **invernali**, mentre tra 0,06 e 0,20 ng/m³ nelle campagne estive, fatta eccezione per la postazione di Fossamastra, in cui è stato registrato un valor medio di 0,59.

6.1.3 Contenuto di levoglucosano, carbonio elementare e organico nel PM₁₀

Come previsto dal protocollo analitico, sono stati esaminati alcuni campioni di PM₁₀ relativamente al loro contenuto di levoglucosano, carbonio elementare (EC) e organico (OC).

Il levoglucosano, un anidro-zucchero, è considerato uno dei traccianti specifici della combustione della legna nei campioni di particolato atmosferico [Simoneit, 1999, Duan et al., 2004, Schmidl et al., 2008]. Infatti, il fumo derivante dalla combustione della legna contiene alte concentrazioni di levoglucosano, in quanto è un prodotto di degradazione della cellulosa, in particolare dai processi di pirolisi [Simoneit, Environ. Sci. Pollut. Res., 1999]. Il levoglucosano è uno dei più abbondanti componenti organici delle particelle di fumo da combustione di biomassa, unitamente ad altri composti organici presenti in minor quantità come terpeni, resine, biopolimeri, essendo anche sufficientemente stabile, soddisfa i criteri per essere un tracciante molecolare della combustione di biomassa [Pashynska, et al., 2002].

Negli ultimi anni, sono stati sviluppati differenti metodi per la quantificazione del levoglucosano utilizzando tecniche di Gas Cromatografia (GC) e di Cromatografia liquida (LC) [G. Schkolnik e Y. Rudich, Anal. Bioanal. Chem. 2006].

Nel presente lavoro, si è utilizzato la Cromatografia Liquida accoppiata a rilevatore amperometrico [Piazzalunga et al., 2010].

La frazione carboniosa del PM₁₀, che consiste principalmente di Carbonio Organico (OC) e Carbonio Elementare (EC), è un'importante componente del particolato atmosferico e ne costituisce circa il 20-35% su base annuale [Putaud et al., 2010; Yttri et al., 2007]. Sebbene in letteratura, la classificazione delle componenti carboniose è ancora controversa,

Il Carbonio Organico presente in aria ambiente può essere sia di origine primaria sia secondaria. Nel primo caso proviene da emissioni da combustione ma anche da emissioni naturali di specie vegetali [Duan et al., 2004]. L'OC secondario si origina da reazioni fotochimiche che avvengono in atmosfera tra composti organici volatili e semivolatili e precursori gassosi [Jacobson et al., 2000; Kanakidou et al., 2005; Tsigaridis et al., 2006].

Il carbonio elementare (EC) si origina prevalentemente da combustione incompleta di materiale organico da combustibili fossili ed è associabile alle emissioni da traffico, riscaldamento residenziale, attività industriali e produzione di energia che usano olio pesante, carbone o biocombustibile [Bond et al., 2007, Szidat S. et. al., 2009, Chow, J. et al. 2011].

Il rapporto OC/EC differisce ampiamente, sia nello spazio che stagionalmente, essendo influenzato dalle sorgenti di emissione, dai differenti tassi di rimozione di OC e EC in aria e dalla velocità di formazione di aerosol secondario organico (SOA). In generale, il rapporto OC/EC è un parametro che può discriminare tra differenti sorgenti di PM₁₀: durante l'estate è principalmente influenzato dalla maggiore produzione di OC secondario dovuta ad attività fotochimica e dall'aumentata emissione di precursori biogenici di SOA; durante l'inverno è influenzato da emissioni primarie quali la combustione di combustibili fossili.

A seconda delle aree investigate, il rapporto OC/EC varia da valori alti, anche superiori a 15, nelle postazioni remote meno antropizzate nel periodo estivo, dove la concentrazione di EC è bassa, a valori del rapporto OC/EC prossimi a 1 in periodo invernale negli ambienti inquinati, dove le sorgenti primarie di OC e EC sono prevalenti, soprattutto per il maggior peso relativo di EC [Handler et al., 2008]. Nei siti dove si utilizza largamente la legna per riscaldamento domestico, il rapporto OC/EC è tipicamente più alto in inverno rispetto ai siti dove è basso il suo utilizzo [Castro et al., 1999].

Il metodo per la determinazione quantitativa di OC ed EC è quello termo-ottico [Birch & Cary, *Aerosol Science & Technology*, 1996] con differenti protocolli termici, di cui i più diffusi sono NIOSH 5040 [NIOSH, 1999] e IMPROVE [Chow et al., 1993, 2001]. La somma di OC e EC costituisce il carbonio totale (TC). Nel presente lavoro si è utilizzato il protocollo NIOSH 5040.

Le determinazioni di levoglucosano, Carbonio Organico (OC) e Carbonio Elementare (EC) sono state condotte in alcuni campioni del periodo invernale ed estivo delle postazioni di Follo, Chiappa e Le Grazie. Per l'ubicazione delle postazioni si veda il cap.2.

La postazione extraurbana di Follo ha un carattere prevalentemente rurale. La postazione di Le Grazie è posta sul promontorio di Porto Venere, direttamente affacciata sul Golfo della Spezia, e si può considerare di tipologia turistico – urbana. Dagli studi modellistici [CESI, 2014; CESI, 2015], entrambe le postazioni possono essere influenzate dalle ricadute delle emissioni della Centrale ENEL della Spezia, seppure in maniera molto differente tra di loro. Tali postazioni vengono attivate solo in concomitanza delle campagne di misura della prescrizione 14.

La postazione di Chiappa fa parte della RQA di ARPAL ed è classificata come di "Fondo suburbana" e subisce prevalentemente le pressioni ambientali delle emissioni urbane della Spezia.

6.1.3.1 Inquadramento meteorologico dei giorni di campionamento

La tabella che segue sintetizza i principali parametri meteorologici dei giorni utilizzati per la determinazione di OC, EC e levoglucosano:

Data	Meteo significativo del giorno	Temperatura massima (°C)	Temperatura minima (°C)	Temperatura media (°C)	Precipitazione mm
25/01/15	Poco nuvoloso, con vento da nord	13,4	3,4	6,8	0
02/02/15	Sereno, poi coperto	12,9	-0,6	3,9	0
18/02/15	Sereno	16,9	2,0	9,1	0
02/03/15	Pioggia debole - nuvoloso	14,3	8,7	12,1	20
30/06/15	Sereno	33,2	19,4	26,0	0
18/07/15	Sereno	36,7	21,3	27,8	0
05/08/15	Sereno	36,2	20,6	27,9	0

Tabella 58 - Sintesi dei principali parametri meteorologici dei giorni interessati dalle analisi di EC, OC e Levoglucosano

I campioni raccolti tra la fine di gennaio e la terza settimana di febbraio si riferiscono ad un periodo caratterizzato da temperature tipicamente invernali, in modo particolare i primi due, allorché era presente una circolazione sostenuta dai quadranti nord orientali. Il campione del 2 marzo si inserisce in

uno scenario differente, all'inizio di una fase perturbata in un contesto di una circolazione occidentale e con evento precipitativo in corso.

Tutti i campioni estivi sono stati raccolti in condizioni di bel tempo in uno scenario meteo dominato da un campo di alta pressione sull'Europa centro occidentale ed il Mediterraneo caratterizzato da richiami subtropicali di origine africana con temperature spesso sopra la media e disagio per caldo (temperatura media giornaliera sempre sopra i 25 °C).

6.1.3.2 Risultati della determinazione del levoglucosano nel PM₁₀

Nella tabella che segue, sono riportati i valori in concentrazione di PM₁₀, levoglucosano e la percentuale di levoglucosano presente nel PM₁₀:

Postazione	Data	PM ₁₀ (µg/m ³)	Levoglucosano (µg/m ³)	% nel PM ₁₀
Follo	25/01/15	15,2	0,21	1,4%
Follo	02/02/15	9,2	0,27	2,9%
Follo	18/02/15	20,0	0,22	1,1%
Follo	02/03/15	20,0	0,12	0,6%
Follo	30/06/15	26,1	0,04	0,1%
Follo	18/07/15	21,5	0,02	0,1%
Follo	05/08/15	20,8	0,04	0,2%
Chiappa	25/01/15	14,8	0,30	2,1%
Chiappa	02/02/15	17,6	0,52	3,0%
Chiappa	18/02/15	18,2	0,18	1,0%
Chiappa	02/03/15	23,8	0,28	1,2%
Chiappa	30/06/15	25,2	0,03	0,1%
Chiappa	18/07/15	16,8	0,01	0,1%
Chiappa	05/08/15	17,1	0,04	0,2%
Le Grazie	25/01/15	9,6	0,12	1,3%
Le Grazie	02/02/15	9,5	0,13	1,3%
Le Grazie	18/02/15	16,0	0,07	0,4%
Le Grazie	02/03/15	25,2	0,04	0,2%
Le Grazie	30/06/15	21,3	0,02	0,1%
Le Grazie	18/07/15	20,2	0,01	0,1%
Le Grazie	05/08/15	16,9	0,03	0,2%

Tabella 59 - Risultati delle determinazioni di Levoglucosano in alcuni campioni di PM₁₀.

I risultati sono mostrati in forma grafica negli istogrammi seguenti:

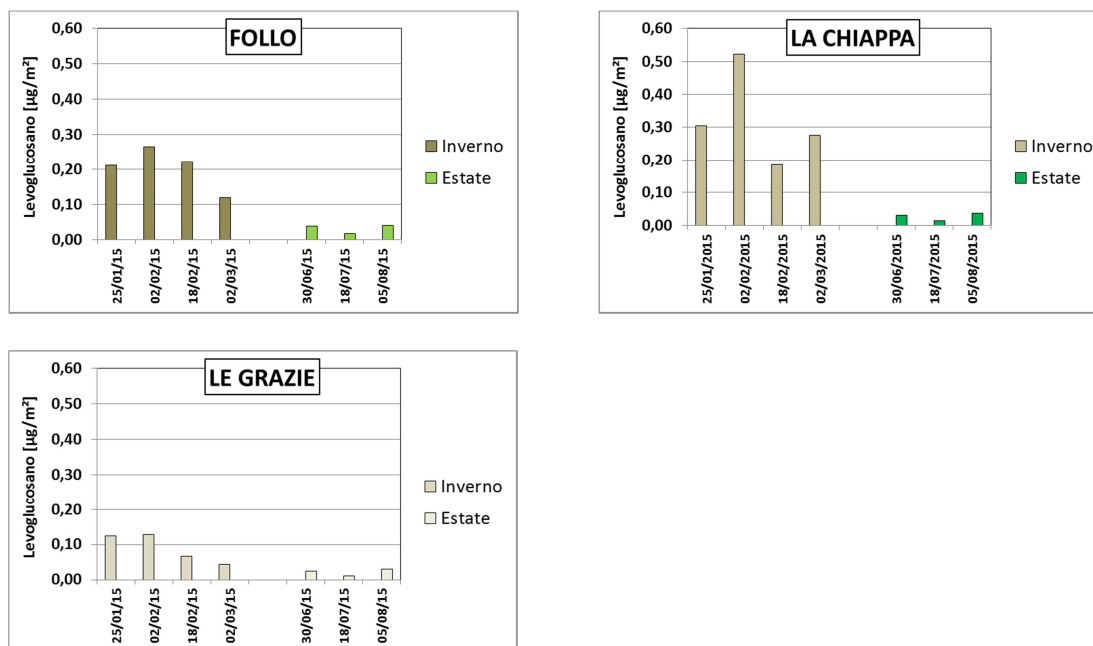


Figura 72 – Andamento delle concentrazioni di Levoglucosano in alcuni campioni stagionali di Follo, Chiappa e Le Grazie.

Come riportato in precedenza, i campioni di gennaio e febbraio sono stati prelevati durante un periodo meteorologico tipicamente invernale, senza precipitazioni e con cielo sereno o poco nuvoloso, ma con temperature rigide (v. par. precedente: temperature medie tra 4 e 9 gradi con minime anche inferiori a 0 °C); il campione di marzo è stato prelevato in condizioni di debole piovosità e con temperature decisamente miti, specie quelle notturne (temperatura media di 12°C con minima e massima rispettivamente di 9 e 14 °C) mentre quelli estivi sono stati prelevati in giornate serene con temperature medie di 26-28°C, quindi tipicamente estive. Ciò premesso, dalla precedente tabella risaltano immediatamente alcune evidenze:

- la concentrazione in aria di levoglucosano è nettamente superiore nel periodo invernale rispetto a quello estivo in tutte le postazioni;
- le massime concentrazioni sono state registrate in tutte le postazioni il 2 febbraio, giorno caratterizzato dalla temperatura più rigida;
- i campioni di marzo hanno evidenziato ancora una maggiore concentrazione di levoglucosano a Chiappa (0,28 µg/m³) rispetto a Follo (0,12 µg/m³) e a Le Grazie (0,04 µg/m³).

Dai grafici riportati in precedenza, emerge con chiarezza l'influenza della combustione della legna, più evidente nella postazione di Chiappa, suggerendo una possibile diffusione dei sistemi di riscaldamento domestici a biomasse nel tessuto urbano della Spezia e probabilmente dalla presenza di forni a legna. A Follo, dove la densità abitativa è più ridotta, la concentrazione di levoglucosano invernale è rimasta relativamente costante confermando comunque l'influenza della combustione della legna per usi civili. A Le Grazie, l'influenza della combustione di biomasse sembra più limitata probabilmente per ragioni micro climatiche, e per la differente tipologia di abitazioni.

A marzo, pur con le dovute cautele per le possibili influenze dovute al tempo perturbato, con l'aumento della temperatura giornaliera, diminuisce anche l'influenza della combustione della legna sul PM₁₀. In piena estate, la presenza di levoglucosano in aria è molto ridotta e praticamente equamente diffusa in tutte le tre postazioni indipendentemente dalle loro caratteristiche. In termini di concentrazione, un valore medio di 0,03 ± 0,01 µg/m³ può essere considerato il valore di fondo in assenza di emissioni da combustione di biomasse.

In conclusione, il contributo del levoglucosano alla concentrazione media di PM₁₀ è risultato di 0,4-3% nel periodo invernale e di 0,1-0,2 % in quello estivo, in linea con quanto misurato in altri ambiti urbani [Piazzalunga et al., 2011].

6.1.3.3 Risultati della determinazione di OC e EC nel PM₁₀

Nella tabella che segue, sono riportati i valori in concentrazione di PM₁₀, OC, EC, TC (somma di OC e EC), la percentuale OC e EC presente nel PM₁₀ e il valore del rapporto OC/EC:

Postazione	Data	PM ₁₀ (µg/m ³)	OC (µg/m ³)	EC (µg/m ³)	TC (µg/m ³)	% OC nel PM ₁₀	% EC nel PM ₁₀	OC/EC
Follo	25/01/15	15,20	3,28	0,49	3,80	21,6%	3,2%	6,7
Follo	02/02/15	9,20	3,05	0,51	3,58	33,1%	5,5%	6,0
Follo	18/02/15	20,00	3,88	0,53	4,43	19,4%	2,6%	7,4
Follo	02/03/15	20,00	2,16	0,31	2,49	10,8%	1,6%	7,0
Follo	30/06/15	26,10	4,63	0,51	5,48	17,7%	2,0%	9,0
Follo	18/07/15	21,50	3,80	0,39	4,53	17,7%	1,8%	9,7
Follo	05/08/15	20,80	3,72	0,36	4,42	17,9%	1,7%	10,2
Chiappa	25/01/15	14,80	4,85	0,67	5,54	32,8%	4,5%	7,2
Chiappa	02/02/15	17,60	7,22	0,97	8,22	41,0%	5,5%	7,4
Chiappa	18/02/15	18,20	3,87	0,67	4,56	21,3%	3,7%	5,8
Chiappa	02/03/15	23,80	2,99	0,55	3,57	12,6%	2,3%	5,5
Chiappa	30/06/15	25,20	4,50	0,53	5,37	17,9%	2,1%	8,6
Chiappa	18/07/15	16,80	3,64	0,40	4,38	21,7%	2,4%	9,0
Chiappa	05/08/15	17,10	3,96	0,99	5,28	23,2%	5,8%	4,0
Le Grazie	25/01/15	9,60	3,36	0,65	4,03	35,0%	6,8%	5,2
Le Grazie	02/02/15	9,50	2,85	0,65	3,52	30,0%	6,8%	4,4
Le Grazie	18/02/15	16,00	4,12	0,64	4,79	25,8%	4,0%	6,4
Le Grazie	02/03/15	25,20	1,93	0,42	2,38	7,7%	1,7%	4,6
Le Grazie	30/06/15	21,30	4,00	0,49	4,82	18,8%	2,3%	8,2
Le Grazie	18/07/15	20,20	4,83	0,53	5,70	23,9%	2,6%	9,1
Le Grazie	05/08/15	16,90	3,13	0,41	3,87	18,5%	2,4%	7,6

Tabella 6o - Risultati delle determinazioni di OC e EC in alcuni campioni di PM₁₀

I risultati delle misure di OC e EC sono mostrati in forma grafica negli istogrammi seguenti.

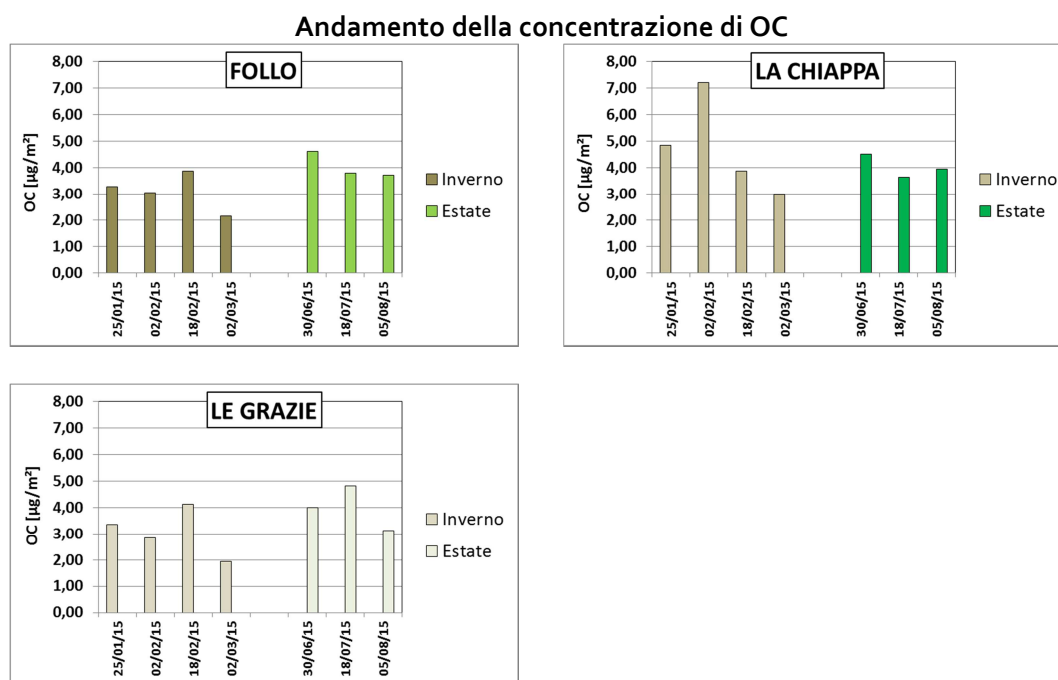


Figura 73 – Andamento delle concentrazioni di OC nel PM₁₀. Valori in µg/m³.

La tabella seguente riporta la concentrazione media di OC nel periodo invernale, ovvero nei campioni di gennaio e febbraio, e quella del periodo estivo. Non è stato considerato il campione di inizio marzo,

in quanto essendo prelevato in condizioni di tempo perturbato potrebbe avere differente composizione e concentrazione del particolato:

Postazione	Inverno	Estate
Follo	3,09	4,05
Chiappa	4,73	4,03
Le Grazie	3,07	3,99

Tabella 61 – Concentrazione media di OC nei campioni stagionali. Valori in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La concentrazione di OC nei campioni di PM_{10} ha un andamento relazionabile sia con la stagionalità sia con le caratteristiche della postazione. A Follo e a Le Grazie, postazioni extraurbane, la concentrazione media di OC è maggiore nel periodo estivo rispetto a quella invernale probabilmente perché in estate le sorgenti di emissione “naturalì” biogeniche di OC sono superiori rispetto a quelle antropiche, contrariamente all’inverno.

A Chiappa, postazione di fondo urbana, la concentrazione media di OC è lievemente maggiore nel periodo invernale rispetto a quello estivo, compatibilmente con la più elevata concentrazione di levoglucosano, il tracciante della combustione da legna nel periodo invernale in cui aumentano anche le emissioni da combustione di combustibili fossili (emissioni da traffico, riscaldamento domestico, ecc.).

Di seguito sono mostrati gli istogrammi che descrivono l’andamento temporale delle concentrazioni di EC:

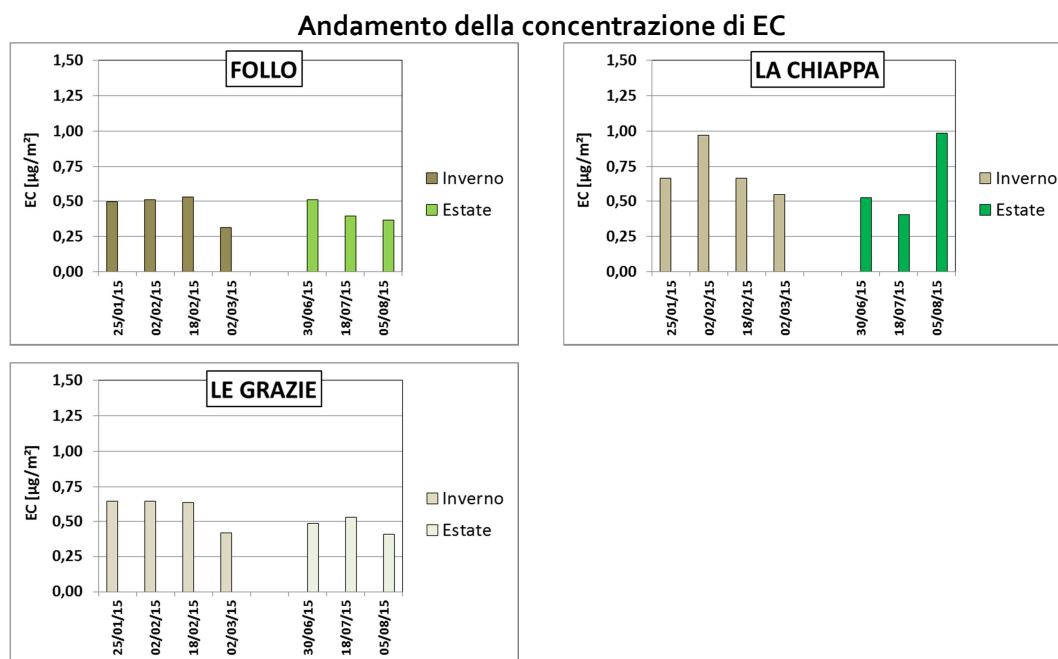


Figura 74 – Andamento delle concentrazioni di EC nel PM_{10} . Valori in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La tabella seguente riporta la concentrazione media di EC nel periodo invernale, ovvero nei campioni di gennaio e febbraio, e quella del periodo estivo. Non è stato considerato il campione di inizio marzo, per le motivazioni sopra esposte.

Postazione	Inverno	Estate
Follo	0,46	0,42
Chiappa	0,71	0,64
Le Grazie	0,59	0,47

Tabella 62 – Concentrazione media di EC nei campioni stagionali. Valori in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

In inverno, le concentrazioni medie di EC sono risultate lievemente maggiori rispetto a quelle estive in accordo con gli andamenti riscontrabili in letteratura [K. E. Yttri et al., 2007] e ciò potrebbe dipendere dalla diminuzione del peso relativo delle emissioni delle sorgenti invernali di EC (riscaldamento, traffico, ecc.) e dai fattori meteorologici che consentono un migliore rimescolamento delle masse di aria in estate. Il valore massimo di concentrazione di EC estivo rilevato in agosto nella postazione di Chiappa, invece, potrebbe essere associato all'incremento del peso di emissioni legate ad un evento specifico non individuato.

A Spezia, i valori medi annui di concentrazione di OC ed EC nel PM_{10} , calcolati considerando tutti i campioni sono:

- OC: $3,80 \pm 1,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- EC: $0,56 \pm 0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tali valori rientrano in quelli rilevabili in Europa. Infatti, in una indagine che ha preso in considerazione 14 siti della rete EMEP, di cui 12 di fondo rurale e 2 di fondo urbano, i valori medi annui sono stati ottenuti tra i seguenti intervalli:

- OC: da $1.20 \pm 1.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Mace Head (Irlanda) a $7.79 \pm 6.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Ispra (Italia);
- EC: da $0.17 \pm 0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Birkenes (Norvegia) a $1.83 \pm 1.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Ispra (Italia).

La tabella seguente sintetizza il peso relativo di OC e EC sulla concentrazione totale di PM_{10} in aria, stagionalmente e annualmente. Nelle medie invernali non sono stati inclusi i campioni di marzo, per le motivazioni climatiche descritte in precedenza, che sono invece compresi in quelle annuali:

Postazione	OC			EC		
	Inverno	Estate	Annuale	Inverno	Estate	Annuale
Follo	24,7%	17,8%	19,7%	3,8%	1,8%	2,6%
Chiappa	31,7%	20,9%	24,3%	4,6%	3,4%	3,8%
Le Grazie	30,3%	20,4%	20,8%	5,9%	2,4%	3,8%

Tabella 63 – Contenuto % medio di OC e EC nei campioni di PM_{10} .

OC costituisce il 25 – 32% del PM_{10} in inverno e il 18-21% in estate mentre EC il 4-6 % in inverno e il 2-3% in estate. Annualmente, OC rappresenta il 20-24% della massa del PM_{10} e EC il 3-4% di essa. Quindi la somma di OC e EC ha rappresentato annualmente in media circa un quarto della massa del PM_{10} della Spezia nel 2015, in linea con quanto riscontrabile anche in altri siti [Bove et al., 2014, Cesari et al., 2016].

Infine, è stato esaminato l'andamento del rapporto OC/EC, di cui si riportano di seguito gli istogrammi dell'andamento temporale nelle postazioni:

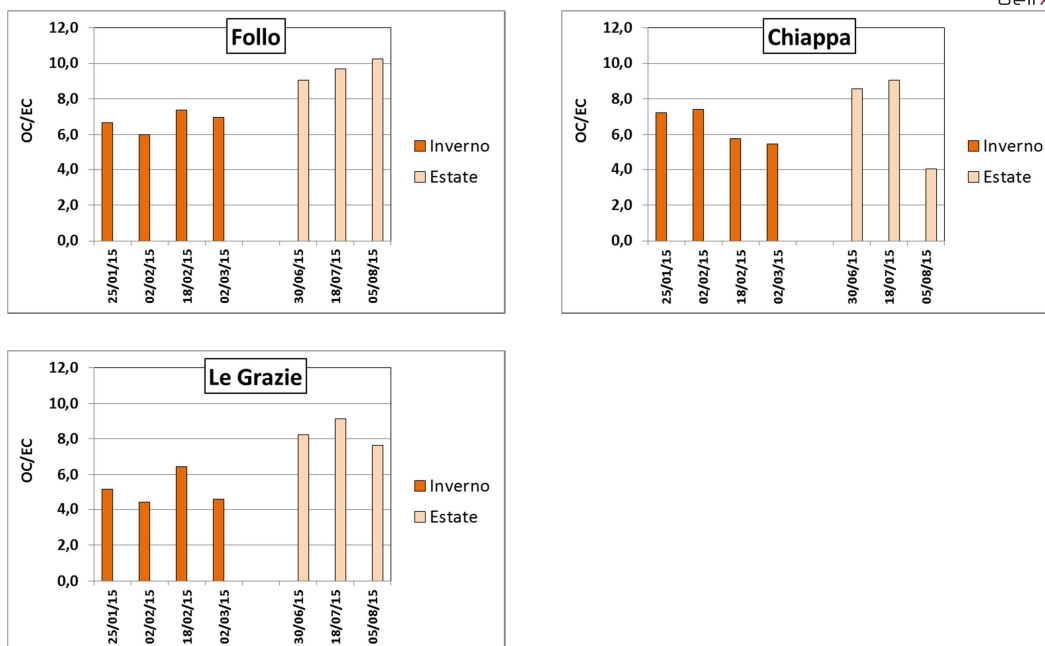


Figura 75 – Andamento temporale del rapporto OC/EC nei campioni di PM₁₀.

La tabella seguente riporta la concentrazione media di OC/EC nel periodo invernale e nel periodo estivo. Non è stato considerato il campione di inizio marzo, per le motivazioni sopra esposte.

Postazione	Inverno	Estate
Follo	6,7	9,7
Chiappa	6,8	7,2
Le Grazie	5,3	8,3

Tabella 64 – Valori medi del rapporto OC/EC nei campioni stagionali.

In generale, il rapporto OC/EC è superiore in estate, in accordo con quanto riportato in letteratura [Sandrini et al., 2014] perché è principalmente influenzato dall'aumento di produzione secondario di OC per attività fotochimica e dalle maggiori emissioni di precursori biogenici di aerosol secondario organico; in inverno invece le sorgenti primarie di EC sono prevalenti.

Da notare che il valore medio estivo della postazione di Chiappa è il più basso in quanto il 5 agosto il rapporto OC/EC è influenzato dall'elevato valore di EC in questo campione.

7 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. Il protocollo di attuazione ha individuato una serie di postazioni distribuite su un vasto territorio comprendente anche le aree che lo scenario modellistico di emissione del gruppo a carbone della centrale ENEL individua con probabilità di ricaduta.

Il monitoraggio nel 2015 ha previsto l'esecuzione di quattro campagne della durata di circa un mese. Per stabilire la significatività dei risultati si è valutata l'operatività del gruppo SP₃ della centrale ENEL durante le campagne, che è stata la seguente rispetto a quella di tutto l'anno 2015:

- **P14 15/1**: operatività della Centrale inferiore di circa il 20,1 %;
- **P14 15/2**: operatività della Centrale superiore di circa il 18,4 %;
- **P14 15/3**: operatività della Centrale superiore di circa il 9,6 %;
- **P14 15/4**: operatività della Centrale superiore di circa il 7,3 %.

Da quanto sopra si deduce che le campagne sono state condotte durante periodi rappresentativi della operatività della centrale ENEL.

Le **caratteristiche meteorologiche** delle quattro campagne di monitoraggio, che si sono sviluppate, le prime due tra inverno e primavera, le altre due in estate, sono in linea con le attese, seppure con alcune significative anomalie rispetto ad alcuni valori climatologici.

Durante le campagne **P14 15/1** e **P14 15/2** sono prevalse condizioni di instabilità caratterizzate da frequenti episodi di venti intensi; durante la campagna **P14 15/3** si sono invece avute condizioni di bel tempo stabile e ventilazione limitata al regime di brezza a causa di un campo di alta pressione tipicamente estivo con assenza totale di precipitazioni. La prima parte della campagna **P14 15/4**, è stata caratterizzata dalla persistenza di questa alta pressione con richiami subtropicali di origine africana e temperature ampiamente al di sopra della media mentre a partire da Ferragosto si sono avute le prime infiltrazioni di aria più fresca di origine atlantica con una serie di episodi temporaleschi caratterizzati anche da precipitazioni per intensità e valori cumulati molto elevati (oltre 120 mm in poche ore il giorno 24 agosto) e da un elevatissimo numero di fulminazioni e violente raffiche di vento.

I ratei di **deposizioni di polveri** misurati alla Spezia nel 2015, sebbene limitati a pochi mesi, sono indicativi di una modesta **polverosità**, come già riscontrato nel 2014. Nella maggior parte dei casi non si sono superati i 100 mg/m²/d di polveri depositate e, secondo gli indici di polverosità della Commissione Centrale contro l'inquinamento atmosferico del MATTM, la polverosità è da considerarsi "praticamente assente". L'unico caso di rateo superiore al valore di 100 mg/m²/d è quello relativo alla postazione di Maggiolina dovuto molto probabilmente allo sfalcio delle zone erbose. Più in dettaglio, in tutte le postazioni è stata osservata una scarsa dipendenza dalla stagionalità e nelle postazioni extraurbane le deposizioni sono sempre state inferiori a quelle nelle postazioni urbane. Complessivamente i ratei di deposizioni sono risultati confrontabili con quelli del 2014.

Il **rateo di deposizione di metalli** è risultato variabile nelle quattro campagne di monitoraggio e al momento non è evidenziabile un andamento stagionale anche a causa degli eventi meteorologici estremi (oltre 100 mm di precipitazione in un giorno) che hanno condizionato le determinazioni analitiche dei metalli minoritari.

I ratei di deposizione di **arsenico**, **cadmio** e **nickel** sono inferiori a quelli previsti dai valori guida di riferimento o dalle legislazioni di alcune nazioni europee. Inoltre, ricadono entro l'intervallo caratteristico delle aree rurali e, in limitati casi, in quello delle aree urbane. Anche il più alto valore di Ni, misurato a Fossamastra nella campagna **P14 15/1**, è risultato inferiore al limite superiore dell'intervallo che si riferisce alle aree urbane. Tali metalli sono gli unici per i quali esistono valori guida in regolamenti o legislazioni europee.

In linea generale, in quasi tutte le postazioni, i ratei di deposizione dei metalli sono confrontabili con quelli del 2014, con un lieve aumento di quelli di As, Cu e Mn soprattutto evidente per le postazioni di Saint Bon e Fossamastra.

Per quanto riguarda la postazione di Arcola, si evidenzia il ripetersi dei picchi di deposizione di Pb, per i quali si è esclusa l'influenza del risollevarimento di suolo arricchito e pertanto risulta da attribuire presumibilmente a una sorgente emissiva locale non identificata.

Il **contenuto dei metalli**, in termini di concentrazione espressa in $\mu\text{g/g}$, nelle polveri depositate in ogni postazione risulta complessivamente abbastanza simile, almeno tra le campagne relative a ciascun periodo stagionale (inverno ed estate), fatta eccezione per alcuni metalli come Cr e in limitati casi Cu, Ni e Mn che, come era già stato osservato nell'anno precedente, sembrano avere origine episodica e locale. Alcune differenze nella composizione delle polveri sono risultate dal confronto tra la campagna caratterizzata da totale assenza di pioggia (**P14 15/3**) e quella caratterizzata da abbondanti precipitazioni (**P14 15/4**).

Relativamente al contenuto di **IPA**²³ 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.

Nelle diverse postazioni, le deposizioni di IPA totali nelle quattro campagne del 2015 sono risultate comprese tra circa 30 e circa 2140 $\text{ng/m}^2/\text{d}$.

Relativamente alla loro **distribuzione spaziale**, le deposizioni maggiori di IPA totali si sono avute nelle postazioni urbane e decisamente inferiori in quelle extraurbane con l'eccezione di Bolano che nella campagna **P14 15/1** ha registrato il massimo valore di deposizione; tale valore è probabilmente attribuibile alla combustione locale di biomasse.

Relativamente alla loro **distribuzione temporale**, in tutte le postazioni i valori di deposizione di IPA totali sono diminuiti tra l'inverno e l'estate.

Le deposizioni degli IPA cancerogeni previsti dalla norma UNI EN 15980:2011 sono risultate invece più omogenee nel corso delle quattro campagne del 2015 rispetto a quelle degli IPA totali.

Relativamente alle analoghe campagne estive del 2014, le deposizioni di IPA, pur confrontabili tra di loro, evidenziano un lieve aumento. Non è possibile un confronto di analoghi periodi invernali, non avendo effettuato campagne nel 2014.

Il **rateo di deposizione del benzo[a]pirene (BaP)**, uno degli IPA cancerogeni previsti dalla norma UNI EN 15890:2011, nell'intero comprensorio della Spezia ha un valore medio pari a 12,5 $\text{ng/m}^2/\text{d}$, che, confrontato con i dati di letteratura, risulta del tutto comparabile a quello di altri siti urbani. Nelle campagne del 2015 si sono riscontrati valori dei ratei sostanzialmente bassi, con l'eccezione di Bolano nella campagna **P14 15/1** (122 $\text{ng/m}^2/\text{d}$) e di Maggiolina nella **P14 15/3** (42 $\text{ng/m}^2/\text{d}$). Salvo alcune eccezioni, si evidenziano sorprendentemente deposizioni inferiori in inverno rispetto all'estate; queste ultime risultano peraltro confrontabili con le deposizioni del 2014.

Per valutare eventuali differenze qualitative **spazio-temporali** tra le deposizioni di **IPA totali** avvenute nelle postazioni durante le quattro 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. Nella campagne invernali (**P14 15/1** e **P14 15/2**), i **fingerprint** sono tipici delle emissioni da combustione di biomasse (maggiore presenza di IPA a peso molecolare più alto) in alcune postazioni extra-urbane mentre in quelle urbane sono distinguibili i **fingerprint** tipici delle emissioni da motori alimentati a benzina o gasolio e della commistione di più sorgenti (motori a combustione interna, riscaldamento domestico), probabilmente con influenze delle emissioni portuali.

²³ IPA – Idrocarburi Policiclici Aromatici: composti idrocarburi caratterizzati da almeno due anelli aromatici condensati.

Nelle campagne estive (**P14 15/3** e **P14 15/4**), i *fingerprint* mettono in evidenza una complessiva uniformità delle deposizioni nelle differenti postazioni a prescindere delle loro caratteristiche urbane o extraurbane e indicativi di una possibile commistione di sorgenti emmissive.

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. I congeneri di PCDD/F e PCB *dioxin like* risultati rilevabili, sono quelli normalmente riscontrati in maniera ubiquitaria nelle deposizioni atmosferiche e che costituiscono il fondo antropico. Tra questi, il PCB 118 è quello rilevato a maggiore concentrazione relativa in tutti i campioni e in particolar modo a Fossamastra e a Canaletto nelle campagne invernali e a Vezzano nella prima campagna estiva (**P14 15/3**).

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.

Complessivamente, le deposizioni medie di PCDD/F e PCB del 2015 alla Spezia sono circa $\frac{1}{4}$ del valore guida di 4 pg WHO-TEQ/m²/d e si possono escludere significativi apporti antropici, salvo i casi locali di Arcola nelle campagne **P14 15/1** e **P14 15/4** e Canaletto nella campagna **P14 15/2**, in cui sono stati registrati superamento del valore guida. In linea generale, le maggiori deposizioni di PCDD/F e PCB in termini di tossicità equivalente sono state riscontrate nelle campagne invernali (**P14 15/1** e **P14 15/2**), fatto salvo il caso sopra citato, e quasi dimezzate in quelle estive.

Le deposizioni medie del 2015 sono risultate inoltre del tutto confrontabili con quelle medie del 2014.

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 relativi ad aree industriali e inferiori ai valori più bassi rilevati in altre nazioni europee in aree rurali.

Dal confronto tra i **profili** ("*patterns*") di diossine e PCB *dioxin like* nei campioni di deposizione della Spezia con quelli di altre località del mondo, si evidenziano, come per il 2014, i tipici *patterns* dominati dalla presenza di octaclorodiossina e di PCB 118, dovuti a una contaminazione "invecchiata" e quindi dovuta a trasporto da masse di aria per tempi lunghi. 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.

Se i dati saranno confermati anche nel 2016, sarà valutata l'opportunità di ridurre il numero di postazioni in cui effettuare il monitoraggio delle diossine, vista la loro diffusione ubiquitaria nell'area e il loro basso rateo di deposizione.

Per quanto concerne le **specie ioniche**, quelle maggiormente rilevate nella fase acquosa dei deposimetri sono Na e Cl, di origine marina.

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 SO₂ rispetto a quelle di NO_x e quindi alla maggiore importanza relativa assunta dagli ossidi di azoto. Il rateo medio di deposizione sia di NO₃⁻ che di SO₄²⁻ è risultato, infatti, inferiore nelle campagne estive rispetto a quelle invernali: questo può essere parzialmente dovuto alla più bassa deposizione umida raccolta durante la campagna **P14 15/3**, ma anche ad una maggiore influenza nel periodo invernale di sorgenti emmissive incidenti le differenti postazioni rispetto a quello estivo.

L'andamento del **PM₁₀** è risultato in linea con quello delle altre postazioni della Rete di Qualità dell'aria della Spezia (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). A parte un numero molto limitato di valori atipici, le fluttuazioni dei valori di concentrazione di As, Cd, Ni e Pb sono paragonabili a quelli che si riscontrano nei monitoraggi del resto dell'anno.

Per quanto riguarda il **benzo[a]pirene** nel PM₁₀, nelle quattro campagne la concentrazione è risultata maggiore in inverno rispetto a quella estiva, con l'eccezione di Fossamastra in cui si è rilevato un picco che ha incrementato la media dei valori estivi.

Le determinazioni di **levoglucosano** in campioni stagionali di PM₁₀ hanno messo in evidenza il contributo al particolato di Spezia dovuto alla combustione di biomasse da riferire con tutta probabilità all'utilizzo di sistemi di riscaldamento che utilizzano la legna.

Per quanto riguarda le determinazioni di **OC** e **EC**, negli stessi campioni utilizzati per determinare il levoglucosano, si è trovata una buona corrispondenza con gli andamenti normalmente riscontrabili e valori confrontabili con quelli tipici di siti di fondo urbano.

Relativamente alla possibilità che valori elevati di metalli nelle deposizioni derivino dal risollevarimento di suolo, nelle postazioni caratterizzate da presenza di terreno arricchito in metalli, possiamo concludere che non vi è correlazione, in quanto i campioni di suolo prelevati non evidenziano particolari anomalie. L'unico risultato eventualmente da approfondire con ulteriori campionamenti di suolo è legato agli alti valori di Piombo rilevati nel terreno in prossimità della postazione di Follo (v. Allegato 4), presso la quale peraltro non si sono evidenziati picchi di deposizione anomali di Pb.

Viene confermato nel 2015 che l'area della Spezia evidenzia una contaminazione media, senza una pressione antropica preponderante, a parte situazioni puntuali con pressioni da attribuirsi a sorgenti locali, come il caso di Arcola (Baccano) dove è presente una fonte emissiva a carattere prettamente locale, che influenza solo questa postazione, ed è generata presumibilmente da una sorgente emissiva saltuaria e probabilmente ad elevata temperatura, che genera valori anomali di piombo, diossine e PCB, rispetto ai livelli caratteristici della Spezia.

Il proseguo del monitoraggio permetterà di valutare meglio gli andamenti ad oggi riscontrati, anche perché saranno disponibili più campagne invernali (al momento si dispone infatti solo di quelle del 2015). Inoltre la disponibilità di più periodi monitorati permetterà di comprendere se i dati più elevati sono dovuti a fenomeni puntuali o a pressioni esistenti sul territorio e di valutare l'apporto delle varie sorgenti antropiche locali con particolare riguardo alla centrale ENEL. A tal fine, dalla analisi integrata dei dati dal 2014 al 2016, si valuterà l'opportunità di studi aggiuntivi per quantificare meglio il contributo delle principali sorgenti emissive insistenti su aree definite, a cominciare dalle aree più impattate dalla pressione dell'ENEL.

8 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.

Birch, M.E., Cary, R.A. (1996). Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: methodology and exposure issues. *Analyst* 121, 1183-1190.

Bodenan, F., Michel, P., Cary, L., Leynet, A., & Piantone, P. (2011). 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).

Bond, T.C., Bergstrom, R.W. (2007). Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review. *Aerosol Sci. Technol.* 40, 27-67.

Bove M.C., Brotto P., Cassola F., Cuccia E., Massabò D., Mazzino A., Piazzalunga A., Prati P. (2014). *Atmospheric Environment* 94, 274-286.

Bove M.C., Brotto P., Calzolari G., Cassola F., Cavalli F., Fermo P., Hjorth J., Massabò D., Nava S., Piazzalunga A., Schembari C., Prati. (2016). PM₁₀ source apportionment applying PMF and chemical tracer analysis to ship-borne measurements in the Western Mediterranean. *Atmospheric Environment* 125, 140-151.

Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Environ.* 33, 2771-2781.

Cesari D., Donato A., Conte M., Contini D. (2016). Inter-comparison of source apportionment of PM₁₀ using PMF and CMB in three sites nearby an industrial area in central Italy. *Atmospheric Research* 182, 282-293.

CESI (2014), Centrale Enel E. Montale di La Spezia: Prescrizione n.15 del Parere istruttorio della Commissione IPPC relativo al rilascio dell'AIA. Realizzazione di un modello delle emissioni e delle ricadute. Prot. B4022745 del 19/09/2014 trasmesso con note Enel-PRO-25/09/2014-0038660, Enel-PRO-25/09/2014-0038661 e Enel-PRO-25/09/2014-0038662.

CESI (2015), Centrale Enel E. Montale di La Spezia: Ripetizione dei run della catena modellistica diffusionale delle emissioni del gruppo SP3 (Prescrizione A.15) utilizzando le misure ed i risultati dei controlli semestrali (verbale ISPRA 12/11/2014). Prot. B5014842 del 24/07/2015 trasmesso con nota Enel-PRO-29/07/2015-0029989

Chow J.C., Watson J.G., Pritchett L.C., Pierson W.R., Frazier C.A., and Purcell R.G. (1993). The DRI thermal optical reflectance carbon analysis system F description, evaluation and applications in United-States air-quality studies. *Atmos. Environ.* 27, 1185–1201.

Chow J.C., Watson J.G., Crow D., Lowenthal D.H., and Merrifield T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 34, 23–34.

Chow, Judith C., et al. (2011). PM 2.5 source profiles for black and organic carbon emission inventories. *Atmospheric Environment* 45, 5407-5414.

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.

Cornelis C., De Brouwere K., De Fré R., Goyvaerts M.P., Schoeters G., Swaans W., Van Holderbeke M. (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.

Cuccia E., Massabò D., Ariola V., Bove M.C., Fermo P., Piazzalunga A., Prati P. (2014). Size-resolved comprehensive characterization of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment* 67, 14-26.

Duan F., Liu X., Yu T., and Cachier H. (2004). Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing" *Atmos. Environ.* 38, 1275.

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.

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.

Handler, M., Puls, C., Zbiral, J., Marr, I., Puxbaum, H., Limbeck, A. (2008). Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermuhlen Tunnel, Vienna. *Atmospheric Environment* 42, 2173-2186.

Jacobson, Mark Z. (2000). "Physically-based treatment of elemental carbon optics: Implications for global direct forcing of aerosols." *Geophysical Research Letters* 27.2 217-220.

Kanakidou, M., et al. (2005). "Organic aerosol and global climate modelling: a review", *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, <http://www.atmos-chem-phys.net/5/1053/2005/>.

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.

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.

NIOSH. Elemental carbon (diesel particulate): Method 5040. In: Eller P.M., Cassinelli M.E., (Eds.). NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. (1st Suppl.). National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, 1996.

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.

Pashynska V., Vermeylen R., G. Vas, Maenhaut W., and Claeys, J. M. (2002). *Mass Spectrom.* 37, 1249.

Piazzalunga A., Fermo P., Bernardoni V., Vecchi R., Valli G., De Gregorio M.A. (2010). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 90, 934-947.

Piazzalunga A., Belis C., Bernardoni V., Cazzulli O., Fermo P., Valli G., Vecchi R. (2011). *Atmospheric Environment* 45, 6642-6649.

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

Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Loeschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F. (2010). A European aerosol phenomenology-3: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.* 44, 1308-1320.

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.

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.

Sandrini, S., Fuzzi, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Bonasoni, P., Cavalli, F., Bove, M. C., Calvello M., Cappelletti, D., Colombi, C. et al. (2014). Spatial and seasonal variability of carbonaceous aerosol across Italy. *Atmospheric Environment*, 99, 587-598.

Schmidl C., Marr I.L., Caseiro A., Kotianova P., Berner A., Bauer H., Kasper-Giebl A., and Puxbaum, H. (2008). *Atmos. Environ.* 42, 126.

Schkolnik G. and Rudich Y. (2006). *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 26.

Simoneit B.R.T. (1999). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 6, 159.

Szidat, Sönke, et al. (2009). "Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.5 1521-1535.

Tsigaridis, et al. (2006). "Change in global aerosol composition since preindustrial times", *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5143–5162.

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*.

Yttri, K.E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J.N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M.C., Forster, C., Hanssen, J.E., Hansson, H.C., Jennings, S.G., Maenhaut, W., Putaud, J.P., Torseth, K. (2007). Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 5711-5725.

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 - PRECIPITAZIONI DURANTE I PERIODI DI MONITORAGGIO

Campagna P14 15/1: dal 19/01/2015 al 19/02/2015.

data	Le Grazie	Bolano	Comune	Chiappa
19/01/15	n.d.	0	0	0
20/01/15	n.d.	0	0	0
21/01/15	n.d.	0	n.d.	17,2
22/01/15	n.d.	110,4	4	9,4
23/01/15	n.d.	0	0	0
24/01/15	n.d.	0	0	0
25/01/15	n.d.	0	0	0
26/01/15	n.d.	0	n.d.	0
27/01/15	n.d.	0	0	0
28/01/15	n.d.	0	0	0
29/01/15	n.d.	0	19,2	6,8
30/01/15	n.d.	100,8	18	26,6
31/01/15	n.d.	0	n.d.	10,6
01/02/15	n.d.	0	0	0
02/02/15	n.d.	0	0	0
03/02/15	n.d.	0	17,6	15,4
04/02/15	n.d.	0	0	0
05/02/15	n.d.	0	16,8	22,2
06/02/15	n.d.	4,8	0	0
07/02/15	n.d.	0	0	0
08/02/15	n.d.	0	0	0
09/02/15	n.d.	0	0	0
10/02/15	n.d.	0	0	0
11/02/15	n.d.	0	0	0
12/02/15	n.d.	0	0	0
13/02/15	n.d.	0	0	0
14/02/15	n.d.	0	33,6	27,2
15/02/15	n.d.	206,4	12,2	24,2
16/02/15	n.d.	24	0	1,4
17/02/15	n.d.	0	0	0
18/02/15	n.d.	0	0	0
19/02/15	n.d.	0	0	0
Totale [mm]	0	446	121	161

Campagna P14 15/2: dal 07/08/2014 al 09/09/2014.

data	Le Grazie	Bolano	Comune	Chiappa
20/02/15	n.d.	0	0	0
21/02/15	n.d.	0	14,6	11,6
22/02/15	n.d.	96	3,2	13,4
23/02/15	n.d.	0	0	0
24/02/15	n.d.	0	11,2	10,2
25/02/15	n.d.	0	0	0,2
26/02/15	n.d.	0	0	0
27/02/15	n.d.	0	0	0
28/02/15	n.d.	0	0	0
01/03/15	n.d.	0	16,6	12,4
02/03/15	n.d.	33,6	14,6	18,8
03/03/15	n.d.	0	0	0
04/03/15	4,4	0	6,4	6
05/03/15	0	0	0	n.d.
06/03/15	0	0	0	n.d.
07/03/15	0	0	0	n.d.
08/03/15	0	0	0	n.d.
09/03/15	0	0	0	n.d.
10/03/15	0	0	0	n.d.
11/03/15	0	0	0	n.d.
12/03/15	0	0	0	n.d.
13/03/15	0	0	0	n.d.
14/03/15	0	0	0	n.d.
15/03/15	7,4	0	6,4	n.d.
16/03/15	5,2	9,6	4,4	n.d.
17/03/15	4	0	2	n.d.
18/03/15	0	0	0	n.d.
19/03/15	0	0	0	n.d.
20/03/15	0	0	0	n.d.
21/03/15	0	0	0,6	n.d.
22/03/15	0,4	0	0,2	n.d.
23/03/15	0	0	0	n.d.
24/03/15	2	0	1,8	n.d.
Totale [mm]	23	139	82	73

Campagna P14 15/3: dal 07/08/2014 al 09/09/2014.

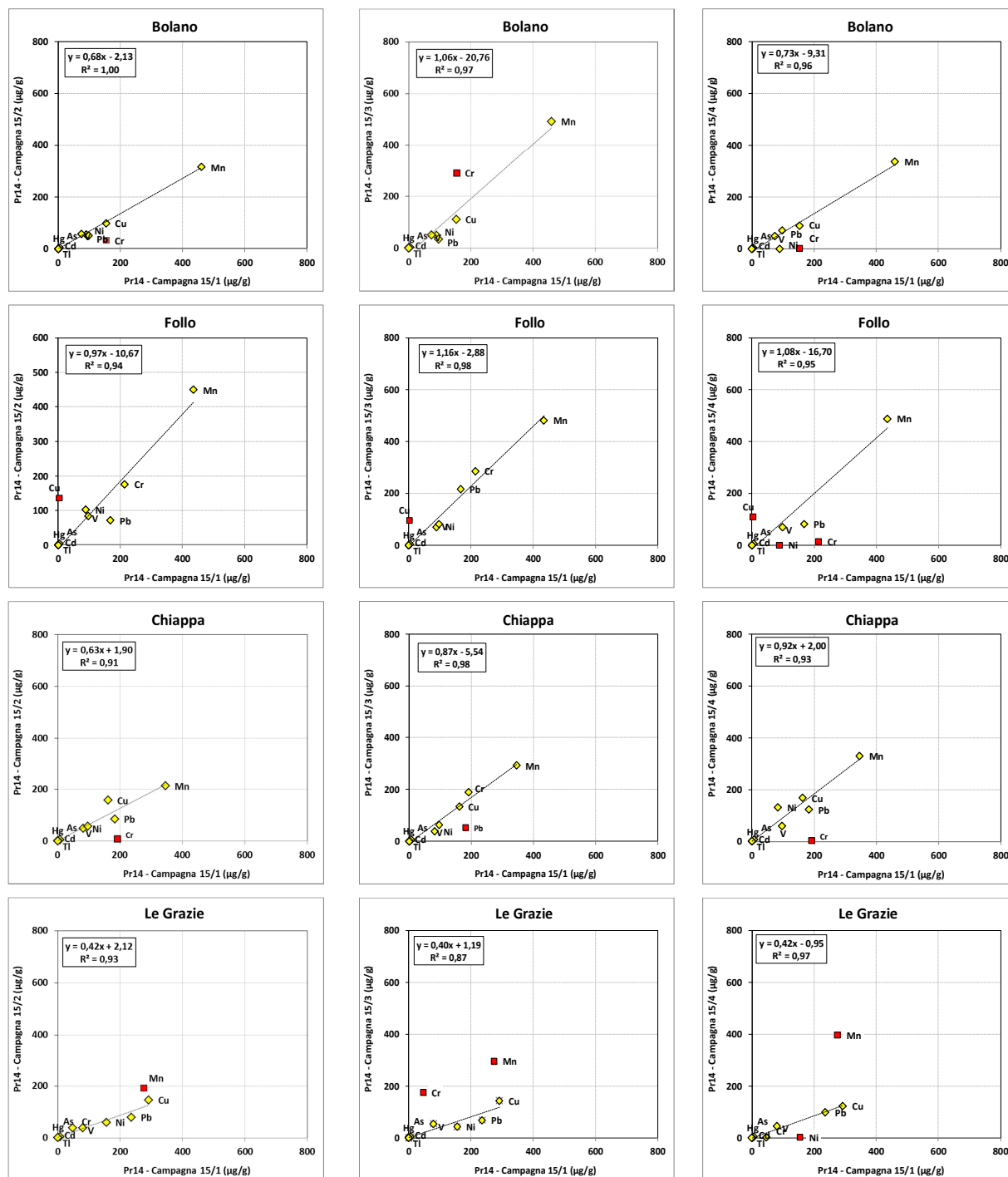
data	Le Grazie	Bolano	Comune	Chiappa
17/06/15	0	0	n.d.	0
18/06/15	0	0	0	0
19/06/15	0	0	n.d.	0
20/06/15	0	0,4	1	1,4
21/06/15	0	0	0	0
22/06/15	0	0	n.d.	0
23/06/15	0	0	2,6	0
24/06/15	2	1,4	0	4,2
25/06/15	0	0	0	0
26/06/15	0	0	0	0
27/06/15	0	0	0	0
28/06/15	0	0	0	0
29/06/15	0	0	0	0
30/06/15	0	0	0	0
01/07/15	0	0	0	0
02/07/15	0	0	0	0
03/07/15	0	7	0,4	0,6
04/07/15	0	0	0	0,2
05/07/15	0	0	0	0
06/07/15	0	0	0	0
07/07/15	0	0	0	0
08/07/15	0	0	0	0
09/07/15	0	0,4	0	0
10/07/15	0	0	0	0
11/07/15	0	0	0	0
12/07/15	0	0	0	0
13/07/15	0	0	0	0
14/07/15	0	0	0	0
15/07/15	0	0	0	0
16/07/15	0	0	0	0
17/07/15	0	0	n.d.	0
17/06/15	0	0	n.d.	0
Totale [mm]	2	9	4	6

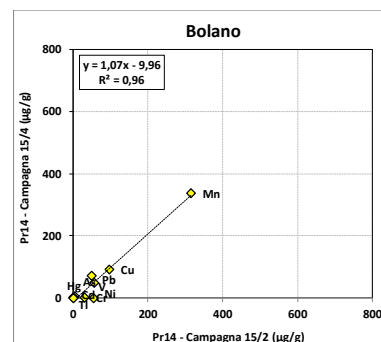
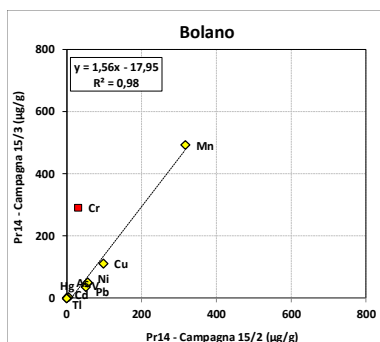
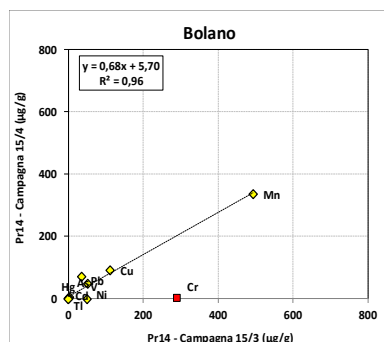
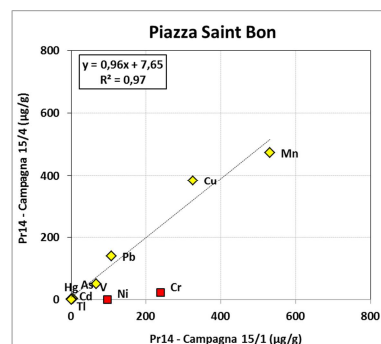
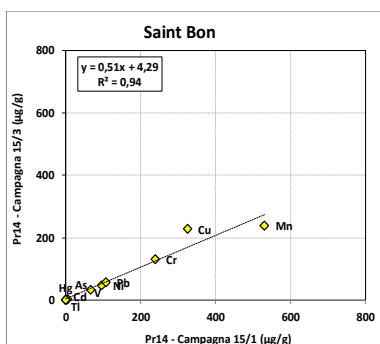
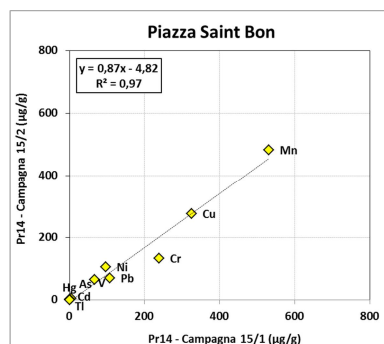
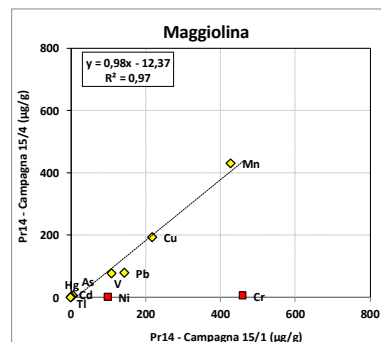
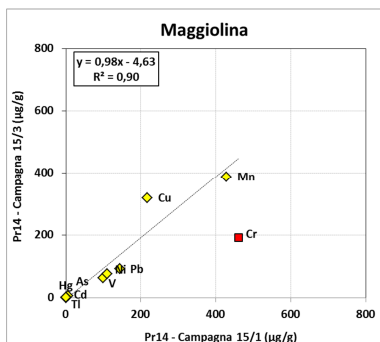
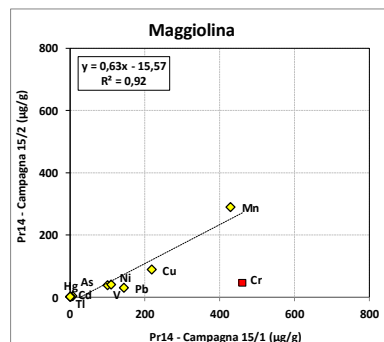
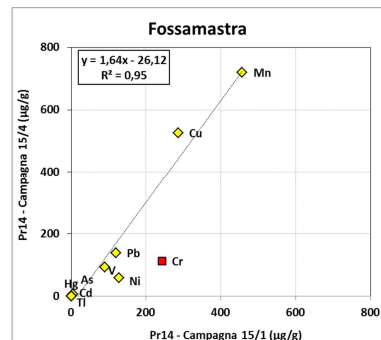
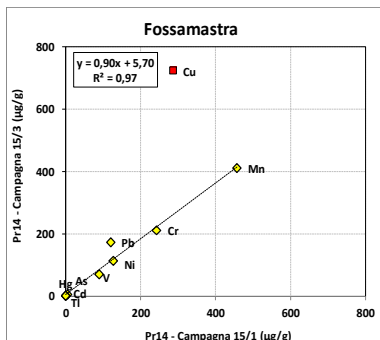
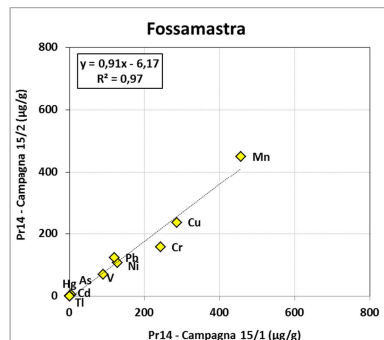
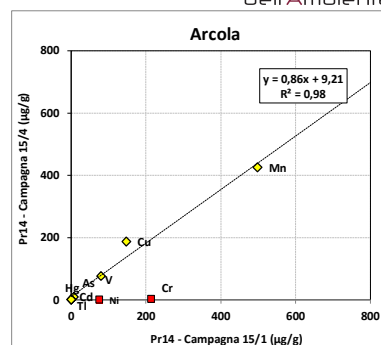
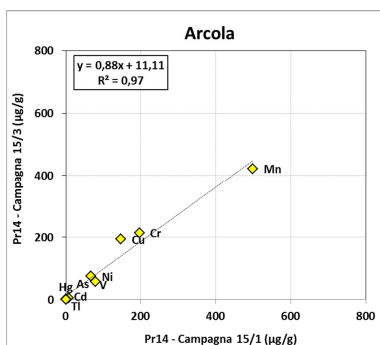
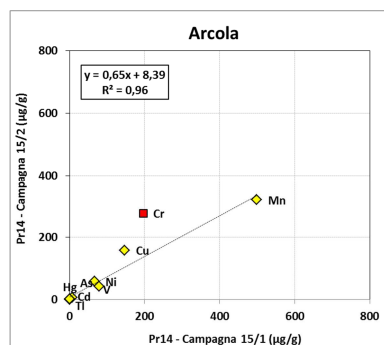
Campagna P14 15/4: dal 07/08/2014 al 09/09/2014.

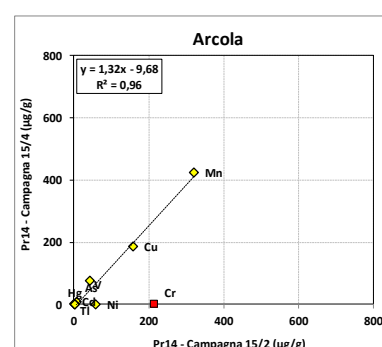
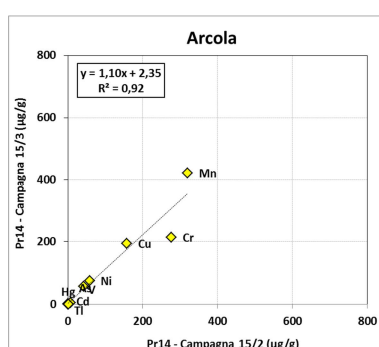
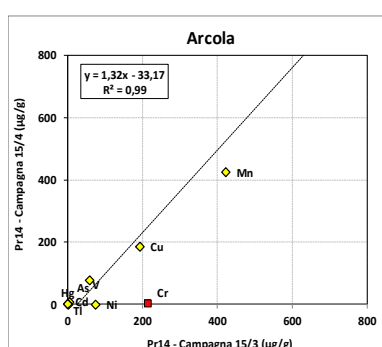
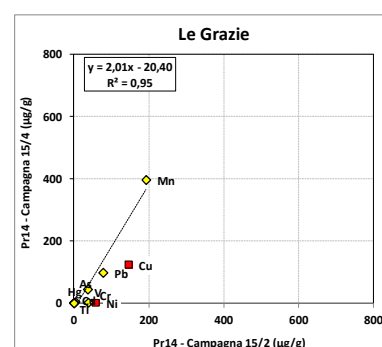
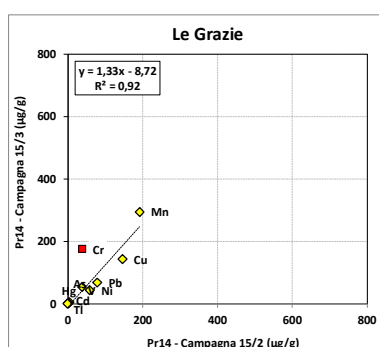
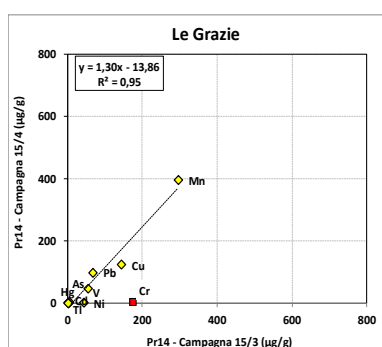
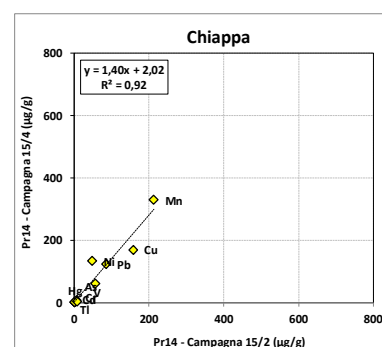
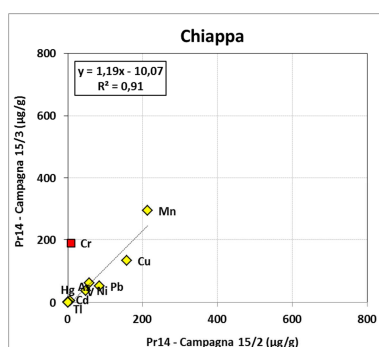
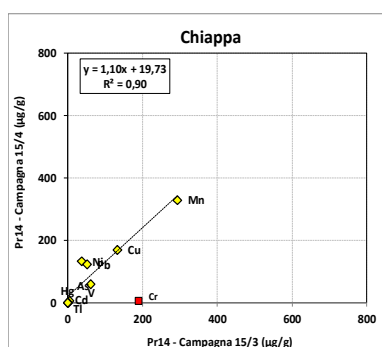
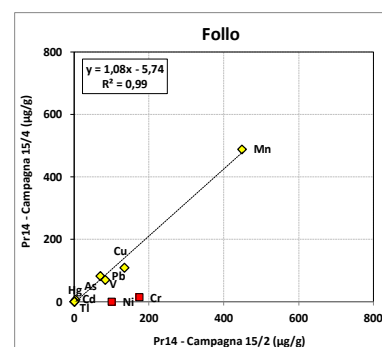
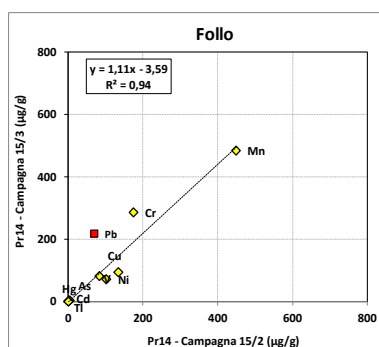
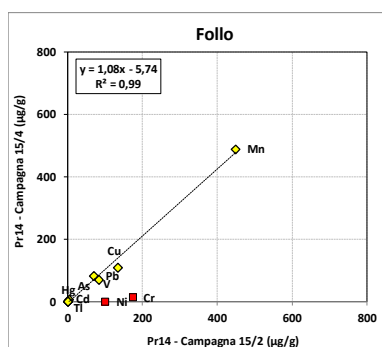
data	Le Grazie	Bolano	Comune	Chiappa
18/07/15	0	0	0	0
19/07/15	0	0	0	0
20/07/15	0	0	0	0
21/07/15	0	0	0	0
22/07/15	0	0	0	0
23/07/15	0	0	1,4	0
24/07/15	0	0	0	0
25/07/15	87,9	13,6	13,2	12,2
26/07/15	0	0	0	0
27/07/15	0	0,2	0	0
28/07/15	0	0	0	0
29/07/15	0	0	0	0
30/07/15	0	0	0	0
31/07/15	0	0	0	0
01/08/15	0	0,2	0	0
02/08/15	0	0	0	0
03/08/15	0	0	0	0
04/08/15	0	0	0	0
05/08/15	0	0	0	0
06/08/15	0	0	0	0
07/08/15	0	0	0	0
08/08/15	0	0	0	0
09/08/15	0	0	0,4	0
10/08/15	26,2	17,2	18,4	32
11/08/15	0,2	0	0	0
12/08/15	0	0	0	0
13/08/15	0	0	0	0
14/08/15	0	0	0	0
15/08/15	0	0	0	0
16/08/15	51,6	31,4	51	48,2
17/08/15	0	0	0	0
18/08/15	0	0,2	0	0
19/08/15	5,4	8	8,4	5,4
20/08/15	0	0	0	0
21/08/15	0,2	1,2	0,4	0
22/08/15	0	0	0	0
23/08/15	0,4	1,4	1,4	0,6
24/08/15	59	141,8	118,8	153,6
25/08/15	1	4	1,6	1,2
26/08/15	0	0	0	0
Totale [mm]	232	219	215	253

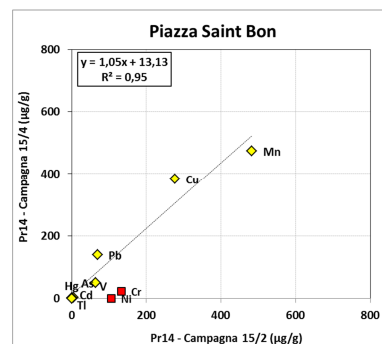
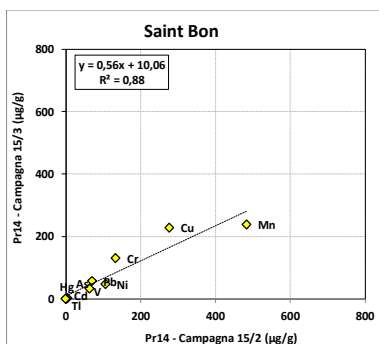
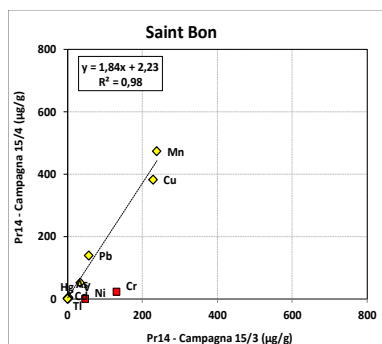
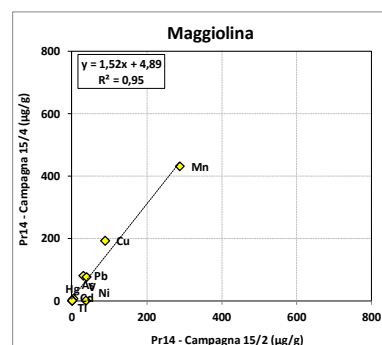
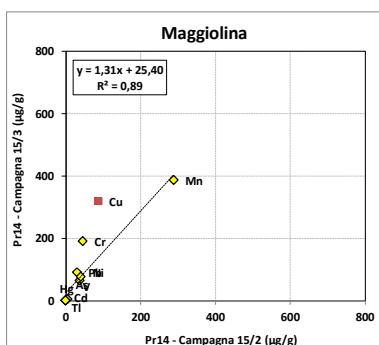
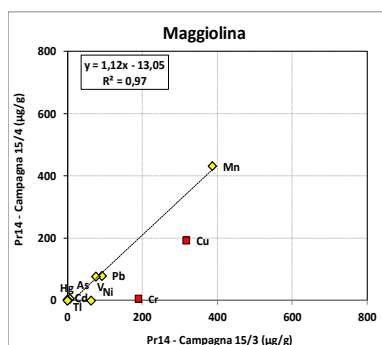
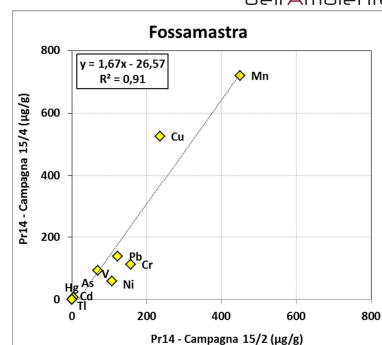
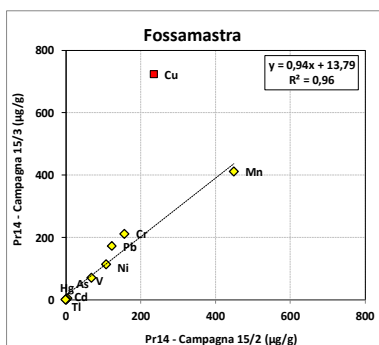
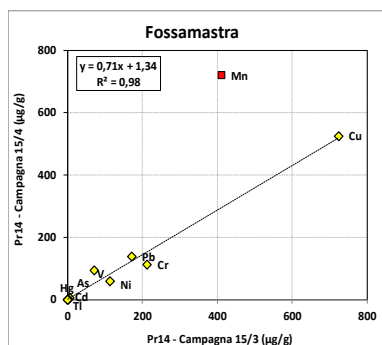
APPENDICE 3 – CORRELAZIONI COMPOSIZIONE POLVERI

Lo scopo dell'analisi è stato evidenziare possibili analogie nella composizione delle deposizioni tra una periodo di monitoraggio e l'altro, e valutare i metalli che si discostano sensibilmente da una correlazione lineare, evidenziandoli in rosso nelle figure.









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.

Campagna P14 15/1 - dal 19/01/2015 al 19/02/2015

Giorno Settimana	Data	Chiappa	Le Grazie	Follo
Lun	19-gen-15	16,0	13,2	18,9
Mar	20-gen-15	15,4	14,3	17,4
Mer	21-gen-15	13,1	9,0	9,3
Gio	22-gen-15	8,7	6,8	6,6
Ven	23-gen-15	9,5	6,4	5,9
Sab	24-gen-15	13,4	8,0	12,5
Dom	25-gen-15	14,8	9,6	15,2
Lun	26-gen-15	11,7	-	8,3
Mar	27-gen-15	20,8	-	20,4
Mer	28-gen-15	9,8	-	9,7
Gio	29-gen-15	18,0	-	15,7
Ven	30-gen-15	12,4	14,3	9,2
Sab	31-gen-15	13,9	11,5	12,7
Dom	01-feb-15	12,2	10,5	13,4
Lun	02-feb-15	17,6	9,5	9,2
Mar	03-feb-15	8,7	7,7	6,4
Mer	04-feb-15	10,5	5,5	5,5
Gio	05-feb-15	2,9	4,6	3,9
Ven	06-feb-15	4,3	5,4	3,7
Sab	07-feb-15	9,9	7,0	8,9
Dom	08-feb-15	21,4	12,0	13,0
Lun	09-feb-15	22,5	10,2	9,4
Mar	10-feb-15	31,1	18,7	24,5
Mer	11-feb-15	20,0	12,7	20,9
Gio	12-feb-15	13,5	13,8	14,1
Ven	13-feb-15	20,1	19,3	18,3
Sab	14-feb-15	14,6	10,1	11,9
Dom	15-feb-15	9,8	8,6	5,5
Lun	16-feb-15	6,3	6,2	4,2
Mar	17-feb-15	14,3	11,8	10,0
Mer	18-feb-15	18,2	16,0	20,0
Gio	19-feb-15	22,8	19,2	24,6

Campagna P14 15/2 - dal 20/02/2015 al 24/03/2015

Giorno Settimana	Data	Chiappa	Le Grazie	Follo
Ven	20-feb-15	26,2	20,8	24,8
Sab	21-feb-15	18,5	16,4	15,9
Dom	22-feb-15	5,5	3,6	4,1
Lun	23-feb-15	11,0	8,9	13,7
Mar	24-feb-15	6,9	5,6	6,2
Mer	25-feb-15	3,7	4,1	3,6
Gio	26-feb-15	9,8	8,3	9,4
Ven	27-feb-15	14,0	11,4	17,0
Sab	28-feb-15	17,7	14,9	19,1
Dom	01-mar-15	22,4	15,4	21,2
Lun	02-mar-15	23,8	25,2	20,0
Mar	03-mar-15	20,0	19,8	23,0
Mer	04-mar-15	21,6	23,2	22,1
Gio	05-mar-15	7,7	8,1	6,0
Ven	06-mar-15	8,5	9,0	7,5
Sab	07-mar-15	9,7	8,6	8,6
Dom	08-mar-15	12,5	12,1	10,7
Lun	09-mar-15	25,3	17,8	23,5
Mar	10-mar-15	32,0	25,9	30,5
Mer	11-mar-15	35,0	35,5	39,3
Gio	12-mar-15	19,9	18,3	18,6
Ven	13-mar-15	-	18,4	23,0
Sab	14-mar-15	-	20,2	29,0
Dom	15-mar-15	-	21,8	22,0
Lun	16-mar-15	-	7,4	5,1
Mar	17-mar-15	-	10,7	11,4
Mer	18-mar-15	35,0	26,8	28,5
Gio	19-mar-15	33,2	33,2	32,2
Ven	20-mar-15	31,0	30,1	33,2
Sab	21-mar-15	30,6	29,8	29,6
Dom	22-mar-15	17,2	18,2	17,0
Lun	23-mar-15	22,5	23,3	24,7
Mar	24-mar-15	28,9	32,0	27,0

Campagna P14 15/3 - dal 17/06/2015 al 17/07/2015

Giorno Settimana	Data	Chiappa	Le Grazie	Follo
Mer	17-giu-15	-	-	-
Gio	18-giu-15	19,4	20,3	16,3
Ven	19-giu-15	19,4	21,6	19,1
Sab	20-giu-15	16,4	19,2	18,1
Dom	21-giu-15	9,4	7,5	16,6
Lun	22-giu-15	16,7	16,3	16,7
Mar	23-giu-15	11,3	10,1	9,1
Mer	24-giu-15	10,0	9,5	8,6
Gio	25-giu-15	8,3	9,1	11,5
Ven	26-giu-15	13,5	11,4	14,3
Sab	27-giu-15	15,0	14,3	18,7
Dom	28-giu-15	15,0	15,6	20,6
Lun	29-giu-15	22,2	20,8	24,7
Mar	30-giu-15	25,2	21,3	26,1
Mer	01-lug-15	20,7	22,3	31,0
Gio	02-lug-15	24,0	25,0	27,0
Ven	03-lug-15	27,7	27,6	26,8
Sab	04-lug-15	20,3	26,0	25,1
Dom	05-lug-15	20,7	23,4	24,9
Lun	06-lug-15	16,2	-	35,2
Mar	07-lug-15	17,0	-	19,2
Mer	08-lug-15	18,5	-	19,7
Gio	09-lug-15	21,6	-	23,2
Ven	10-lug-15	10,1	16,9	15,4
Sab	11-lug-15	11,7	17,1	17,9
Dom	12-lug-15	14,7	19,8	21,5
Lun	13-lug-15	17,8	23,4	22,8
Mar	14-lug-15	21,2	20,5	27,2
Mer	15-lug-15	19,3	20,7	21,5
Gio	16-lug-15	18,4	22,1	24,7
Ven	17-lug-15	15,2	19,0	22,4

Campagna P14 15/4 - dal 18/07/2015 al 26/08/2015

Giorno Settimana	Data	Chiappa	Le Grazie	Follo
Sab	18-lug-15	16,8	20,2	21,5
Dom	19-lug-15	18,1	21,1	21,8
Lun	20-lug-15	19,0	20,2	19,3
Mar	21-lug-15	18,9	19,0	21,7
Mer	22-lug-15	17,3	17,0	17,3
Gio	23-lug-15	15,2	15,4	14,4
Ven	24-lug-15	16,1	16,6	16,9
Sab	25-lug-15	14,5	18,7	16,3
Dom	26-lug-15	22,3	25,4	23,6
Lun	27-lug-15	27,4	34,4	24,4
Mar	28-lug-15	30,8	32,4	26,8
Mer	29-lug-15	30,1	30,3	24,0
Gio	30-lug-15	20,1	22,0	18,1
Ven	31-lug-15	12,1	12,7	15,0
Sab	01-ago-15	11,3	12,9	14,9
Dom	02-ago-15	11,9	12,6	13,1
Lun	03-ago-15	15,5	16,2	-
Mar	04-ago-15	17,1	17,3	17,0
Mer	05-ago-15	17,1	16,9	20,8
Gio	06-ago-15	20,5	22,4	27,9
Ven	07-ago-15	27,9	30,0	33,6
Sab	08-ago-15	30,0	35,8	33,8
Dom	09-ago-15	30,5	32,2	31,8
Lun	10-ago-15	17,8	15,8	17,3
Mar	11-ago-15	19,3	18,3	18,8
Mer	12-ago-15	28,7	30,0	35,0
Gio	13-ago-15	30,5	34,5	33,5
Ven	14-ago-15	27,9	28,5	32,7
Sab	15-ago-15	16,3	18,0	17,7
Dom	16-ago-15	10,4	13,4	10,6
Lun	17-ago-15	16,0	18,7	15,8
Mar	18-ago-15	18,9	19,8	19,4
Mer	19-ago-15	10,4	8,5	-
Gio	20-ago-15	11,8	9,6	11,1
Ven	21-ago-15	10,3	10,7	10,4
Sab	22-ago-15	13,9	13,6	10,9
Dom	23-ago-15	14,5	12,6	13,2
Lun	24-ago-15	11,4	14,2	10,5
Mar	25-ago-15	24,3	27,6	18,0
Mer	26-ago-15	16,2	20,5	15,6

ALLEGATO 1

DESCRIZIONE DELLE POSTAZIONI

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



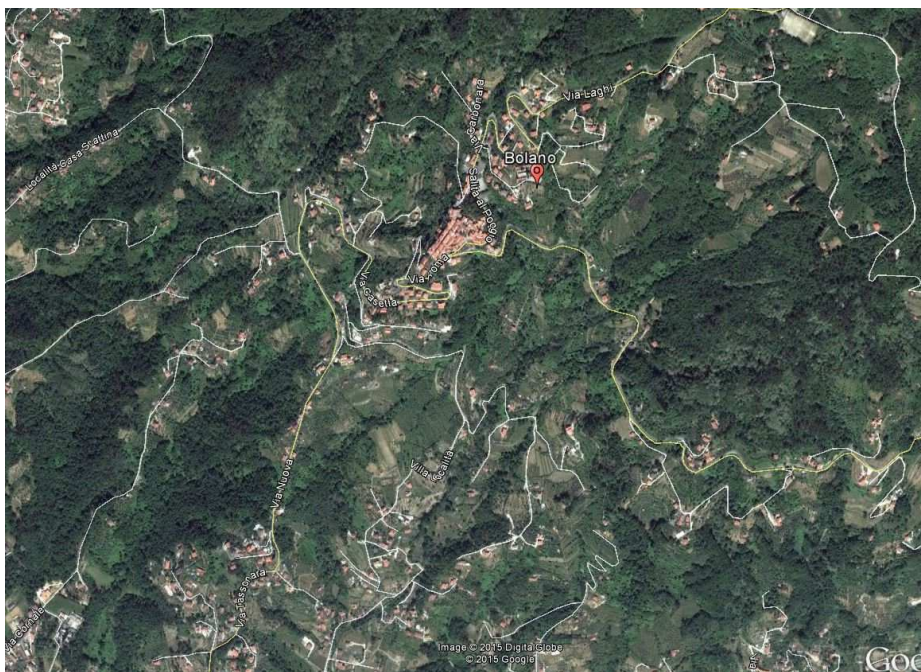
Note caratteristiche del sito

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 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 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



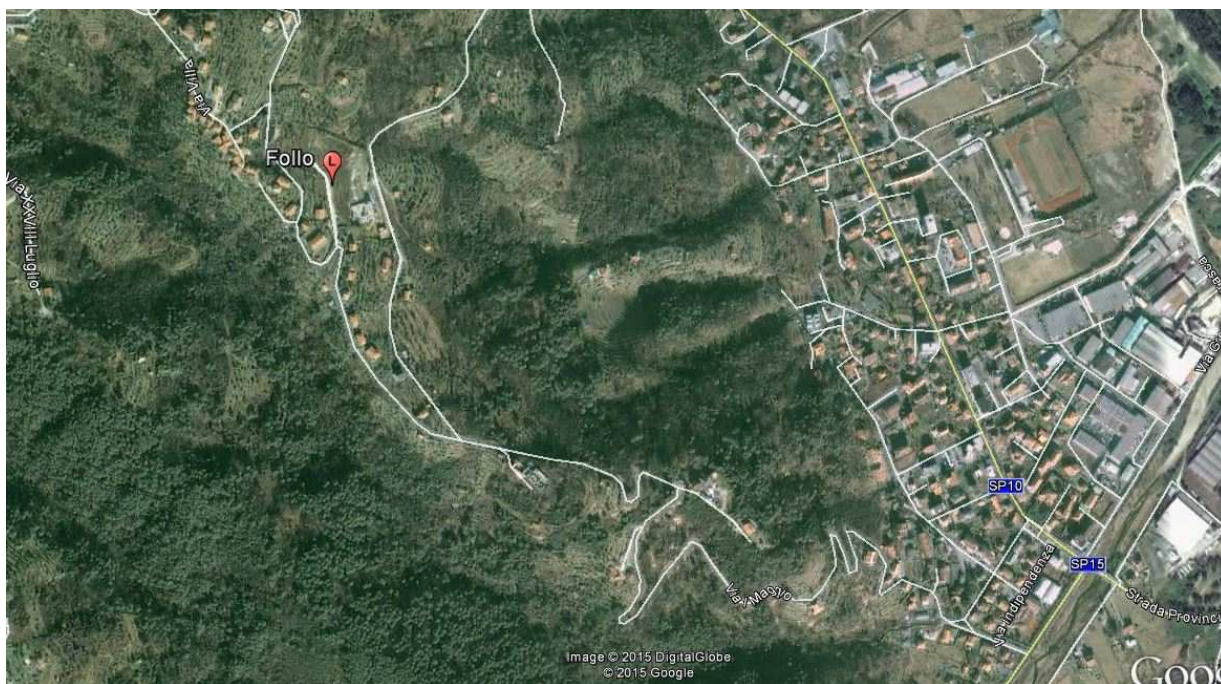
Note caratteristiche del sito

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



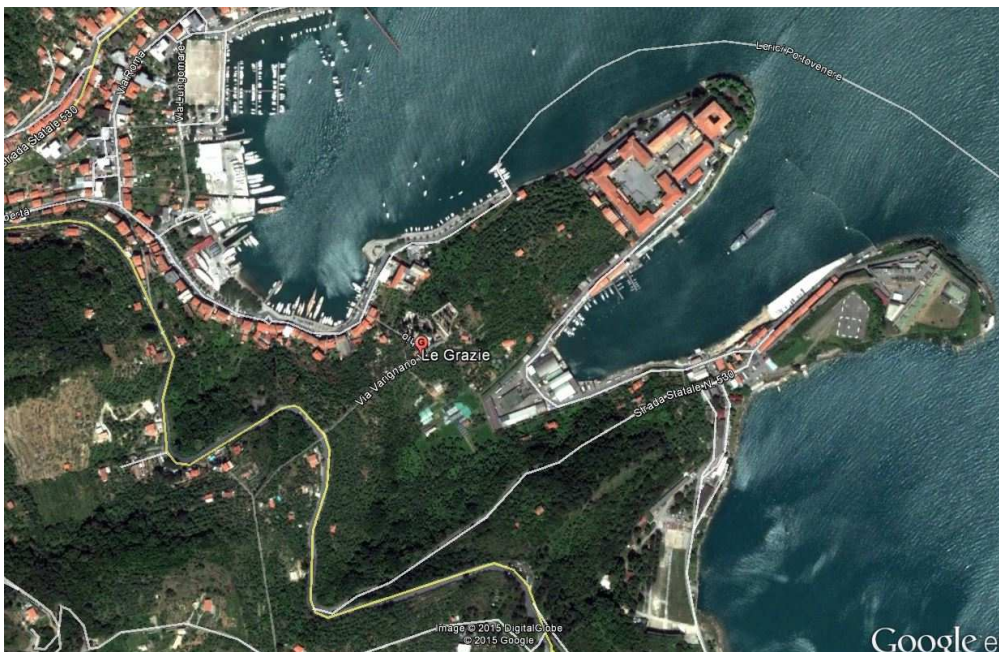
Note caratteristiche del sito

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	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

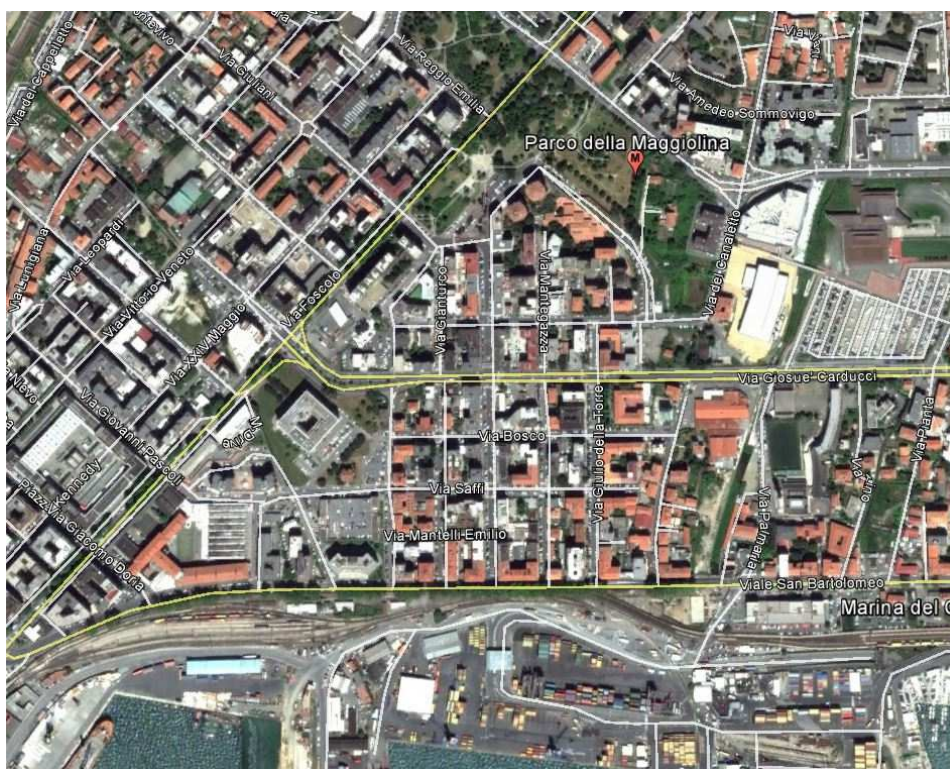


Note caratteristiche del sito

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



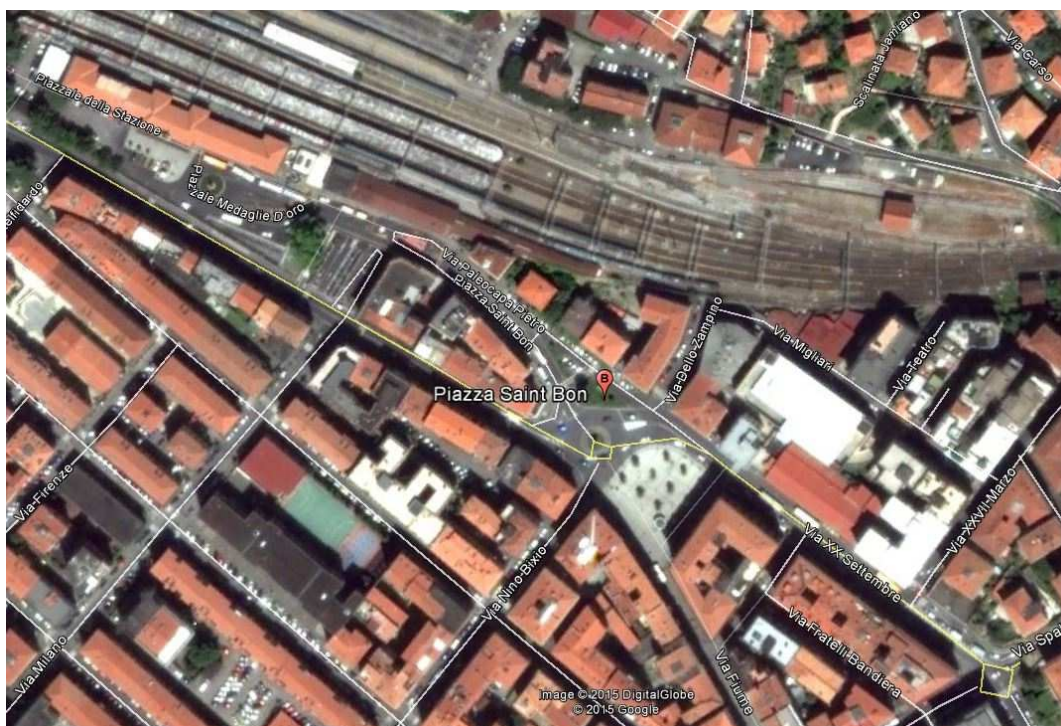
Note caratteristiche del sito

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

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

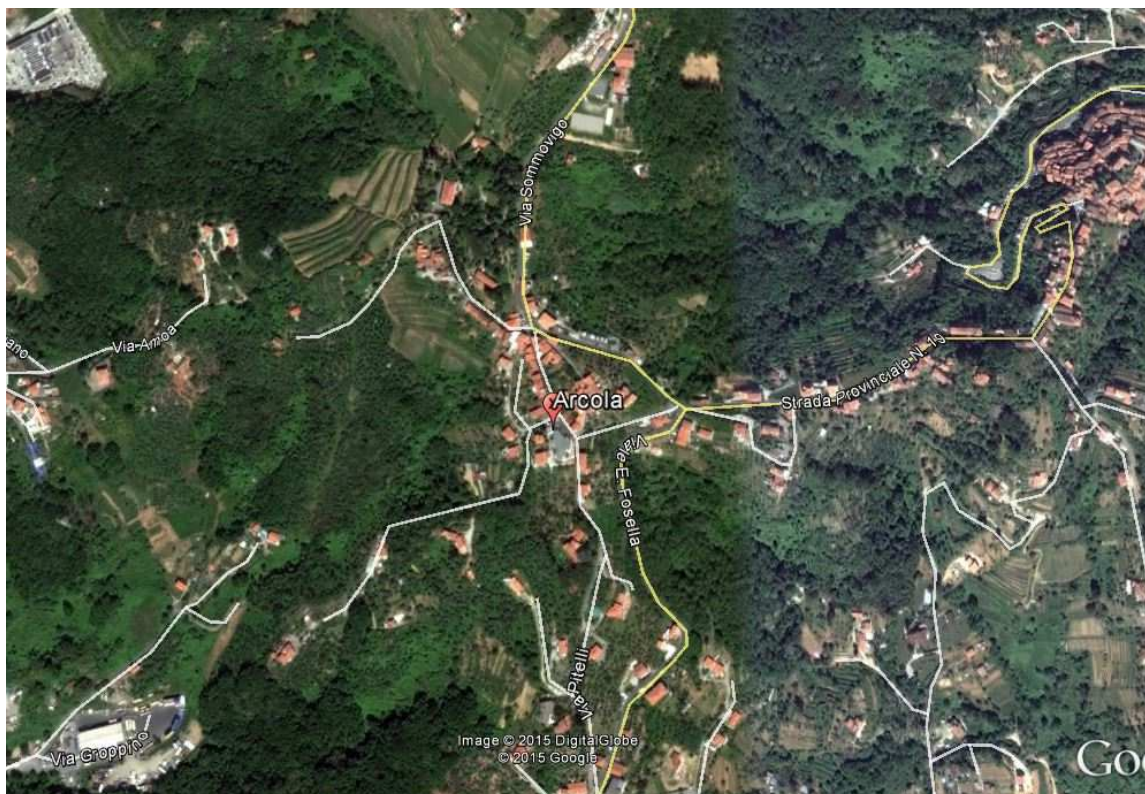


Note caratteristiche del sito

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	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



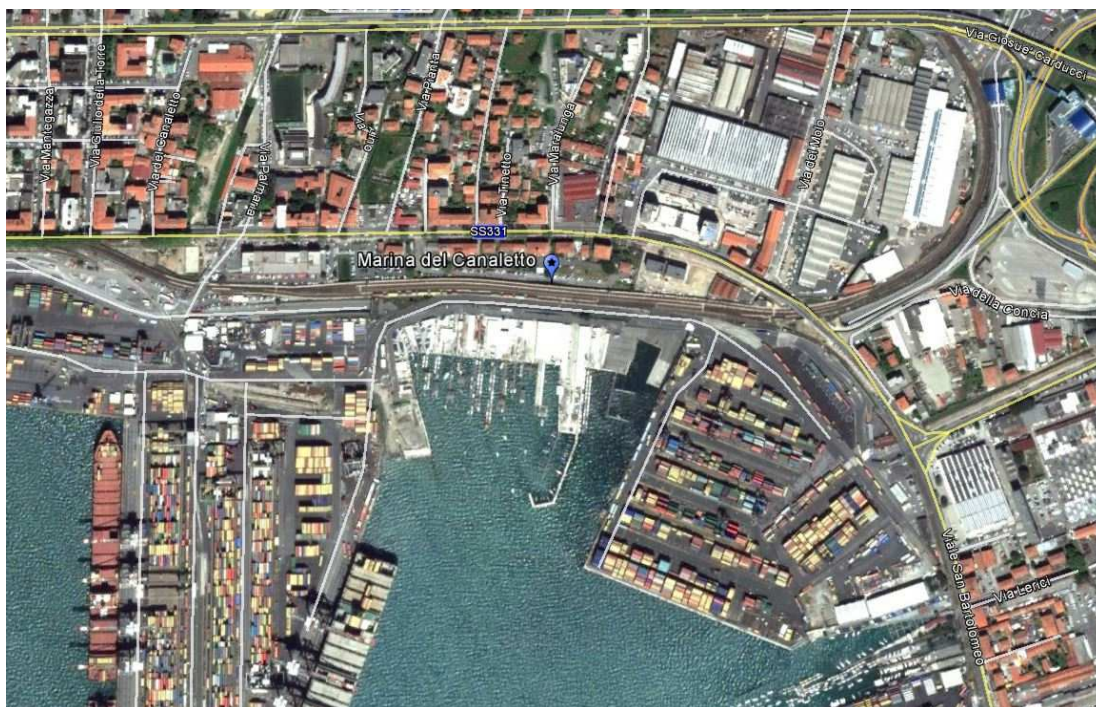
Note caratteristiche del sito

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	MELARA – ME
Tipologia	fondo urbano
Coordinate-quota	44° 7'1.75"N - 9°52'38.03"E – 20 m slm
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB <i>dI</i> – Diossine – specie ioniche



Note caratteristiche del sito

Il sito di misura si trova nel parcheggio della scuola comunale dell'infanzia Acchiappasogni, lungo le pendici della collina di Melara; presenta in direzione Sud (dunque lungo la direzione dei venti prevalenti) a circa 50 m l'Aurelia, a 150 m il raccordo autostradale e a poco più di 500 il camino della centrale, nonché il resto della zona industriale.

In direzione Nord a circa 150 m è presente la ferrovia Torino-Roma. Gli edifici circostanti sono al più di due piani e non rappresentano dunque un ostacolo significativo, rendendo pertanto il sito adeguatamente rappresentativo dell'intera zona.



	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

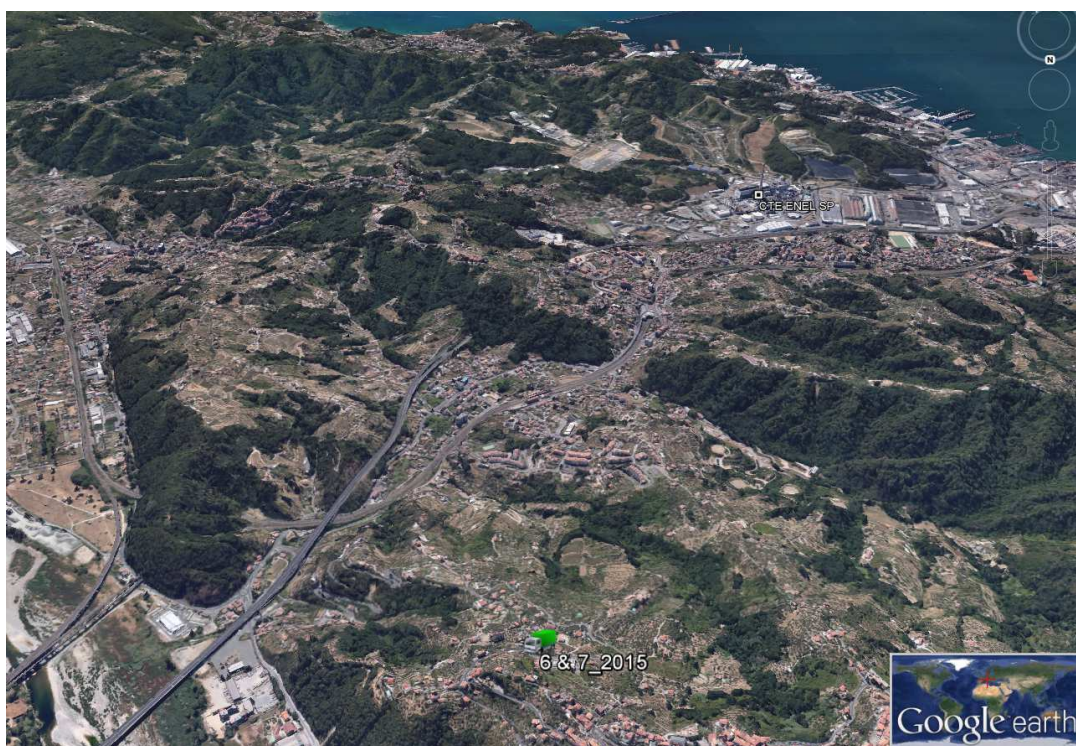
Postazione	Vezzano Inferiore – VE
Tipologia	fondo extra-urbano
Coordinate-quota	44° 8'19.32"N – 9°53'24.07"E ≈ 165 m
Parametri monitorati (*)	metalli – IPA – PCB <i>d/l</i> – Diossine – specie ioniche



Note caratteristiche del sito

La strumentazione integrativa è stata collocata sul Laboratorio Mobile ARPAL, posizionato nel parcheggio adiacente il cimitero di Vezzano Inferiore, lungo la SP16 che dal fondo valle di Fornola sale verso l'abitato di Vezzano.

A Nord è presente l'edificio del Cimitero e quindi il pendio che oltrepassa i 250 m, a Est la vallata del fiume Vara (con l'autostrada, centri abitati e insediamenti industriali); il Sud (dove si trova la vallata principale con il raccordo autostradale) ed il Sud Ovest (con la zona industriale di Spezia e la CTE ENEL a circa 3 km) non presentano ostacoli.



	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

ALLEGATO 2

VALIDAZIONE RISULTATI METALLI



Centrale Termoelettrica E. Montale della Spezia

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

Prescrizione n.14

**Campagne di monitoraggio 2015
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 CONCLUSIONI.....	6



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 2015, 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 aveva eseguito la stessa attività per il 2014.



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 quattro 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 Tl V Hg) in un set ridotto di stazioni.

Più in particolare:

- nella prima campagna **P14 15/1** ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni delle postazioni di Arcola, Fossamastra, Maggiolina e Saint Bon;
- nella seconda campagna **P14 15/2** ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni di Maggiolina, Arcola e Marina di Canaletto ma per un errore nella distribuzione dei campioni da analizzare non sono stati considerati nella procedura di validazione;
- nella terza campagna **P14 15/3** ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni di Arcola, Fossamastra, Vezzano e Melara;
- nella quarta campagna **P14 15/4** ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dei metalli sulle deposizioni di Arcola, Melara e anche su un bianco non esposto.



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):

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

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 le quattro campagne, è riportata nella successiva Tabella:

Parametro	N° campioni conformi	N°campioni NON conformi	N° campioni Totali	% di conformità
Cadmio	6	5	11	54%
Cromo Totale	11	0	11	100%
Piombo	10	1	11	90%
Rame	10	1	11	90%
Arsenico	8	3	11	73%
Vanadio	10	1	11	90%
Manganese	10	1	11	90%
Tallio	10	1	11	90%
Nichel	11	0	11	100%
TOTALE	86	13	99	87%

L'indice di validazione conclusivo risulta pari a 87% e dunque maggiore del valore soglia prefissato dal protocollo ARPAL, pari al 70%.



4 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. 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.



ALLEGATO 3

VALIDAZIONE DATI PM₁₀ CAMPAGNE DI MONITORAGGIO 2015 POSTAZIONI DI FOLLO, LE GRAZIE, CHIAPPA

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 2015 Postazioni di Follo, Le Grazie, Chiappa

Dipartimento Provinciale della Spezia

Via Fontevivo, 21 L - 19125 La Spezia

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



CERTIFIED OHSAS 18001



Indice

1	PREMESSA	3
2	ATTIVITÀ DI ATTUAZIONE DELLA PRESCRIZIONE N.14	4
3	CONFRONTO E VALIDAZIONE	5
4	CONCLUSIONI	15

1 Premessa

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 PM₁₀ 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.4 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 PM₁₀ (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

ARPAL, in ciascuna delle quattro 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 **P14 15/1**, in cui il campionamento del PM10 è stato effettuato dal 19/01/2014 al 18/02/2015, ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dal 05/02 al 11/02;
- nella seconda campagna **P14 15/2**, in cui il campionamento del PM10 è stato effettuato dal 19/02/2015 al 24/03/2015, ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dal 05/03 al 11/03;
- nella terza campagna **P14 15/3**, in cui il campionamento del PM10 è stato effettuato dal 18/06/2015 al 17/07/2015, ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dal 18/06 al 24/06;
- nella quarta campagna **P14 15/4**, in cui il campionamento del PM10 è stato effettuato dal 17/07/2015 al 26/08/2015, ARPAL ha eseguito le determinazioni analitiche dal 12/08 al 17/08.
-

3 Confronto e validazione

In seguito all'emissione dei Rapporti di Prova relativi al PM₁₀ 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 PM₁₀ ottenuti da ARPAL nello stesso periodo su altre postazioni della rete di qualità dell'aria RQA della Spezia.

Nelle 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.

P14 15/1 – 19/01/2015-18/02/2015

Data	Chiappa PM ₁₀	Le Grazie PM ₁₀	Follo PM ₁₀	Maggiolina PM ₁₀	Fossamastra PM ₁₀	Saint Bon PM ₁₀	Chiodo- Amendola PM ₁₀
19-gen-15	16,0	13,2	18,9	28,0	27,0	18,0	19,0
20-gen-15	15,4	14,3	17,4	26,0	11,0	18,0	14,0
21-gen-15	13,1	9,0	9,3	23,0	14,0	12,0	14,0
22-gen-15	8,7	6,8	6,6	14,0	17,0	8,0	11,0
23-gen-15	9,5	6,4	5,9	8,0	20,0	11,0	17,0
24-gen-15	13,4	8,0	12,5	8,0	22,0	14,0	16,0
25-gen-15	14,8	9,6	15,2	23,0	30,0	16,0	15,0
26-gen-15	11,7	-	8,3	18,0	35,0	12,0	11,0
27-gen-15	20,8	-	20,4	23,0	35,0	22,0	23,0
28-gen-15	9,8	-	9,7	36,0	23,0	15,0	19,0
29-gen-15	18,0	-	15,7	34,0	30,0	17,0	20,0
30-gen-15	12,4	14,3	9,2	15,0	18,0	14,0	15,0
31-gen-15	13,9	11,5	12,7	23,0	14,0	12,0	14,0
01-feb-15	12,2	10,5	13,4	-	23,0	15,0	13,0
02-feb-15	17,6	9,5	9,2	-	10,0	13,0	17,0
03-feb-15	8,7	7,7	6,4	12,0	10,0	11,0	9,0
04-feb-15	10,5	5,5	5,5	14,0	-	14,0	15,0
05-feb-15	2,9	4,6	3,9	13,0	5,0	5,0	8,0
06-feb-15	4,3	5,4	3,7	10,0	4,0	4,0	8,0
07-feb-15	9,9	7,0	8,9	13,0	10,0	13,0	17,0
08-feb-15	21,4	12,0	13,0	25,0	15,0	17,0	14,0
09-feb-15	22,5	10,2	9,4	20,0	33,0	18,0	22,0
10-feb-15	31,1	18,7	24,5	38,0	35,0	32,0	31,0
11-feb-15	20,0	12,7	20,9	54,0	40,0	28,0	30,0
12-feb-15	13,5	13,8	14,1	34,0	31,0	21,0	23,0
13-feb-15	20,1	19,3	18,3	39,0	28,0	24,0	26,0

Dipartimento Provinciale della Spezia

Via Fontevivo, 21 L - 19125 La Spezia

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



CERTIFIED OHSAS 18001



14-feb-15	14,6	10,1	11,9	53,0	13,0	13,0	15,0
15-feb-15	9,8	8,6	5,5	16,0	8,0	8,0	10,0
16-feb-15	6,3	6,2	4,2	17,0	36,0	6,0	11,0
17-feb-15	14,3	11,8	10,0	13,0	34,0	16,0	20,0
18-feb-15	18,2	16,0	20,0	25,0	40,0	23,0	26,0

P14 15/2 – 19/02/2015-24/03/2015

Data	Chiappa PM ₁₀	Le Grazie PM ₁₀	Follo PM ₁₀	Maggiolina PM ₁₀	Fossamastra PM ₁₀	Saint Bon PM ₁₀	Chiodo- Amendola PM ₁₀
19-feb-15	22,8	19,2	24,6	37,0	19,0	28,0	30,0
20-feb-15	26,2	20,8	24,8	45,0	21,0	32,0	32,0
21-feb-15	18,5	16,4	15,9	57,0	17,0	19,0	18,0
22-feb-15	5,5	3,6	4,1	15,0	7,0	6,0	8,0
23-feb-15	11,0	8,9	13,7	16,0	29,0	16,0	18,0
24-feb-15	6,9	5,6	6,2	39,0	-	8,0	12,0
25-feb-15	3,7	4,1	3,6	10,0	-	7,0	12,0
26-feb-15	9,8	8,3	9,4	12,0	-	13,0	20,0
27-feb-15	14,0	11,4	17,0	21,0	-	19,0	20,0
28-feb-15	17,7	14,9	19,1	31,0	-	23,0	23,0
01-mar-15	22,4	15,4	21,2	37,0	-	19,0	20,0
02-mar-15	23,8	25,2	20,0	19,0	-	27,0	27,0
03-mar-15	20,0	19,8	23,0	33,0	28,0	30,0	26,0
04-mar-15	21,6	23,2	22,1	43,0	24,0	27,0	25,0
05-mar-15	7,7	8,1	6,0	15,0	13,0	10,0	14,0
06-mar-15	8,5	9,0	7,5	16,0	20,0	14,0	17,0
07-mar-15	9,7	8,6	8,6	24,0	14,0	10,0	14,0
08-mar-15	12,5	12,1	10,7	19,0	13,0	14,0	16,0
09-mar-15	25,3	17,8	23,5	24,0	31,0	29,0	27,0
10-mar-15	32,0	25,9	30,5	51,0	40,0	39,0	35,0
11-mar-15	35,0	35,5	39,3	62,0	49,0	43,0	43,0
12-mar-15	19,9	18,3	18,6	56,0	28,0	25,0	26,0
13-mar-15	-	18,4	23,0	32,0	30,0	19,0	26,0
14-mar-15	-	20,2	29,0	37,0	26,0	23,0	24,0
15-mar-15	-	21,8	22,0	43,0	23,0	24,0	24,0
16-mar-15	-	7,4	5,1		10,0	10,0	13,0
17-mar-15	-	10,7	11,4	7,0	13,0	16,0	19,0
18-mar-15	35,0	26,8	28,5	27,0	44,0	36,0	36,0
19-mar-15	33,2	33,2	32,2	41,0	44,0	40,0	42,0
20-mar-15	31,0	30,1	33,2	48,0	41,0	39,0	41,0
21-mar-15	30,6	29,8	29,6	51,0	31,0	32,0	37,0
22-mar-15	17,2	18,2	17,0	30,0	18,0	20,0	24,0
23-mar-15	22,5	23,3	24,7	19,0	28,0	28,0	28,0
24-mar-15	28,9	32,0	27,0	37,0	29,0	28,0	29,0

P14 15/3 – 18/06/2015-17/07/2015

Data	Chiappa PM ₁₀	Le Grazie PM ₁₀	Follo PM ₁₀	Maggiolina PM ₁₀	Fossamastra PM ₁₀	Saint Bon PM ₁₀	Chiodo- Amendola PM ₁₀
18-giu-15	19,4	20,3	16,3	13,0	17,0	17,0	16,0
19-giu-15	19,4	21,6	19,1	13,0	22,0	20,0	19,0
20-giu-15	16,4	19,2	18,1	22,0	22,0	20,0	20,0
21-giu-15	9,4	7,5	16,6	20,0	14,0	-	-
22-giu-15	16,7	16,3	16,7	16,0	25,0	-	17,0
23-giu-15	11,3	10,1	9,1	13,0	29,0	-	21,0
24-giu-15	10,0	9,5	8,6	23,0	17,0	13,0	12,0
25-giu-15	8,3	9,1	11,5	-	17,0	11,0	11,0
26-giu-15	13,5	11,4	14,3	12,0	19,0	16,0	16,0
27-giu-15	15,0	14,3	18,7	17,0	24,0	19,0	18,0
28-giu-15	15,0	15,6	20,6	20,0	29,0	21,0	19,0
29-giu-15	22,2	20,8	24,7	22,0	29,0	24,0	22,0
30-giu-15	25,2	21,3	26,1	26,0	33,0	33,0	25,0
01-lug-15	20,7	22,3	31,0	27,0	31,0	30,0	24,0
02-lug-15	24,0	25,0	27,0	31,0	34,0	33,0	28,0
03-lug-15	27,7	27,6	26,8	31,0	-	35,0	30,0
04-lug-15	20,3	26,0	25,1	29,0	-	36,0	28,0
05-lug-15	20,7	23,4	24,9	36,0	-	34,0	29,0
06-lug-15	16,2	-	35,2	28,0	-	26,0	21,0
07-lug-15	17,0	-	19,2	23,0	25,0	27,0	23,0
08-lug-15	18,5	-	19,7	27,0	29,0	29,0	23,0
09-lug-15	21,6	-	23,2	27,0	31,0	33,0	23,0
10-lug-15	10,1	16,9	15,4	36,0	21,0	20,0	16,0
11-lug-15	11,7	17,1	17,9	20,0	24,0	21,0	17,0
12-lug-15	14,7	19,8	21,5	23,0	25,0	25,0	18,0
13-lug-15	17,8	23,4	22,8	22,0	27,0	27,0	21,0
14-lug-15	21,2	20,5	27,2	20,0	28,0	28,0	22,0
15-lug-15	19,3	20,7	21,5	34,0	29,0	28,0	25,0
16-lug-15	18,4	22,1	24,7	32,0	33,0	28,0	23,0
17-lug-15	15,2	19,0	22,4	32,0	29,0	26,0	22,0

P14 15/4 – 17/07/2015-26/08/2015

Data	Chiappa PM ₁₀	Le Grazie PM ₁₀	Follo PM ₁₀	Maggiolina PM ₁₀	Fossamastra PM ₁₀	Saint Bon PM ₁₀	Chiodo- Amendola PM ₁₀
17-lug-15	15,2	19,0	22,4	32,0	29,0	26,0	22,0
18-lug-15	16,8	20,2	21,5	30,0	29,0	28,0	22,0
19-lug-15	18,1	21,1	21,8	28,0	26,0	26,0	21,0
20-lug-15	19,0	20,2	19,3	30,0	-	27,0	21,0
21-lug-15	18,9	19,0	21,7	-	27,0	26,0	22,0
22-lug-15	17,3	17,0	17,3	-	-	24,0	20,0
23-lug-15	15,2	15,4	14,4	-	-	22,0	19,0
24-lug-15	16,1	16,6	16,9	-	-	25,0	19,0
25-lug-15	14,5	18,7	16,3	-	-	24,0	17,0
26-lug-15	22,3	25,4	23,6	-	-	30,0	18,0
27-lug-15	27,4	34,4	24,4	-	-	33,0	19,0
28-lug-15	30,8	32,4	26,8	36,0	-	41,0	19,0
29-lug-15	30,1	30,3	24,0	33,0	-	37,0	22,0
30-lug-15	20,1	22,0	18,1	21,0	-	33,0	16,0
31-lug-15	12,1	12,7	15,0	23,0	23,0	20,0	14,0
01-ago-15	11,3	12,9	14,9	20,0	24,0	21,0	16,0
02-ago-15	11,9	12,6	13,1	19,0	35,0	18,0	15,0
03-ago-15	15,5	16,2	-	27,0	23,0	23,0	21,0
04-ago-15	17,1	17,3	17,0	23,0	22,0	24,0	21,0
05-ago-15	17,1	16,9	20,8	23,0	31,0	26,0	22,0
06-ago-15	20,5	22,4	27,9	27,0	35,0	28,0	26,0
07-ago-15	27,9	30,0	33,6	30,0	46,0	38,0	38,0
08-ago-15	30,0	35,8	33,8	45,0	45,0	40,0	41,0
09-ago-15	30,5	32,2	31,8	43,0	41,0	36,0	36,0
10-ago-15	17,8	15,8	17,3	24,0	24,0	22,0	24,0
11-ago-15	19,3	18,3	18,8	27,0	29,0	26,0	25,0
12-ago-15	28,7	30,0	35,0	40,0	35,0	35,0	32,0
13-ago-15	30,5	34,5	33,5	43,0	37,0	38,0	34,0
14-ago-15	27,9	28,5	32,7	43,0	37,0	33,0	31,0
15-ago-15	16,3	18,0	17,7	31,0	18,0	18,0	16,0
16-ago-15	10,4	13,4	10,6	25,0	24,0	12,0	10,0
17-ago-15	16,0	18,7	15,8	15,0	23,0	20,0	-
18-ago-15	18,9	19,8	19,4	22,0	19,0	23,0	-
19-ago-15	10,4	8,5	-	24,0	16,0	13,0	12,0
20-ago-15	11,8	9,6	11,1	19,0	17,0	15,0	10,0
21-ago-15	10,3	10,7	10,4	32,0	15,0	12,0	11,0
22-ago-15	13,9	13,6	10,9	19,0	15,0	17,0	11,0
23-ago-15	14,5	12,6	13,2	21,0	16,0	15,0	12,0
24-ago-15	11,4	14,2	10,5	22,0	-	17,0	12,0
25-ago-15	24,3	27,6	18,0	23,0	27,0	25,0	15,0
26-ago-15	16,2	20,5	15,6	33,0	25,0	20,0	14,0

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 quattro periodi di monitoraggio separati (ciascuna campagna di misura) e secondariamente tutto il periodo di monitoraggio. I risultati sono mostrati nella tabella seguente separatamente per ciascuna campagna di misura:

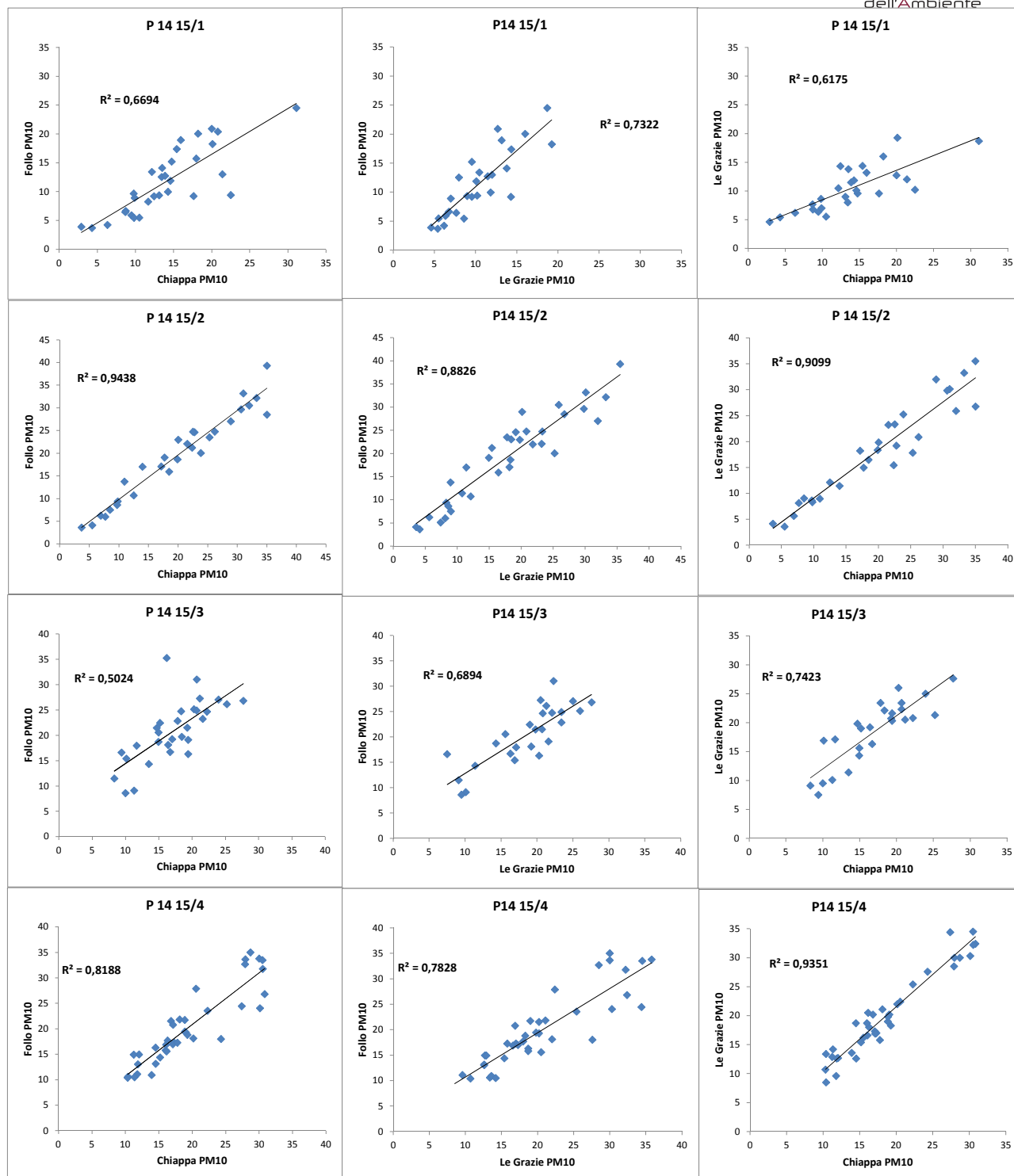
	Postazione	Dcalcolato	p Value	Dteorico	Le due popolazioni sono uguali?
P14 15/1	Chiappa	0,451	15%	0,582	SI
	Le Grazie	0,286	71%	0,594	SI
	Follo	0,286	68%	0,582	SI
P14 15/2	Chiappa	0,333	51%	0,594	SI
	Le Grazie	0,291	66%	0,579	SI
	Follo	0,379	32%	0,579	SI
P14 15/3	Chiappa	0,391	30%	0,587	SI
	Le Grazie	0,436	21%	0,601	SI
	Follo	0,783	0%	0,587	NO
P14 15/4	Chiappa	0,353	46%	0,602	SI
	Le Grazie	0,324	57%	0,602	SI
	Follo	0,438	21%	0,605	SI

Nella tabella seguente, invece, sono illustrati i risultati relativi all'intero periodo invernale e all'intero periodo estivo e all'insieme delle 4 campagne del 2015:

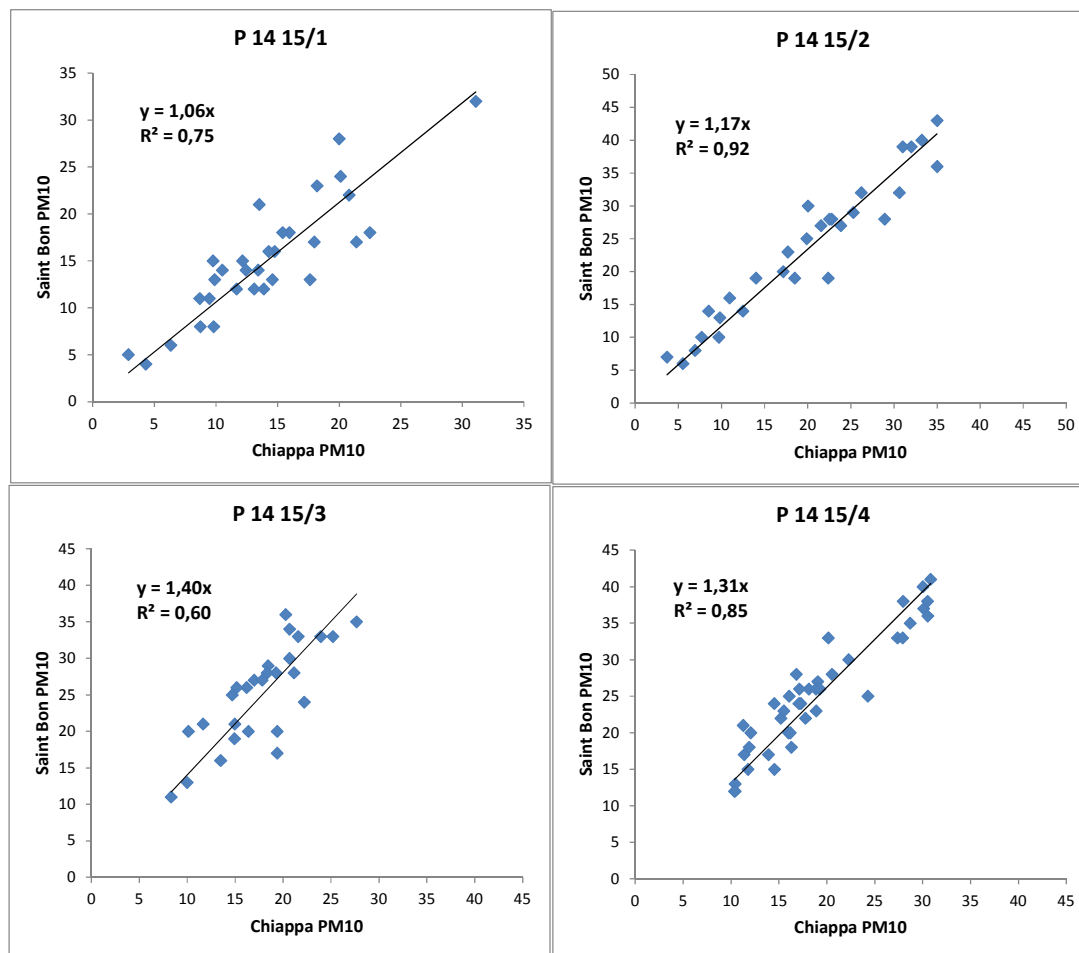
	Postazione	Dcalcolato	p Value	Dteorico	Le due popolazioni sono uguali?
Campagna invernale	Chiappa	0,211	67%	0,415	SI
	Le Grazie	0,246	47%	0,414	SI
	Follo	0,238	50%	0,410	SI
Campagna estiva	Chiappa	0,220	63%	0,418	SI
	Le Grazie	0,174	88%	0,421	SI
	Follo	0,351	12%	0,419	SI
Tutte le campagne	Chiappa	0,205	29%	0,294	SI
	Le Grazie	0,199	34%	0,295	SI
	Follo	0,228	18%	0,293	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 $D_{\text{calcolato}}$ inferiori a D_{teorico} ; l'unico caso in cui le due popolazioni di dati non sono considerati uguali secondo il test è quello relativo a Follo nella **P14 15/3**. 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.

Con i dati a disposizione, al fine di valutare le eventuali correlazioni tra le tre postazioni di monitoraggio CESI e le postazioni ARPAL, è stato prima effettuato uno studio di correlazione tra le postazioni CESI per ciascuna campagna di misura, riportato qui di seguito. Nei grafici mostrati, si distingue il coefficiente di correlazione R^2 tra le rispettive serie temporali di PM_{10} (valori in $\mu g/m^3$) per ciascuna postazione.



Dai risultati emerge una migliore correlazione nelle quattro campagne, soprattutto per le postazioni di Chiappa e Le Grazie, che risultano quindi caratterizzate da andamenti temporali di PM₁₀ più simili, rispetto a quelle registrate nella postazione di Follo. Si è scelto quindi di utilizzare Chiappa come modello per le correlazioni con le postazioni fisse della rete di monitoraggio, Saint Bon e Chiodo perché tra loro più omogenee morfologicamente. Di seguito sono riportati i risultati (valori in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle correlazioni tra Chiappa e Saint Bon:



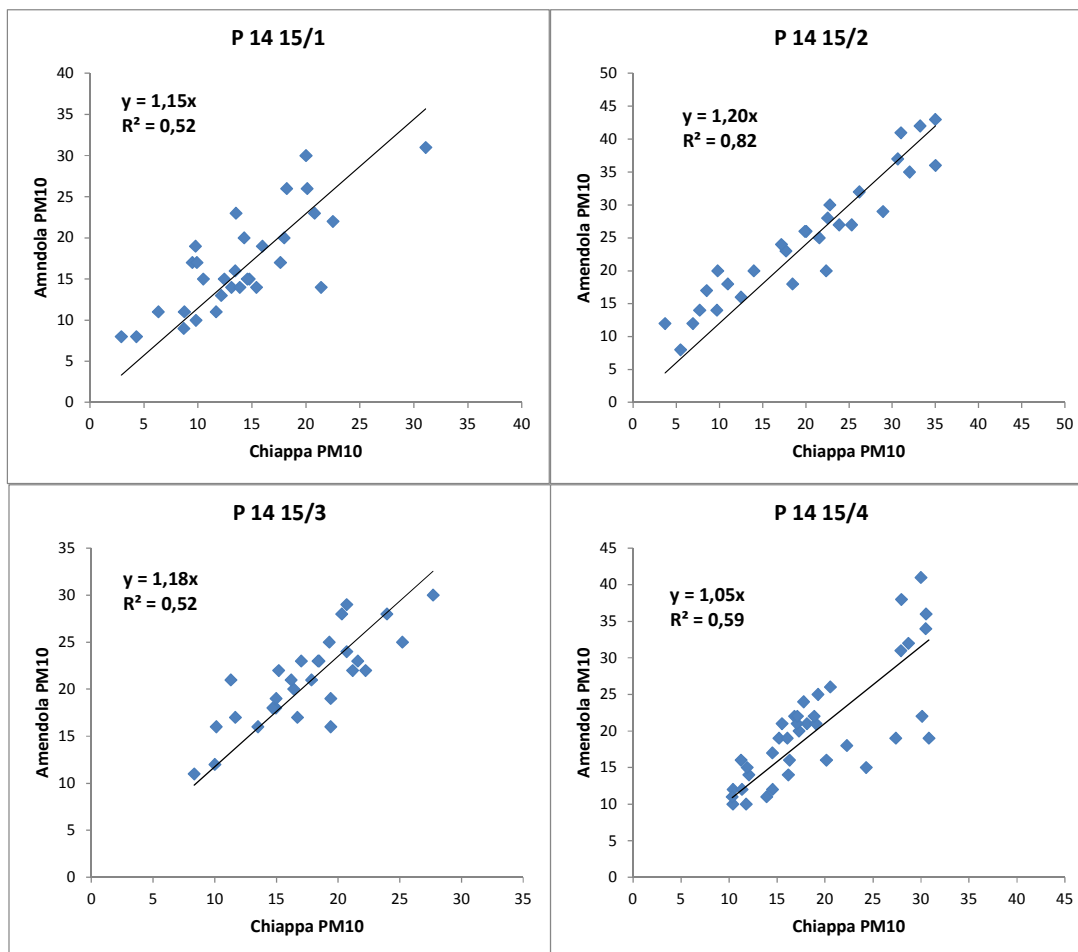
I risultati mostrano una buona correlazione tra le postazioni e una pendenza della retta di regressione che evidenzia una differenza tra gli andamenti temporali di PM₁₀ compreso tra il 6% e il 40%, evidenziato solo nella prima campagna estiva.

Mentre qui di seguito sono riportati i risultati delle correlazioni tra Chiappa e Chiodo:

Dipartimento Provinciale della Spezia

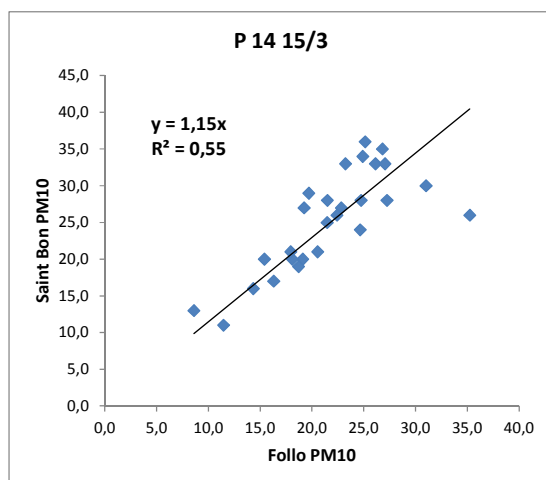
Via Fontevivo, 21 L - 19125 La Spezia

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



I risultati mostrano una correlazione tra le postazioni di Chiappa e Chiodo lievemente peggiore rispetto a quella tra le postazioni di Chiappa e Saint Bon ma una pendenza della retta di regressione che evidenzia una migliore differenza tra gli andamenti temporali di PM₁₀ compreso tra il 5% e il 20%.

Come osservato in precedenza, nella **P14 15/3** le due distribuzioni di dati non sono risultati facenti parte della stessa popolazione per la postazione di Follo: si è provveduto quindi ad effettuare uno studio di correlazione, risultato abbastanza soddisfacente tra gli andamenti temporali di PM₁₀ in tale postazione e nella postazione della RQA di Saint Bon:



Dipartimento Provinciale della Spezia

Via Fontevivo, 21 L - 19125 La Spezia

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

4 Conclusioni

- 1) Il test statistico ha confermato che i dati di ARPAL e CESI appartengono ad una stessa popolazione come già evidenziato dall'esame dei grafici degli andamenti dei valori giornalieri di PM₁₀ eccetto che per i dati di Follo nella **P14 15/3**; tali dati però sono risultati abbastanza ben correlati con le altre postazioni CESI.
- 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 Chiappa i dati sono risultati correlabili in modo più che soddisfacente rispettivamente con Saint Bon rispetto a quella di Chiodo. 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 ma avendo superato positivamente il test di cui al punto 1, i dati CESI sono validabili anche per questa postazione.
- 3) I dati giornalieri di PM₁₀ di Follo nella **P14 15/3** sono risultati ben correlati con la postazione di RQA di Saint Bon, sebbene il test statistico evidenziava l'unica nella distribuzione dei dati.

In conclusione i dati di PM₁₀ ottenuti da CESI nelle tre postazioni integrative possono considerarsi validi ai fini del presente studio.

ALLEGATO 4

ANALISI DEL SUOLO CIRCOSTANTE LE POSTAZIONI

DI MONITORAGGIO DELLE DEPOSIZIONI

Premessa

Nell'ambito della prescrizione 14 del parere istruttorio dell'AIA Ministeriale per la Centrale ENEL Eugenio Montale della Spezia, il cui testo si riporta brevemente di seguito:

"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, IPA cancerogeni, diossine e furani e PCB..."

Si è ritenuto utile verificare nelle stazioni di monitoraggio poste in aree caratterizzate da una prevalenza di superfici non pavimentate, l'esistenza o meno di una correlazione tra i dati analitici (in particolare per i metalli pesanti) misurati nelle deposizioni atmosferiche campionate nei deposimetri e le analisi dei terreni superficiali campionati al contorno degli stessi deposimetri.

In particolare nella matrice suolo sono stati ricercati i seguenti metalli: Arsenico, Cadmio, Cromo, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Vanadio, Tallio.

L'obiettivo della ricerca è stato quello di verificare se il risollevarsi di polvere, causato dall'attività antropica e/o dagli eventi atmosferici, dai primi 5-10 cm di profondità del terreno potesse influenzare analiticamente le polveri campionate dai deposimetri.

Prioritariamente si è scelto di effettuare i campionamenti di suolo al contorno dei deposimetri ubicati nelle stazioni di monitoraggio di: *Maggiolina, Arcola (Baccano), Follo, Bolano*. Si prevede il completamento/approfondimento di indagine nelle stazioni della *Chiappa* e *Le Grazie*.

Modalità di campionamento

Nell'intorno delle stazioni di Maggiolina, Follo, Bolano sono stati effettuati dei campionamenti di terreno puntuali, mentre nell'intorno della stazione di Arcola (Baccano), ove sono stati rilevati nelle polveri dei deposimetri valori piuttosto significativi di Piombo, sono stati effettuati più campionamenti secondo una griglia con maglia quadrata regolare di lato 50m, per un totale di 10 campioni di terreno. In allegato si riporta una cartina con indicata la griglia e i punti di campionamento intorno alla stazione di Arcola (Baccano) e delle foto aeree riportanti i singoli punti di prelievo nelle stazioni di Maggiolina, Follo, Bolano.

I campionamenti sono stati effettuati mediante il prelievo puntuale dei primi 5-10cm di terreno dal p.c., e dopo la setacciatura in campo con setaccio a maglia 2cm e omogenizzazione il terreno da analizzare è stato confezionato in vasetti di vetro con tappo a vite del Volume di 1000 ml e consegnati al laboratorio per le analisi.

Di seguito si riportano nelle tabelle 1 e 2 le concentrazioni dei metalli rilevate rispettivamente nei 10 punti di prelievo di Arcola (Baccano) e nei singoli punti delle altre stazioni.

TABELLA 1 – concentrazioni stazioni di Arcola (Baccano)

Parametro mg/Kg	CSC col. A	C2	C3	C5	C6	C7	C9	C10	C11	C13	C14	<M>
Arsenico	20	8	7	4	6	7	3	4	7	5	7	5,8
Cadmio	2	1,3	1,1	1,1	0,8	1,1	0,9	1,4	1,1	1,1	1,3	1,1
Cromo	150	100	127	77	67	138	64	181	69	79	85	98,7
Mercurio	1	0,5	0,2	0,2	0,4	0,06	0,04	0,04	0,09	0,1	0,1	0,2
Nichel	120	78	75	57	62	75	48	172	57	65	62	75,1
Piombo	100	111±17	92	136	70	36	40	21	54	93	78	73,1
Rame	120	475	112	182	142	47	129	48	88	119	206	154,8
Vanadio	90	36	31	31	26	40	25	36	27	27	29	30,8
Tallio	1	<0,02	<0,02	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,02	<0,02
Zinco	150	150	126	136	149	98	54	109	111	80	95	110,8

TABELLA 2 – concentrazioni stazioni di Maggiolina, Follo, Bolano

Parametro mg/Kg	CSC col. A	Maggiolina	Follo	Bolano
Arsenico	20	5	7	3
Cadmio	2	0,4	0,7	0,7
Cromo	150	85	29	34
Mercurio	1	0,1	0,02	0,05
Nichel	120	62	20	22
Piombo	100	19	812	27
Rame	120	42	27	130±20
Vanadio	90	34	23	63
Tallio	1	\	<0,05	<0,05
Zinco	150	68	48	63

Da una disamina dei risultati sopra riportati si evidenzia una diffusa, seppur leggera, contaminazione da Rame, riconducibile, visto il contesto agricolo in cui sono state effettuate le indagini, alla diffusa pratica dell'uso di composti a base rameica per la difesa dagli attacchi parassitari delle varie colture agricole. Nel campione C10 nell'intorno della Stazione di Arcola (Baccano) si rilevano due anomalie relative ai parametri Cromo e Nichel; i valori sono probabilmente riconducibili alla presenza di materiale terrigeno di riporto proveniente dalla

piana del Magra, ove è presente un fondo naturale di Cromo e Nichel per la presenza di sedimenti di origine serpentinitica, con concentrazioni comparabili con quelle rilevate nel campione di Arcola (Baccano). In due campioni della stazione di Arcola (Baccano) (C2 e C5) si sono rilevati dei valori appena superiori alla CSC per il parametro Piombo; nel campione C2, considerata anche l'incertezza del metodo, la concentrazione ($111 \text{ mg/Kg} \pm 17$) risulta conforme ai limiti indicati dalla 152/06. Molto più rilevante invece è la concentrazione di Piombo rilevata nel campione prelevato nei pressi della postazione di Follo (812 mg/Kg).

In conclusione si ritiene che:

- non sussistano correlazioni tra i dati rilevati nelle polveri raccolte nei deposimetri e gli strati di terreno superficiale campionati;
- non sussistano particolari criticità ambientali ad eccezione della postazione di Follo, ove sarà necessario un approfondimento di indagine;
- i superi rilevati non determinino comunque l'attivazione di un procedimento di bonifica ai sensi dell'art. 242 del D. Lgs. 152/06 in quanto gli stessi sono riferiti a campioni di "top soil" (0-10cm) e non rappresentativi dell'intero strato superficiale di terreno che per definizione (All.2 parte IV D.Lgs. 152/06) si intende il primo metro dalla superficie del piano campagna. Inoltre gli alti valori di Rame sono dovuti all'attività agricola.

ALLEGATO 5

**INTERCONFRONTO TRA CAMPIONATORE
PM₁₀ AUTOMATICO E GRAVIMETRICO**

INTERCONFRONTO
ANNO 2015
TRA
ANALIZZATORE/CAMPIONATORE AUTOMATICO MOD. SWAM
ANALIZZATORE AUTOMATICO MOD. OPC
E
CAMPIONATORE GRAVIMETRICO TECORA

1. PREMESSA

Nel presente allegato, sono presentati i risultati ottenuti da un inter-confronto sulla frazione PM₁₀ effettuato a Follo, postazione facente parte della **prescrizione 14**, tra analizzatori automatici e campionatore operante secondo il metodo di riferimento descritto nella norma UNI EN 12341: 1999.

ARPAL, infatti, nell'ambito del campionamento effettuato nel 2015 per la prescrizione 14, ha anche svolto una campagna di monitoraggio nello stesso sito di Follo, tramite Laboratorio Mobile.

A questo scopo sono stati utilizzati i seguenti strumenti:

- analizzatore/campionatore automatico di polveri bicanale modello SWAM 5a DC, completo di teste di campionamento PM₁₀ e PM_{2.5} (posta a circa 4 m dal suolo) – nr. serie 263, posizionato sul Laboratorio Mobile ARPAL;
- campionatore TECORA per la misura di PM₁₀.

È stato inoltre analizzato il comportamento del sistema ottico conta particelle modello OPC MCH (posizionato sul Laboratorio Mobile ARPAL), completo di testa di campionamento polveri (posta a circa 4 m dal suolo) – nr. serie 120 che viene utilizzato per una valutazione qualitativa degli andamenti orari del particolato.

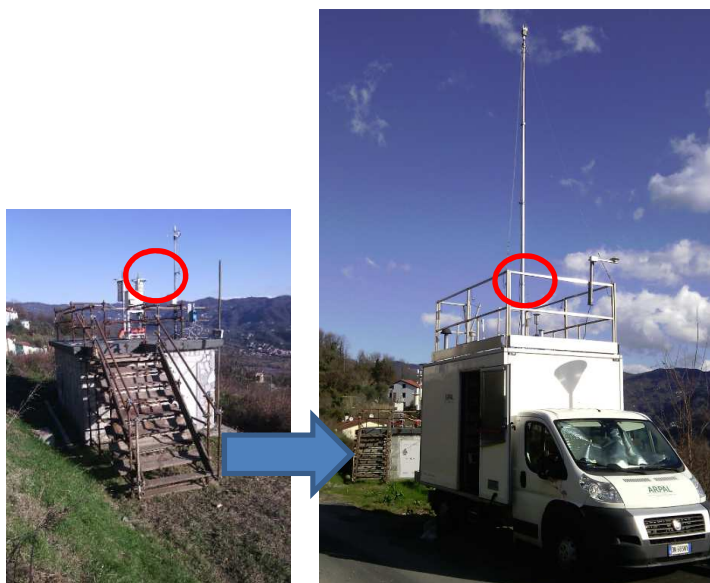
I filtri, prelevati sia dal campionatore di riferimento che dall'analizzatore automatico sono stati poi pesati mediante bilancia analitica con metodo gravimetrico secondo UNI EN 12341:1999.

Dal punto di vista strumentale si segnala che nel corso della campagna si è rilevato un problema sul sistema ottico conta particelle e pertanto si è resa necessaria la sostituzione dello stesso (avvenuta in data 15 maggio) con uno analogo (numero di serie 114). La serie OPC è dunque basata su 2 diversi strumenti.

2. SITO DI CAMPIONAMENTO

Il sito dove si è scelto l'interconfronto individuato si trova su una diramazione della Strada Provinciale 432 che conduce a Follo Alta, ad una quota di circa 220 m. Si trova sul versante della valle del fiume Vara, esposto ad Est, con ottima apertura verso i settori da 0° a 180°, ai margini di una strada cieca caratterizzata da scarso traffico, in un'area che vede un recente insediamento residenziale e presenza di terreni solo parzialmente coltivati.

La distanza tra le due postazioni è di circa 50 m, con una differenza di quota di circa 4 m, sotto evidenziata.



3. RISULTATI

In seguito sono riassunti e commentati i principali risultati ottenuti dall'interconfronto. Per semplicità di interpretazione, riportiamo SWAM auto e OPC auto per le concentrazioni ottenute dalla misura degli analizzatori automatici mentre SWAM ref per le concentrazioni ottenute pesando i filtri mediante metodo gravimetrico dello strumento automatico SWAM; per GRAV ref si considera la misura ottenuta secondo metodo di riferimento da UNI EN 12341: 1999.

Una prima valutazione è stata effettuata considerando le medie di concentrazione di PM₁₀ rilevate tra le diverse strumentazioni nello stesso periodo di misura e riportato in tabella:

	GRAV ref	SWAM auto	SWAM ref	OPC auto
N dati	56	58	51	45
Media	14.3	13.6	12.4	8.2
Dev standard	7.8	6.9	6.9	4.4

Tabella 1. Concentrazioni medie, dev standard e numero dati di PM₁₀ ottenute con i diversi metodi.

La figura seguente riporta invece l'andamento giornaliero di PM₁₀ rilevato mediante le diverse metodiche nel periodo di campionamento considerato:

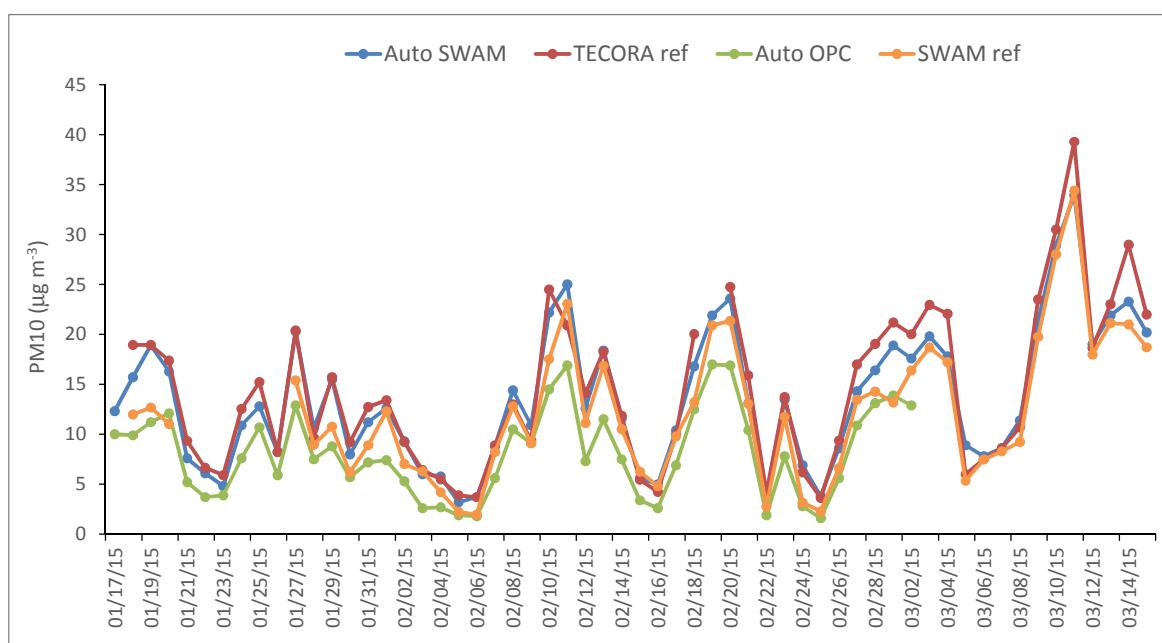


Figura 1. Andamento temporale di PM₁₀ monitorato e rilevato mediante le diverse strumentazioni.

Come si può notare dalla figura, si evidenzia una serie temporale piuttosto simile tra le concentrazioni monitorate, eccetto che per il contatore ottico di particelle OPC che evidenzia una sottostima di circa il 40% rispetto al metodo di riferimento.

I sistemi di misura sono stati valutati mediante studi di correlazione effettuati a seguito della elaborazione dei dati ottenuti e come valore di riferimento è stata scelto il metodo gravimetrico mediante pesata manuale.

Il calcolo dell'incertezza della misura di PM₁₀ è stato effettuato nel modo seguente:

- per la determinazione gravimetrica, le incertezze sono state calcolate con approccio metrologico come composizione dell'incertezza del campionatore con l'incertezza analitica. Sono espresse come incertezze estese con fattore di copertura $k=2$.
- per le determinazioni effettuate con i sistemi automatici di misura sono state così determinate:

- SWAM multicanale -> Expanded Uncertainty PM 10 Limit value 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$: 7%
- OPC --> con approccio metrologico come composizione dell'incertezza della misura di flusso (<2%) e della risoluzione dimensionale (<10%) ed espresse come incertezze estese con fattore di copertura $k=2$.

In **Figura 2** si riporta lo studio di correlazione tra la concentrazione di PM₁₀ ottenuta mediante analizzatore automatico SWAM e mediante metodo gravimetrico, evidenziando una lieve sottostima in media di circa 8 % della misura effettuata mediante analizzatore automatico:

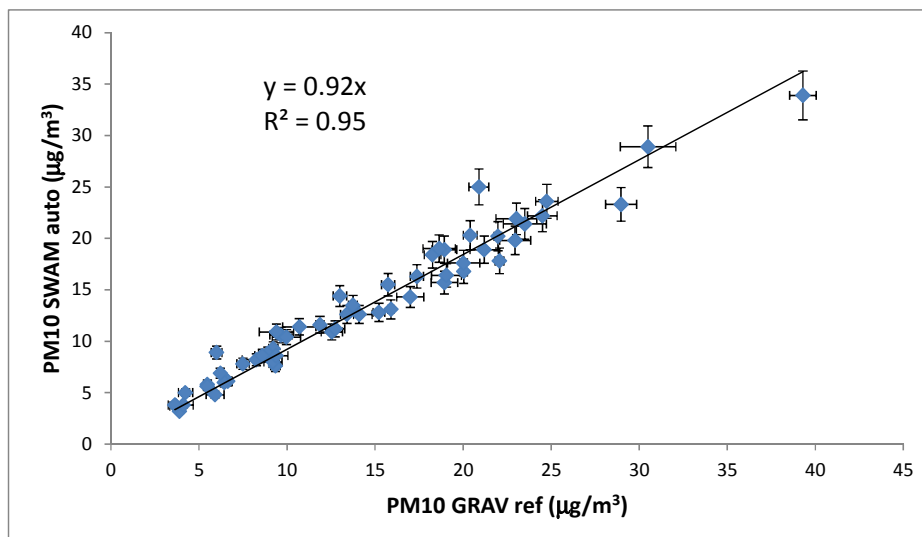


Figura 2. Studio di correlazione tra SWAM e TECORA.

La **Figura 3** invece evidenzia lo studio di correlazione tra la concentrazione di PM₁₀ ottenuta mediante pesata dei filtri ottenuti da analizzatore automatico SWAM e da campionatore TECORA. L'elevato coefficiente di correlazione mette in evidenza una buona correlazione come precedentemente mostrato in Figura 1 e una pendenza di 0.82. Questo significa che, pesando i filtri ottenuti da analizzatore automatico SWAM si registra un peggioramento rispetto alla misura ottenuta in modo sequenziale dall'analizzatore automatico.

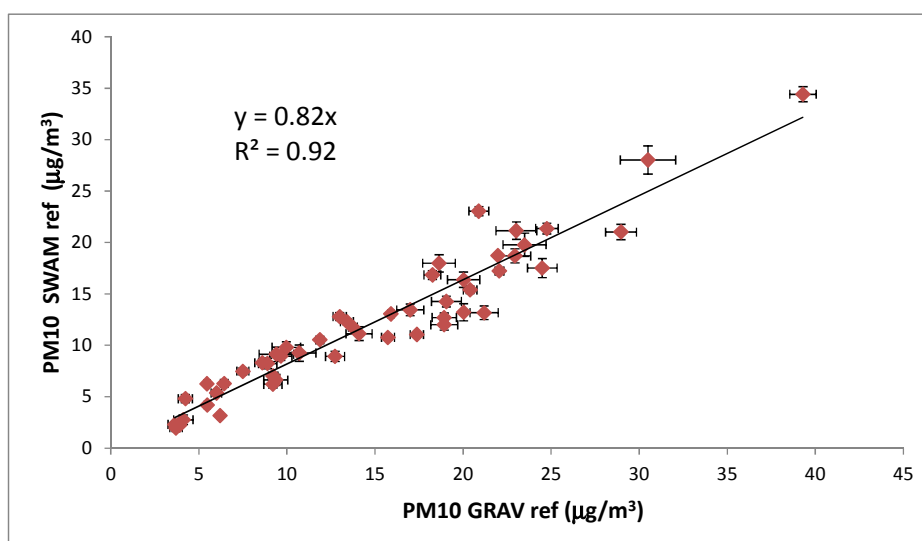


Figura 3. Studio di correlazione tra SWAM pesando i filtri e TECORA.

A conferma di quanto detto sopra, in **Figura 4** è mostrata la correlazione esistente tra la concentrazione di PM₁₀ ottenuta da analizzatore automatico SWAM con e senza la pesata dei filtri a posteriori.

La misura dei filtri utilizzati nell'analizzatore automatico SWAM, effettuata a posteriori mediante metodo gravimetrico evidenzia un 10 % in meno del valore ottenuto direttamente dalla misura dello stesso strumento.

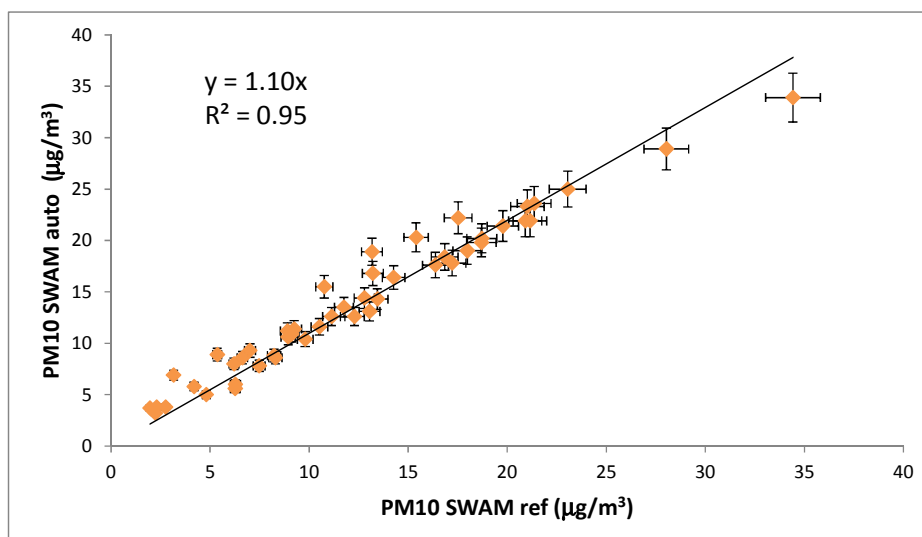


Figura 4. Studio di correlazione tra SWAM automatico e SWAM con il metodo di pesata dei filtri.

Nelle figure riportate in seguito si confrontano i risultati ottenuti anche mediante contatore ottico di particelle OPC, considerando per lo studio di correlazione lo stesso periodo in cui si sono misurati i dati, che hanno consentito di valutare la corrispondenza tra essi.

In **Figura 5** si evidenzia, infatti la correlazione tra la misura ottenuta mediante contatore OPC e il campionatore TECORA mediante metodo di riferimento. Sebbene il coefficiente di correlazione R^2 è risultato abbastanza alto, lo strumento automatico OPC evidenzia una forte sottostima di circa il 40 % della concentrazione ottenuta mediante metodo secondo norma UNI EN 12341: 1999.

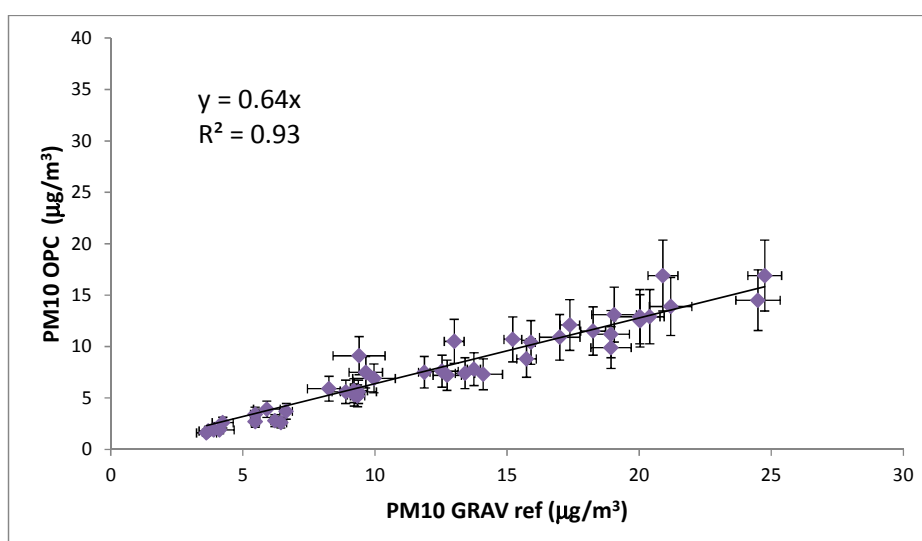


Figura 5. Studio di correlazione tra OPC automatico e metodo di riferimento.

Infine, si è voluto valutare il grado di correlazione tra la concentrazione di PM₁₀ misurata mediante entrambe le strumentazioni automatiche. La **Figura 6**, evidenzia una differenza di circa il 30 % tra i

due strumenti automatici confermando la diversa natura del principio fisico che sta alla base dei due campionatori.

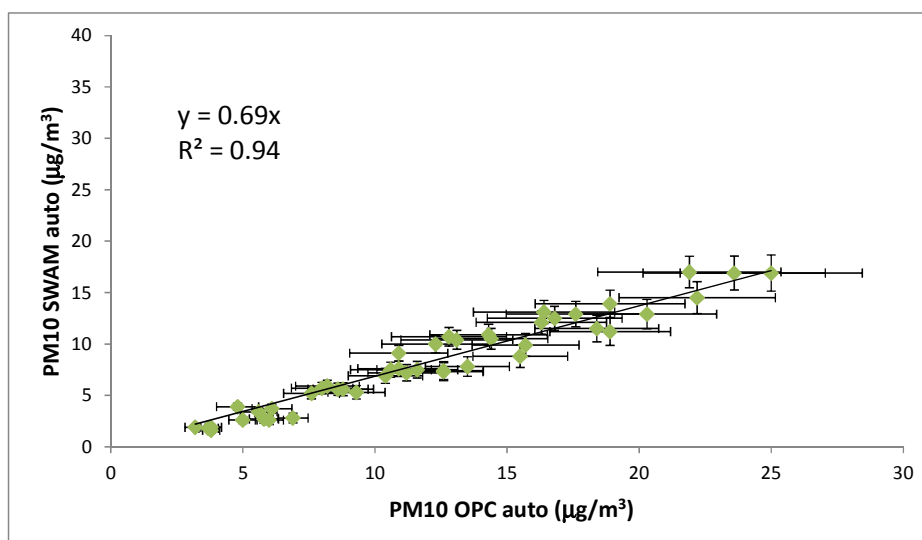


Figura 6. Studio di correlazione tra OPC automatico e SWAM automatico.

4. CONCLUSIONI

Il seguente studio di inter-calibrazione effettuato nella postazione di Follo, nell'ambito dello svolgimento della prescrizione 14, ha evidenziato una buona correlazione tra gli strumenti di misura automatici per la misura PM₁₀. Sono state inoltre valutate mediante analisi della rette di regressione, le differenze di misura registrate tra gli strumenti automatici e i campionatori che utilizzano il metodo gravimetrico a pesata manuale.

Lo studio ha evidenziato una lieve sottostima della concentrazione di PM₁₀ ottenuta mediante analizzatore automatico SWAM in media di circa 8 % rispetto alla misura effettuata con metodo gravimetrico: è possibile che un maggiore vicinanza tra i due strumenti avrebbe dato luogo a risultati ancora migliori, visto che il sito di installazione del campionario gravimetrico di riferimento, per via della sua maggiore vicinanza al suolo, era maggiormente soggetto a fenomeni di risollevarimento di polvere dalla vicina strada parzialmente sterrata.