

PROVINCIA DI AREZZO

CAMPAGNA DI CARATTERIZZAZIONE DEPOSIZIONI UMIDE E SECCHIE

2011 - 2013

**POSTAZIONE CASTELLUCCIO
COMUNE CAPOLONA - AREZZO**

**Area Vasta Toscana Costa –
Settore “Centro Regionale per la Tutela della Qualità
dell’Aria”**



Regione Toscana

**RELAZIONE SULLA CAMPAGNA DI CARATTERIZZAZIONE DEPOSIZIONI UMIDE E SECHE
2011 - 2013
POSTAZIONE CASTELLUCCIO
COMUNE CAPOLONA – AREZZO**

A cura di :

Bianca Patrizia Andreini
Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell'Aria

Autori:
David Magliacani
Guglielmo Tanganelli
Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell'Aria

Si ringrazia il personale dei laboratori ARPAT presso le sedi di Arezzo, Grosseto, Pisa e Siena che tra il 2011 e il 2013 hanno eseguito le determinazioni analitiche riportate.

AGOSTO 2014



IL SISTEMA DI GESTIONE
È CERTIFICATO SECONDO L
UNI EN ISO 9001:2
REGISTRAZIONE N. 31

SINTESI

Il Dipartimento ARPAT di Arezzo, ha condotto nel biennio 2011 – 2013, due campagne di caratterizzazione delle deposizioni umide e secche presso la postazione di misurazione della Zona Industriale di Castelluccio nel Comune di Capolona, allo scopo di costruire una base conoscitiva di dati relativa ai ratei di deposizione atmosferici, e valutare le quantità totali di sostanze (acidificanti, eutrofizzanti/nutrienti e metalli) che si depositano al suolo per effetto delle precipitazioni atmosferiche. Sono stati raccolti 23 campioni di deposizioni umide e 23 campioni di deposizioni secche. Nei campioni delle deposizioni secche sono stati determinati 25 diversi metalli tra cui Arsenico, Bario, Cadmio, Cromo, Nichel, Piombo, Vanadio; nella seconda campagna di monitoraggio, effettuata nel periodo di osservazione marzo 2012 – marzo 2013, sono stati determinati anche l'argento ed il mercurio particellare (il mercurio totale è dato dalla somma del mercurio particellare, gassoso, elementare ed organico). Nelle deposizioni umide, sono state determinate una serie di specie ioniche (ad esempio cloruri, solfati, potassio ecc), parametri chimico-fisici, ed in aggiunta, anche alcuni metalli quali arsenico, cadmio, nichel e piombo. I metalli aggiuntivi determinati nelle deposizioni secche (argento e mercurio particellare) e nelle deposizioni umide (arsenico, cadmio, nichel e piombo) non sono previsti dal documento ACE-T-RAP-00-06 predisposto dal CTN-ACE nell'anno 2000 e rappresentano pertanto un ulteriore approfondimento della campagna di monitoraggio.

Attualmente la normativa nazionale ed europea non prevede valori limite per le deposizioni, pertanto, sono stati presi a riferimento valori definiti da alcuni paesi europei, come, ad esempio, i valori limite previsti dalla normativa vigente in Germania (TA Luft 2002) ed altre nazioni europee (Regno Unito, Irlanda, Confederazione Svizzera, Slovenia e Croazia), nonché il documento "European Commission, 2001 - Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper", nel quale sono pubblicati i ratei di deposizione di arsenico, cadmio e nichel rilevati in differenti nazioni europee.

I ratei di deposizione giornalieri ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) delle deposizioni secche, riferiti al periodo annuale, di arsenico, cadmio, mercurio, nichel, piombo e tallio sono pienamente conformi ai limiti normativi della Germania – TA Luft 24/7/2002; i relativi scarti sono caratterizzati da ampi margini (da -48 % per il cadmio a -99 % per il tallio; scarto medio -85 %). La norma definisce anche un valore limite per il rateo di deposizione totale, il cui valore relativo alla postazione di Castelluccio risulta inferiore del 99,6 %. La valutazione dei ratei di deposizione totali (somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide) dei metalli disciplinati dalla normativa della Germania, conferma la situazione di conformità ai rispettivi valori limite.

Rispetto ai valori tipici di alcune aree europee indicati dal documento "European Commission, 2001. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper", la postazione di Castelluccio, definisce, nelle due campagne di monitoraggio, un quadro omogeneo, caratterizzato da un ampio margine di confrontabilità delle aree di inquadramento (arsenico: aree rurali, cadmio: aree industriali, nichel: sia aree rurali che industriali). In relazione ai ratei di deposizioni totali (somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide), l'inquadramento dei metalli riferito alla position paper presenta delle variazioni per arsenico e nichel (sia aree urbane che industriali), mentre resta invariato per il cadmio (aree industriali).

I ratei di deposizione medi giornalieri rilevati nella postazione di campionamento di Castelluccio sono, da un lato, nella prevalenza dei casi, più elevati di quelli rilevati nella postazione rurale del Parco Naturale di Cavriglia Comune di Cavriglia e dall'altro, pur se valutabili caratteristiche specifiche, più somiglianti a quelli della postazione di Badia al Pino (Comune di Civitella in Val di Chiana – Arezzo). Il cadmio risulta tuttavia più elevato nella postazione di Castelluccio (6,7 volte).

Se viene ampliato il dominio di comparazione valutando i ratei medi di alcuni metalli determinati in altre campagne di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche effettuate nel territorio nazionale [area industriale di Coriano (FC) (2006) - Valle D'Aosta (2007 e 2012) -

Mantova (2000-2001) - Laguna di Venezia (2008)], emerge una situazione articolata dove, da una parte sono rilevati a Castelluccio anche ratei più elevati di alcuni metalli (es.: **cadmio** +100 % rispetto a Mantova, +81 % rispetto a Coriano, **vanadio** +23 % rispetto alla Laguna di Venezia, **cromo** +41 % rispetto alla Laguna di Venezia e **mercurio** +599 % rispetto alla Laguna di Venezia), e dall'altra, ratei più bassi, che rappresentano la maggioranza dei casi valutati (es.: **cromo** -96 % rispetto alla Valle d'Aosta, e -61 % rispetto a Coriano, **mercurio** -72 % rispetto a Mantova e -23 % rispetto a Coriano, nichel -39 % rispetto a Mantova, -90 % rispetto alla Valle d'Aosta, -51 % rispetto a Coriano e -45 % rispetto alla Laguna di Venezia, **piombo** -50 % rispetto a Mantova, -41 % rispetto alla Valle d'Aosta, -69 % rispetto a Coriano e -89 % rispetto alla Laguna di Venezia, **arsenico** -41 % rispetto alla Laguna di Venezia, cadmio -32 % rispetto alla Laguna di Venezia e **vanadio** -54 % rispetto a Mantova). I dati che hanno maggior valenza al fine del confronto, riguardano le postazioni di Badia al Pino (Ar) e Coriano (FC), poiché ottenuti con la stessa tipologia di deposimetro wet & dry.

In merito alle deposizioni umide, si delinea un contesto nel quale la postazione di Castelluccio registra ratei di specie ioniche in prevalenza più elevati della postazione di Badia al Pino (mediamente più elevati del 75 % ad esclusione di sodio e potassio), ed in maggior misura, della postazione rurale ENEL Parco Caviglia (mediamente più elevati del 742 %). Per quanto attiene i metalli (arsenico, cadmio, nichel e piombo), dal raffronto con i ratei medi di deposizione giornalieri relativi alle postazioni di Badia al Pino (AR) e Coriano (FC), traspare per Castelluccio una situazione caratterizzata da un lato, da valori nella prevalenza dei casi più alti di Badia al Pino ad eccezione del solo piombo (nicel +45 %, cadmio +44 %, arsenico +42 %, piombo -15 %) e dall'altro, da valori più bassi di Coriano (nicel -43 %, cadmio -93 %, piombo -53 %).

Ad esclusione dei metalli terrigeni (ferro, alluminio e manganese), il profilo delle deposizioni atmosferiche della postazione di Castelluccio si riferisce sostanzialmente al rame, piombo, nichel, cromo, vanadio stagno e cadmio. Questo dettaglio del profilo, risulta simile a quello della qualità dei suoli elaborato per la postazione in oggetto (indagine ARPAT 2006 e 2011); il profilo complessivo (riferito pertanto anche ai metalli terrigeni) della deposizione di Castelluccio, presenta inoltre similitudini a quello delle deposizioni atmosferiche della postazione di Badia al Pino. In merito al cadmio, si evidenzia che questo metallo registra valori significativamente più elevati di Badia al Pino, che presenta scarti meno consistenti sul valore limite (-48 %) rispetto agli altri metalli disciplinati dalla normativa della Germania, e che, in relazione alla position paper della Commissione europea del 2001, è il solo metallo inquadrato in modo univoco alle aree industriali in entrambe le campagne di monitoraggio effettuate.

Considerando i trend sul lungo termine, risultano evidenti variazioni temporali per la prevalenza dei parametri, ad esclusione del cadmio e dei solfati, mentre sul breve termine, è osservata, in generale, una forte variabilità dei ratei mensili per la prevalenza dei parametri valutati (principalmente ferro, alluminio, berillio, zinco, manganese); si osserva tuttavia, che alcuni metalli quali nichel, piombo, cromo, stagno, rame e cadmio, presentano parametri statistici (deviazione standard, quartili, media e mediana) tendenti ad esprimere un migliore grado di simmetria. Tale tendenza, indicherebbe, sotto il profilo temporale, la propensione alla stabilità dei ratei di deposizione e pertanto, un contributo dalle stesse sorgenti di emissione, probabilmente da individuare nel dominio spaziale locale.

In mancanza di dati meteorologici specifici della zona, la valutazione dei ratei di deposizione più elevati con la postazione meteo del Pero (Comune Castiglion Fibocchi), non fornisce informazioni definitive, è da considerare tuttavia, che misurazioni meteorologiche indicative effettuate nel sito (mezzo mobile di ARPAT), hanno messo in evidenza settori prevalenti di provenienza del vento proprio nella direzione della zona industriale (Nord, Nord-Nord-Est) e che studi modellistici (ARPAT – Settore Modellistica previsionale), in relazione alle modeste altezze dei camini degli impianti ubicati nella zona industriale, hanno rilevato che le massime ricadute occorrono nell'intorno delle linee di emissione stesse (50 – 500 metri).

Sommario

Introduzione.....	6
1- Postazione di monitoraggio.....	7
Caratterizzazione del contesto territoriale	7
Localizzazione della postazione di misurazione	11
2. Piano di campionamento.....	12
3. Parametri determinanti.....	13
4. Sistemi di campionamento.....	13
5. Metodi di Prova.....	14
6. Documentazione di Riferimento.....	16
7. Criteri di valutazione	17
8. Dati rilevati nella campagna di monitoraggio	17
Espressione dei risultati.....	18
8.1 Deposizione secca.....	18
8.2 Deposizione umida.....	26
8.3 Raffronto con i ratei di altre aree.....	37
8.4 Raffronto con i parametri meteorologici	42
9 - Valutazione dei risultati.....	44
10 - Considerazioni riassuntive e finali	49
ALLEGATI - Elaborazioni integrative.....	52
ALLEGATO 1 Elaborazione dei parametri meteorologici	52
ALLEGATO 2 Parametri di sintesi deposizioni atmosferiche.....	55
ALLEGATO 3 Profili delle deposizioni atmosferiche.....	66

Introduzione

Il Dipartimento ARPAT di Arezzo, ha condotto nel biennio 2011 – 2013, due campagne di caratterizzazione delle deposizioni atmosferiche umide e secche presso la postazione di misurazione della Zona Industriale di Castelluccio nel Comune di Capolona, allo scopo di costruire una base di dati di conoscitiva relativa ai ratei di deposizione atmosferica, che permetta di valutare le quantità totali di sostanze acidificanti, eutrofizzanti/nutrienti e di metalli che si depositano al suolo per effetto delle precipitazioni atmosferiche.

In particolare, quando si parla di deposizioni si intende il processo di ricaduta di particelle, gas e precipitazioni acide dall'atmosfera. Se questa deposizione avviene sotto forma di precipitazioni (piogge, neve, nebbie, ecc.) si parla di deposizione umida, in caso contrario (normale deposizione gravitazionale del pulviscolo atmosferico), il fenomeno consiste in una deposizione secca.

Le piogge acide sono causate essenzialmente dagli ossidi di zolfo (SOx) e dagli ossidi d'azoto (NOx), presenti in atmosfera sia per cause naturali sia per pressioni antropiche. Se non entrano in contatto con le goccioline d'acqua, questi gas e, soprattutto il particolato acido che da loro si forma, pervengono al suolo tramite deposizione secca. Nel caso, invece, che questi gas entrino in contatto con l'acqua atmosferica, si originano degli acidi prima della deposizione. In presenza di acqua gli ossidi di zolfo originano l'acido solforico, mentre gli ossidi di azoto si trasformano in acido nitrico; di conseguenza queste sostanze causano un'acidificazione delle precipitazioni che comporta valori di pH significativamente più bassi del normale (pH 5,0 - 6,5). L'azione degli acidi che si formano direttamente in sospensione, oppure al suolo, provoca l'acidificazione delle masse d'acqua (fiumi, laghi, ecc.) e danneggia la vegetazione. Oltre a questo, le piogge acide accelerano il decadimento dei materiali da costruzione; in tal modo possono compromettere la conservazione degli edifici, delle sculture e di altri manufatti. Questi effetti hanno avuto la loro maggior criticità negli anni 1960-1970 nell'Europa nord-orientale (Polonia fino alla Scandinavia) e nei territori orientali degli Stati Uniti e del sud-est del Canada. Per quanto attiene le deposizioni secche la valutazione dei ratei dei metalli, in particolare di quelli pesanti, permette di valutare possibili fenomeni di accumulo nel terreno.

La raccolta delle deposizioni permette pertanto di raccogliere una serie di informazioni riguardanti le tipologie di composti e loro concentrazione che ricadono al suolo e che caratterizzano il contesto della postazione di misurazione. La natura di questi composti che contraddistinguono i ratei di deposizione può essere di origine naturale (**risollevarimento del terreno - aerosol marino – incendi boschivi**) ed antropica (**emissioni da sorgenti lineari come traffico autoveicolare ed emissioni da sorgenti puntuali quali gli impianti industriali**).

La zona monitorata è stata oggetto di alcune campagne di misurazione della qualità dell'aria effettuate con l'autolaboratorio, sia in modalità spot (monitoraggio in un periodo limitato), sia mediante campagne di misurazione indicative (distribuite uniformemente nelle quattro stagioni meteorologiche dell'anno). La sintesi delle attività di monitoraggio della qualità dell'aria effettuate nella zona di Castelluccio è presentata nell'elenco sottostante:

- anno 2004 - campagna spot (Loc. Buon Riposo – Comune Arezzo);
- anno 2011 - campagna indicativa.

Il processo di monitoraggio della qualità dell'aria è inserito nel sistema di gestione per la qualità di ARPAT mediante il documento di processo DP SGQ.099.016 "Monitoraggio della qualità dell'aria mediante reti di rilevamento".

Il sistema di gestione per la qualità di ARPAT è certificato dal CERMET (registrazione n° 3198-A) secondo le UNI EN ISO 9001:2008.

1- Postazione di monitoraggio

La postazione di misurazione di Castelluccio si riferisce alla relativa zona Industriale nel Comune di Capolona.

Tabella 1.1 informazioni generali postazione di monitoraggio

Nome Postazione	Capolona – Castelluccio – Campo Sportivo
Coordinate Geografiche (Gauss Boaga)	LONG E 1729026 LAT N 4822465
Quota (metri s.l.m.)	214
Altezza punto di campionamento (mt)	1,5
Periodo Osservazione	marzo 2011 – marzo 2013

Caratterizzazione del contesto territoriale

Le informazioni riportate nella tabella che segue forniscono una caratterizzazione del contesto territoriale dell'area di Castelluccio e ne delineano le principali condizioni al contorno.

Tabella 1.2 informazioni generali del contesto territoriale

INFORMAZIONI GENERALI	
Popolazione residente	700
Estensione Centro Abitato (Km ²)	0,09

Figura 1.2 foto postazione di campionamento – Campo Sportivo – Castelluccio



La postazione di campionamento può essere assimilata ad una postazione suburbana ed è localizzata all'interno della recede del campo sportivo di Castelluccio. I flussi di traffico delle strade del contesto urbano sono attribuibili al traffico locale.

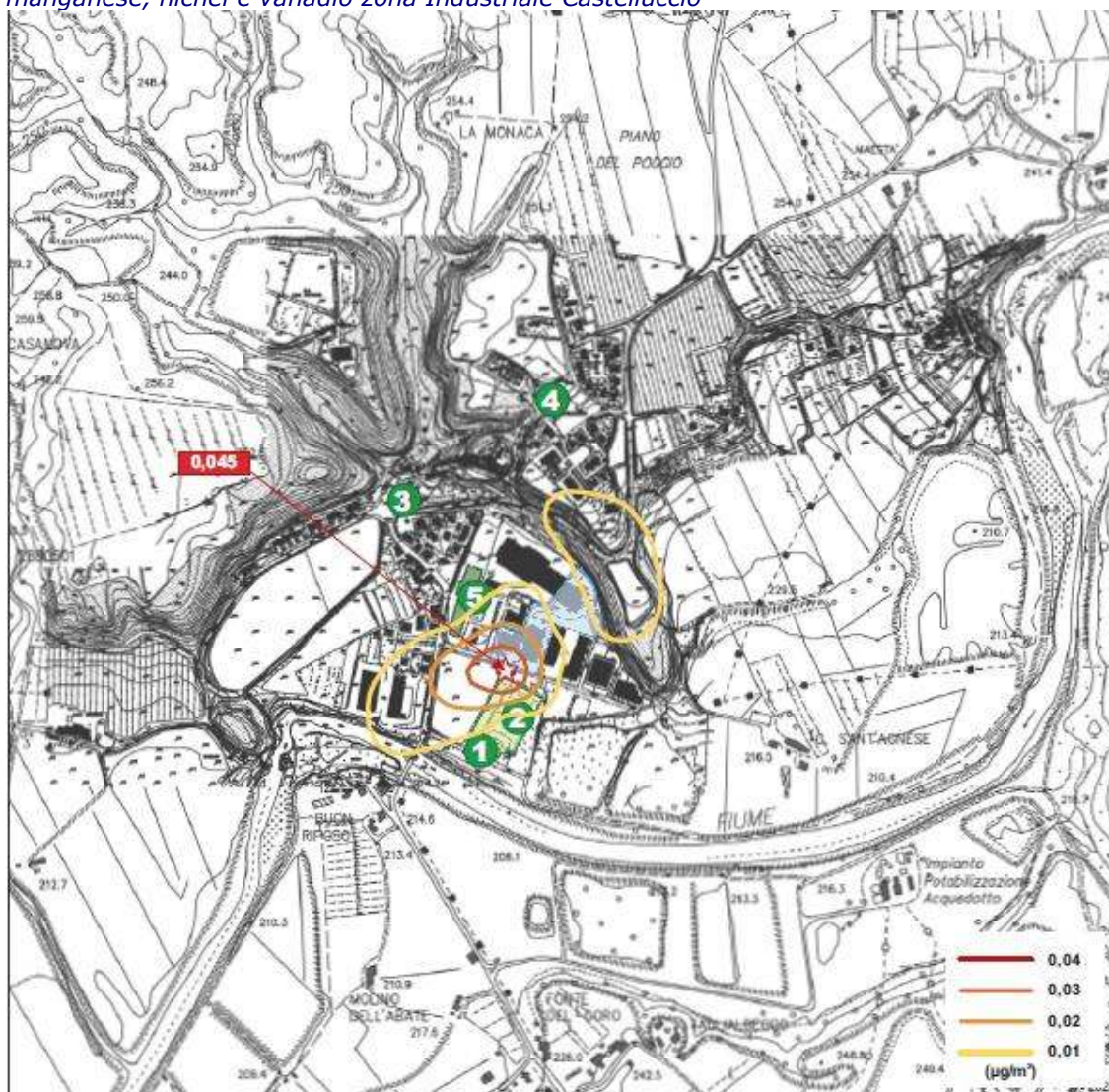
Le fonti emissive peculiari della zona, sono da riferire alla vicina zona industriale, ubicata nella pianura alluvionale del fiume Arno nelle direzioni nord, nord-nord-est (circa 180 metri) rispetto alla postazione di monitoraggio, ed è caratterizzata da attività miste, quali commerciali (distribuzione alimentari, fornitori di servizi), artigianali ed industriali.

Le attività industriali sono da ricondurre per la prevalenza, ad attività del settore orafa (fusione, vuotatura acida), dove, in alcuni casi, è effettuata anche la termodistruzione di rifiuti speciali, sia pericolosi che non pericolosi, e di scarti delle lavorazioni orafe.

In relazione alle misurazioni indicative di ARPAT dell'anno 2011 effettuate nella zona industriale di Castelluccio mediante autolaboratorio, riguardanti gli agenti inquinanti dell'aria ambiente ed i parametri meteo di direzione e velocità del vento, la zona è interessata da venti prevalenti provenienti dai settori Nord (12,5 % - tipicamente nelle stagioni della primavera, dell'estate e dell'inverno), Nord-Nord-Est (11,8 % - tipicamente nelle stagioni della primavera, e dell'inverno) e Sud-Sud-Est (9,3 % dei casi - tipicamente nella stagione dell'autunno).

Con riferimento alla diffusione ed alla ricaduta degli inquinanti emessi dalla sorgente emissiva più rappresentativa della zona, la situazione è stata valutata dallo studio effettuato da TCA e presentato nell'anno 2013 in fase istruttoria del procedimento di Valutazione di Impatto Ambientale. In particolare, la mappa mostrata sotto, raffigura le curve di isoconcentrazione al suolo di alcuni metalli (arsenico, piombo, cromo, antimonio, cobalto, rame, manganese, nichel e vanadio) riferite alla media annuale (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

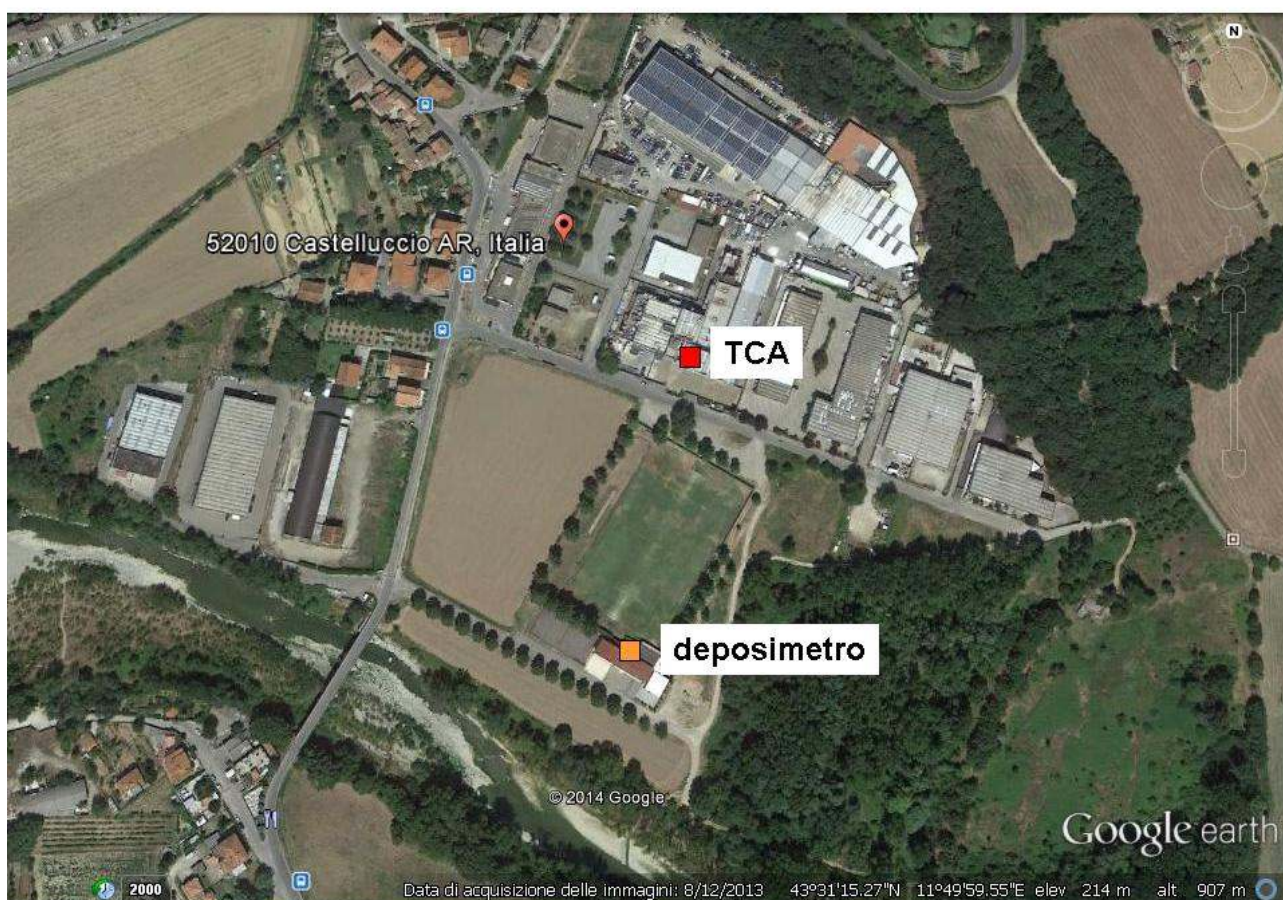
Figura 1.3 mappa ricadute annuali al suolo arsenico, piombo, cromo, antimonio, cobalto, rame, manganese, nichel e vanadio zona Industriale Castelluccio



L'esame della figura 1.3 mostrata nella pagina precedente, mette in evidenza che le ricadute al suolo relative l'impianto TCA, tendono ad aumentare avvicinandosi alle emissioni e riguardano in maniera più significativa, la zona attorno all'impianto, compreso il campo sportivo. Sotto il profilo anemologico, inoltre, in considerazione della rosa dei venti elaborata nella campagna di misurazione indicativa della qualità dell'aria effettuata da ARPAT nell'anno 2011, si mette in rilievo che i settori di direzione del vento più significativi sono quelli di Nord e Nord-Nord-Est, coincidenti con la direzione della zona industriale.

La mappa 1.1 sintetizza la caratterizzazione geografica della zona.

Mappa 1.1 – caratterizzazione geografica della zona



VISTE DEL TERRITORIO CIRCOSTANTE LA POSTAZIONE

Immagini 1.1 viste nord, sud, est ed ovest del territorio circostante la postazione

VISTA NORD



VISTA EST



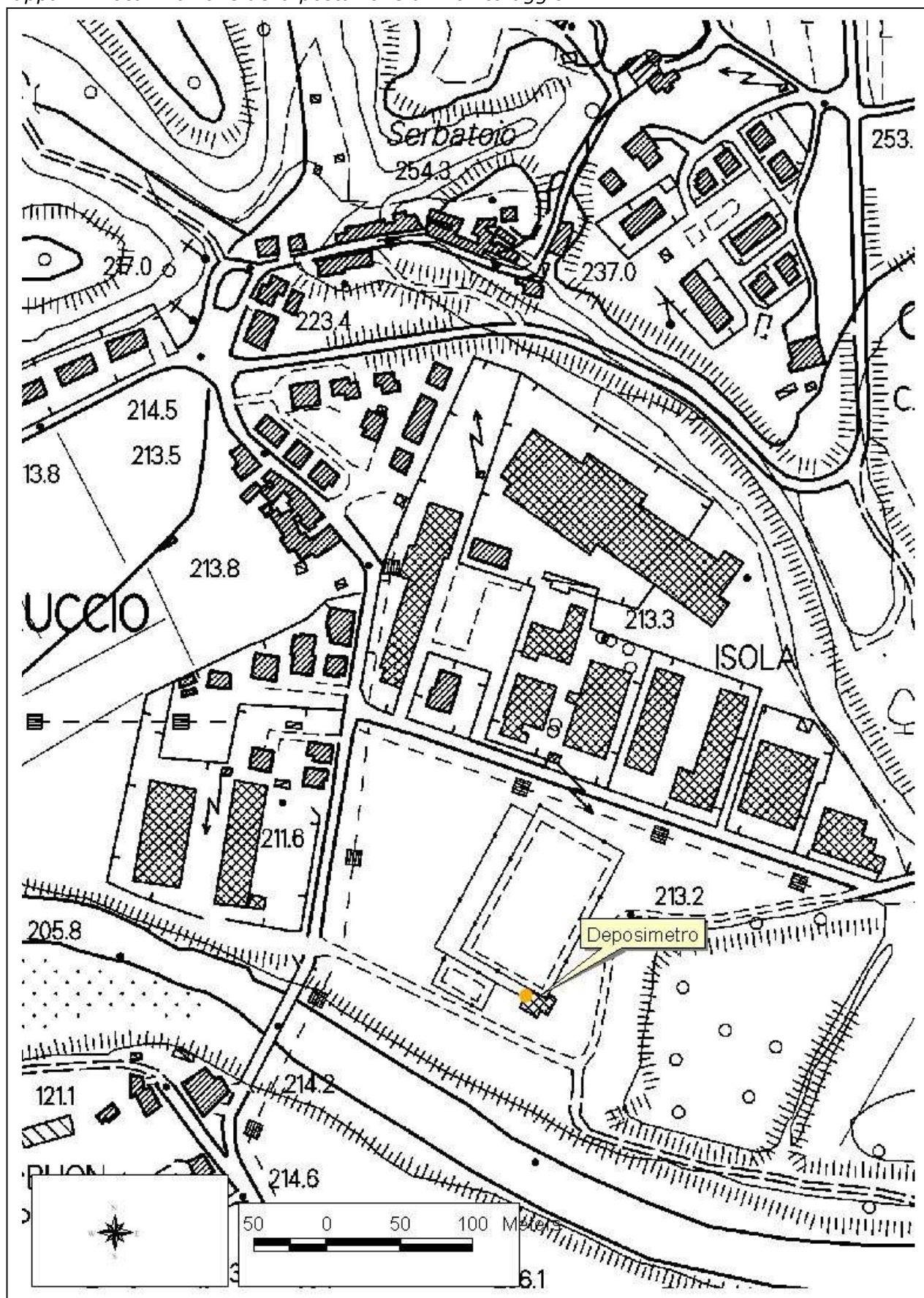
VISTA SUD

VISTA OVEST

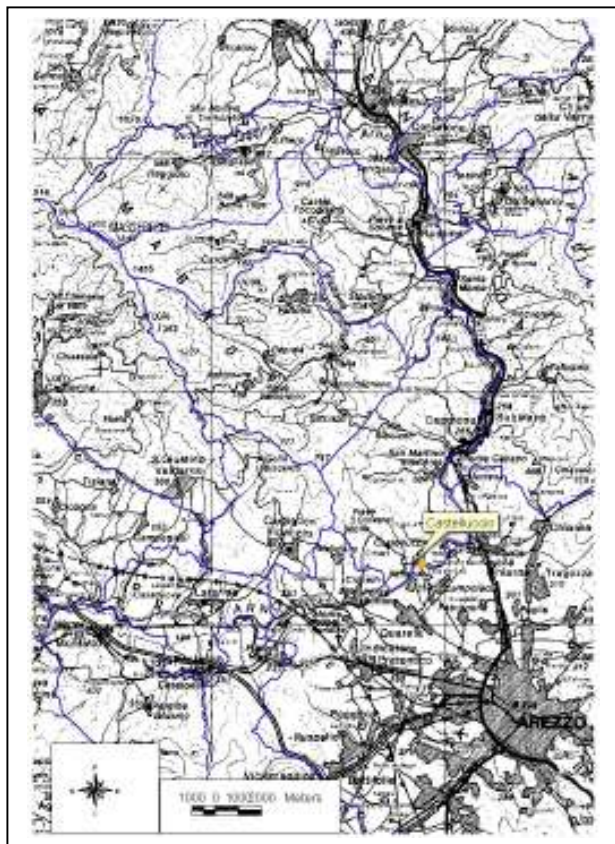
Localizzazione della postazione di misurazione

INQUADRAMENTO TERRITORIALE

Mappa 1.2 localizzazione della postazione di monitoraggio



Mappa 1.3 Comune di Capolona
Scala 1:150000



Mappa 1.4 Regione Toscana
Scala 1:5000000



2. Piano di campionamento

La caratterizzazione delle deposizioni è stata organizzata su due campagne di monitoraggio dalla durata di circa 12 mesi ciascuna. Per ogni campagna di monitoraggio annuale, la durata della raccolta di un singolo campione è stata di circa 30 giorni (mese civile), sia per la deposizione umida sia per la deposizione secca.

La tabella 2.1 mostra i periodi di osservazione della campagna di caratterizzazione delle deposizioni nonché il relativo numero di campioni raccolti.

tabella 2.1 piano di campionamento campagna di caratterizzazione delle deposizioni umide e secche

	Periodo	numero campioni umide	numero campioni secche
Campagna 2011 - 2012	Marzo 2011 – Febbraio 2012	11	12
Campagna 2012 - 2013	Marzo 2012 – Marzo 2013	12*	11*
TOTALE		23	23

* I campioni di deposizione secca relativi ai mesi di maggio ed agosto 2012 sono stati annullati per anomalia al sistema di campionamento. Nei mesi di agosto 2011 e luglio 2012 non sono stati raccolti i campioni mensili delle deposizioni umide per assenza di precipitazioni.

3. Parametri determinati

In relazione ai criteri definiti dal Rapporto ISTISAN 06/38 "Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni Atmosferiche", dalla "Relazione tecnica per l'avvio della realizzazione della Rete nazionale di monitoraggio delle Deposizioni e dell'Inquinamento Atmosferico di Fondo" – documento ACE-T-RAP-00-06 predisposto dal Centro Tematico Nazionale Atmosfera Clima ed Emissioni nell'anno 2000, sono stati determinati i seguenti parametri:

tabella 3.1 parametri misurati nella campagna di caratterizzazione delle deposizioni umide e secche:

deposizione UMIDA	deposizione SECCA
pH, conducibilità, SO ₄ ⁼ (solfati), Na ⁺ (sodio), NH ₄ ⁺ (ammonio), Ca ⁺⁺ (calcio), NO ₃ ⁻ (nitrati), NO ₂ ⁻ (nitriti), K ⁺ (potassio), Cl ⁻ (cloruri), Mg ⁺⁺ (magnesio), HCO ₃ ⁻ (bicarbonati), As (arsenico), Cd (cadmio), Ni (nichel), Pb (piombo).	As (arsenico), Al (alluminio), Ba (bario), Be (berillio), Cr (cromo), Co (cobalto), Cd (cadmio), Cu (rame), Fe (ferro), Ni (nichel), Mn (manganese), Pd (palladio), Pb (piombo), Pt (platino), Rh (rodio), Sb (antimonio), Sn (stagno), Se (selenio), Te (tellurio), Tl (tallio), Ti (titanio), V (vanadio), Zn (zinco). La campagna 2012-2013 ha previsto la determinazione aggiuntiva di argento (Ag) e mercurio (Hg) <u>particellare</u> .

Poiché la normativa che disciplina la qualità dell'aria, definisce valori obiettivo e valori limite per l'aria ambiente per i soli arsenico, cadmio, nichel e piombo, è stata estesa la determinazione di tali metalli anche alle deposizioni umide allo scopo di determinare il rateo totale di deposizione. A seguito di indicazioni di approfondimento occorse valutando altri studi riguardanti campagne di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche effettuate nel territorio nazionale, è stata aggiunta in una seconda fase, anche la determinazione di argento e mercurio particellare nelle deposizioni secche (il mercurio totale è dato dalla somma del mercurio particellare, gassoso, elementare ed organico).

4. Sistemi di campionamento

I singoli campioni sono stati raccolti mediante un deposimetro del tipo WET & DRY che permette di raccogliere separatamente i due tipi di deposizione atmosferica. Il campionatore è costituito da 2 recipienti cilindrici (diametro 27 cm) in materiale plastico per la raccolta separata della deposizione umida e del particolato secco, ed è progettato in modo tale da lasciare scoperto il contenitore "dry" sino a quando non si verifica un evento meteorico, il quale è rilevato da un sensore di pioggia. La funzione di questo tipo di campionatore è quella di evitare che il campione di pioggia venga contaminato dal particolato che si deposita nel

recipiente. Il deposito secco di particolato è infatti in grado di alterare sensibilmente le caratteristiche chimiche delle deposizioni soprattutto per quanto riguarda i valori di pH, alcalinità e le concentrazioni di alcuni ioni (calcio, magnesio e potassio).

Il deposimetro è stato posizionato in un'area priva di ostacoli sovrastanti il deposimetro stesso, affinché i rimbalzi di gocce di pioggia o grandine possano entrare nei recipienti di raccolta.

Con frequenza mensile, le deposizioni raccolte sono state sottoposte ad analisi per il dosaggio dei metalli e di ulteriori parametri (specie ioniche, pH e conducibilità).

I singoli campioni raccolti sono stati conservati in frigorifero a temperatura inferiore a 6 °C.

5. Metodi di Prova

I metodi di prova utilizzati in laboratorio per la determinazione dei parametri riguardanti la caratterizzazione delle deposizioni umide e secche sono mostrati nelle tabelle 5.1 e 5.2:

Tabella 5.1 metodi di prova parametri deposizioni umide

Parametro	Metodo di analisi	Limite di quantificazione (LOQ)	Incertezza
pH	APAT CNR IRSA 2060 MAN. 29 2003 metodi analitici per le acque - determinazione del pH	--	- 0.3147+0.1266pH circa l'8%
Conducibilità	UNI EN 27888 1995 qualità delle acque - determinazione della conducibilità elettrica	--	13%
Bicarbonati	APAT CNR IRSA 2010 B MAN. 29 2003 metodi analitici per le acque - determinazione dei bicarbonati mediante metodo titrimetrico	5 mg/L HCO_3^-	5%
Ammoniaca	APAT CNR IRSA 4030 A1 MAN. 29 2003 metodi analitici per le acque - determinazione dell'azoto ammoniacale mediante metodo spettrofotometrico all'indofenolo	0,02 mg/L NH_4	6%
Cloruri	APAT CNR IRSA 4020 MAN. 29 2003 metodi analitici per le acque - determinazione degli anioni in cromatografia ionica	0,1 mg/L	10%
Nitrati		0,1 mg/L NO_3	10%
Nitriti		0,05 mg/L	10%
Solfati		0,1 mg/L	10%
Sodio	APAT CNR IRSA 3030 MAN. 29 2003 metodi analitici per le acque - determinazione dei cationi in cromatografia ionica	1 mg/L	10%
Potassio		1 mg/L	10%
Calcio		5 mg/L	10%
Magnesio		1 mg/L	10%
Arsenico	UNI EN ISO 17294-2-2005 qualità delle acque - applicazione della spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)	1 µg/L	20%
Cadmio		0,05 µg/L	20%
Nichel		1 µg/L	20%
Piombo		1 µg/L	20%

Tabella 5.2 metodi di prova parametri deposizioni secche,

Parametro	Metodo di analisi	Limite di quantificazione (LOQ) (P01 soluzione – P02 filtro)
Alluminio	APAT CNR IRSA 3020 MAN. 29 2003 determinazione di elementi chimici mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP – OES)	50 µg/L - 2,5 µg
Bario		5 µg/L - 0,25 µg
Ferro		20 µg/L - 1 µg
Manganese		5 µg/L - 0,25 µg
Rame		5 µg/L - 0,25 µg
Titanio		5 µg/L - 0,25 µg
Zinco		50 µg/L - 2,5 µg
Antimonio	UNI EN ISO 17294-2-2005 qualità delle acque – applicazione della spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)	1 µg/L - 0,05 µg
Argento		1 µg/L - 0,05 µg
Arsenico		1 µg/L - 0,05 µg
Berillio		0,1 µg/L - 0,005 µg
Cadmio		0,1 µg/L - 0,005 µg
Cobalto		1 µg/L - 0,05 µg
Cromo		1 µg/L - 0,05 µg
Nichel		1 µg/L - 0,05 µg
Piombo		1 µg/L - 0,05 µg
Palladio		0,05 µg/L - 0,05 µg
Platino		0,05 µg/L - 0,025 µg
Rodio		0,05 µg/L - 0,0025 µg
Selenio		1 µg/L - 0,05 µg
Stagno		0,1 µg/L - 0,005 µg
Tallio		0,1 µg/L - 0,005 µg
Tellurio		0,1 µg/L - 0,005 µg
Vanadio		1 µg/L - 0,05 µg
Mercurio	EPA 6010C 2007 Applicazione della spettrometria di emissione atomica al plasma accoppiata induttivamente (ICP-AES)	0,2 µg/L - 0,01 µg

L'incertezza di misura finale per i metalli è del 20 %.

I campioni delle deposizioni secche sono stati trattati mediante l'operazione di lisciviazione utilizzando una quantità di 300 ml di soluzione acquosa di acido nitrico allo 0,2% per un tempo di circa 1 ora; al termine, la soluzione è stata filtrata. Tale procedura di preparazione ha determinato due distinte frazioni del campione: la frazione solida trattenuta dal filtro (P02) e la soluzione acquosa filtrata (P01); tale frazione acquosa, è stata ulteriormente acidificata con acido nitrico fino a pH < 2 al fine di essere analizzata per il loro contenuto di metalli. L'operazione di filtrazione può aver comportato l'utilizzo di più filtri in successione, in relazione alla tipologia e polverosità del campione raccolto.

Per quanto attiene la frazione solida trattenuta dal filtro (P02), è stato utilizzato il metodo di pretrattamento del campione EPA 3051A – 2007, il quale descrive una procedura per la digestione acida assistita al microonde per l'analisi di terreni (come pure di sedimenti, fanghi ed oli) basata sull'attacco con acido nitrico.

Le deposizioni umide sono state analizzate direttamente per determinare il loro contenuto di specie ioniche; per quanto attiene la determinazione dei metalli, la relativa aliquota delle deposizioni umide ha seguito la procedura di acidificazione prevista dal metodo (acidificazione con acido nitrico fino a $\text{pH} < 2$).

Relativamente al bianco di processo, è stata determinata la contaminazione degli analiti sia sul metodo delle deposizioni umide sia sul metodo delle deposizioni secche. Sono pertanto state utilizzate opportune correzioni, considerando in questo caso, la quantità della contaminazione calcolata come media di tre campioni. In particolare, il bianco di processo delle deposizioni secche ed umide, ha riguardato, sia il test di cessione del contenitore cilindrico del deposimetro (effettuato con 2 litri di H_2O milliQ per 10 giorni a temperatura ambiente, con contenitore coperto), sia i filtri utilizzati per l'operazione di filtrazione.

Le prove analitiche sono state eseguite, in relazione alle diverse tipologie di parametri da determinare, dai laboratori di prova ARPAT di Arezzo, Grosseto, Pisa e Siena.

6. Documentazione di Riferimento

Attualmente la normativa nazionale ed europea non prevede valori limite per le deposizioni. Tuttavia, alcuni stati europei, quali Germania, Austria, Svizzera, Croazia e Slovenia, hanno introdotto per alcuni metalli dei valori soglia (Istituto Superiore di Sanità, 2006).

Pertanto, sono state prese a riferimento, sia i valori limite fissati per la media annuale di deposizione totale e di arsenico, cadmio, nichel, piombo, mercurio e tallio previsti dalla normativa vigente in Germania (TA Luft 2002) ed in altre nazioni europee (Regno Unito, Svizzera, Irlanda, Croazia e Slovenia), sia il documento "European Commission, 2001 Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper", nel quale sono pubblicati i ratei di deposizione di arsenico, cadmio e nichel rilevati in differenti nazioni europee.

Per quanto attiene l'attività di campionamento e determinazione analitica sono state considerate le linee di indirizzo indicate nella seguente documentazione tecnica:

- Rapporto ISTISAN 06/38 "Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni Atmosferiche;
- Relazione tecnica per l'avvio della realizzazione della Rete nazionale di monitoraggio delle Deposizioni e dell'Inquinamento Atmosferico di Fondo – documento ACE-T-RAP-00-06 predisposto dal Centro Tematico Nazionale Atmosfera Clima ed Emissioni nell'anno 2000.

In merito alla norma tecnica UNI EN 15853-2010 – "Qualità dell'aria ambiente – metodo normalizzato per la deposizione del mercurio", indicato all'art. 13 del D.Lgs. 250/2012 (Modifiche ed integrazioni al decreto legislativo 13 agosto 2010, n.155, recante attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa), si fa presente che il deposimetro wet & dry utilizzato nella presente campagna di monitoraggio è diverso da quelli indicati nella norma, i quali (riferiti al solo campionamento delle deposizioni di mercurio), individuano le tipologie bulk o wet-only (solo umido). Non sono stati trovati dati comparativi tra le diverse tipologie di deposimetri; i deposimetri bulk specifici per il mercurio sono attualmente utilizzati in Italia in alcuni centri di riferimento. La caratteristica principale del deposimetro bulk per il mercurio è la raccolta sia della deposizione secca che della deposizione umida, con accorgimenti particolari proprio per il campione umido (gambo dell'imbuto lungo ed aggiunta di reattivo stabilizzante al fine di evitare volatilizzazioni e schermatura del campione per evitare la riduzione del mercurio dovuta alla luce solare).

Si ricorda che in fase iniziale di programmazione della campagna di monitoraggio, non era stata prevista la determinazione del mercurio nelle deposizioni secche in coerenza ai criteri del documento ACE-T-RAP-00-06 di CTN-ACE, e che questa implementazione è stata predisposta a campagna avviata, a seguito di indicazioni di approfondimento occorse valutando altre relazioni riguardanti campagne di monitoraggio delle deposizioni effettuate nel territorio nazionale.

7. Criteri di valutazione

La valutazione dei ratei di deposizione è stata effettuata adottando una doppia chiave di lettura, ossia prendendo a riferimento principalmente, sia i valori limite fissati dalla normativa vigente in Germania (TA Luft 2002) e di altri paesi europei (Irlanda, Regno Unito, Confederazione Svizzera, Slovenia e Croazia), sia i valori indicati dal documento "European Commission, 2001 - Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper", sia i ratei di deposizione rilevati in altre zone (provincia di Arezzo e territorio italiano). Relativamente ai dati comparativi delle deposizioni atmosferiche di altre zone, sono stati considerati:

- Badia al Pino, Comune di Civitella in Val di Chiana - AR (campagna condotta in parallelo da ARPAT assieme alla presente indagine di Castelluccio) – deposimetro wet & dry;
- Parco Naturale di Caviglia – AR (campagna di monitoraggio effettuata da ENEL nel periodo di osservazione 2009-2011) – deposimetro bulk;
- Laguna di Venezia (monitoraggio SAMANET anno 2008) – deposimetro bulk;
- Area industriale di Coriano (FC) (monitoraggio ARPA Emilia Romagna, Università degli Studi di Bologna – Dipartimento di Chimica Industriale e dei materiali anno 2006) – deposimetro wet & dry;
- Comune di Mantova (rapporto ISTISAN 06/43 – ISS Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione primaria, Azienda Sanitaria Locale della Provincia di Mantova Servizio Igiene Edilizia e del Territorio ed ARPA Lombardia anno 2000-2001) – deposimetro bulk;
- Valle d'Aosta (ARPA VDA: Impatto delle emissioni convogliate e diffuse da un'acciaieria in un contesto alpino – 2008-2012) – deposimetro bulk;
- Alto Adige (APPA Bolzano – valori di deposizione atmosferica di alcuni metalli anni 2005 e 2010) – deposimetri bulk e wet only.

Poiché gli studi hanno utilizzato diverse tipologie di deposimetri, è da ritenere che i dati comparativi più idonei siano quelli ottenuti dai sistemi di campionamento del tipo wet & dry [Badia al Pino, Civitella in Val di Chiana (AR) e Coriano (FC)]; il raffronto con le deposizioni atmosferiche delle altre zone potrà fornire, come ulteriore elemento di valutazione, un quadro più ampio del contesto relativo alle deposizioni.

Per quanto attiene le deposizioni di mercurio, considerato che la prevalenza delle campagne di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche riguardanti la determinazione del mercurio (Badia al Pino (Ar), Laguna di Venezia, Area industriale di Coriano (Fc) e Comune di Mantova) sono state realizzate prevalentemente prima della pubblicazione del D.Lgs. 250/2012, si evidenzia che in nessuna campagna è stato utilizzato il deposimetro bulk specifico per il mercurio previsto dalla norma tecnica UNI EN 15853-2010.

8. Dati rilevati nella campagna di monitoraggio

Nella presente relazione sono riportati gli elaborati grafici relativi ai campioni delle deposizioni umide e secche:

- ratei di deposizione annuali totali e ratei di deposizione giornalieri riferiti al periodo di osservazione annuale (campagne di monitoraggio 2011-2012 e 2012-2013);
- ratei di deposizione giornalieri riferiti al periodo di osservazione mensile;
- andamenti mensili di pH e conducibilità (solo per deposizioni umide);
- raffronto con i ratei medi di deposizione giornalieri determinati in altre aree della Provincia di Arezzo;
- contributi marini (spray marino-NaCl e solfati marini).

Espressione dei risultati

I ratei di deposizione di ogni singolo parametro sono espressi come rateo di deposizione giornaliero ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ o $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) nonché come rateo di deposizione totale annuale ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{y}$). Il rateo di deposizione giornaliero può riferirsi sia ad un periodo di osservazione mensile, sia ad un periodo di osservazione annuale (campagne di monitoraggio 2011-2012 e 2012-2013).

8.1 Deposizione secca

Il presente capitolo raccoglie i risultati delle prove analitiche condotte sui campioni delle deposizioni secche raccolte nelle due campagne di monitoraggio 2011-2012 e 2012-2013 al fine di avere un insieme di dati omogeneo sotto il profilo temporale sul quale condurre ulteriori elaborazioni riguardanti le correlazioni con i dati meteorologici e con i ratei di deposizione raccolti da altre postazioni di campionamento.

Ratei di deposizione campagne di monitoraggio 2011-2012 e 2012-2013

Tabella 8.1.1 ratei di deposizione totali annuali ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$) e di deposizione giornaliera ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) campagne 2011-2012 e 2012-2013

	deposizione totale $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$		rateo deposizione giornaliero $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	
	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013
Ag	-	285	-	0,9
Al	150941	98301	414	294
As	202	213	0,6	0,6
Ba	7034	33494	19	100
Be	5	6	0,01	0,02
Cd	361	366	1,0	1,1
Co	96	44	0,3	0,1
C	895	719	2,5	2,2
Cu	7548	5821	21	17
Fe	186944	385861	512	1155
Hg	-	40	-	0,1
Mn	12404	7869	34	24
Ni	840	992	2,3	3,0
Pb	1501	1232	4,1	3,7
Pd	47	29	0,1	0,1
Pt	15	3	0,04	0,01
Rh	8	0,2	0,02	0,001
Sb	43	23	0,12	0,07
Se	413	1104	1,1	3,3
Sn	431	306	1,2	0,9
Te	21	12	0,1	0,04
Ti	2676	14826	7,3	44
Tl	3	8	0,01	0,02
V	713	800	2,0	2,4
Zn	23362	39671	64	119
TOT	396505	592026	1086	1729

Al (alluminio), Ag (argento), As (arsenico), Ba (bario), Berillio (Be), Co (cobalto), Cd (cadmio), Cu (rame), Cr (cromo), Fe (ferro), Hg (mercurio), Mn (manganese), Ni (nickel), Pb (piombo), Pd (palladio), Pt (platino), Rh (rodio), Sb (antimonio), Sn (stagno), Se (selenio), Te (tellurio), Tl (tallio), Ti (titanio), Zn (zinco), V (vanadio).

Nella campagna 2012-2013 sono stati determinati anche l'argento (Ag) e mercurio particellare (Hg), metalli non previsti dal documento ACE-T-RAP 00-06 predisposto da CTN-ACE nell'anno 2000.

Grafico 8.1.1 raffronto ratei deposizione giornaliera alluminio, ferro e zinco campagne 2011-2012/2012-2013

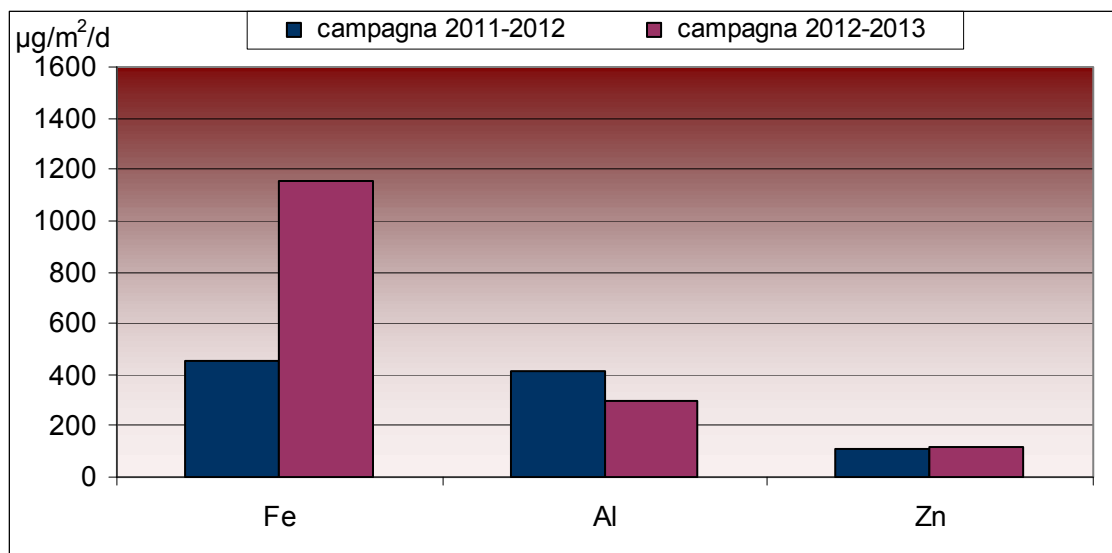
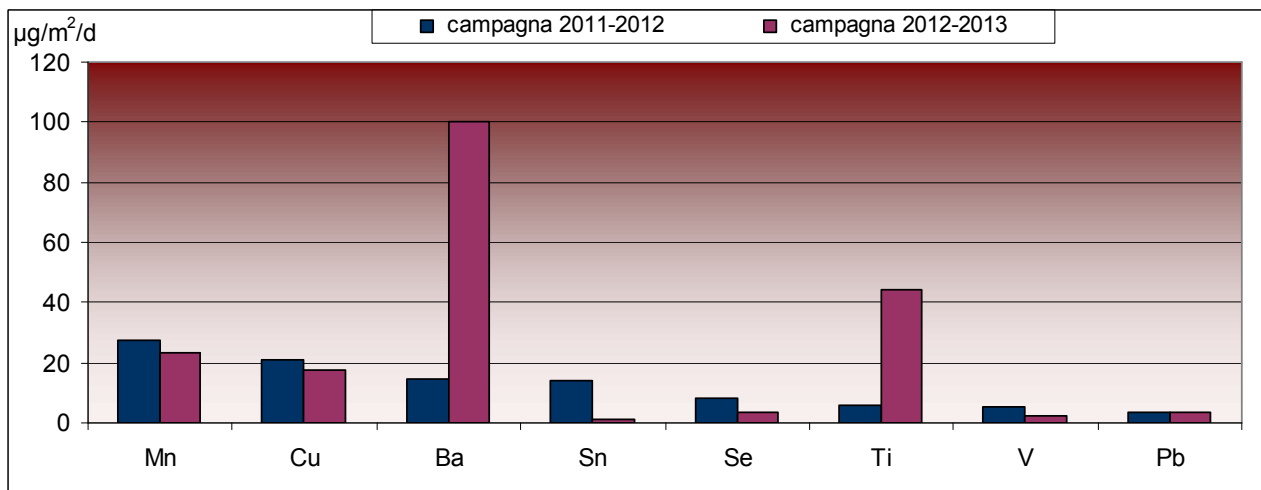
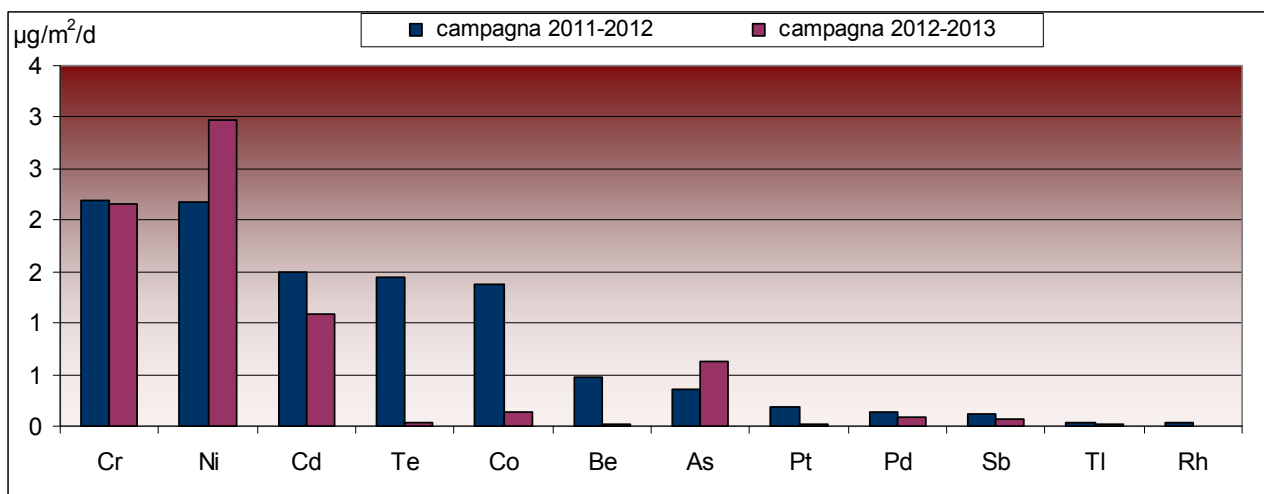


Grafico 8.1.2 raffronto ratei deposizione giornaliera bario, manganese, piombo, rame, e titanio campagne 2011-2012 /2012-2013



Al (alluminio), Fe (ferro), Zn (zinco), Ba (bario), Mn (manganese), Cu (rame), Titanio (Ti), Pb (piombo).

Grafico 8.1.3 raffronto ratei deposizione giornaliera arsenico, berillio, cobalto, cromo, cadmio, nichel, palladio, platino, rodio, selenio, stagno, tallio e vanadio campagne 2011-2012 / 2012-2013

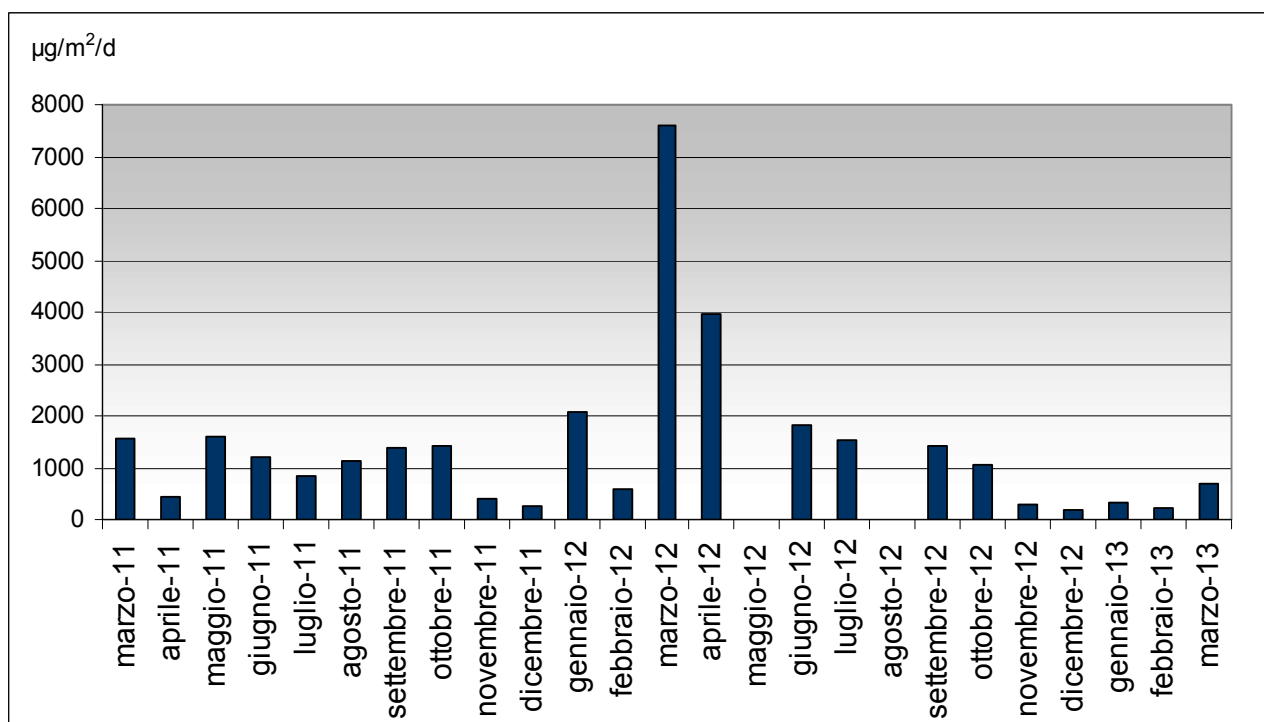


Cr (cromo), Ni (nichel), V (vanadio), Sn (stagno), Co (cobalto), Se (selenio), Sb (antimonio), Cd (cadmio), As (arsenico), Pd (palladio), Te (tellurio), Berillio (Be), Pt (platino), Tl (tallio), Rh (rodio), Al (alluminio), Fe (ferro), Ti (titanio), Zn (zinco), Mn (manganese).

Tabella 8.1.2 distribuzione percentuale metalli maggioritari campagne 2011-2012 e 2012-2013

%	Al	Fe	Ti	Zn	Mn
2011-2012	40	50	1	6	3
2012-2013	18	71	3	7	1

Grafico 8.1.4 andamenti temporali ratei di deposizione giornalieri totali campagne 2011 - 2012/2012-2013



Campagna 2011-2012 - Deposizione secca al suolo di metalli

Tabella 8.1.3 ratei di deposizione giornalieri di metalli ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) campagna 2011 - 2012

	MARZO	APRILE	MAGGIO	GIUGNO	LUGLIO	AGOSTO	SETTEMBRE	OTTOBRE	NOVEMBRE	DICEMBRE	GENNAIO	FEBBRAIO
Al	855	130	616	434	317	344	469	639	139	66	737	162
As	5,5	0,002	0,17	0,10	0,07	0,06	0,16	0,10	0,18	0,21	< LOQ	< LOQ
Ba	33	21	19	17	10	13	12	24	5	7	54	13
Be	0,02	0,001	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,004	< LOQ	< LOQ	0,01
Cd	0,8	0,9	0,8	0,5	0,3	0,5	0,7	1,5	0,7	0,4	0,7	4,0
Co	0,3	0,3	0,4	0,5	0,1	0,2	0,2	0,6	0,2	0,3	< LOQ	< LOQ
Cr	2,6	0,6	3,0	2,3	1,6	2,4	3,2	2,8	1,3	1,9	5,4	2,0
Cu	13	12	22	30	15	52	15	20	10	8	13	36
Fe	533	131	794	581	407	583	786	614	192	114	1161	189
Mn	27	58	64	45	27	32	28	45	10	5	35	29
Ni	1,9	1,2	2,8	2,8	1,8	2,9	2,6	2,7	1,6	1,3	2,9	2,8
Pb	4,8	2,9	5,9	3,1	2,7	3,2	5,1	3,4	1,7	2,0	3,0	11,1
Pd	0,23	0,13	0,09	0,13	0,05	0,04	0,30	0,10	0,08	0,08	0,11	0,20
Pt	0,39	0,001	0,004	0,01	0,03	0,01	0,005	0,03	0,004	0,02	< LOQ	< LOQ
Rh	< LOQ	0,0002	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,15	< LOQ	0,06	0,03	0,02	< LOQ	< LOQ
Sb	0,34	< LOQ	0,06	0,06	0,03	< LOQ	0,54	0,16	0,04	0,21	< LOQ	< LOQ
Se	2,4	0,2	0,7	0,3	0,6	0,9	0,7	0,6	1,9	1,1	2,0	1,9
Sn	1,7	0,4	0,6	0,8	0,5	0,6	1,7	1,8	1,7	1,3	1,2	1,8
Te	0,09	0,02	0,03	0,01	0,01	0,04	0,04	0,04	0,08	0,04	0,13	0,16
Ti	14,5	1,9	13,9	5,5	4,3	5,9	11,8	10,6	2,2	1,1	11,5	3,8
Tl	0,01	< LOQ	0,01	< LOQ	< LOQ	0,01	0,01	0,01	< LOQ	0,02	< LOQ	0,03
V	13,3	0,3	1,6	1,1	0,8	0,7	1,4	1,5	0,3	0,2	1,5	0,3
Zn	72	83	62	77	51	78	52	63	49	34	32	108
TOT	1581	443	1608	1201	841	1119	1391	1431	417	244	2061	566

Grafico 8.1.5 andamenti mensili ratei deposizione giornalieri alluminio, manganese, ferro, zinco, bario e titanio campagna 2011 – 2012

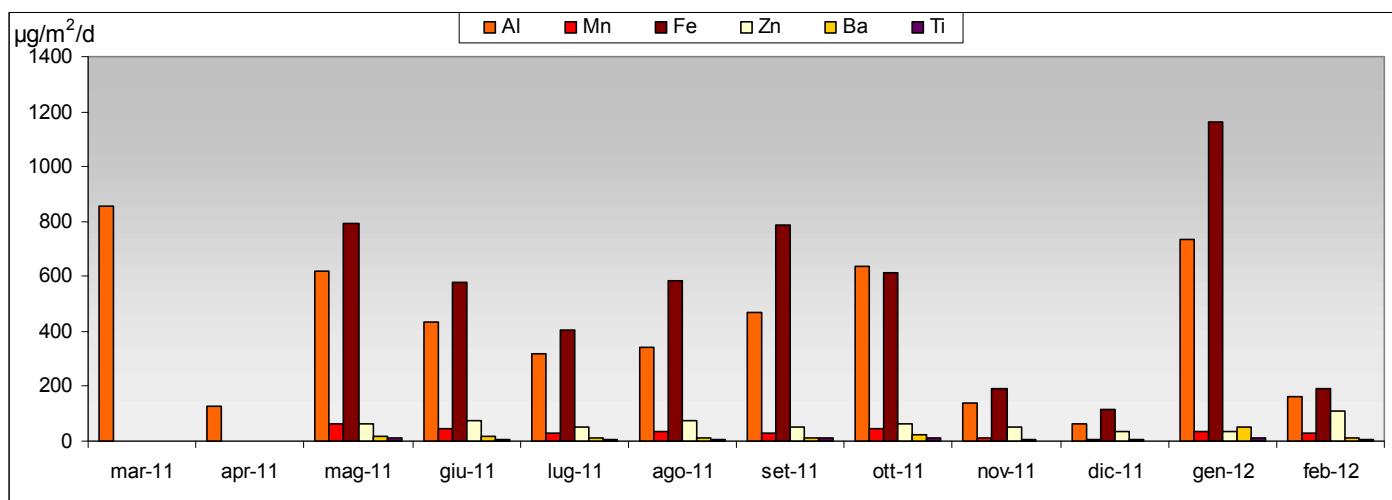
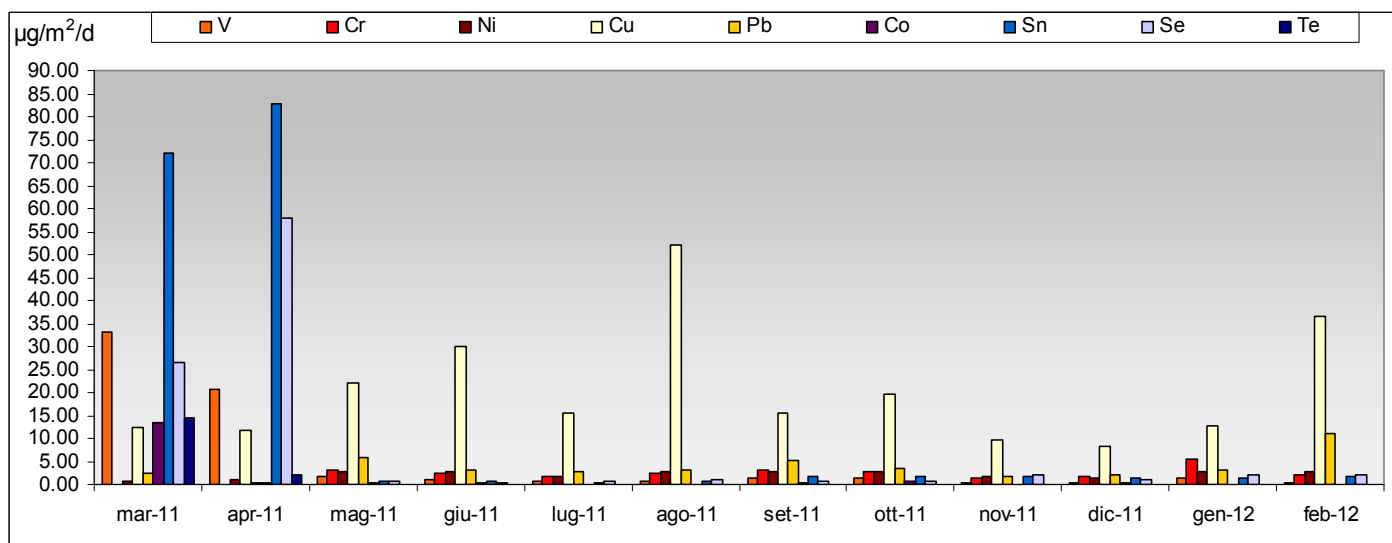
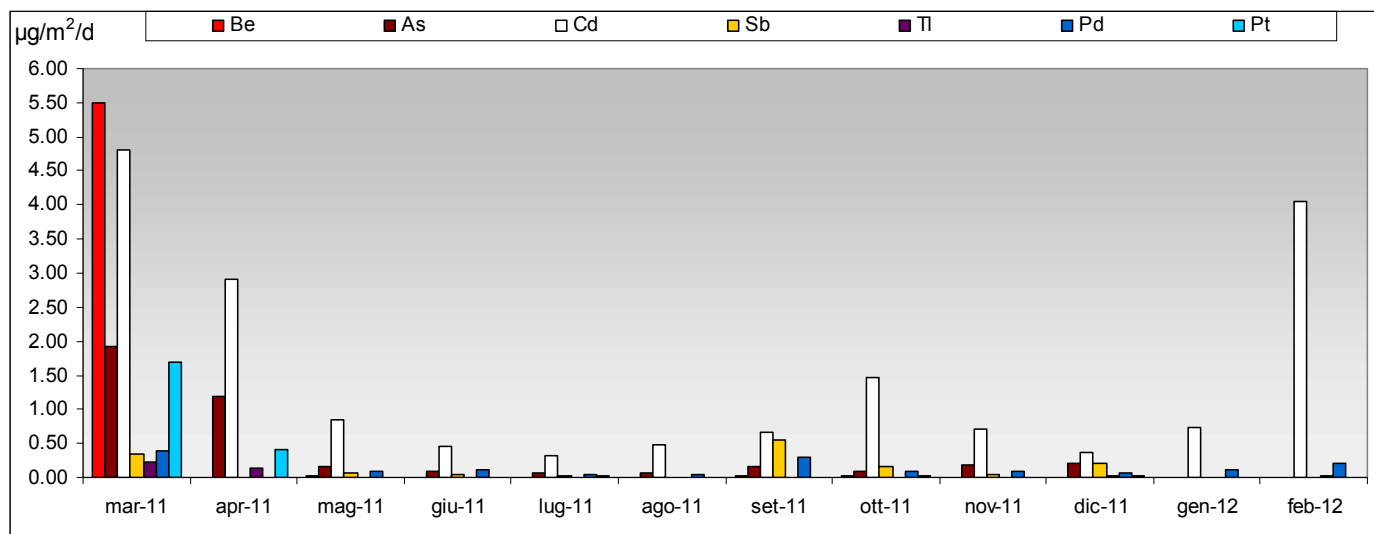


Grafico 8.1.6 andamenti mensili ratei di deposizione giornalieri vanadio, cromo, nichel, rame, piombo, cobalto e stagno campagna 2011 – 2012



Al (alluminio), Mn (manganese), Fe (ferro), Zn (zinco), Ba (bario), Ti (titanio), Cr (cromo), Ni (nichel), V (vanadio), Sn (stagno), Co (cobalto), Cu (rame), Pb (piombo).

Grafico 8.1.7 andamenti mensili ratei deposizione giornalieri berillio, arsenico, selenio, cadmio, antimonio, tallio, palladio, platino e tellurio campagna 2011 - 2012



Be (berillio), As (arsenico), Se (selenio), Sb (antimonio), Cd (cadmio), Pd (palladio), Te (tellurio), Pt (platino), Tl (tallio).

Campagna 2012-2013 - Deposizione secca al suolo di metalli

Tabella 8.1.4 ratei di deposizione giornalieri di metalli ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) campagna 2012 – 2013

	MARZO 2012	APRILE	GIUGNO	LUGLIO	SETTEMBRE	OTTOBRE	NOVEMBRE	DICEMBRE	GENNAIO	FEBBRAIO	MARZO 2013
Ag	< LOQ	0,4	0,3	2,7	1,7	0,7	0,8	0,7	< LOQ	0,6	1,3
Al	729	285	776	500	359	185	108	41	87	63	42
As	0,1	< LOQ	0,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,9	4,7
Ba	35	712	25	19	188	26	8	6	29	9	23
Be	0,04	0,01	0,05	0,03	0,02	< LOQ	0,004	< LOQ	< LOQ	0,05	< LOQ
Cd	1,4	0,5	0,8	1,3	1,0	1,5	0,6	1,6	1,2	1,1	0,9
Co	0,16	< LOQ	0,52	0,36	0,08	0,04	0,03	0,003	< LOQ	0,02	0,21
Cr	3,7	1,4	3,4	2,1	1,7	1,2	0,9	0,8	1,3	1,5	5,2
Cu	27	14	24	30	28	22	7	7	8	11	9
Fe	6662	2825	832	802	663	263	135	67	86	74	44
Hg	< LOQ	< LOQ	0,35	0,09	0,73	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,06	0,03	0,01
Mn	41	20	53	57	26	32	4	2	5	3	11
Ni	4,2	3,3	3,1	3,4	2,5	4,4	2,0	1,8	1,8	1,7	3,9
Pb	5,6	2,6	6,3	4,7	4,7	5,9	1,6	2,3	1,7	2,0	2,4
Pd	0,10	0,06	0,03	0,07	0,08	0,11	0,16	0,08	< LOQ	< LOQ	0,25
Pt	0,01	< LOQ	< LOQ	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	< LOQ	0,01	< LOQ
Rh	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,01	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Sb	< LOQ	< LOQ	0,04	0,05	< LOQ	0,03	0,03	< LOQ	0,06	0,08	0,46
Se	1,5	0,5	0,9	1,5	0,9	1,3	1,7	17,1	1,4	5,1	3,6
Sn	0,6	0,1	0,6	0,6	0,7	1,0	1,8	0,5	0,8	0,5	2,7
Te	0,06	0,04	0,02	0,05	0,04	0,01	0,02	0,03	0,01	0,06	0,05
Ti	14	5	1	11	6	3	1	0,42	0,12	0,93	435
Tl	0,017	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	< LOQ	0,01	0,01	0,11	0,04
V	1,5	0,5	1,9	1,3	0,8	0,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	6,0	13,5
Zn	91	87	74	84	130	510	34	48	97	35	92
TOT	7618	3958	1803	1521	1416	1057	307	196	320	217	694

Grafico 8.1.8 andamenti mensili ratei deposizione giornalieri alluminio, manganese, ferro, zinco, bario e titanio campagna 2012 – 2013

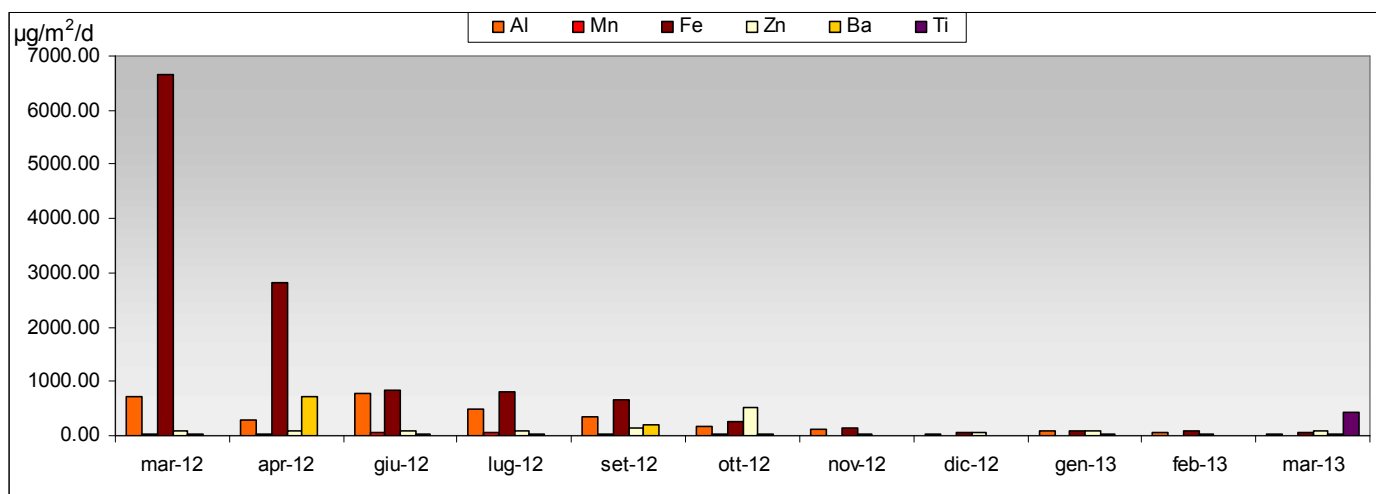
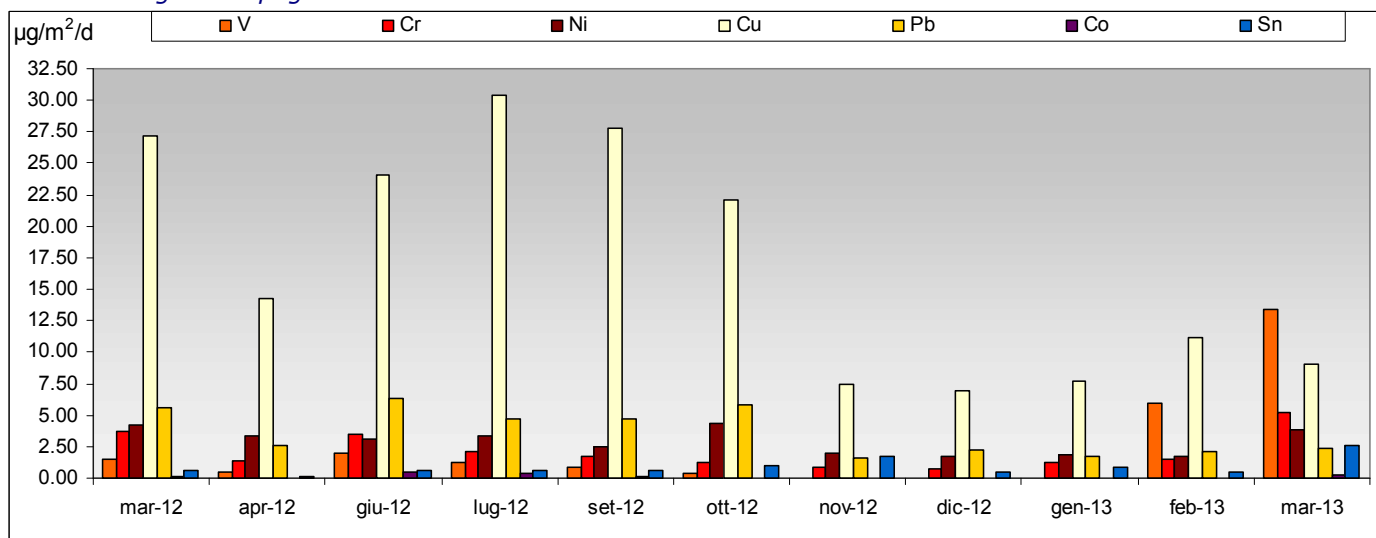
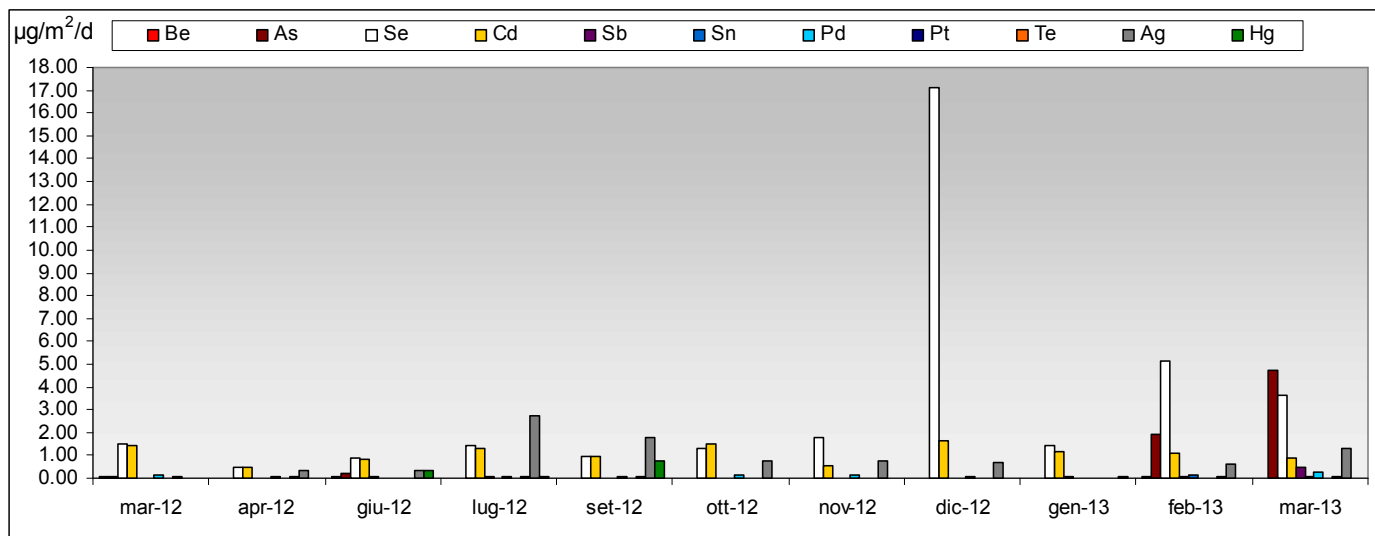


Grafico 8.1.9 andamenti mensili ratei deposizione giornalieri vanadio, cromo, nichel, rame, piombo, cobalto e stagno campagna 2012 – 2013



Al (alluminio), Mn (manganese), Fe (ferro), Zn (zinco), Ba (bario), Ti (titanio), Cr (cromo), Ni (nichel), V (vanadio), Sn (stagno), Co (cobalto), Cu (rame), Pb (piombo).

Grafico 8.1.10 andamenti mensili ratei deposizione giornalieri berillio, arsenico, selenio, cadmio, antimonio, tallio, palladio, platino e tellurio campagna 2012 – 2013



Be (berillio), As (arsenico), Se (selenio), Sb (antimonio), Cd (cadmio), Pd (palladio), Tl (tallio), Pt (platino), Te (tellurio), Ag (argento), Hg (mercurio).

8.2 Deposizione umida

Il presente capitolo raccoglie i risultati delle prove analitiche condotte sui campioni delle deposizioni umide raccolte nelle due campagne di monitoraggio 2011-2012 e 2012-2013.

tabella 8.2.1 ratei di deposizione totale annua ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{y}$) e di deposizione giornaliera ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) campagne 2011-2012 e 2012-2013 specie ioniche (bicarbonati, ammonio, nitriti, nitrati, cloruri, solfati, sodio, potassio, calcio e magnesio).

	deposizione totale $\text{mg}/\text{m}^2/\text{y}$		rateo deposizione giornaliero $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$	
	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013
HCO_3^-	3740	22092	10,2	60,5
NH_4^+	533	373	1,5	1,0
NO_2^-	12	33	0,03	0,1
NO_3^-	237	698	0,6	1,9
Cl^-	1685	1811	4,6	5,0
$\text{SO}_4^{=}$	1031	1028	2,8	2,8
Na^+	581	872	1,6	2,4
K^+	131	99	0,4	0,3
Ca^{++}	1515	1593	4,2	4,4
Mg^{++}	63	364	0,2	1,0
TOTALE	9530	28962	26	79

tabella 8.2.2 distribuzione percentuale delle specie ioniche nelle piogge campagne 2011-2012 e 2012-2013 (bicarbonati, ammonio, nitrati, cloruri, solfati, sodio, potassio, calcio e magnesio).

%	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻
2011-2012	15,9	0,7	5,6	1,4	6,1	17,7	10,8	2,5	0,1	39,2
2012-2013	5,5	1,3	1,3	0,3	3,0	6,3	3,5	2,4	0,1	76,3

tabella 8.2.3 ratei di deposizione totale annua (mg/m²/y) e di deposizione giornaliera (mg/m²/d) campagne 2011-2012 e 2012-2013 metalli (arsenico, cadmio, nichel e piombo).

	deposizione totale mg/m ² /y		rateo deposizione giornaliero µg/m ² /d	
	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013
As	74	988	0,2	2,7
Cd	26	29	0,1	0,1
Ni	483	2159	1,3	5,9
Pb	1354	1811	3,7	5,0
TOTALE	1937	4987	5,3	13,7

Grafico 8.2.1 andamenti mensili ratei totali di deposizione giornaliera specie ioniche e metalli campagne 2011-2012 e 2012-2013.

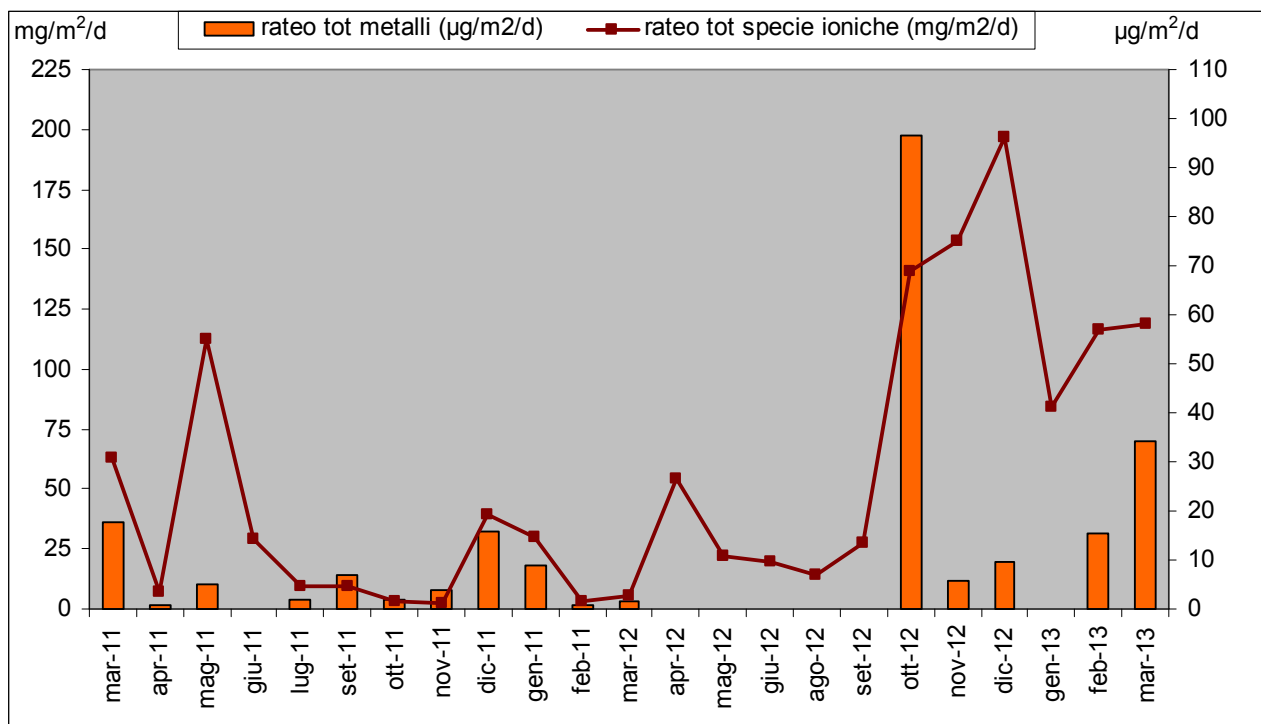
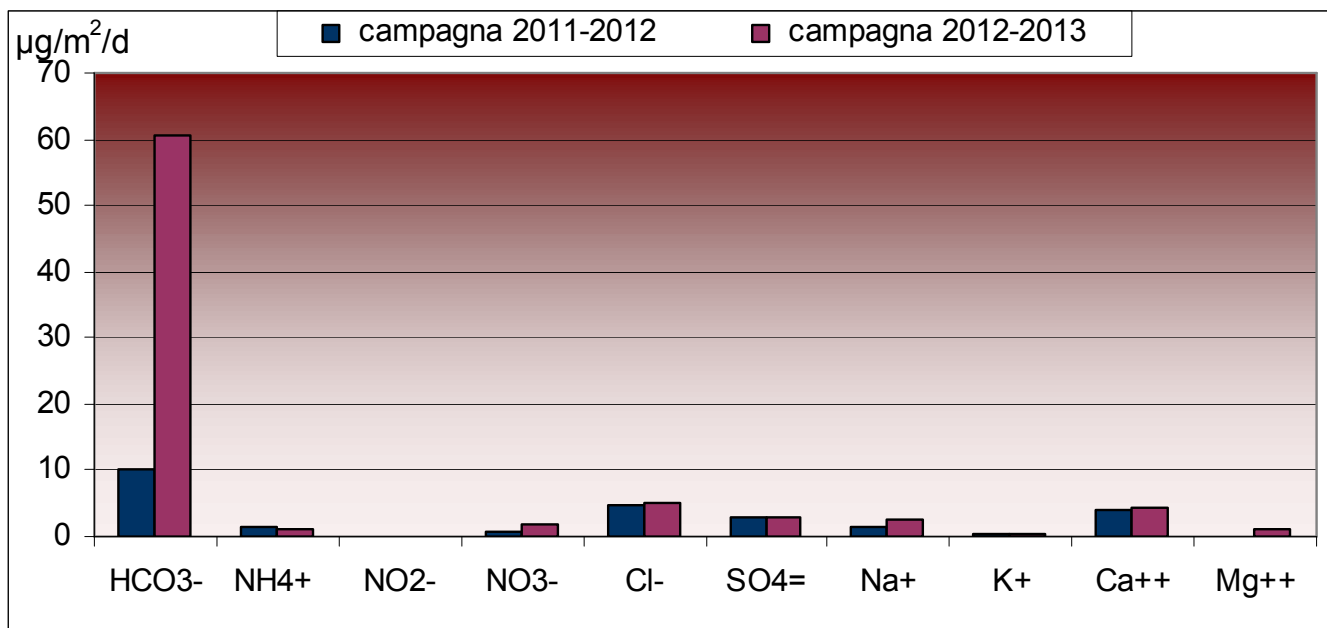
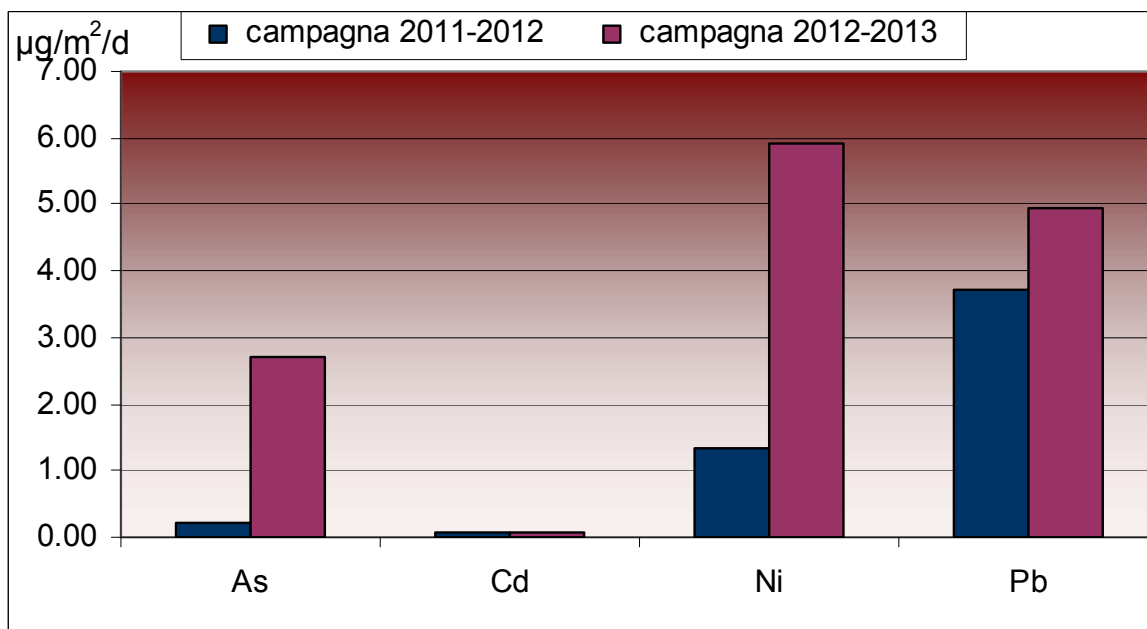


Grafico 8.2.2 andamenti temporali ratei di deposizione giornalieri specie ioniche (bicarbonati, ammonio, nitriti, nitrati, cloruri, solfati, sodio, potassio, calcio e magnesio) campagne 2011-2012 e 2012-2013.



Ca⁺⁺ (calcio), Mg⁺⁺ (magnesio), NH₄⁺ (ammonio), K⁺ (potassio), Na⁺ (sodio), Cl⁻ (cloruri), SO₄⁼ (solfati), NO₃⁻ (nitrati), NO₂⁻ (nitriti), HCO₃⁻ (bicarbonati).

Grafico 8.2.3 andamenti temporali ratei di deposizione giornaliera (µg/m²/d) campagne 2011-2012 e 2012-2013 metalli (arsenico, cadmio, nichel e piombo).



As (arsenico), Cd (cadmio), Ni (nichel), Pb (piombo).

Campagna 2011-2012 - Deposizione umida

Tabella 8.2.4 ratei di deposizione giornalieri specie ioniche (mg/m²/d - bicarbonati, ammonio, nitriti, nitrati, cloruri, solfati, sodio, potassio, calcio e magnesio) campagna 2011 – 2012

	marzo	aprile	maggio	giugno	luglio	settembre	ottobre	novembre	dicembre	gennaio	febbraio
Precipitazione raccolta (ml)	5370	450	1270	5200	4018	4550	2900	850	4850	3000	600
HCO ₃ ⁻	36,9	3,2	78,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,7	0,4
NH ₄ ⁺	1,5	1,0	3,3	4,5	2,7	2,3	0,5	0,3	0,7	0,5	0,2
NO ₂ ⁻	<0,05	0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,0	0,1	0,1	0,1
NO ₃ ⁻	<0,5	0,8	0,9	5,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,4	0,7
Cl ⁻	2,1	0,8	<0,5	8,8	3,9	2,4	0,8	0,9	21,3	13,4	0,5
SO ₄ ²⁻	4,8	0,7	1,3	7,6	2,7	5,0	1,8	1,0	4,9	3,4	0,5
Na ⁺	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	12,3	6,3	0,2
K ⁺	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,8	0,2
Ca ²⁺	17,6	0,8	28,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,7	0,4
Mg ²⁺	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,7	0,4
Totale	63	7	113	29	9	10	3	2	39	30	3

Tabella 8.2.5 ratei di deposizione giornalieri metalli (µg/m²/d - arsenico, cadmio, nichel e piombo) campagna 2011 – 2012

	marzo	aprile	maggio	giugno	luglio	settembre	ottobre	novembre	dicembre	gennaio	febbraio
As	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,4	< LOQ	< LOQ
Cd	< LOQ	< LOQ	0,10	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,7	< LOQ
Ni	7,3	0,3	2,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,2	0,5	1,5	0,7
Pb	10,3	0,4	2,5	< LOQ	1,9	6,7	1,8	0,6	13,0	6,7	< LOQ
Totale	17,6	0,7	4,9	--	1,9	6,7	1,8	3,8	15,9	8,9	0,7

grafico 8.2.4 andamenti mensili ratei di deposizione giornalieri specie ioniche (mg/m²/d - bicarbonati, ammonio, nitriti, nitrati, cloruri, solfati, sodio, potassio, calcio e magnesio) campagna 2011 – 2012

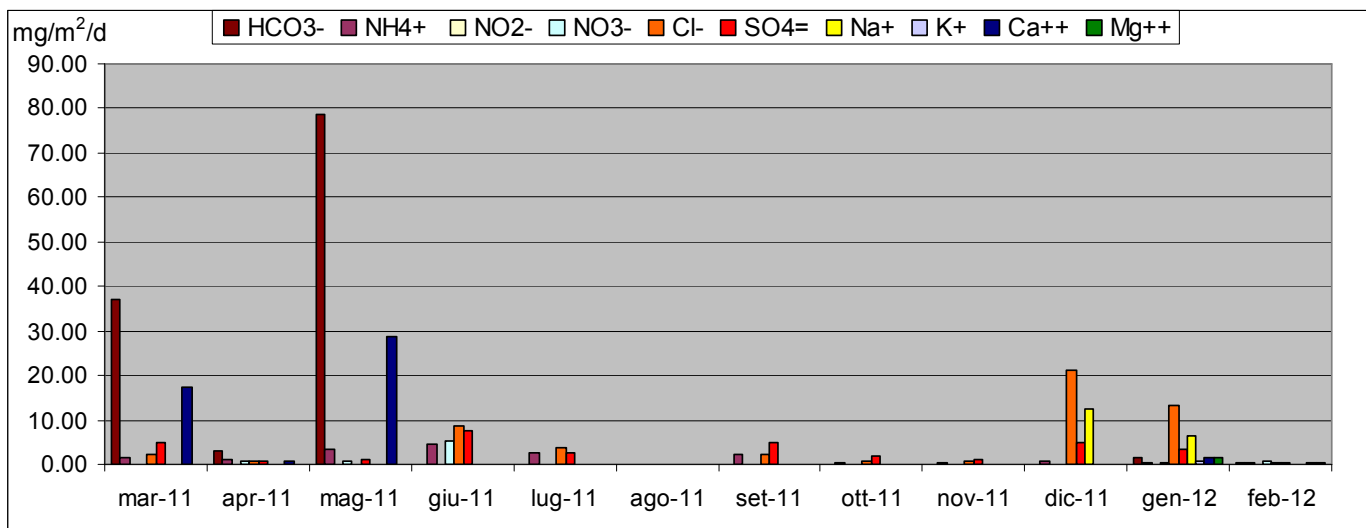
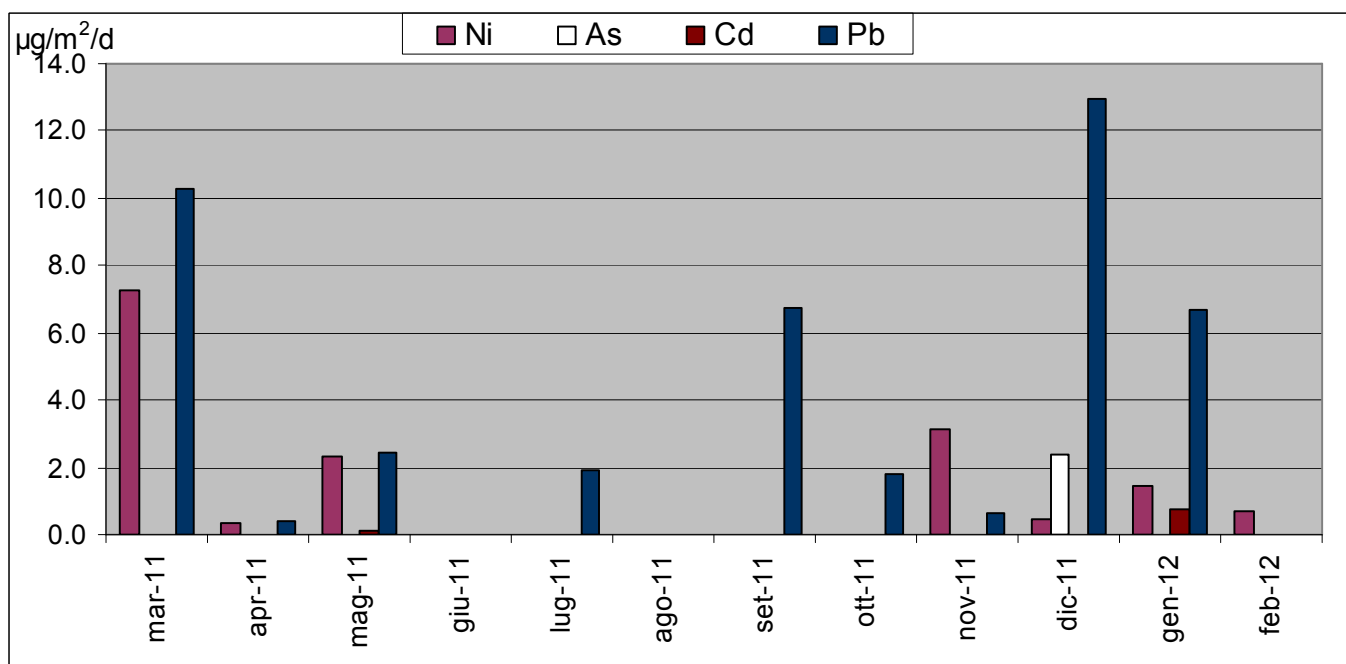
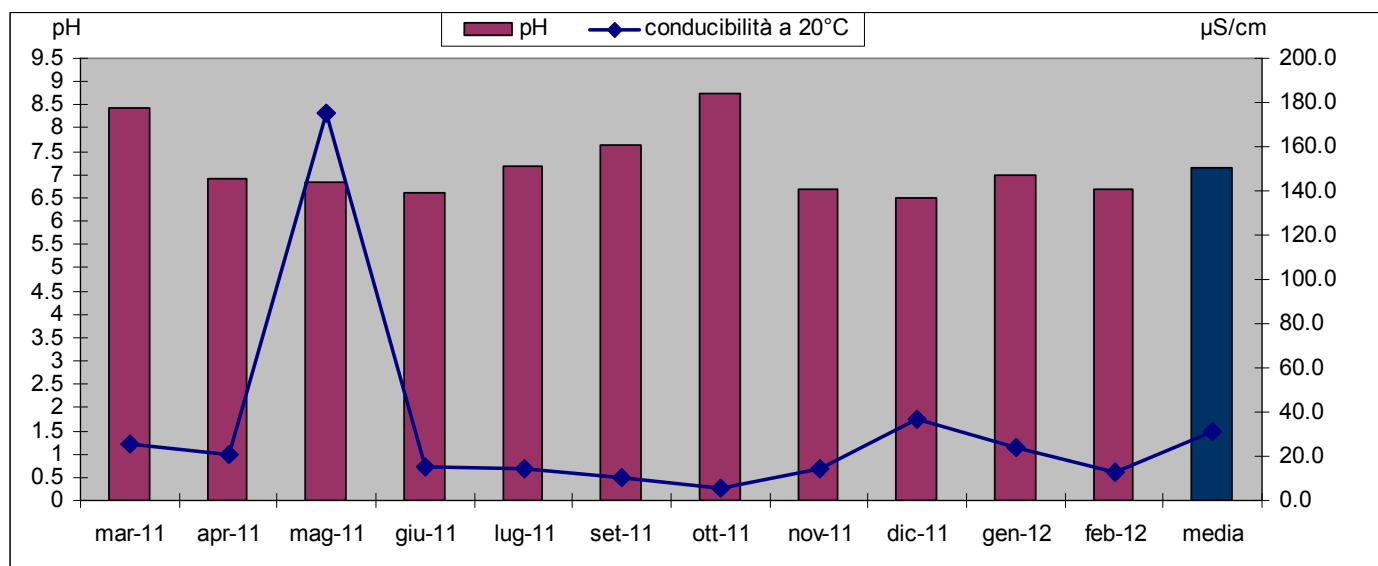


grafico 8.2.5 andamenti mensili ratei di deposizione giornalieri metalli (µg/m²/d - arsenico, cadmio, nichel e piombo) campagna 2011 – 2012



Ca⁺⁺ (calcio), Mg⁺⁺ (magnesio), NH₄⁺ (ammonio), K⁺ (potassio), Na⁺ (sodio), Cl⁻ (cloruri), SO₄⁼ (solfati), NO₃⁻ (nitrati), NO₂⁻ (nitriti), HCO₃⁻ (bicarbonati), As (arsenico), Cd (cadmio), Ni (nichel), Pb (piombo).

grafico 8.2.6 andamenti mensili pH e conducibilità campagna 2011 – 2012



Campagna 2012-2013 - Deposizione umida

Tabella 8.2.6 ratei di deposizione giornalieri specie ioniche (mg/m²/d - bicarbonati, ammonio, nitriti, nitrati, cloruri, solfati, sodio, potassio, calcio e magnesio) campagna 2012 – 2013

	marzo 2012	aprile 2012	maggio 2012	giugno 2012	agosto 2012	settembre 2012	ottobre 2012	novembre 2012	dicembre 2012	gennaio 2013	febbraio 2013	marzo 2013
Precipitazione raccolta (ml)	125	10700	5350	1350	7300	2750	15800	13000	6250	8000	7400	13000
HCO ₃ ⁻	< LOQ	38,0	18,4	9,6	4,9	15,7	106,9	106,0	165,6	72,2	78,5	109,9
NH ₄ ⁺	0,3	2,1	1,6	2,0	2,3	0,3	< LOQ	0,6	0,4	< LOQ	1,4	1,5
NO ₂ ⁻	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,5	< LOQ	0,3	0,3	< LOQ
NO ₃ ⁻	0,9	< LOQ	< LOQ	1,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,4	4,5	6,0	7,3
Cl ⁻	0,5	8,7	< LOQ	1,2	2,5	2,2	16,9	< LOQ	9,5	7,2	11,1	< LOQ
SO ₄ ⁼	1,1	5,6	2,1	2,0	4,1	1,4	< LOQ	< LOQ	4,9	< LOQ	13,4	< LOQ
Na ⁺	0,3	< LOQ	< LOQ	1,5	< LOQ	< LOQ	11,6	2,0	7,4	< LOQ	6,0	< LOQ
K ⁺	0,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,6	< LOQ	1,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Ca ⁺⁺	1,8	< LOQ	< LOQ	2,5	< LOQ	7,8	< LOQ	40,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Mg ⁺⁺	0,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,2	3,7	3,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Totale	5	54	22	20	14	28	141	154	197	84	117	119

Tabella 8.2.7 ratei di deposizione giornalieri metalli (µg/m²/d - arsenico, cadmio, nichel e piombo) campagna 2011 – 2012

	marzo 2012	aprile 2012	maggio 2012	giugno 2012	agosto 2012	settembre 2012	ottobre 2012	novembre 2012	dicembre 2012	gennaio 2013	febbraio 2013	marzo 2013
As	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	15,2	18,1
Cd	0,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Ni	0,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	44,3	< LOQ	8,7	< LOQ	< LOQ	15,9
Pb	0,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	52,1	5,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Totale	1,7	--	--	--	--	--	96,4	5,6	9,5	--	15,2	34,1

grafico 8.2.7 andamenti mensili ratei di deposizione giornalieri specie ioniche (mg/m²/d - bicarbonati, ammonio, nitriti, nitrati, cloruri, solfati, sodio, potassio, calcio e magnesio) campagna 2012 – 2013

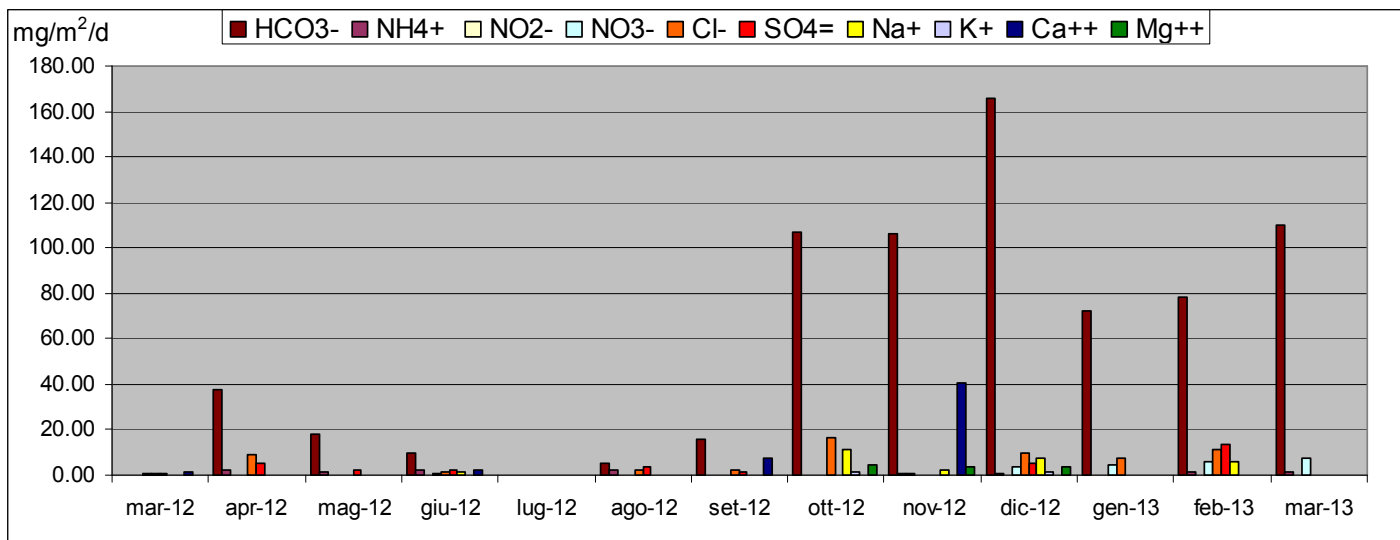
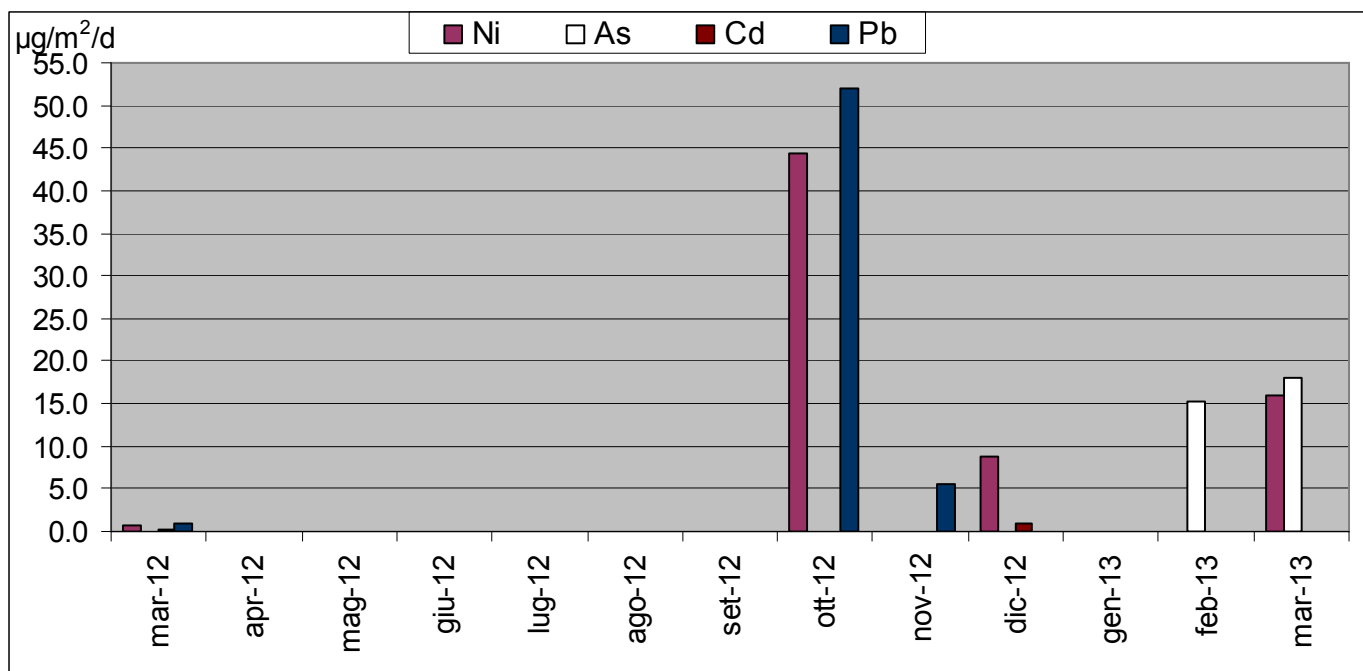
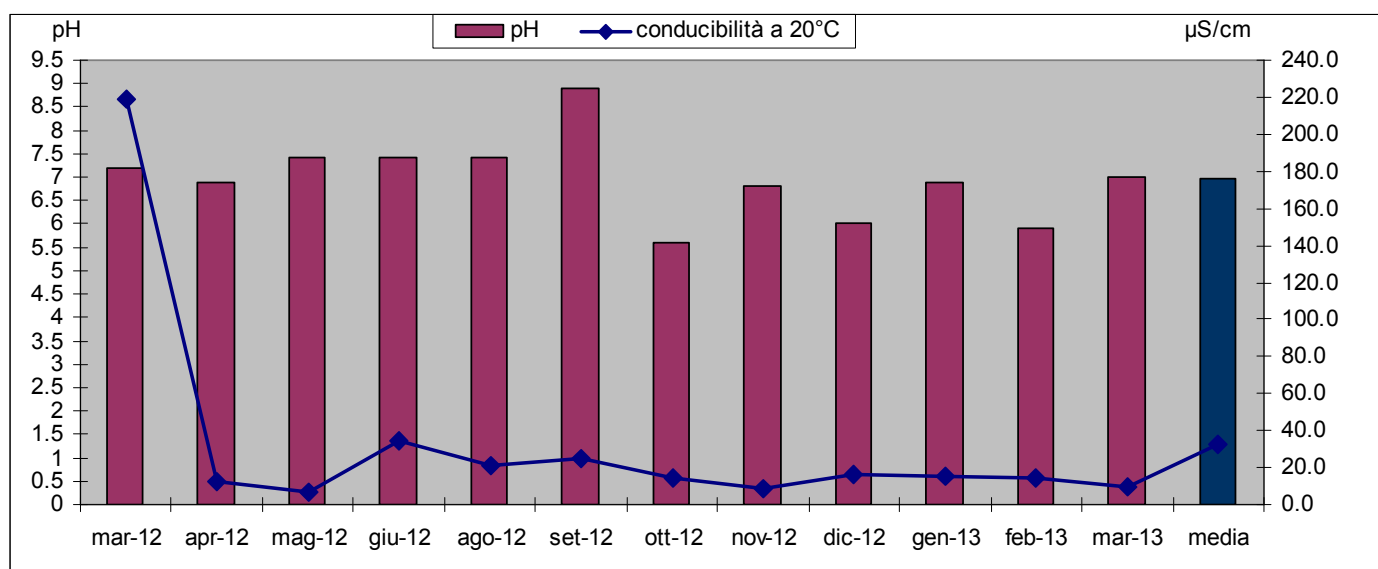


grafico 8.2.8 andamenti mensili ratei di deposizione giornalieri metalli (µg/m²/d - arsenico, cadmio, nichel e piombo) campagna 2012 – 2013



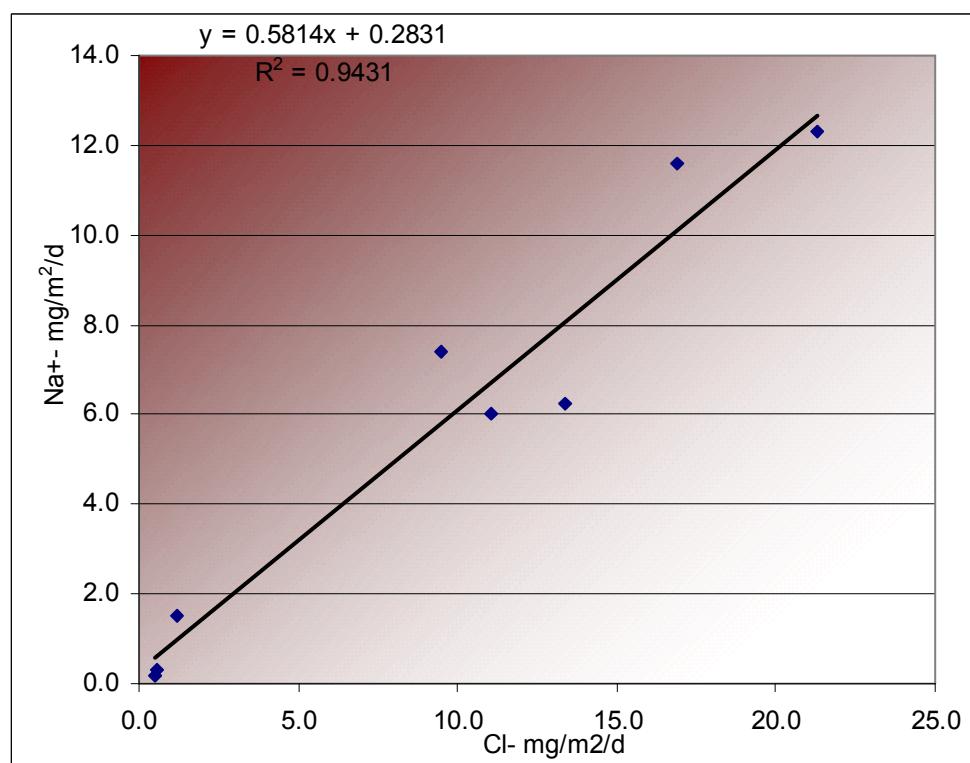
Ca⁺⁺ (calcio), Mg⁺⁺ (magnesio), NH₄⁺ (ammonio), K⁺ (potassio), Na⁺ (sodio), Cl⁻ (cloruri), SO₄⁼ (solfati), NO₃⁻ (nitrati), NO₂⁻ (nitriti), HCO₃⁻ (bicarbonati), As (arsenico), Cd (cadmio), Ni (nichel), Pb (piombo).

grafico 8.2.9 andamenti mensili pH e conducibilità campagna 2012 – 2013



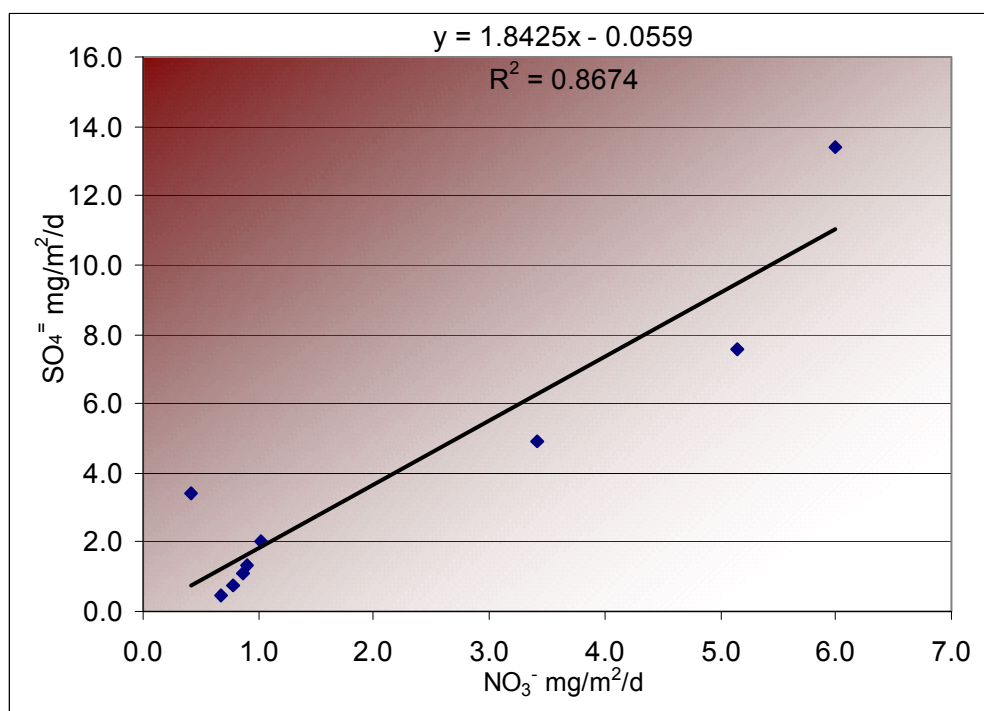
Correlazioni specie ioniche

grafico 8.2.10 correlazione ratei deposizione giornalieri tra cloruri e sodio



I valori mostrati nel grafico si riferiscono ai soli campioni mensili in cui i valori di sodio (Na^+) e cloruri (Cl^-) sono stati superiori al rispettivo limite di quantificazione del metodo.

grafico 8.2.11 correlazione ratei deposizione giornalieri tra nitrati e solfati



I valori mostrati nel grafico si riferiscono ai soli campioni mensili in cui i valori $\text{SO}_4^{=}$ (solfati) e NO_3^{-} (nitrati) sono stati superiori al rispettivo limite di quantificazione del metodo.

Elaborazioni spray marino

I valori mostrati nella tabella si riferiscono ai soli campioni mensili in cui le determinazioni analitiche di sodio e cloruri hanno fornito valori superiori al rispettivo limite di quantificazione del metodo.

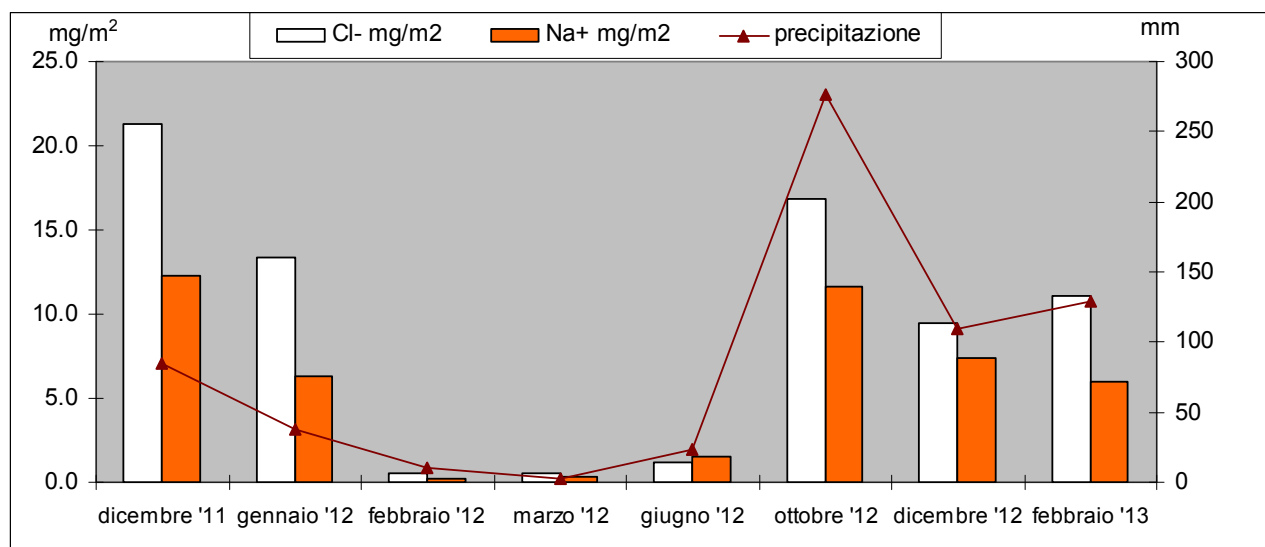
Rapporto sodio/cloruri

Tabella 8.2.8 sodio, cloruri e rapporto sodio/cloro

MESE	Na mg assoluti	Cl mg assoluti	rapporto Na/Cl
dicembre '11	21,83	37,83	0,58
gennaio '12	6,26	11,10	0,56
febbraio '12	0,30	0,78	0,38
marzo '12	0,54	0,96	0,56
giugno '12	2,57	2,03	1,27
ottobre '12	20,54	30,02	0,68
dicembre '12	13,13	16,88	0,78
febbraio '13	9,62	17,76	0,54

Na (sodio), Cl (cloro)

Grafico 8.2.12 andamento temporale della deposizione mensile di sodio, cloruri e precipitazione cumulata



Na⁺ (sodio), Cl⁻ (cloruri)

Solfati Marini

Tabella 8.2.9 solfati marini, solfati non marini, % solfati marini

MESE	solfati marini mg/m ²	solfati non marini mg/m ²	% solfati marini
dicembre '11	94	59	62
gennaio '12	47	58	45
febbraio '12	1	12	9
marzo '12	2	31	6
giugno '12	11	50	18
dicembre '12	56	96	37
febbraio '13	41	334	11
MEDIA	36	91	27

I valori mostrati nella tabella si riferiscono ai soli campioni mensili in cui le determinazioni analitiche dei solfati e del sodio hanno fornito valori superiori al rispettivo limite di quantificazione del metodo.

I solfati di origine marina sono calcolabili mediante una relazione normalmente utilizzata in letteratura, che considera i rapporti relativi tra sodio e solfati nell'acqua di mare¹:

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

I solfati di origine antropogenica, ovvero "non marini" si ottengono dalla seguente operazione:

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

¹ Nell'acqua di mare sono contenuti circa 19000 mg/kg di cloruri, 11000 mg/kg di sodio, 2700 mg/kg di solfati, 1300 mg/kg di magnesio e 400 mg/kg di calcio.

8.3 raffronto con i ratei di riferimento e rilevati in altre aree.

Deposizioni secche

'European Commission, 2001. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper'

Tabella 8.3.1 raffronto ratei di deposizione giornaliera in relazione ai ratei di deposizione per aree riportati dal documento 'European Commission, 2001. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper',

Metallo ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$)	Aree rurali	Aree urbane	Aree industriali	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013	rateo deposizione medio
Arsenico	0,082 – 0,43	0,22 – 3,4	2,0 – 4,3	0,6	0,6	0,6
Cadmio	0,011-0,14	0,16-0,90	0,12 – 4,6	1,0	1,1	1,0
Nichel	0,03 – 4,3	5 - 11	2,3 - 22	2,3	3,0	2,6

La tabella 8.3.1 riporta la variabilità dei ratei di deposizione di metalli per diverse tipologie di aree, tratti dal documento, 'European Commission, 2001. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper', rilevati in differenti nazioni europee mediante deposimetri di tipo bulk.

Dall'esame dei ratei mostrati in tabella 8.3.1., traspare una situazione articolata, giacché i ratei di deposizione giornalieri delle singole campagne di monitoraggio si collocano entro gli intervalli riscontrabili per tutte le tipologie di aree considerate. In dettaglio, si osserva che i ratei di deposizione di cadmio sono coerenti agli intervalli riscontrati nelle aree industriali, quelli di arsenico agli intervalli delle zone urbane e quelli di nichel confrontabili, sia con le aree rurali, che con quelle industriali.

L'inquadramento rispetto alle diverse tipologie di aree previste dalla posizione comune, varia se sono valutati i ratei di deposizione totali (somma dei ratei giornalieri delle deposizioni secche ed umide): all'arsenico si aggiungono anche le aree industriali (nuovo inquadramento: urbane ed industriali), il cadmio resta invariato (industriali) mentre il nichel, mantiene la rappresentatività su due aree diverse, ma con la sostituzione della zona rurale con quella industriale (nuovo inquadramento: urbane ed industriali).

Istruzioni Tecniche per il controllo della qualità dell'aria - TA Luft 24 luglio 2002

Tabella 8.3.2 raffronto ratei di deposizione giornaliera in relazione ai valori limite dei ratei di deposizione definiti dalla normativa della Germania - TA Luft 24/7/2002

$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013	rateo deposizione medio	LIMITE TA LUFT
Arsenico	0,6	0,6	0,6	4
Cadmio	1,0	1,1	1,0	2
Mercurio		0,1	0,1	1
Nichel	2,3	3,0	2,6	15
Piombo	4,1	3,7	3,9	100
Tallio	0,01	0,02	0,02	2
deposizione atmosferica totale $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$	1,0	1,7	1,4	350

Dall'esame dei dati mostrati in tabella 8.3.2, si rileva, per entrambe le campagne di monitoraggio effettuate, la conformità ai limiti normativi per le deposizioni della Germania per tutti i parametri valutati. Nella prevalenza dei casi, i ratei di Castelluccio sono inferiori di oltre l'80 % ad esclusione del cadmio, il cui scarto sul limite si attesta al -48 %. In merito al rateo di deposizione atmosferica totale, si evidenzia, non solo un ampio margine di conformità al limite della Germania, ma anche ad altri valori limite (200 mg/m²/d), fissati ad esempio, nel Regno Unito (Environment Agency – Technical Guidance Note M17), in Svizzera (OIA 1986), in Slovenia (Decret on limit values, alert thresholds and critical imission values for substances into the atmosphere Ur. L RS st 73/1994) od in Irlanda, nel quale sono definiti ratei totali caratteristici per aree diverse (Irish Institute for Industrial Research and Standards: aree rurali = < 30 mg/m²/d, aree urbane ed industriali = 80 – 130 mg/m²/d).

Anche per lo zinco, è fissato un valore limite per le deposizioni atmosferiche dalla legislazione della Confederazione Svizzera (400 µg/m²/d); in relazione al rateo di deposizione medio registrato a Castelluccio per questo metallo, si rileva la piena conformità al limite (-77 %).

La situazione di conformità ai Valori Limite fissati in Germania resta sostanzialmente invariata anche per le deposizioni totali di arsenico, cadmio, nichel e piombo (somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide), poiché gli scarti rispetto al valore limite sono nella prevalenza, mediamente inferiori del 50 % (per il piombo lo scarto sale al -92 %).

Raffronto con altre postazioni di monitoraggio del territorio italiano

Come già premesso al capitolo 7 "criteri di valutazione", sono comparati i ratei di deposizione atmosferici rilevati in altre sette campagne di monitoraggio del territorio italiano; poiché in queste campagne di monitoraggio sono stati utilizzati deposimetri diversi (tipo wet & dry e bulk), si mette in evidenza, che il raffronto più coerente, si riferisce agli stessi sistemi di campionamento wet & dry, utilizzati nella campagna di Badia al Pino (Ar) ed in quella di Coriano (FC). I ratei determinati nelle altre postazioni, pur caratterizzati dalla limitazione di essere stati determinati mediante altri sistemi di campionamento (deposimetri bulk), potranno fornire informazioni indicative per inquadrare ulteriormente il contesto della zona monitorata. In particolare, sono stati considerati i dati relativi alle presenti campagne di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche:

- campagna condotta in parallelo da ARPAT a Badia al Pino, Comune di Civitella in Val di Chiana (AR) presso l'Istituto Comprensivo Martiri di Civitella mediante deposimetro wet & dry. La zona è caratterizzata dalla presenza di sorgenti di emissione lineare (tratto autostrada A1) ed un impianto di termodistruzione di rifiuti pericolosi e non pericolosi finalizzato anche al recupero di metalli preziosi;
- campagna effettuata ARPA Emilia Romagna, Università degli Studi di Bologna nell'anno 2006 nell'area industriale di Coriano (FC) mediante deposimetro wet & dry. L'area è caratterizzata da diverse tipologie di attività produttive nonché da due impianti di termodistruzione di rifiuti. Nella campagna, sono stati determinati alcuni metalli, sia sulle deposizioni umide, sia sulle deposizioni secche. Al fine di avere una maggiore comparabilità dei dati sono stati considerati i dati separati riguardanti sia le deposizioni umide che le deposizioni secche;
- campagna di monitoraggio effettuata da ENEL nel Parco Naturale di Cavriglia (AR) nel periodo di osservazione 2009-2011 mediante deposimetro bulk. La zona rurale delle colline del Chianti è da considerarsi in sito di fondo;
- campagna condotta da SAMANET (Sezione Antinquinamento del Magistrato delle Acque) nell'anno 2008 nella laguna di Venezia mediante deposimetro bulk. Il monitoraggio è stato effettuato su dieci postazioni di campionamento della laguna di Venezia caratterizzate da più tipologie di postazioni (fondo, industriali, ed urbane);
- campagna effettuata dall'Istituto Superiore di Sanità, Azienda Sanitaria Locale della Provincia di Mantova nel Comune di Mantova ed ARPA Lombardia (rapporto ISTISAN 06/43) nel biennio 2000-2001 mediante deposimetro bulk. La campagna è stata effettuata su otto postazioni rappresentative di zone ad alta e bassa densità abitativa, industriali e di fondo. La zona industriale è rappresentata da diverse tipologie di attività produttive (cartiere, petrolchimica,

produzione energia elettrica, raffinazione petrolio, carrozzerie, verniciature, produzione manufatti plastici e metalmeccanica);

- campagna effettuata da ARPA Valle d'Aosta nella Città di Aosta nel periodo 2008-2012 mediante deposimetro bulk. Il monitoraggio è stato effettuato su quattro postazioni di campionamento riferite a zone urbane, rurali ed industriali. Adiacente all'area urbana di Aosta è insediata un'acciaiera;

- campagna effettuata da APPA Bolzano in Alto Adige negli anni 2005 e 2010 mediante deposimetri bulk e wet only. I siti oggetto dell'attività di monitoraggio sono riconducibili a zone rurali con quote di 530 e 1780 metri.

I grafici mostrati nelle pagine successive visualizzano il contesto delle deposizioni atmosferiche relativo alla Provincia di Arezzo.

Grafico 8.3.1 ratei deposizione giornalieri medi ferro, alluminio e zinco postazioni di Badia al Pino, Castelluccio e Parco Cavriglia

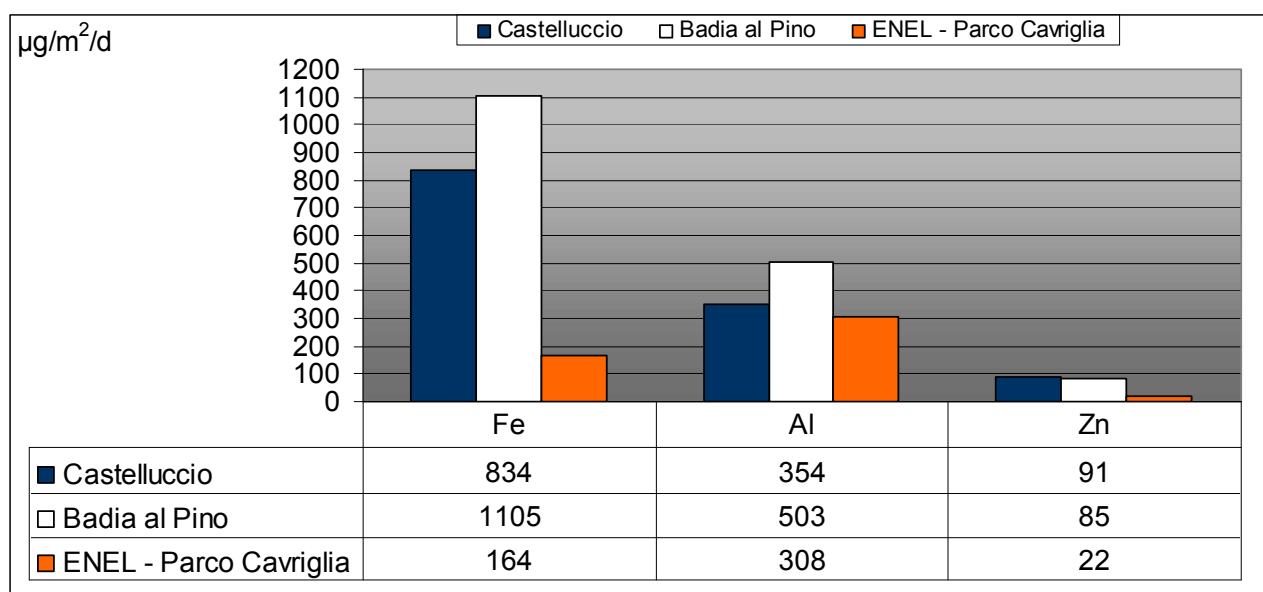
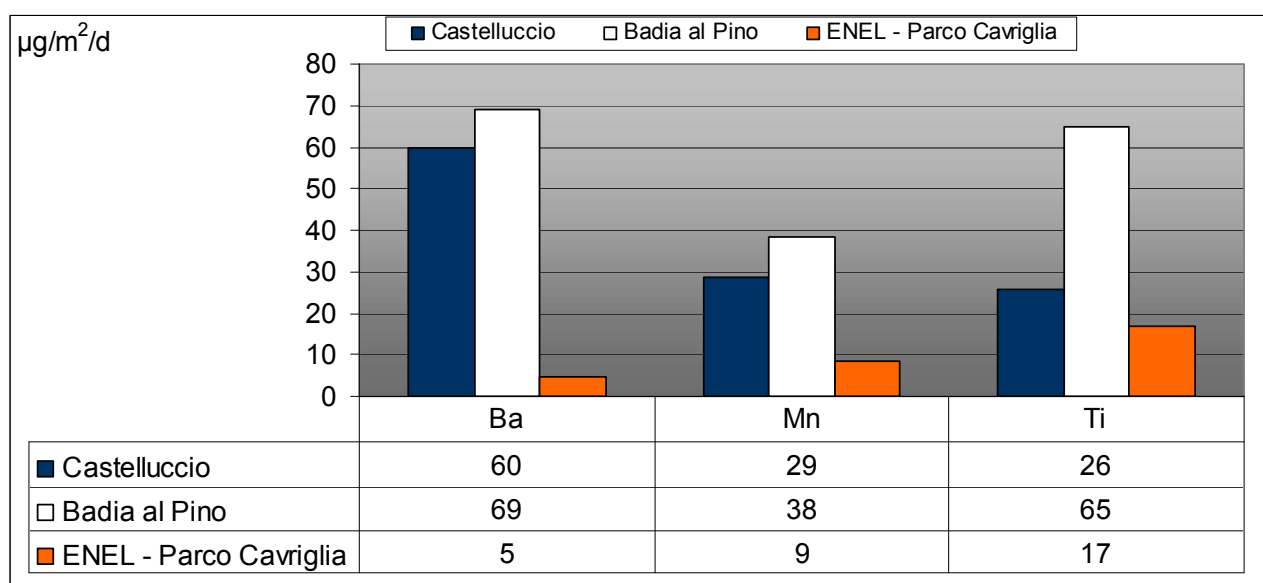
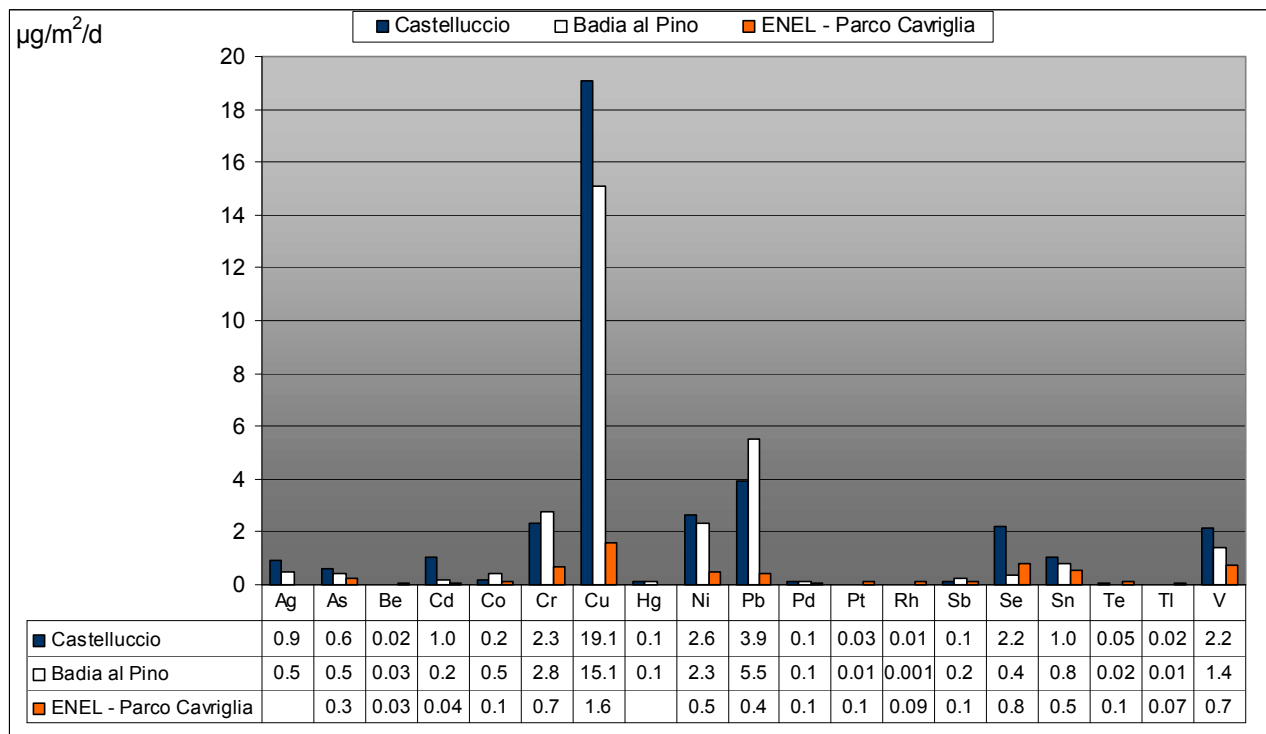


Grafico 8.3.2 ratei deposizione giornalieri medi bario, manganese e titanio postazioni di Castelluccio, Castelluccio e Parco Cavriglia



Al (alluminio), Fe (ferro), Zn (zinco), Ba (bario), Mn (manganese), Ti (titanio).

Grafico 8.3.3 ratei deposizione giornalieri medi argento, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo, rame, mercurio, nichel, piombo, palladio, platino, rodio, antimonio, selenio, stagno, tellurio, tallio, vanadio postazioni di Badia al Pino, Castelluccio e Parco Cavriglia



Cr (cromo), Ni (nichel), V (vanadio), Sn (stagno), Co (cobalto), Cu (rame), Pb (piombo), Ni (nichel), Be (berillio), As (arsenico), Se (selenio), Sb (antimonio), Cd (cadmio), Pd (palladio), Te (tellurio), Pt (platino), Ag (argento), Hg (mercurio), Tl (tallio).

Per quanto riguarda le postazioni ubicate nel territorio italiano, le tabelle seguenti sintetizzano dati comparativi delle deposizioni atmosferiche. I dati sono suddivisi in due tabelle poiché i ratei presentati nelle relazioni sono stati riferiti, sia ai ratei di deposizione giornalieri, sia ai ratei di deposizione annuali. Per le campagne caratterizzate da più postazioni di campionamento (Laguna di Venezia, Mantova e Valle d'Aosta) è presentato il rateo di deposizione medio.

Tabella 8.3.1 dati compartivi ratei medi di deposizione giornalieri ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) Badia al Pino, Castelluccio, Valle d'Aosta, Coriano, Mantova, Enel Parco Cavriglia

$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	Castelluccio	Badia al Pino	Valle d'Aosta	Coriano	Mantova	Parco Cavriglia
Alluminio	354	503	--	2000	--	308
Cadmio	1,04	0,2	--	0,6	0,5	0,04
Cromo	2,3	2,8	70	5,6	--	0,7
Mercurio	0,13	0,12	--	0,17	0,5	--
Nichel	2,6	2,3	26	5,3	4,2	0,5
Piombo	3,9	5,5	6	11,8	7,4	0,4
Rame	19,1	15,1	--	--	7,2	1,6
Vanadio	2,2	1,4	--	--	8,3	0,7
Zinco	91	85	75	--	--	22

-- metallo non determinato

Tabella 8.3.2 dati compartivi ratei medi di deposizione annuali ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$) Badia al Pino, Castelluccio, Laguna di Venezia, Enel Parco Caviglia

$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$	Castelluccio	Badia al Pino	Laguna di Venezia	Parco Caviglia
Antimonio	33	79	248	42
Arsenico	207	153	290	100
Cadmio	364	55	672	17
Cromo	807	979	536	257
Rame	6685	5316	5818	570
Ferro	286403	381302	161988	60667
Manganese	10136	13497	1633	3103
Mercurio	40	40	6	--
Nichel	916	821	1633	190
Piombo	1367	1945	11392	157
Vanadio	757	499	1109	281
Zinco	31516	29735	11864	7933

-- metallo non determinato

Deposizioni umide

Grafico 8.3.4 ratei deposizione giornalieri medi bicarbonato, ammonio, nitriti, nitrati, cloruri, solfati, sodio, potassio, calcio, magnesio postazioni di Badia al Pino, Castelluccio e Parco Caviglia

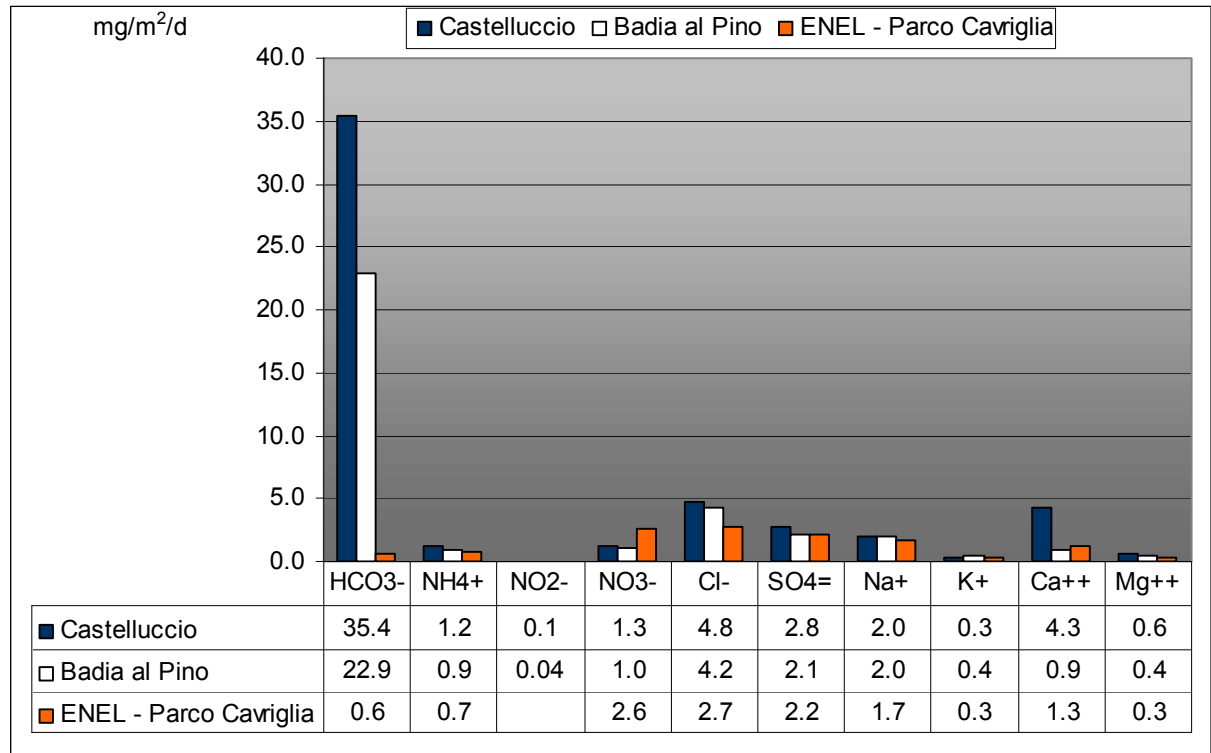
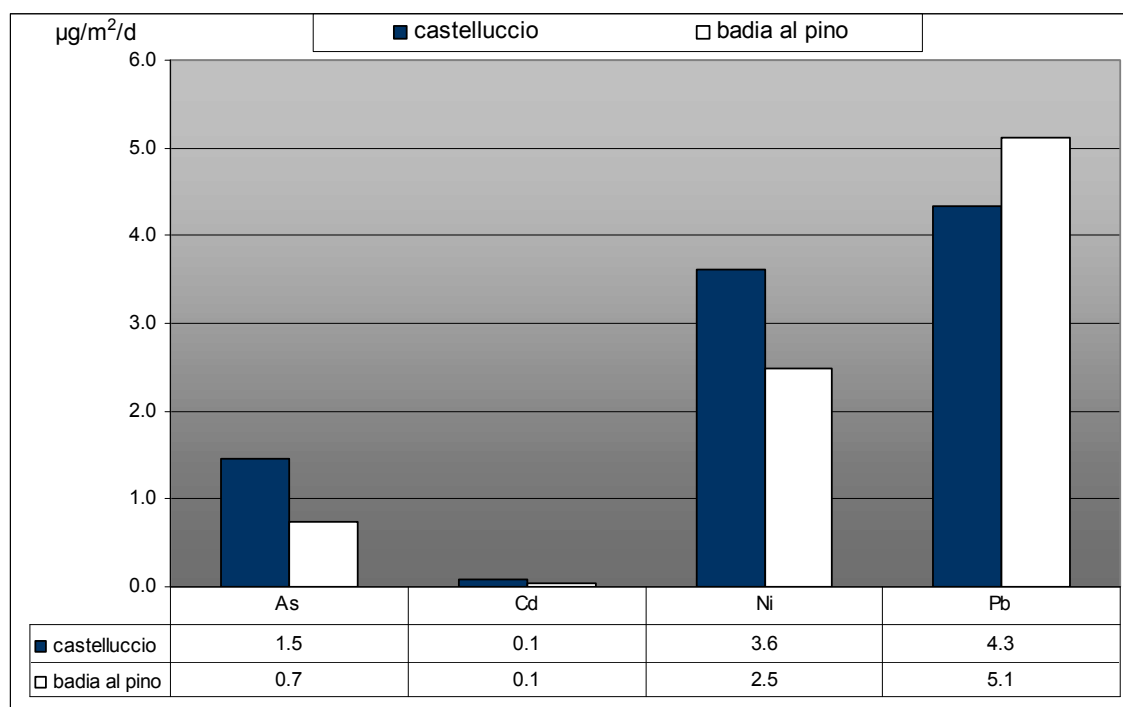


Grafico 8.3.5 ratei deposizione giornalieri medi arsenico, cadmio, nichel e piombo postazioni di Badia al Pino, e Castelluccio



Ca⁺⁺ (calcio), Mg⁺⁺ (magnesio), NH₄⁺ (ammonio), K⁺ (potassio), Na⁺ (sodio), Cl⁻ (cloruri), SO₄⁼ (solfati), NO₃⁻ (nitrati), NO₂⁻ (nitriti), HCO₃⁻ (bicarbonati), As (arsenico), Cd (cadmio), Ni (nichel), Pb (piombo).

Tabella 8.3 deposizioni umide - dati compartivi ratei medi di deposizione giornalieri (µg/m²/d) Badia al Pino, Coriano

µg/m²/d	Castelluccio	Badia al Pino	Coriano (FC)
Cadmio	0,1	0,1	1,0
Nichel	3,6	2,5	6,4
Piombo	4,3	5,1	9,3

8.4 Raffronto con i parametri meteorologici

Poiché non sono disponibili dati anemologici continui specifici della zona, sono stati utilizzati i dati meteo registrati nel periodo marzo 2011 – marzo 2013 dalla stazione meteo del Pero ubicata nel Comune di Castiglion Fibocchi (517 della rete ex-ARSIA), distante circa 8 km da Castelluccio di Capolona, in posizione occidentale, ad una quota leggermente più elevata, e limitatamente ai periodi di sovrapposizione con i periodi di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche, anche i dati rilevati nella campagna di misurazione indicativa effettuata da ARPAT a Castelluccio nell'anno 2011.

ELABORAZIONE DEPOSIZIONI E DATI METEOROLOGICI

Allo scopo di identificare eventuali settori da ritenersi significativi per la valutazione di eventuali contributi, sono state esaminati, su base mensile, i ratei di deposizione giornalieri maggiori del 60 % rispetto al corrispondente rateo di deposizione giornaliero medio calcolato su base annuale (campagne 2011-2012 e 2012-2013) e le rispettive direzioni del vento prevalenti. Sono stati valutati i ratei di deposizione giornalieri, sia delle specie ioniche, sia dei metalli.

La tabella sottostante mostra una sintesi degli incrementi percentuali mensili dei ratei di deposizione giornalieri più significativi (> 60 % del rateo di deposizione media su base annuale), nonché i relativi dati anemologici (stazione ex ARSIA Il Pero Castiglion Fibocchi) e pluviometrici (dati calcolati dalle deposizioni umide raccolte dal deposimetro della postazione di Castelluccio).

Tabella 8.4 – sintesi incrementi mensili percentuali ratei deposizione giornalieri e corrispettivi dati anemologici e pluviometrici

mese	mar-11	giu-11	ago-11	set-11	dic-11	gen-12	feb-12	lug-12	set-12	ott-12	dic-12	feb-13	mar-13
parametri	Al +109 % As +907 % Pt +846 % Sb +159 % Se +114 % V +593 %	NH ₄ ⁺ +113 % NO ₂ ⁻ +98 % SO ₄ ⁼ +99 %	Rh +301 %	Be +161 % Pb +133 % Sb +321 % K ⁺ +139 %	Cl ⁻ +296 % SO ₄ ⁼ +80 % Na ⁺ +108 % Pb +166 %	Ba +182 % Cr +124 % Fe +129 % Te +133 %	Cd +313 % Pb +172 % Te +170 % Tl +181 %	Ag +164 % Co +128 % Mn + 145 %	Ag +71 % Ba +92 % Hg + 303 %	HCO ₃ ⁻ +114 % Cl ⁻ +168 % Na ⁺ +187 % Mg ⁺⁺ +66 %	Na ⁺ +81 % Cd +74 %	Tl +319 % V +156 %	As +244 % Cr +147 % Sb +516 % Sn +194 % Ti +901 % V + 473 %
DV	ENE	ONO-O	ONO	ENE	ENE-E-ESE	E	NE-ENE	ONO	ENE	E-ENE	E-ESE	E-ENE	E-ENE
VV media (m/sec)	2,5	1,8	1,6	2,6	1,6	1,5	3,4	2,5	1,8	1,1	1,1	1,8	1,8
VV max (m/sec)	12,7	5,9	6,7	12,7	11	7,4	12,1	9,8	7,8	6,9	5,8	11,6	9,4
% calma	17,3	22,9	23	23,8	30,1	23,9	11,9	17,2	19,2	27,4	32,7	25	22,6
precipitaz (mm)	93,8	90,9	0,0	79,5	84,8	37,6	10,5	0,0	48,1	276,1	109,2	129,3	227,2

Al (alluminio), Ag (argento), As (arsenico), Ba (bario), Berillio (Be), Co (cobalto), Cd (cadmio), Cr (cromo), Fe (ferro), Hg (mercurio), Mn (manganese), Pb (piombo), Pt (platino), Rh (rodio), Sb (antimonio), Sn (stagno), Se (selenio), Te (tellurio), Tl (tallio), Ti (titanio), V (vanadio), NH₄⁺ (ammonio), NO₂⁻ (nitriti), SO₄⁼ (solfati), K⁺ (potassio), HCO₃⁻ (bicarbonati), Cl⁻ (cloruri), Na⁺ (sodio), Mg⁺⁺ (magnesio), DV (direzione vento), VV (velocità vento).

Si evidenzia che nei mesi di agosto, settembre e dicembre 2011 sono disponibili i dati anemologici registrati dal sensore installato nell'autolaboratorio per il monitoraggio della qualità dell'aria di ARPAT, nell'ambito delle campagne di monitoraggio estive, autunnali ed invernali della campagna di monitoraggio indicativa di Castelluccio. Per quanto attiene la direzione del vento, nel mese di agosto i settori di prevalenza del vento sono stati Ovest-Sud-Ovest, Nord e Nord-Est, nel mese di settembre Sud-Sud-Est, Ovest e Ovest-Sud-Ovest e nel mese di dicembre Nord-Ovest, Nord-Nord-Ovest, Nord, Nord-Nord-Est e Sud-Sud-Ovest.

Occorre considerare, che la postazione del Pero (Castiglion Fibocchi) è caratterizzata da una localizzazione, che può non essere del tutto assimilabile, sotto il profilo orografico (e quindi anemologico), a quella di Castelluccio.

Dall'esame dei dati mostrati nella tabella 8.4 presentata in pagina precedente, pare che, complessivamente, non vi siano evidenze significative tra incrementi rilevanti dei ratei di deposizione e settori di provenienza del vento riconducibili all'impianto TCA (settori Nord e Nord-Nord-Est), ad esclusione di un solo caso, relativo al mese di febbraio 2012, nel quale i settori prevalenti di Nord-Est, sono riconducibili sostanzialmente al settore orientale della zona industriale. Si dovrebbe però anche considerare, che la misurazione indicativa effettuata da ARPAT nell'anno 2011 mediante autolaboratorio a Castelluccio, ha raccolto dati anemologici caratterizzati da una rosa dei venti con settori prevalenti di Nord e Nord-Nord-Est, relazionabili alla zona industriale ed all'impianto TCA, in particolare nelle stagioni della primavera, dell'estate e dell'inverno. Inoltre, studi modellistici sulle ricadute delle emissioni in atmosfera dell'impianto TCA, in considerazione della modesta quota di sbocco dei punti emissivi, hanno evidenziato una dispersione spaziale limitata, poiché i livelli di concentrazione delle ricadute tendono ad aumentare sensibilmente avvicinandosi alle emissioni; in questo contesto, considerata la breve distanza del deposimetro alla zona industriale (circa 180 metri), sarebbero significative anche le situazioni relative alla calma di vento.

In conclusione, in considerazione della mancanza di dati meteo in situ dalla copertura temporale estesa, è da ritenere da una parte, che le elaborazioni con i dati meteo della stazione di Castiglion Fibocchi diano un orientamento puramente indicativo, in considerazione della non completa assimilabilità della stazione meteo del Pero alla zona di Castelluccio, e dall'altra, che sia le misurazioni indicative anemologiche effettuate in situ, sia gli studi modellistici di ricadute alle emissioni, metterebbero in rilievo, più in generale, corrispondenze, tra i settori relativi alla zona industriale e l'ubicazione del deposimetro.

9 - Valutazione dei risultati

Deposizione secche

Il raffronto con i valori limite dei ratei di deposizione definiti dalla normativa della Germania – TA Luft 24/7/2002 mette in evidenza una piena conformità ai limiti per tutti i parametri valutati; i relativi scarti sono caratterizzati da ampi margini (i ratei di deposizione di Castelluccio sono, mediante, inferiori di oltre l'80 % rispetto ai valori limite; il parametro più significativo è rappresentato dal cadmio il quale presenta uno scarto rispetto al limite, inferiore del 48 %).

Se sono valutate le deposizioni totali (somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide di arsenico, cadmio, nichel e piombo), la situazione di conformità ai Valori Limite fissati in Germania resta sostanzialmente invariata giacché gli scarti medi rispetto al limite, si assestano su livelli attorno al 50 %.

In relazione al documento, European Commission, 2001. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper', rilevati in differenti nazioni europee, i ratei di deposizione giornaliera di arsenico, cadmio e nichel determinati nelle deposizioni secche si collocano entro gli intervalli riscontrabili per tutte le aree considerate: l'arsenico è coerente agli intervalli riscontrati alle aree urbane, il cadmio alle aree industriali ed il nichel sia alle aree rurali, sia alle aree industriali. L'inquadramento rispetto alle diverse tipologie di aree, cambia se sono valutati i ratei di deposizione totali (somma dei ratei delle deposizioni giornaliere secche ed umide): in merito all'arsenico ed al nichel si registra il passaggio alla confrontabilità sia alle aree urbane, che alle aree industriali, mentre il cadmio, resta invariato alle sole aree industriali.

Con riferimento ai valori limite fissati dalla normativa della Confederazione Svizzera per le deposizioni atmosferiche di zinco, è osservata una situazione di piena conformità al valore limite (-77 %).

Per quanto attiene le Provincia di Arezzo, se consideriamo i ratei di deposizione giornalieri medi ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) rilevati nelle postazioni di campionamento di Badia al Pino Comune di Civitella di Val di Chiana (indagine effettuata da ARPAT con deposimetro e metodi di analisi analoghi - grafici 8.3.1, 8.3.2 e 8.3.3) e del Parco di Cavriglia (campagna effettuata da ENEL), si rileva che:

- in relazione alla postazione di Badia al Pino, i ratei di Castelluccio presentano dati più elevati di cadmio (+570%), argento (+100 %), vanadio (+51 %), stagno (+34 %), ed arsenico (+32 %) e più bassi di antimonio (-58 %), cobalto (-57 %), piombo (-29 %) e cromo (-17 %). Il mercurio risulta sostanzialmente equivalente. Per quanto riguarda i metalli terrigeni, Castelluccio registra sostanzialmente ratei meno elevati (alluminio -30 %, ferro -25 %, manganese -24 %). Altri metalli quali platino, rodio e tallio, da ritenersi meno rilevanti sotto il profilo quantitativo, presentano ratei di deposizione più elevati a Castelluccio;
- il rateo di deposizione giornaliero totale di Castelluccio resta tuttavia più basso di Badia Al Pino (-26 %);
- la valutazione comparativa dei ratei di deposizione della postazione rurale del Parco di Cavriglia, evidenzia, come era prevedibile supporre, dati prevalentemente più elevati a Castelluccio (da 26 volte più elevati per il cadmio a 1,2 più elevati per l'alluminio).

I valori medi dei ratei di deposizione giornalieri, sono stati calcolati su tutto il periodo di osservazione delle campagne 2011-2012 e 2012-2013 delle postazioni di Badia al Pino e Castelluccio mentre quelli della postazione del Parco di Cavriglia sul triennio 2009, 2010 e 2011.

Ad ulteriore confronto, in relazione ai ratei di deposizione atmosferici di alcuni metalli registrati nell'area industriale di Coriano (FC) (2006), in Valle D'Aosta (2007 e 2012), Mantova (2000-2001), e Laguna di Venezia (2008) si evidenzia, per la postazione di Castelluccio, il quadro sottostante, caratterizzato dai seguenti scarti percentuali:

antimonio – più bassi della laguna di Venezia (-32 %);

arsenico - più bassi della laguna di Venezia (-41 %);

cadmio – più alti di Coriano (+123 %) e di Mantova (+146 %), ma più bassi della laguna di Venezia (-32 %);

cromo – più alti della Laguna di Venezia (+41 %), ma più bassi della Valle d'Aosta (-97 %) e di Coriano (-61 %);

mercurio – più alti della Laguna di Venezia (+599 %), ma più bassi di Mantova (-72 %), e di Coriano (-23 %);

nichel - più bassi di Coriano (-51 %), della Valle D'Aosta (-90 %), di Mantova (-39 %) e della laguna di Venezia (-45 %);

piombo – più bassi di Coriano (-69 %), della Valle D'Aosta (-41 %), di Mantova (-50 %) e della laguna di Venezia (-89 %);

rame – più alti della laguna di Venezia (+15 %), e di Mantova (+163 %);

vanadio – più alti della laguna di Venezia (+23 %), ma più bassi di Mantova (-54 %).

Per quanto attiene i dati comparativi dell'altra campagna di monitoraggio effettuate nelle postazioni rurali dell'Alto Adige (2005 e 2010) si rileva, come atteso, che i ratei sono nella prevalenza dei casi inferiori in Alto Adige.

In merito alla tipologia di deposimetri utilizzati nelle campagne di monitoraggio delle deposizioni, i dati più confrontabili sono riferibili alle postazioni di Badia Al Pino (Ar) e di Coriano (FC).

Sono riscontrate variazioni temporali di rilievo su base annuale, relative alle due campagne di monitoraggio 2011-2012 e 2012-2013 (tabella 8.1.1 e grafici 8.1.1, 8.1.2 e 8.1.3):

significativo è da ritenere il rateo giornaliero totale, che nella campagna 2012-2013, è incrementato del 36 %. Sono inoltre aumentati, anche i ratei di deposizione del titanio (+83 %), del bario (+81 %), del nichel (+23 %) e del vanadio (+18 %). Sono interessati invece da una riduzione, circa il 50 % dei metalli determinati, come ad esempio il platino (-381 %), cobalto (-101 %), antimonio (-73 %) e palladio (-48 %). Il cadmio resta invece sostanzialmente stabile.

In relazione ai parametri di sintesi elaborati sui ratei di deposizione giornalieri (allegato 2), si osserva che su base mensile, la deviazione standard supera il valore medio dei ratei di deposizione giornaliera per circa il 42 % dei metalli determinati, ad indicare, che circa la metà dei metalli che caratterizzano le deposizioni secche di Castelluccio sono affetti da una maggiore variabilità; quelli più significativi sono riconducibili, prevalentemente, ai metalli terrigeni quali ferro, alluminio, bario, zinco, titanio e manganese. Il raffronto fra i valori della deviazione standard e quelli della media, conferma fundamentalmente quanto visto sopra poiché valori più elevati di deviazione standard rispetto alla media sono rilevati per ferro, titanio, selenio, vanadio ed arsenico.

Inoltre, la presenza di valori dei ratei di deposizione giornaliera medi sempre superiori ai valori delle mediane per la maggioranza dei metalli (ad esclusione del nichel), indica che i dati fuori linea, ovvero più distanti dalla popolazione di dati osservati, hanno un peso più significativo sull'andamento normale delle deposizioni di Castelluccio. I metalli che presentano un spiccata propensione a questo andamento sono il ferro, il bario, il titanio, il vanadio e l'alluminio; per contro, i metalli contraddistinti da andamenti più omogenei sono il nichel, il rame, e l'argento.

Le elaborazioni grafiche box plot forniscono informazioni di maggior dettaglio sulla distribuzione dei ratei di deposizione giornalieri, e confermano, sostanzialmente, quanto valutato sopra, poiché per alcuni metalli, le distanze tra quartili (1° e 3°) dal valore minimo e massimo sono, nella prevalenza dei casi, essenzialmente diverse; in particolare, per il ferro, il bario, il titanio, il vanadio, il cobalto, lo stagno, l'arsenico, l'antimonio, ed il mercurio ad indicare una forte asimmetria sulla distribuzione dei ratei di deposizione giornalieri. Presentano invece una maggiore simmetria, le distribuzioni dei ratei di rame, piombo ed argento.

Dall'esame degli andamenti mensili dei ratei di deposizione giornalieri (tabelle 8.1.3 e 8.1.4, grafici 8.1.5, 8.1.6, 8.1.7, 8.1.8, 8.1.9 e 8.1.10), sono registrati incrementi significativi (espressi in % rispetto al rateo di deposizione giornaliero medio annuale) di **argento** (luglio 2012 +164% e settembre 2012 +71 %), **arsenico** (marzo 2011 +907 %, e marzo 2013 +244 %), **antimonio** (marzo 2011 +159 %, settembre 2011 +133 % e marzo 2013 +516 %), **bario** (gennaio 2012 +182 % e settembre 2012 +92 %), **berillio** (settembre 2011 +161 %), **cadmio** (febbraio 2012 +313 % e dicembre 2012 +74 %), **cobalto** (luglio 2012 +128 %), **cromo** (gennaio 2012 +124 % e marzo 2013 +147 %), **mercurio** (settembre 2012 +303 %), **piombo** (settembre 2011 +133 %, dicembre 2011 +166 % e febbraio 2012 +172 %), **stagno** (marzo 2013 +194 %) e **vanadio** (marzo 2011 +593 %, febbraio 2013 +156 % e marzo 2013 +473 %).

I ratei di deposizione giornalieri totali più significativi (grafico 8.1.4) si sono verificati nei mesi di **marzo 2012** (7,6 mg/m²/d) ed **aprile 2012** (4,0 mg/m²/d).

La comparazione dei profili (rappresentati dalla percentuale del rateo di deposizioni giornaliero riferito al rateo di deposizione totale) dei metalli delle deposizioni secche delle postazioni di Castelluccio e Badia al Pino mette in rilievo che sostanzialmente sono caratterizzati da impronte simili. Se si scende nel dettaglio (allegato 3 grafici 3.1.1 – 3.1.2), escludendo i metalli tipicamente terrigeni (ferro, alluminio, zinco e manganese che rappresentano l'elemento consistente del profilo stesso), i quali appiattiscono i contorni dell'impronta riferita agli altri metalli, si osserva che il profilo è caratterizzato sostanzialmente dal piombo, cromo, nichel, selenio, stagno, vanadio, rame e cadmio.

Deposizione umide

In riferimento ai ratei di deposizione giornalieri medi ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) rilevati nelle postazioni di campionamento di Badia al Pino (Ar) – (indagine effettuata da ARPAT con deposimetro e metodi di analisi analoghi) e del Parco Naturale di Cavriglia Comune di Cavriglia (stazione di misurazione ubicata in zona rurale - indagine effettuata da CESI per conto di ENEL – S. Barbara), si rileva in prima istanza (grafico 8.3.4), che il rateo totale relativo alla postazione di Castelluccio è superiore del 51 % rispetto alla postazione di Badia al Pino e del 327 % rispetto alla postazione rurale di ENEL Parco Cavriglia. Tenendo a riferimento la postazione di Badia al Pino, sono registrati per la prevalenza degli inquinanti, ratei di deposizione giornalieri più elevati a Castelluccio ad esclusione del potassio e del sodio; le specie ioniche più rappresentative sono riferite al calcio (+349 %), ai bicarbonati ed ai nitriti (+54 %). La situazione è sostanzialmente equivalente se si comparano anche i ratei della postazione rurale di Cavriglia, con la differenza (attesa), che i gli scarti sono più elevati.

La significativa differenza del rateo di deposizione giornaliero medio dei bicarbonati di Castelluccio e Badia al Pino rispetto alla postazione rurale di Cavriglia (grafico 8.3.4), è presumibilmente da attribuire al diverso tenore di anidride carbonica, significativamente più basso per la zona rurale di Cavriglia rispetto alle zone antropizzate di Badia al Pino e Castelluccio (la reazione di acqua ed anidride carbonica in atmosfera determina l'acido carbonico, il quale può ionizzare nelle deposizioni umide determinando il bicarbonato). I valori medi dei ratei di deposizione giornalieri delle postazioni di Badia al Pino e Castelluccio sono stati calcolati su tutto il periodo di osservazione delle campagne 2011-2012 e 2012-2013, mentre quelli della postazione del Parco di Cavriglia sul triennio 2009, 2010 e 2011.

Sono riscontrate significative variazioni temporali su base annuale in relazione ai ratei di deposizione giornalieri ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) determinati nelle due campagne di monitoraggio 2011-2012 e 2012-2013 (grafici 8.2.1, 8.2.2 e 8.2.3): il rateo di deposizione totale ha registrato nella campagna 2012-2013 un incremento del 204 %, come del resto le specie ioniche dei bicarbonati (+491 %), del magnesio (+478 %), dei nitrati (+195 %) e dei nitriti (+166 %). In controtendenza le variazioni temporali dello ione ammonio (-30 %) e del potassio (-25 %) i quali nella campagna 2012-2013 hanno registrato un decremento (analogo andamento è stato riscontrato per la postazione di Badia al Pino).

E' da ritenere che l'andamento quasi generalizzato all'incremento dei ratei di deposizione giornalieri sia riconducibile all'aumento della precipitazione cumulata annuale pari al 209 % (da 514,8 mm nella campagna 2011-2012 a 1590,6 mm nella campagna 2012-2013).

Dalla valutazione degli andamenti mensili dei ratei di deposizione giornalieri sono riscontrati significativi incrementi mensili dei ratei di deposizione giornalieri dei **solforati** (giugno 2011 +99 % e dicembre 2011 +80 %), dei **nitriti** (giugno 2011 +98 %), dei **cloruri** (dicembre 2011 +296 %, ed ottobre 2012 +168 %), dell'**ammonio** (giugno 2011 +113 %), del **sodio** (dicembre 2011 +108 % ed ottobre 2012 +187 %), del **potassio** (settembre 2011 +139 %) e del **magnesio** (ottobre 2012 +66 %). L'incremento percentuale si riferisce al rateo di deposizione giornaliero medio annuale.

Relativamente al potassio, è osservata la tendenza relativa all'aumento dei ratei nel periodo autunnale; questo sarebbe in coerenza a quello riscontrato sia nella postazione di Badia al Pino (monitoraggio delle deposizioni atmosferiche), sia nell'area urbana di Arezzo (campagna di speciazione chimica del $\text{PM}_{2,5}$).

L'esame degli andamenti mensili dei ratei di deposizione giornalieri registrati nella postazione di Badia al Pino, mette in evidenza che gli incrementi significativi delle specie ioniche si riferiscono, nella prevalenza dei casi, agli stessi riferimenti temporali relativi alla postazione di Castelluccio (giugno, settembre, dicembre 2011 ed ottobre e dicembre 2012).

I ratei giornalieri totali più elevati sono stati riscontrati nella campagna 2012-2013 (grafico 8.2.1 e tabelle 8.2.4 e 8.2.6), in particolare nei mesi di dicembre ($197 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{d}$), novembre 2012 ($154 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{d}$), ottobre 2012 ($141 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{d}$) e maggio 2011 ($113 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{d}$); il mese di ottobre 2012 è stato il più piovoso della campagna di monitoraggio (tabelle 1.1.1 e 1.1.2 – allegato 1).

Relativamente alla componente spray marino (grafico 8.2.12), sono registrati incrementi di rilievo dei ratei di deposizione giornaliera dei cloruri e del sodio nei mesi di dicembre 2011, gennaio 2012, ottobre 2012, dicembre 2012 e febbraio 2013; tale trend è probabilmente indicativo di processi di trasporto dalle aree marine. E' da ritenere tuttavia, che il contributo di questa componente sia poco significativo per la zona di Castelluccio poiché il rapporto in massa Na/Cl, che assume il valore di 0,56, è stato registrato solo nei mesi di gennaio e marzo 2012 (tabella 8.2.7); tuttavia, rapporti in massa molto vicini al valore teorico sono stati rilevati anche nei mesi di dicembre 2011 e febbraio 2013. Il rapporto Na/Cl tende ad essere spesso più elevato di quello teorico (0,62 – 0,73), in questo caso, viene ritenuto tipico di masse d'aria invecchiate, in cui i cloruri dello spray marino sono stati sostituiti da nitrati; nella campagna di monitoraggio di Castelluccio il rapporto da attribuire alle masse d'aria invecchiate sarebbe quello del mese di ottobre 2012. Complessivamente, i valori del rapporto Na/Cl indicativi dello spray marino sono da considerarsi nella buona parte dei casi coerenti agli incrementi mensili dei ratei di deposizione giornalieri dei cloruri e del sodio indicati sopra.

In merito alla valutazione della quantità di solfati di origine marina, è stata effettuata l'elaborazione dei solfati totali; questi sono dati dalla somma dei solfati costituenti l'aerosol secondario (sotto forma di solfato di ammonio e solfato di ammonio acido), e dei solfati presenti nell'acqua di mare, trasportati dalle masse di aria assieme agli altri sali marini di cui il cloruro di sodio è il costituente prevalente. I risultati delle elaborazioni effettuate sul calcolo dei solfati marini sono mostrati nella tabella 8.2.9, dal quale si rileva (come già affermato per la componente aerosol marina-NaCl), che l'entità marina dei solfati nella zona di Castelluccio sia poco significativa, poiché sarebbe riconducibile a pochi mesi nell'intero biennio considerato (27 %). Le percentuali di solfati marini più significative (dicembre 2011, gennaio 2012 e dicembre 2012), sono prevalentemente coerenti ai rapporti Na/Cl attribuibili allo spray marino (NaCl).

Gli andamenti mensili di pH mettono in evidenza valori, che nella prevalenza dei casi, ricadono nell'intervallo di normalità (5,0 – 6,5). La distribuzione dei valori mensili è contraddistinta da una discreta simmetria ad indicare una sostanziale stabilità. Relativamente alla conducibilità, gli andamenti temporali dei valori medi mensili sono invece caratterizzati da una significativa asimmetria.

Per quanto attiene i metalli, dal raffronto con i ratei medi di deposizione giornalieri ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) (grafico 8.3.5) relativi alle postazioni di campionamento di Badia al Pino Comune di Civitella in Val di Chiana e Coriano (FC) si rileva in un caso, che i ratei sono, nella prevalenza dei casi, più bassi della postazione di Coriano (Castelluccio: cadmio -93 %, nichel -43 %, piombo -53 %) e nell'altro, più elevati di Badia al Pino, ad eccezione del solo piombo (Castelluccio: cadmio +44 %, nichel +45 %, piombo -15 %, arsenico +42 %).

Sono rilevate variazioni temporali, in alcuni casi significative, dei ratei di deposizione giornalieri relativi alle due campagne di misurazione (grafico 8.2.3): arsenico e nichel, registrano nella campagna 2012-2013 incrementi rilevanti, rispettivamente di 14 e 4,5 volte, mentre per cadmio e piombo l'incremento è più contenuto (piombo 1,3 volte, arsenico 1,1 volte). Relativamente all'arsenico ed al nichel, analogo andamento è stato registrato nelle deposizioni secche.

Tale andamento sarebbe sostanzialmente riconducibile all'incremento significativo delle precipitazioni atmosferiche registrato nella campagna di monitoraggio 2012-2013.

Per quanto attiene le variazioni mensili dei ratei di deposizione giornalieri, sono rilevati andamenti contraddistinti da spiccata variabilità per tutti e quattro i metalli monitorati (grafici 8.2.5 e 8.2.8). Il **nichel** presenta incrementi (espressi in percentuale rispetto al valore medio dell'intera campagna di monitoraggio) dei ratei giornalieri nei mesi di ottobre 2012 (+351 %) e marzo 2013 (+62 %), l'**arsenico** nei mesi febbraio (+60 %) e marzo 2013 (+90 %), il **cadmio** nei mesi di gennaio (+65 %) e dicembre 2012 (+86 %) ed il **piombo** nei mesi di dicembre 2011 (+6 %) ed ottobre 2012 (+326 %).

I mesi che presentano ratei totali di deposizione giornaliera di metalli più significativi (grafico 8.2.1 e tabelle 8.2.5 e 8.2.7), sono quelli di ottobre 2012 ($96 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$), marzo 2013 ($34 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) e marzo 2011 ($17 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$).

Il profilo delle deposizioni umide riferito alle specie ioniche, è caratterizzato dai bicarbonati (allegato 3 grafici 3.1.3 – 3.1.4), mentre per quanto attiene i metalli, dal piombo e dal nichel; anche in questo caso è riscontrata una forte similitudine con il profilo delle deposizioni umide relativo a Badia al Pino.

10 - Considerazioni riassuntive e finali

I ratei di deposizione giornalieri ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) delle deposizioni secche, riferiti al periodo annuale, di arsenico, cadmio, mercurio, nichel, piombo e tallio sono pienamente conformi ai limiti normativi della Germania – TA Luft 24/7/2002; i relativi scarti sono caratterizzati da ampi margini (gli scarti relativi ai ratei delle postazioni di Castelluccio rispetto ai limiti sono compresi dal -48 % per il cadmio al -99 % per il tallio; scarto medio -85 %). La norma definisce anche un valore limite per il rateo di deposizione totale, il cui valore relativo alla postazione di Castelluccio risulta inferiore del 99,6 %. Si rileva inoltre, che, per questo parametro, sono disponibili anche altri valori di riferimento (Irlanda, Regno Unito, Svizzera) che identificano, fra l'altro, pure ratei di deposizioni totali in relazione a specifiche aree (Irlanda); nel caso in oggetto, il rateo totale di Castelluccio è coerente ai valori relativi alle aree rurali [rateo totale medio Castelluccio = $1,4 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{d}$ – valore tipico aree rurali (Irish Institute for Industrial Research and Standard) = $< 30 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{d}$].

Per quanto riguarda le deposizioni totali (somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide) di arsenico, cadmio, nichel e piombo, la situazione di conformità ai Valori Limite fissati in Germania resta sostanzialmente invariata.

Relativamente allo zinco, la Confederazione Svizzera ha definito, fra l'altro, anche un valore limite per le deposizioni atmosferiche, il quale, comparato con il rateo di Castelluccio, mette in rilievo una situazione di conformità (Valore limite = $400 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ – rateo di deposizione giornaliero medio Castelluccio: $91 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$).

Altri dati di riferimento sono forniti dal documento "European Commission, 2001. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper" riferiti a valori tipici di diverse aree europee; per la postazione di Castelluccio emerge un quadro omogeneo per le due campagne di monitoraggio caratterizzato da un ampio margine di confrontabilità delle aree di inquadramento (arsenico: aree rurali, cadmio: aree industriali, nichel: sia aree rurali, sia aree industriali). In relazione ai ratei di deposizioni totali (somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide) l'inquadramento dei metalli riferito alla position paper presenta delle variazioni per arsenico e nichel (sia aree urbane che industriali), mentre resta invariato per il cadmio (aree industriali).

I ratei di deposizione medi giornalieri rilevati nella postazione di Castelluccio (grafici 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3) sono, da un lato, nella prevalenza dei casi, più elevati di quelli rilevati nella postazione rurale del Parco Naturale di Caviglia Comune di Caviglia e dall'altro, più somiglianti a quelli della postazione di Badia al Pino Comune di Civitella in Val di Chiana. Anche la comparazione dei profili delle deposizioni atmosferiche, sia umide, che secche, ancorché caratterizzate da specificità proprie, fornisce elementi comuni relativi all'impronta di queste due postazioni di misurazione.

Sono tuttavia rilevabili peculiarità caratteristiche delle due zone, riguardanti, ad esempio, l'argento (Castelluccio +100 %), il cadmio (Castelluccio +570 %), il vanadio (Castelluccio +51 %), lo stagno (Castelluccio +34 %), nichel (Castelluccio +13 %), cobalto (Castelluccio -57 %), piombo (Castelluccio -29 %) e cromo (Castelluccio -17 %).

Il rateo di deposizione giornaliero totale di Castelluccio resta tuttavia più basso di Badia al Pino (-26 %).

Se viene ampliato il dominio di comparazione valutando i ratei medi di alcuni metalli determinati in altre campagne di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche effettuate nel territorio nazionale [area industriale di Coriano (FC) (2006) - Valle D'Aosta (2007 e 2012) - Mantova (2000-2001) - Laguna di Venezia (2008)] emerge una situazione poco determinata, nella quale, da una parte, sono rilevati a Castelluccio anche ratei più elevati di **cadmio** (+100

% rispetto a Mantova, +81 % rispetto a Coriano), **vanadio** (+23 % rispetto alla Laguna di Venezia), **cromo** (+41 % rispetto alla Laguna di Venezia) e **mercurio** (+599 % rispetto alla Laguna di Venezia) e dall'altra, valori più bassi (che rappresentano la maggioranza dei casi valutati), come ad esempio, il **cromo** (-96 % rispetto alla Valle d'Aosta, e -61 % rispetto a Coriano), il **mercurio** (-72 % rispetto a Mantova e -23 % rispetto a Coriano), il **nichel** (-39 % rispetto a Mantova, -90 % rispetto alla Valle d'Aosta, -51 % rispetto a Coriano e -45 % rispetto alla Laguna di Venezia), il **piombo** (-50 % rispetto a Mantova, -41 % rispetto alla Valle d'Aosta, -69 % rispetto a Coriano e - 89 % rispetto alla Laguna di Venezia), l'**arsenico** (-41 % rispetto alla Laguna di Venezia), il **cadmio** (-32 % rispetto alla Laguna di Venezia) ed il **vanadio** (-54 % rispetto a Mantova). I dati che hanno maggior valenza al fine del confronto riguardano le postazioni di Badia al Pino (Ar) e Coriano (FC) poiché determinati con la stessa tipologia di deposimetro wet & dry.

I ratei giornalieri riferiti alle due campagne annuali (2011-2012 e 2012-2013) registrano variazioni temporali rilevanti per la prevalenza dei metalli; nella campagna 2012-2012, si riscontrano, ad esempio, incrementi dei ratei di bario, titanio e selenio nonché decrementi per cobalto, antimonio, platino e palladio; il cadmio presenta invece ratei praticamente stabili. Variazioni temporali nel breve periodo si riferiscono ad esempio ai mesi di **marzo 2011** (arsenico +907 %, antimonio +159 %, vanadio +593 %), **febbraio 2012** (cadmio +313 %, piombo +172 %, tallio +181 %) e **marzo 2013** (arsenico +244 %, cromo +147 %, antimonio +516 %, stagno +194 %, titanio +901 % e vanadio +473 %).

Il dettaglio del profilo dei metalli delle deposizioni secche, è caratterizzato da rame, piombo, cromo, nichel, selenio, stagno, vanadio e cadmio.

Per le deposizioni umide, si delinea un contesto nel quale la postazione di Castelluccio registra ratei di specie ioniche in prevalenza più elevati della postazione di Badia al Pino (mediamente più elevati del 75 % ad esclusione di sodio e potassio), ed in maggior misura, della postazione rurale ENEL Parco Cavriglia (mediamente più elevati del 742 %). In dettaglio, i ratei più elevati della postazione di Castelluccio si riferiscono al calcio (+349 % rispetto a Badia al Pino e +236 % rispetto al Parco di Cavriglia) ed ai bicarbonati (+54 rispetto a Badia al Pino e +5798 % rispetto al Parco di Cavriglia).

Sono rilevate variazioni temporali sul lungo periodo dei ratei di deposizione giornalieri orientate prevalentemente all'incremento; nella campagna 2012-2013 sono infatti registrati incrementi del rateo di **deposizione totale** (+204 %), dei **bicarbonati** (+491 %), del **calcio** (+478 %), dei **nitriti** (+195 %) e dei **nitriti** (+166 %). Non seguono questo andamento lo ione **ammonio** ed il **potassio** i quali registrano un decremento (-30 % ammonio, -25 % potassio); analogo andamento è stato riscontrato per la postazione di Badia al Pino. I solfati risultano invece sostanzialmente stabili. E' da ritenere che questa andamento sia riconducibile in buona parte all'incremento della precipitazione cumulata annuale (+209 % - da 514,8 mm nella campagna 2011-2012 a 1590,6 mm nella campagna 2012-2013).

Gli andamenti temporali sul breve periodo mettono in rilievo incrementi di rilievo nei mesi di dicembre 2011 (cloruri +296 %, solfati +80 %, sodio +108 %) ed ottobre 2012 (bicarbonati +114 %, cloruri +168 %, sodio +187 %, magnesio +66 %). Il trend del potassio, indicherebbe la tendenza all'incremento del rateo di deposizione nella stagione dell'autunno (settembre 2011 +139 %); un simile andamento riguarderebbe, sia la postazione di Badia al Pino (monitoraggio deposizioni atmosferiche), sia l'area urbana di Arezzo (speciazione chimica del PM_{2,5}). Il potassio è un indicatore di processi di combustione di biomasse (riscaldamento a legna, e a pellets, pratiche agricole, incendi boschivi).

Visti i rapporti Na/Cl nonché le elaborazioni riguardanti i solfati marini (tabelle 8.2.7 e 8.2.9), è da ritenere che il contributo delle componenti spray marino-NaCl e dei solfati marini, pur se presente, non sia particolarmente significativo per la postazione di Castelluccio poiché riconducibile a qualche mese dell'intero periodo valutato (spray marino: dicembre 2011, gennaio 2012, marzo 2012, febbraio 2012; solfati marini: 27 %).

Per quanto attiene i metalli (arsenico, cadmio, nichel e piombo), dal raffronto con i ratei medi di deposizione giornalieri ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) relativi alle postazioni di Badia al Pino (AR) e Coriano (FC),

traspare una situazione caratterizzata da un lato da valori nella prevalenza dei casi più alti di Badia al Pino ad eccezione del solo piombo (nichel +45 %, cadmio +44 %, arsenico +42 %, piombo -15 %) e dall'altro, da valori più bassi di Coriano (nichel -43 %, cadmio -93 %, piombo -53 %).

Le variazioni temporali sul lungo periodo ripropongono l'andamento definito per le specie ioniche, contraddistinto da incrementi generalizzati nella campagna di monitoraggio 2012-2013, sia contenuti (+14 % cadmio), sia significativi (+1233 arsenico, +347 % nichel). Nel breve periodo, le variazioni mensili dei ratei di deposizione giornalieri, presentano incrementi nei mesi di **ottobre 2012** (nichel +351 %, piombo +326 %), **dicembre 2012** (cadmio +86 %), e **marzo 2013** (arsenico +90 %, nichel +62 %).

Sotto il profilo meteorologico questi mesi sono stati caratterizzati da precipitazioni cumulate fra le più elevate della campagna di monitoraggio. Anche i ratei totali di deposizione dei metalli più rilevanti, sono stati registrati nei mesi di **ottobre 2012** e **marzo 2013**.

Il profilo delle deposizioni umide, identifica come specie ioniche qualificanti della zona, i bicarbonati ed i cloruri e per i metalli, il piombo ed il nichel; anche in questo caso, il profilo relativo alla postazione di Castelluccio è sostanzialmente sovrapponibile a quello di Badia al Pino.

Sia il rateo di deposizione giornaliero totale, che i ratei di deposizione giornalieri di arsenico, cadmio, mercurio, nichel, piombo, tallio determinati nelle deposizioni secche sono conformi ai relativi Valori Limite fissati dalla Germania; i ratei di deposizione giornalieri di cadmio sono più elevati della postazione di Badia al Pino ed a livello nazionale, di Mantova e Coriano (FC). Per questo metallo, si rileva anche che registra scarti meno consistenti sul valore limite (-48 %) rispetto agli altri metalli disciplinati dalla normativa della Germania, e che, in relazione alla position paper della Commissione europea del 2001, è il solo inquadrato in modo univoco alle aree industriali in entrambe le campagne di monitoraggio effettuate. Esclusi i metalli terrigeni, (ferro, alluminio e manganese), il profilo delle deposizioni atmosferiche della postazione di Castelluccio si riferisce sostanzialmente al rame, piombo, nichel, cromo, stagno, vanadio e cadmio. Questo dettaglio del profilo, risulta simile a quello della qualità dei suoli elaborato per la postazione esaminata (indagine ARPAT 2006 e 2011); il profilo complessivo (riferito pertanto anche ai metalli terrigeni) della deposizione di Castelluccio, presenta inoltre similitudini a quello delle deposizioni atmosferiche della postazione di Badia al Pino. Sul lungo termine, le variazioni temporali sono evidenti per la prevalenza dei parametri, ad esclusione del cadmio e dei solfati, mentre sul breve termine, è osservata, in generale, una forte variabilità dei ratei mensili per la prevalenza dei parametri valutati (principalmente ferro, alluminio, berillio, zinco, manganese); si osserva tuttavia, che alcuni metalli quali nichel, piombo, cromo, stagno e cadmio presentano parametri statistici (deviazione standard, quartili, media e mediana) tendenti ad esprimere un migliore grado di simmetria. Tale tendenza, indicherebbe, sotto il profilo temporale, la propensione alla stabilità dei ratei di deposizione e pertanto, un contributo dalle stesse sorgenti di emissione, probabilmente da individuare nel dominio spaziale locale. In mancanza di dati meteorologici specifici della zona, le elaborazioni dei ratei di deposizione con la postazione meteo del Pero (Comune Castiglion Fibocchi), non forniscono informazioni definitive, è da considerare tuttavia che misurazioni meteorologiche indicative effettuate nel sito (mezzo mobile di ARPAT), evidenziano settori prevalenti di provenienza del vento proprio nella direzione della zona industriale (Nord, Nord-Nord-Est) e che studi modellistici (ARPAT – Settore Modellistica previsionale), in relazione alle modeste altezze dei camini degli impianti ubicati nella zona industriale, rilevano che le massime ricadute occorrono nell'intorno delle linee di emissione stesse (50 – 500 metri).

Allegati - Elaborazioni integrative

ALLEGATO 1 Elaborazione dei parametri meteorologici

Pluviometria

Tabella 1.1.1 precipitazione cumulata mensile campagna 2011 – 2012

	precipitazione cumulata mensile (mm)
marzo 2011	93,8
aprile 2011	7,9
maggio 2011	22,2
giugno 2011	90,9
luglio 2011	70,2
agosto 2011	0,0
settembre 2011	79,5
ottobre 2011	50,7
novembre 2011	14,9
dicembre 2011	84,8
gennaio 2012	37,6
febbraio 2012	10,5
TOT	514,8

Tabella 1.1.2 precipitazione cumulata mensile campagna 2012 – 2013

	precipitazione cumulata mensile (mm)
marzo 2012	2,2
aprile 2012	187,0
maggio 2012	93,5
giugno 2012	23,6
luglio 2012	0,0
agosto 2012	127,6
settembre 2012	48,1
ottobre 2012	276,1
novembre 2012	227,2
dicembre 2012	109,2
gennaio 2013	139,8
febbraio 2013	129,3
marzo 2013	227,2
TOT	1590,6

L'esame dei dati di precipitazione mensili mette in evidenza l'incremento significativo delle precipitazioni nella campagna di monitoraggio 2012-2013 (+209 % da 514,8 mm a 1590,6 mm); la precipitazione cumulata della campagna 2011 – 2012 risulterebbe tipica dei contesti siccitosi.

I due diversi contesti pluviometrici dovrebbero pertanto determinare caratteristiche peculiari alle due campagne di monitoraggio. Nella campagna 2011-2012 i mesi più piovosi sono stati quelli di marzo, giugno e dicembre 2011, mentre i mesi non piovosi o poco piovosi sono stati quelli di aprile ed agosto 2011 nonché febbraio 2012. Relativamente alla campagna 2012-2013 i mesi più piovosi sono stati quelli di aprile, ottobre, novembre 2012 e marzo 2013 mentre i mesi non piovosi o poco piovosi sono stati quelli di luglio e marzo 2012.

Anemometria

Stazione meteo del Pero ubicata nel Comune di Castiglion Fibocchi
(517 della rete ex-ARSIA)

Rosa dei venti

Grafico 1.1.1 rosa dei venti campagna 2011 - 2012

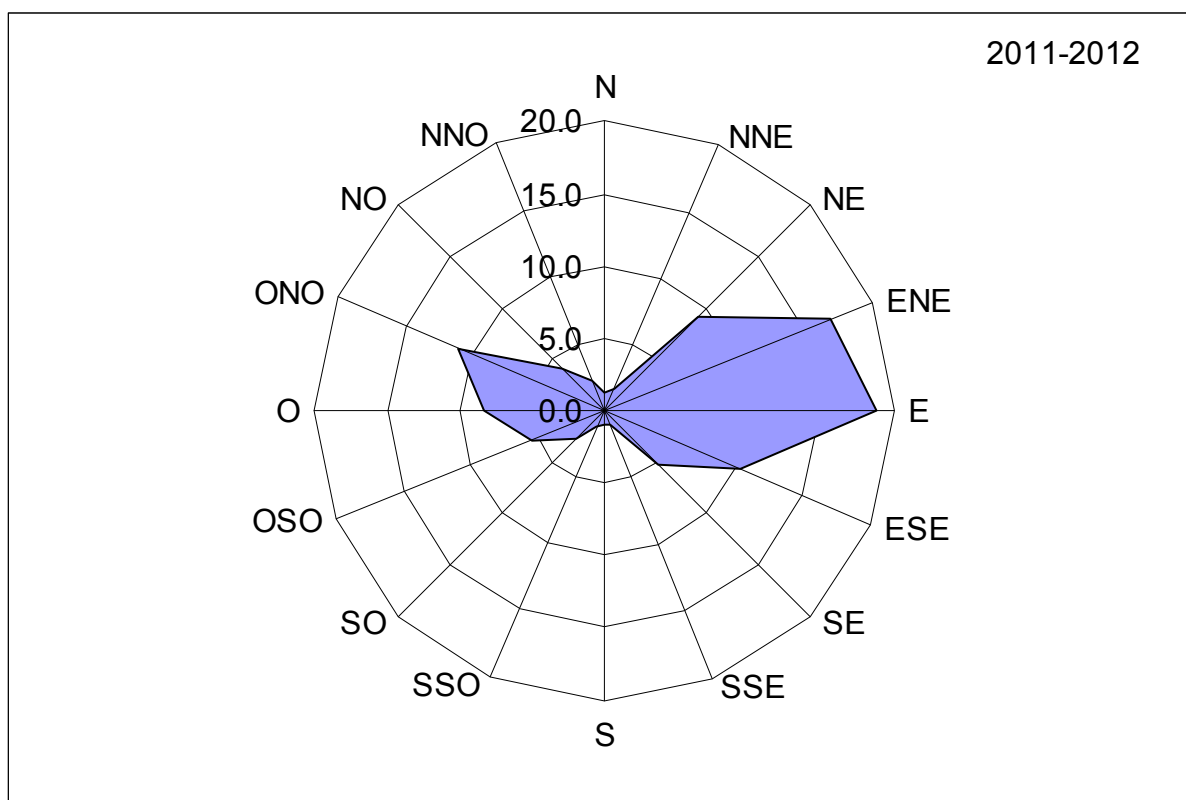
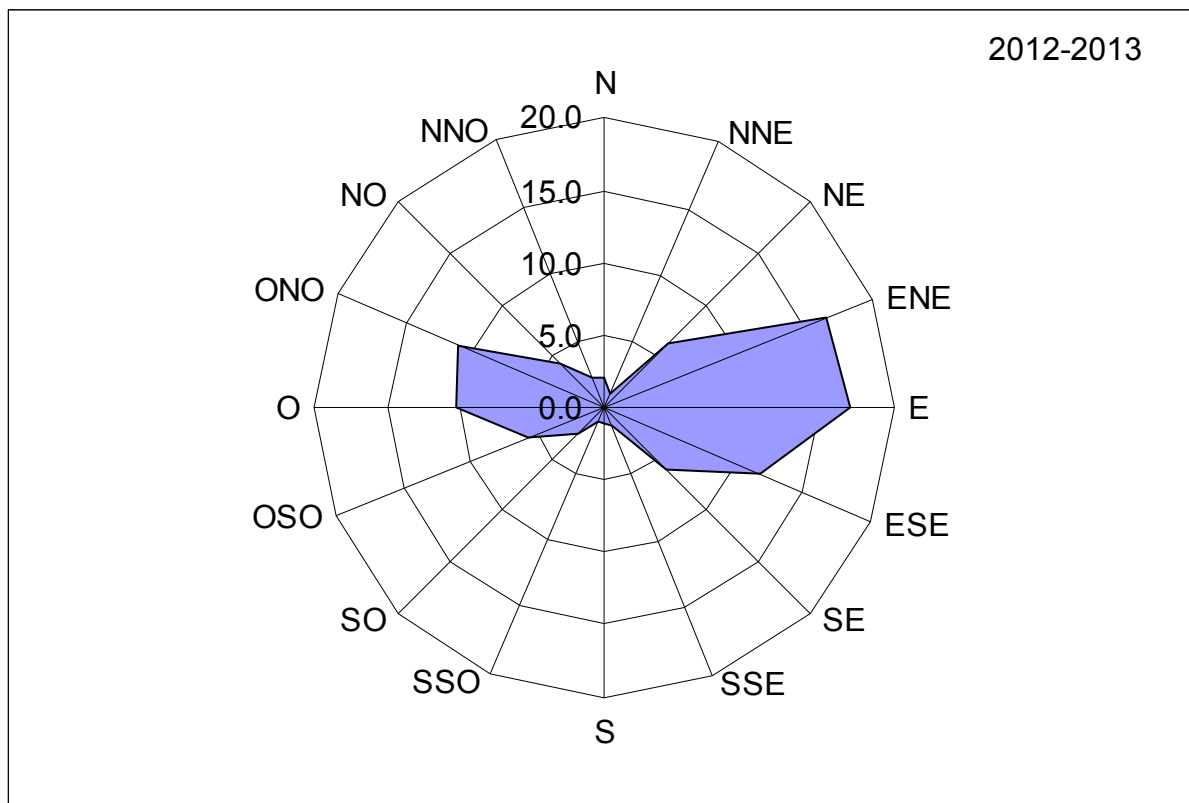


Grafico 1.1.2 rosa dei venti campagna 2012 – 2013



Per quanto attiene la direzione del vento, le rose dei venti elaborate per i periodi specifici delle campagne di monitoraggio delle deposizioni mettono in evidenza un forte predominio per i settori orientali quelli di Est-Nord-Est ed Est mentre per i settori occidentali quelli di Ovest-Nord-Ovest ed Ovest. In merito alla velocità del vento, si rileva che nel periodo della campagna 2011-2012 si è registrato una maggiore turbolenza atmosferica, con velocità del vento medie e massime più elevate rispetto al periodo di osservazione della campagna successiva (+13 % velocità media; +38 % velocità massima).

ALLEGATO 2 Parametri di sintesi deposizioni atmosferiche

andamenti temporali – grafici box plot

Il box plot o diagramma a scatola e baffi, è un grafico, relativo a caratteri quantitativi, ottenuto a partire dai 6 numeri di sintesi [minimo, 1° quartile (Q1), mediana, media, 3° quartile (Q3), massimo] – che descrive le caratteristiche salienti della distribuzione. Si ottiene riportando su un asse verticale i 6 numeri di sintesi. La scatola del box plot ha come estremi inferiore e superiore rispettivamente Q1 e Q3. La mediana divide la scatola in due parti.

Confrontando tra loro le lunghezze dei due baffi (che rappresentano le distanze tra Q1 e il minimo e tra Q3 e il massimo) e le altezze dei due rettangoli che costituiscono la scatola (che rappresentano le distanze tra Q1 e mediana e tra mediana e Q3) si ottengono informazioni sulla simmetria della distribuzione: questa è tanto più simmetrica quanto più le lunghezze dei baffi risultano simili tra loro e le altezze dei due rettangoli risultano simili tra loro.

I baffi mettono inoltre in evidenza la presenza di eventuali outliers (osservazioni eccezionali).

La tabella sottostante visualizza gli indicatori di sintesi elaborati sull'intera campagna di monitoraggio 2011-2013.

Tabella 2.1.1 indicatori di sintesi metalli deposizioni secche ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$)

	1° quartile	minimo	mediana	media	massimo	3° quartile	deviazione standard
Al	119,0	40,6	316,6	351,4	854,6	558,0	267,1
Ag	0,6	0,3	0,7	1,0	2,7	1,3	0,8
As	0,1	0,0	0,1	0,8	5,5	0,2	1,7
Ba	11,3	5,2	19,2	56,9	711,9	27,3	147,5
Be	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Cd	0,6	0,3	0,8	1,0	4,0	1,2	0,8
Co	0,0	0,0	0,2	0,2	0,6	0,3	0,2
Cr	1,3	0,6	2,0	2,3	5,4	2,9	1,3
Cu	10,3	7,0	15,4	18,9	52,0	25,6	11,3
Fe	133,0	44,0	533,2	805,9	6661,5	789,9	1406,2
Hg	0,0	0,0	0,1	0,2	0,7	0,2	0,3
Mn	10,2	2,5	27,8	28,6	63,6	43,2	19,2
Ni	1,8	1,2	2,7	2,6	4,4	3,0	0,9
Pb	2,3	1,6	3,1	3,9	11,1	4,9	2,2
Pd	0,1	0,0	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1
Pt	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1
Rh	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
Sb	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,1	0,2
Se	0,7	0,2	1,3	2,1	17,1	1,9	3,5
Sn	0,6	0,1	0,8	1,0	2,7	1,7	0,6
Te	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0
Ti	1,7	0,1	4,7	24,6	435,3	11,3	89,7
Tl	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
V	0,3	0,0	0,8	2,1	13,5	1,5	3,8
Zn	50,3	32,5	74,5	88,8	509,7	89,0	95,3

Tabella 2.1.2 indicatori di sintesi specie ioniche deposizioni umide (mg/m²/d)

	1° quartile	minimo	mediana	media	massimo	3° quartile	deviazione standard
HCO ₃ ⁻	8,4	0,4	37,5	52,9	165,6	85,5	50,6
NH ₄ ⁺	0,5	0,2	1,4	1,4	4,5	2,1	1,2
NO ₂ ⁻	0,1	0,0	0,1	0,2	0,5	0,3	0,1
NO ₃ ⁻	0,8	0,4	1,0	2,8	7,3	4,8	2,5
Cl ⁻	1,1	0,5	2,5	6,0	21,3	9,1	6,2
SO ₄ ⁼	1,4	0,5	2,7	3,6	13,4	4,9	3,1
Na ⁺	1,5	0,2	6,0	5,3	12,3	7,4	4,6
K ⁺	0,4	0,2	1,1	1,3	3,3	1,5	1,2
Ca ⁺⁺	1,7	0,4	2,5	11,3	40,9	17,6	14,6
Mg ⁺⁺	0,7	0,1	2,7	2,3	4,2	3,8	1,8

Tabella 2.1.2 indicatori di sintesi metalli deposizioni umide (µg/m²/d)

	1° quartile	minimo	mediana	media	massimo	3° quartile	deviazione standard
As	8,8	2,4	15,2	11,9	18,1	16,7	8,4
Cd	0,1	0,0	0,1	0,4	0,8	0,7	0,4
Ni	0,7	0,3	2,3	7,8	44,3	8,0	13,0
Pb	1,6	0,4	4,1	8,5	52,1	7,6	14,3

Tabella 2.1.4 indicatori di sintesi pH e conducibilità deposizioni umide

	1° quartile	minimo	mediana	media	massimo	3° quartile	deviazione standard
pH	6,7	5,6	6,9	7,1	8,9	7,4	0,8
conducibilità a 20°C (µS/cm)	12,6	5,8	15,0	32,6	219,0	24,6	52,9

Grafico 2.1.1 mediana e media ferro, alluminio e zinco deposizioni secche

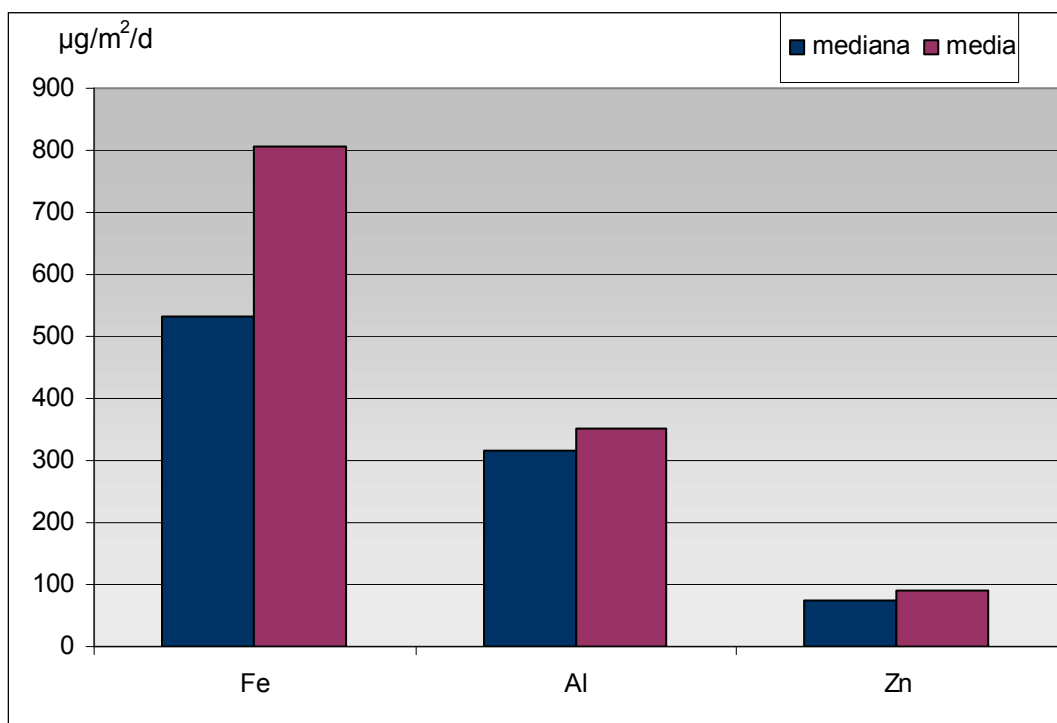


Grafico 2.1.2 mediana e media manganese, bario, rame, titanio, piombo, nichel, cromo, selenio, cadmio, vanadio, stagno, argento, cobalto, arsenico e palladio deposizioni secche

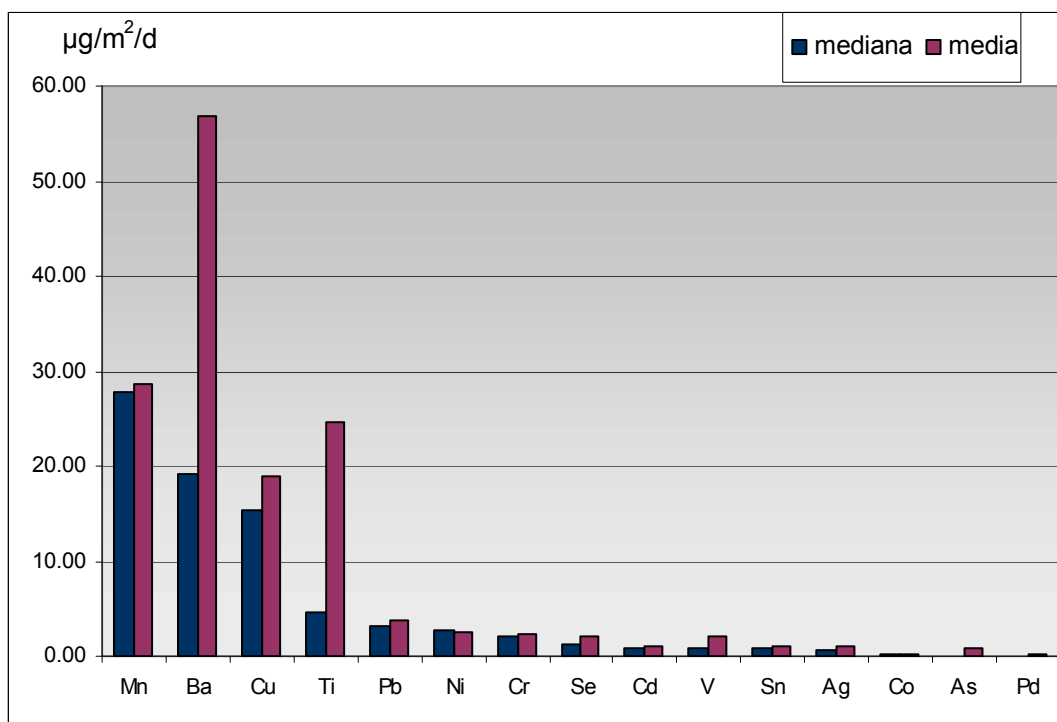


Grafico 2.1.3 media e deviazione standard ferro, alluminio, zinco, bario, manganese, titanio e rame deposizioni secche

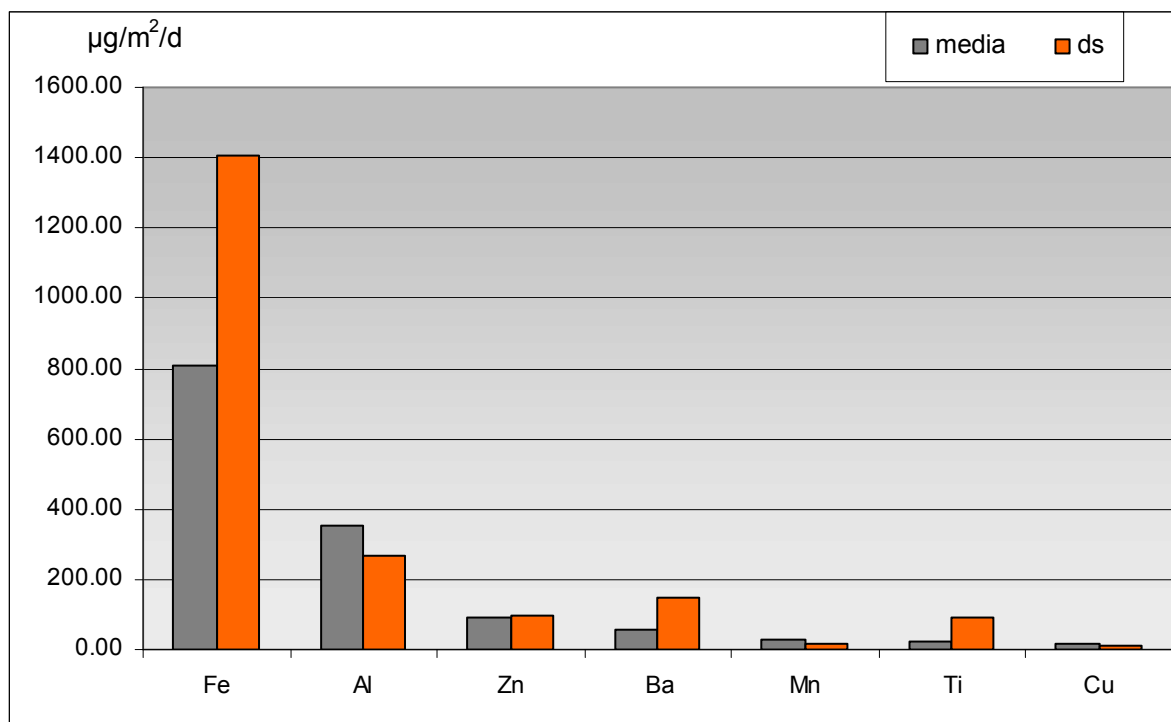


Grafico 2.1.4 media e deviazione standard piombo, nichel, cromo, selenio, vanadio, stagno, cadmio, argento, arsenico, cobalto, mercurio, palladio, antimonio, tellurio, rodio, platino, berillio e tallio deposizioni secche

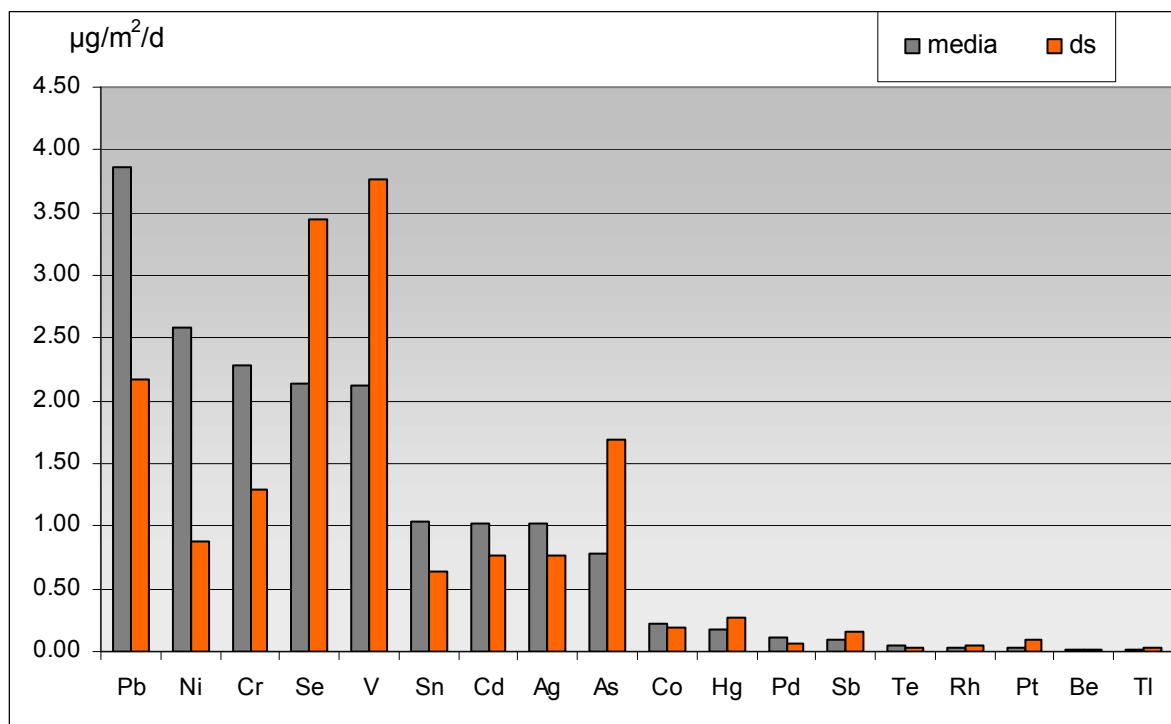


Grafico 2.1.5 – grafico box-plot ferro deposizioni secche

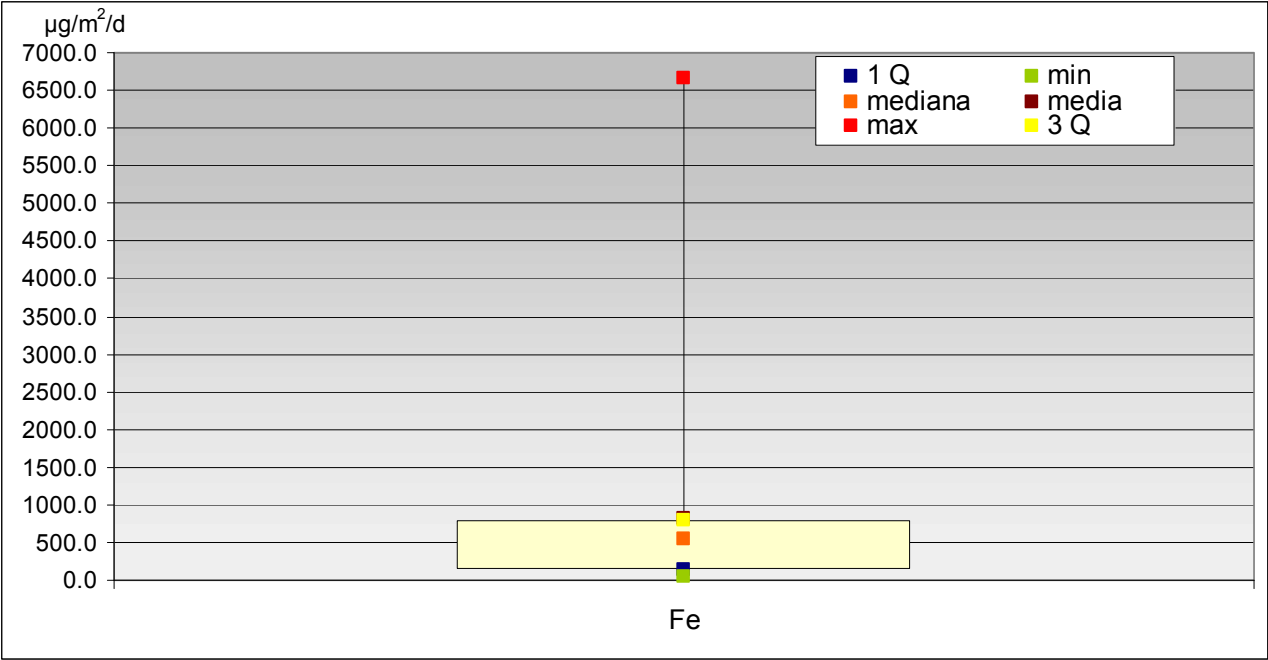


Grafico 2.1.6 – grafico box-plot bario, manganese, titanio e zinco deposizioni secche

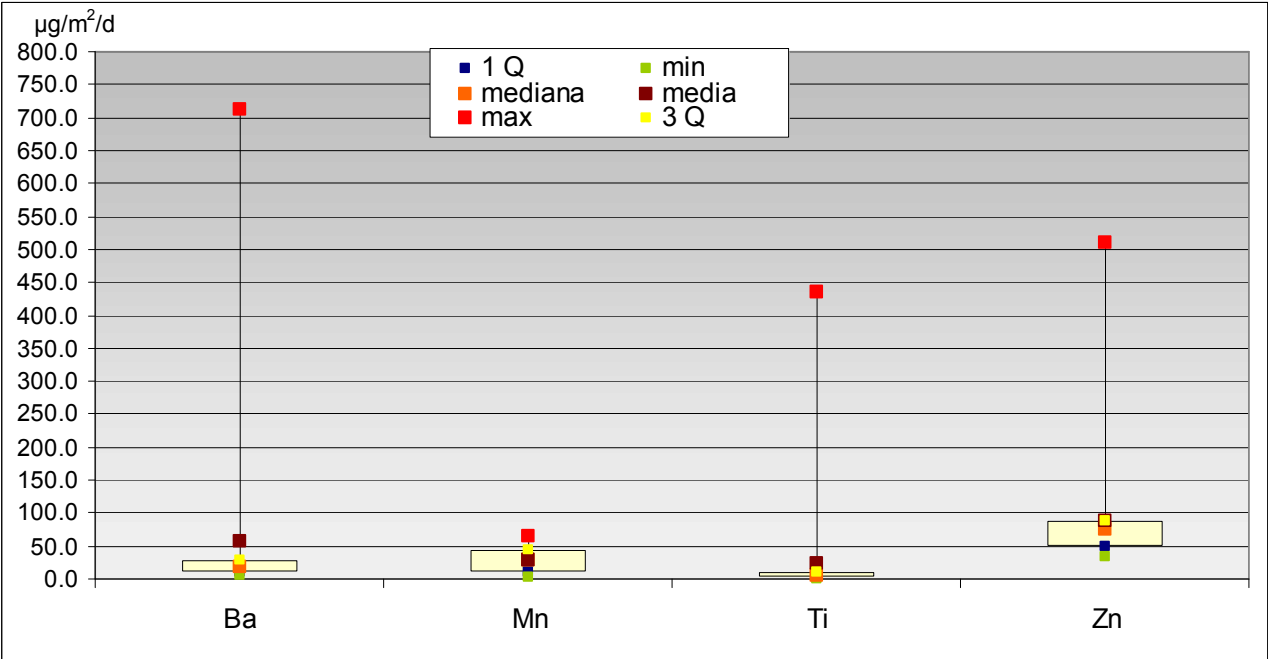


Grafico 2.1.7- grafico box-plot cromo, rame, nichel, piombo, selenio e vanadio deposizioni secche

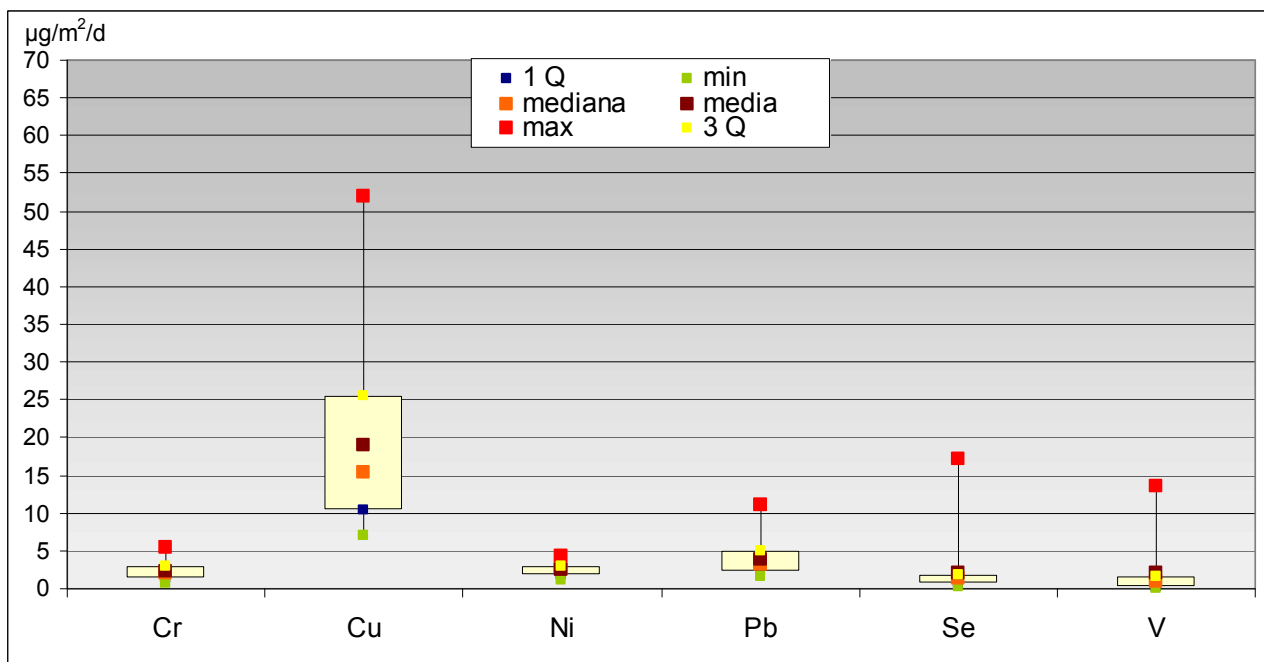


Grafico 2.1.8- grafico box-plot arsenico, berillio, cadmio, cobalto, palladio, antimonio, stagno, argento e mercurio deposizioni secche

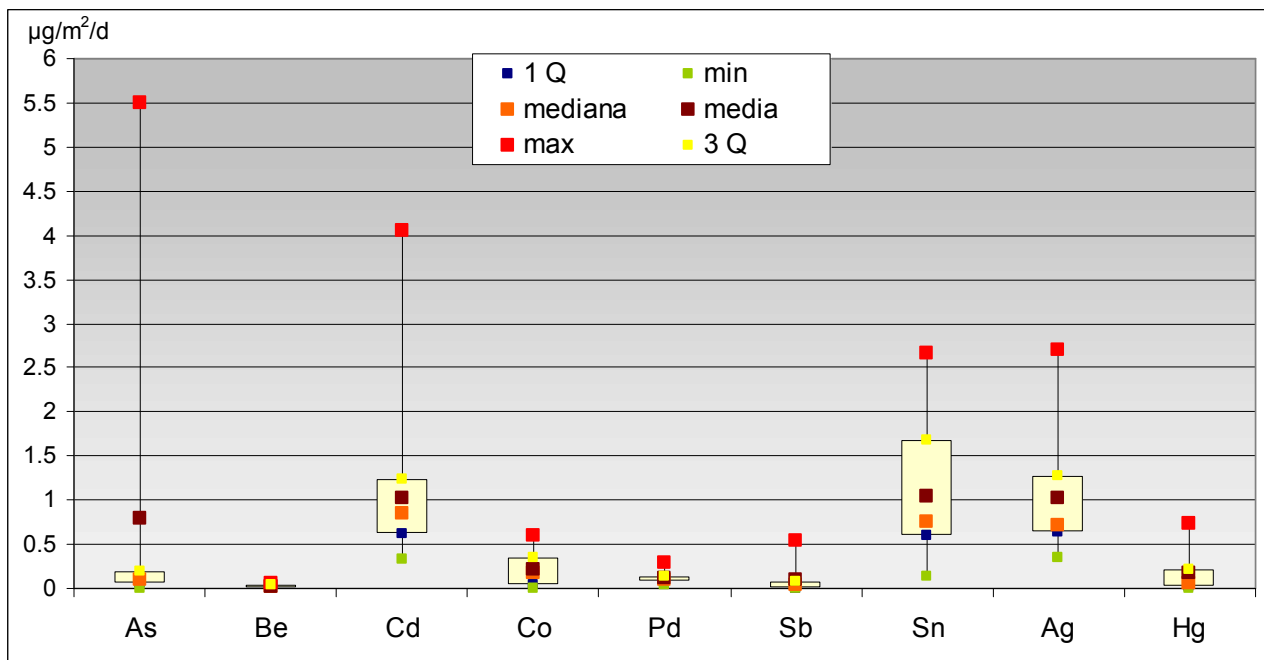


Grafico 2.1.9– mediana e media specie ioniche deposizioni umide

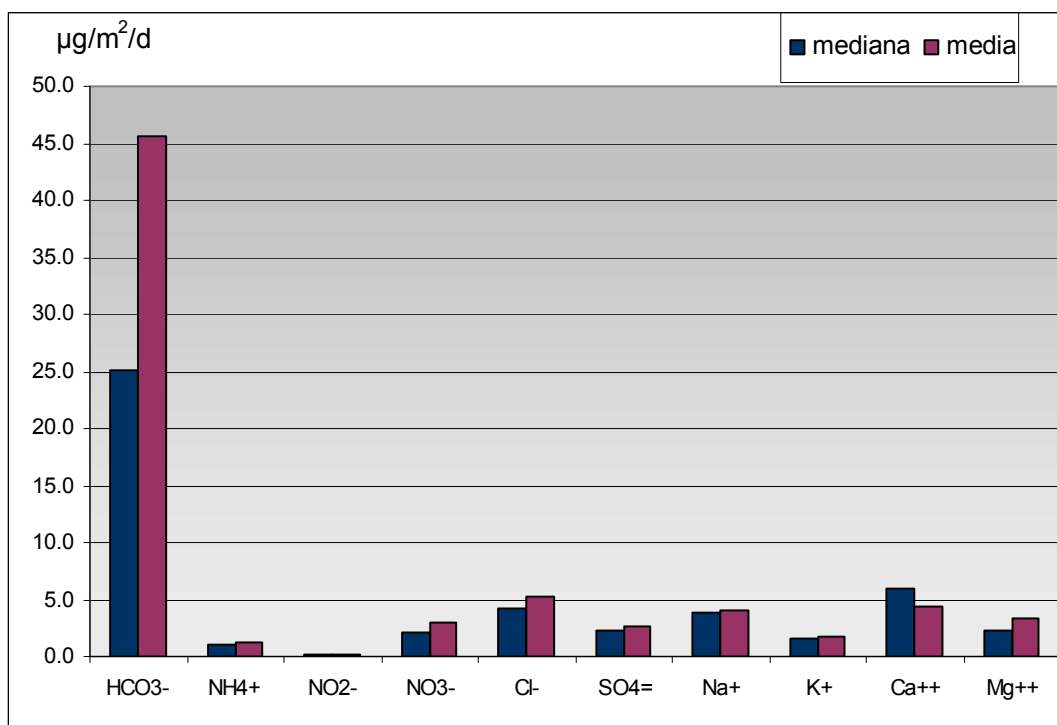


Grafico 2.1.10– media e deviazione standard specie ioniche deposizioni umide

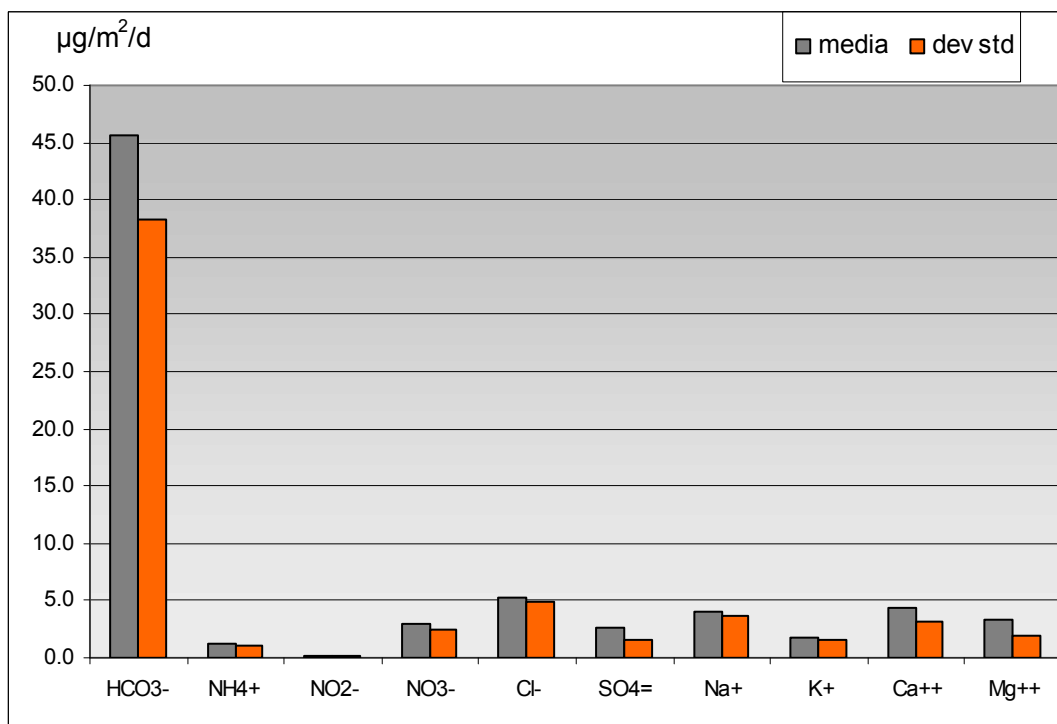


Grafico 2.1.11–grafico box-plot ammonio, nitriti, nitrati, solfati, sodio, potassio, calcio e magnesio deposizioni umide

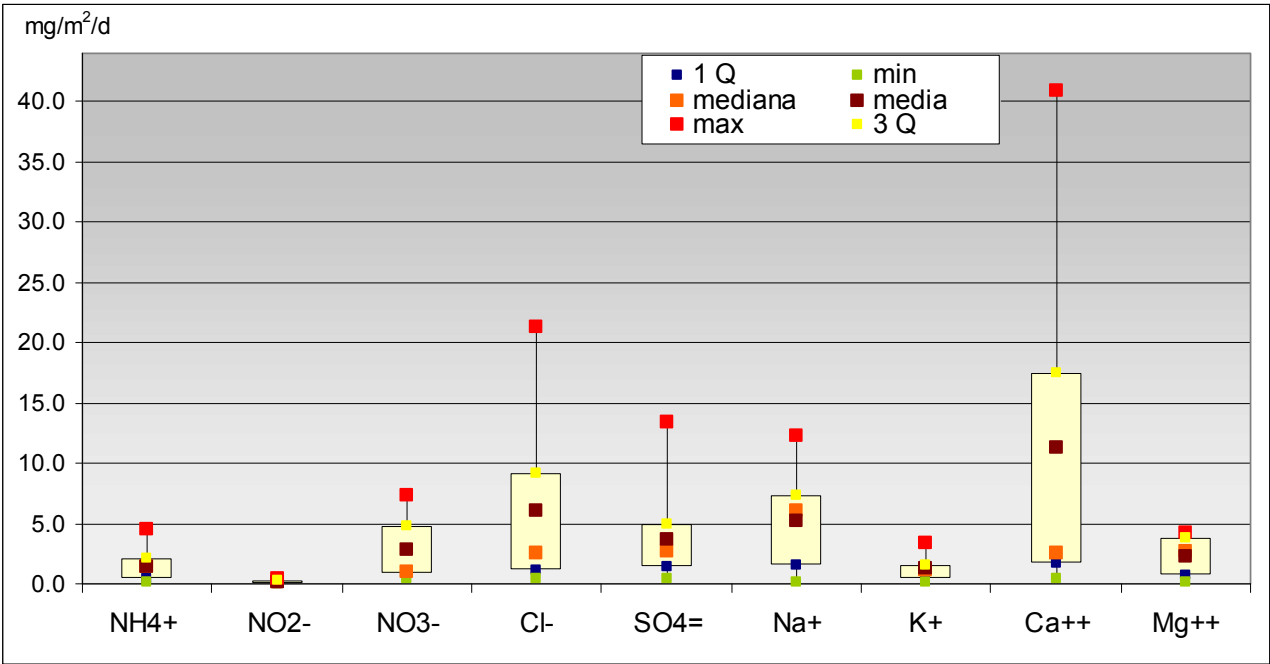


Grafico 2.1.12–grafico box-plot bicarbonato deposizioni umide

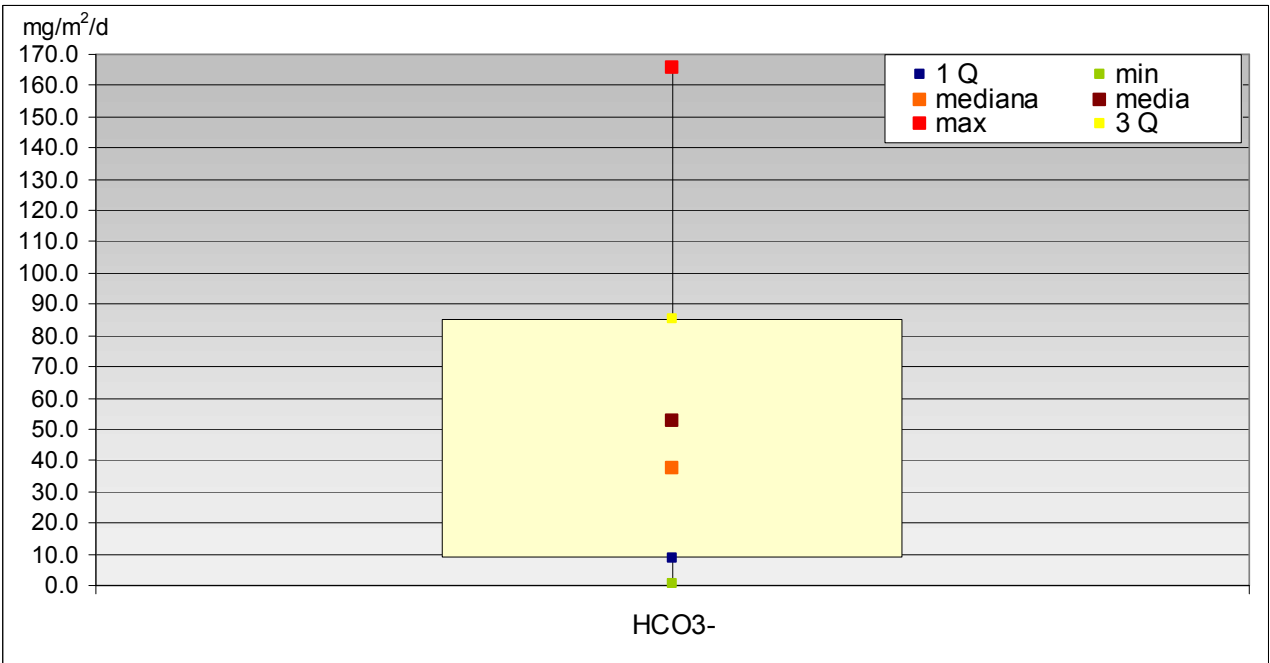


Grafico 2.1.13- mediana e media arsenico, cadmio, nichel e piombo deposizioni umide

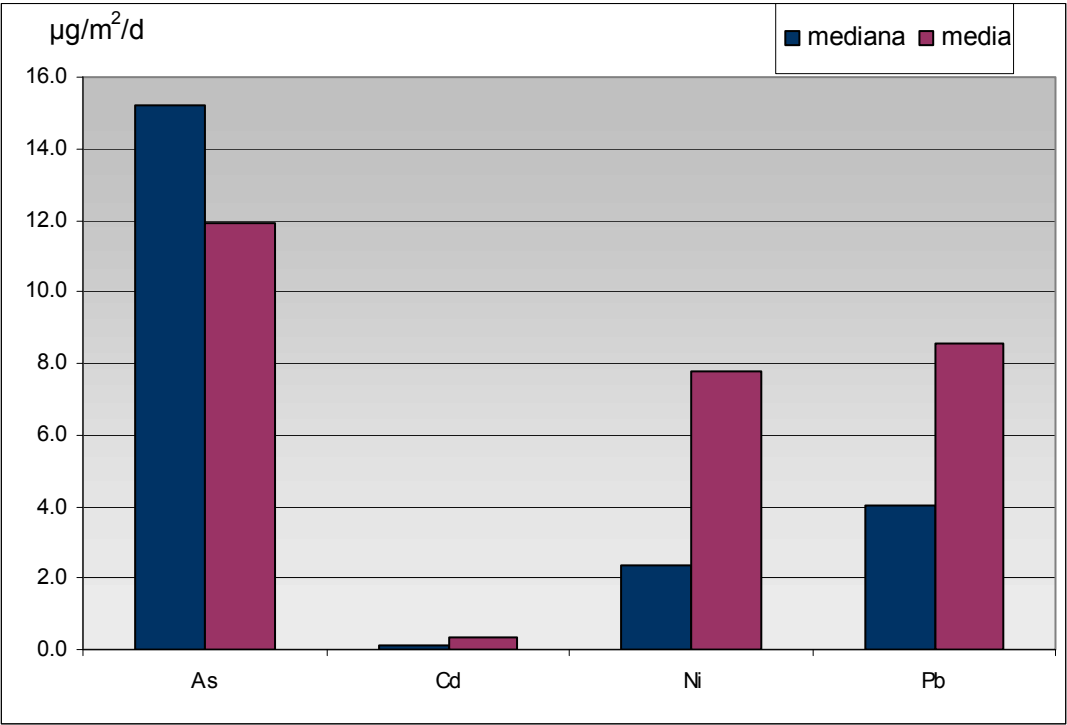


Grafico 2.1.14- media e deviazione standard arsenico, cadmio, nichel e piombo deposizioni umide

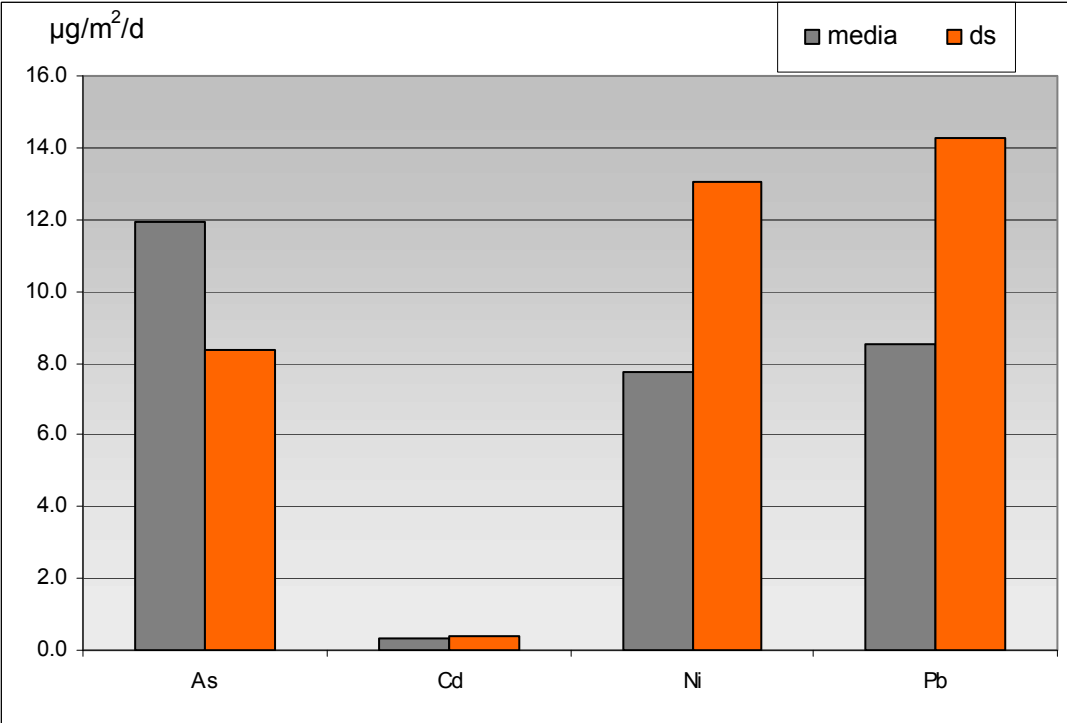


Grafico 2.1.15- grafico box-plot arsenico, cadmio, nichel e piombo deposizioni umide

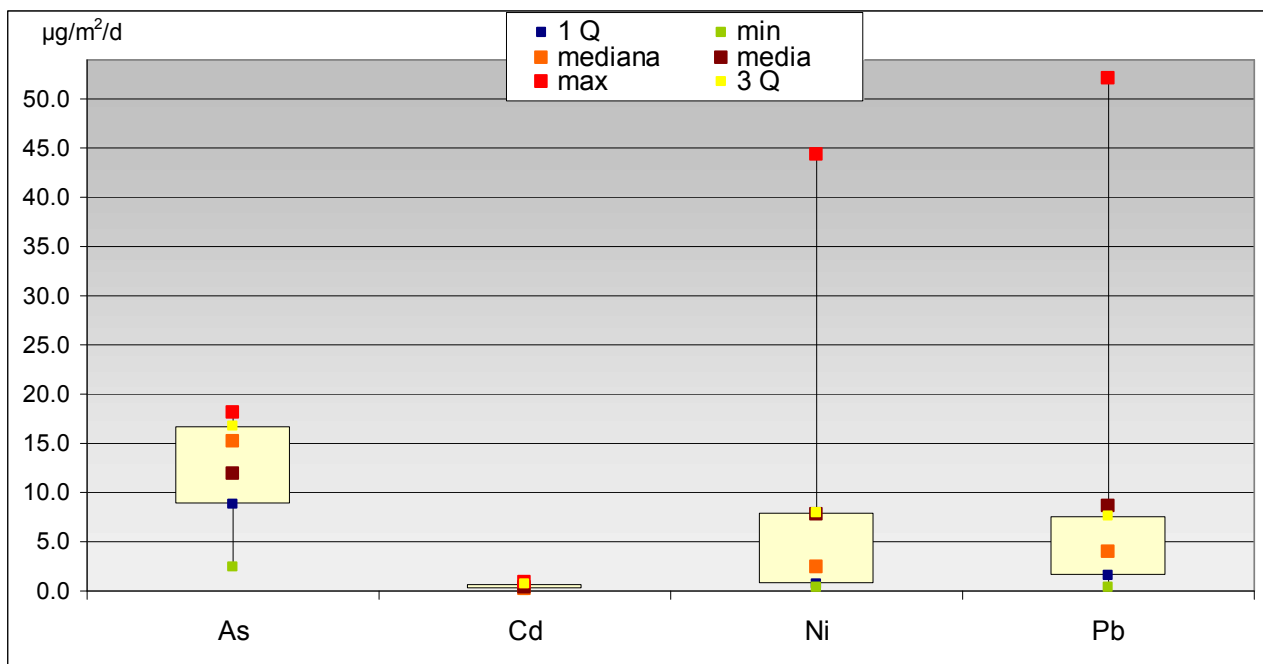


Grafico 2.1.16- grafico box-plot conducibilità deposizioni umide

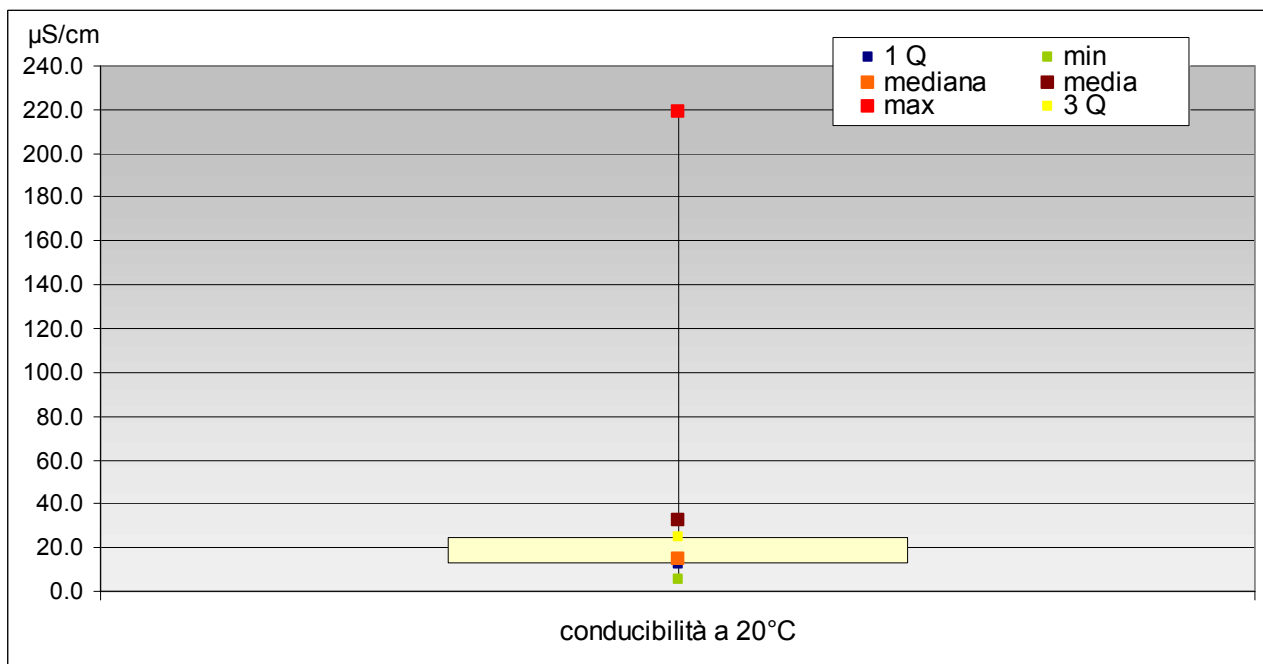
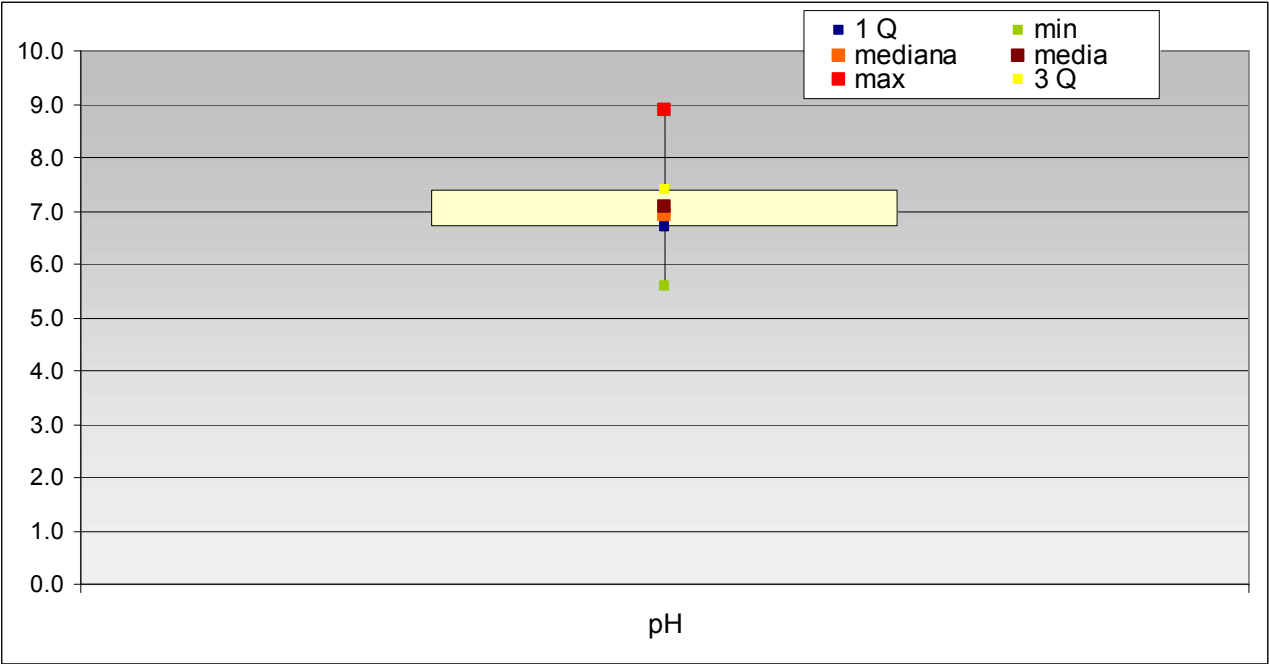


Grafico 2.1.17- grafico box-plot pH deposizioni umide



ALLEGATO 3 Profili delle deposizioni atmosferiche

Grafico 3.1.1– profilo deposizione secche - metalli

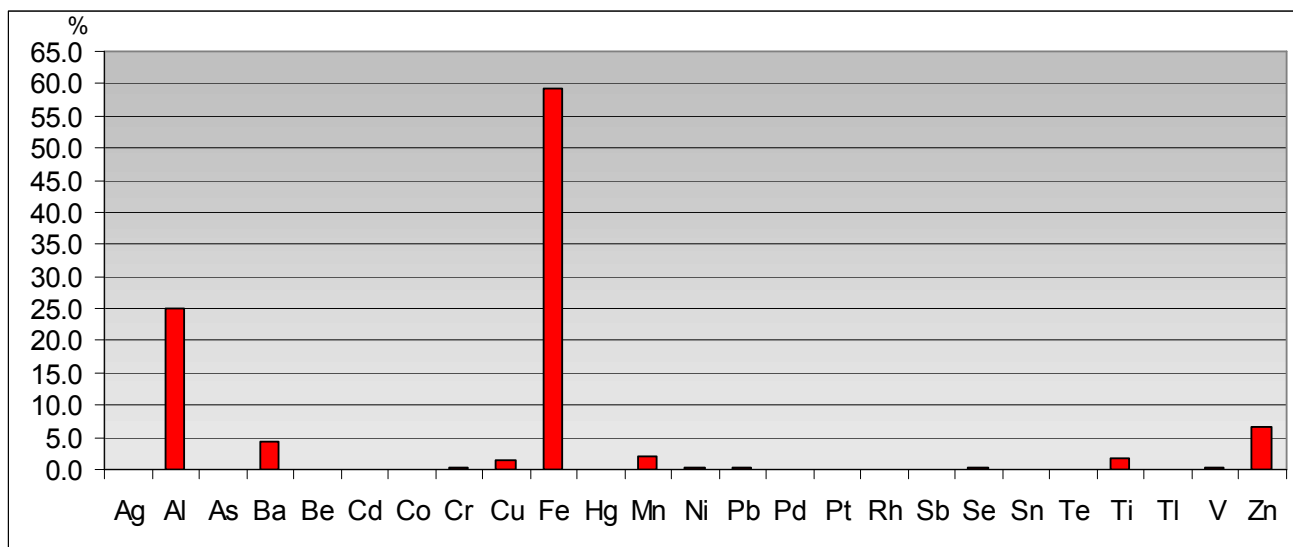


Grafico 3.1.2– ingrandimento profilo argento, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo, rame, mercurio, manganese, nichel, piombo, palladio, platino, rodio, antimonio, selenio, stagno, tellurio, tallio e vanadio deposizione secche

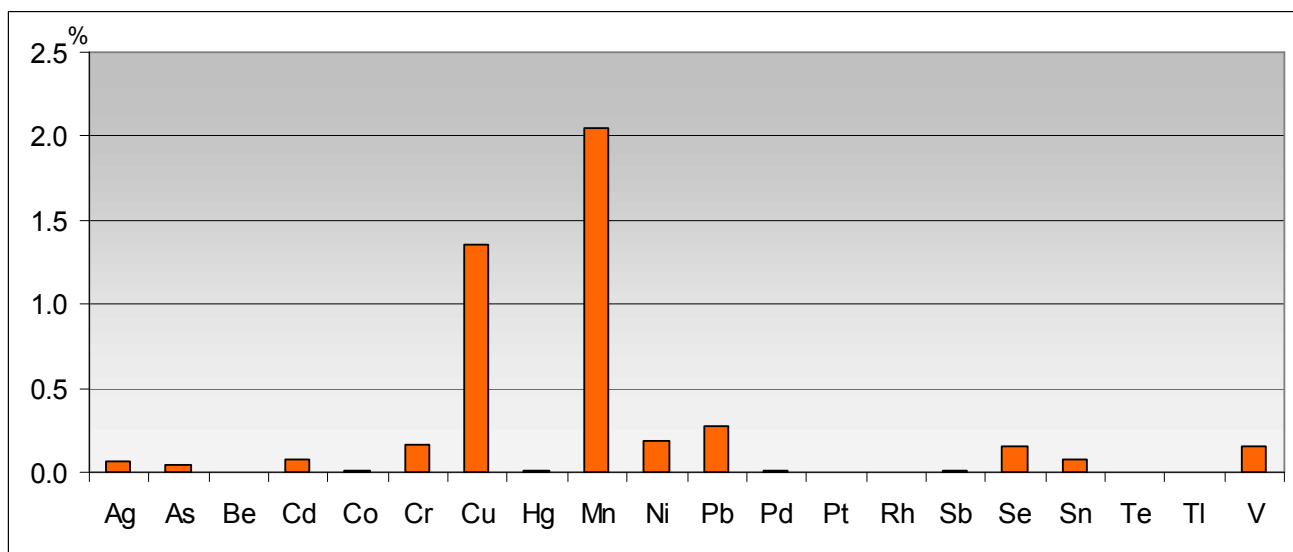


Grafico 3.1.3– profilo deposizione umide – specie ioniche

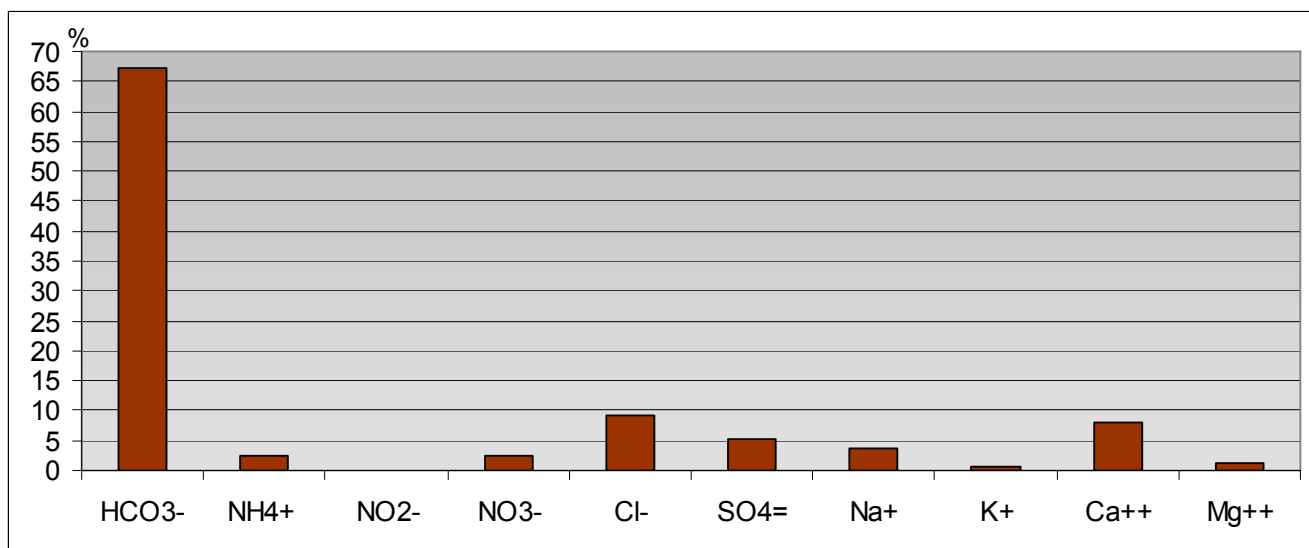


Grafico 3.1.4– profilo arsenico, cadmio, nichel e piombo deposizione umide

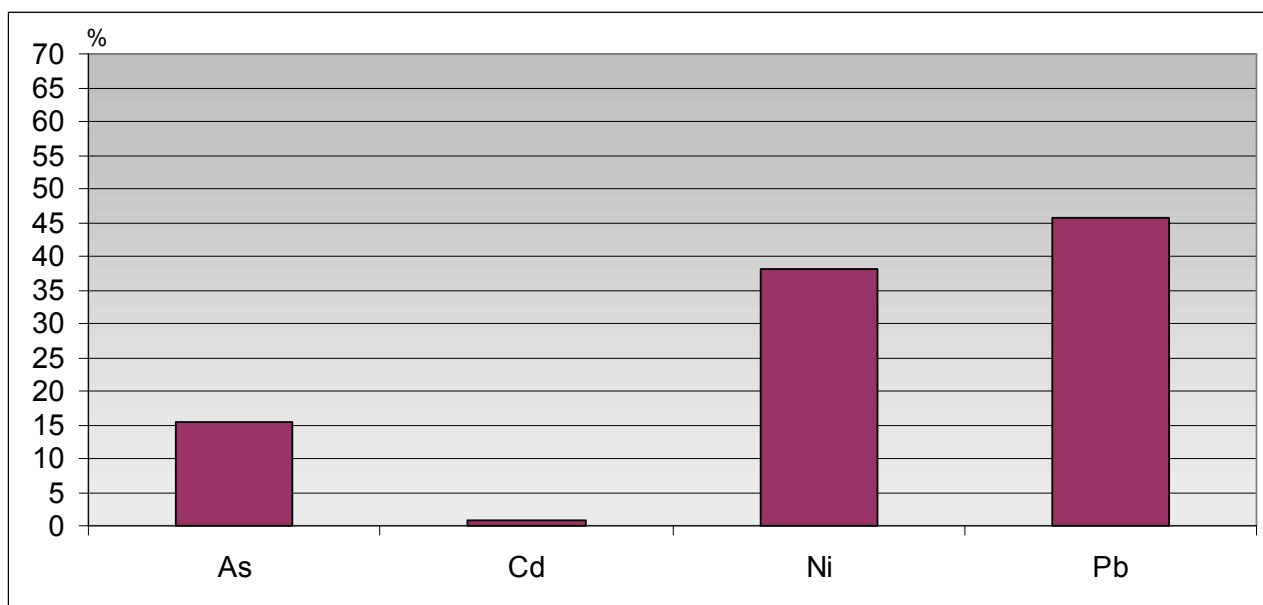
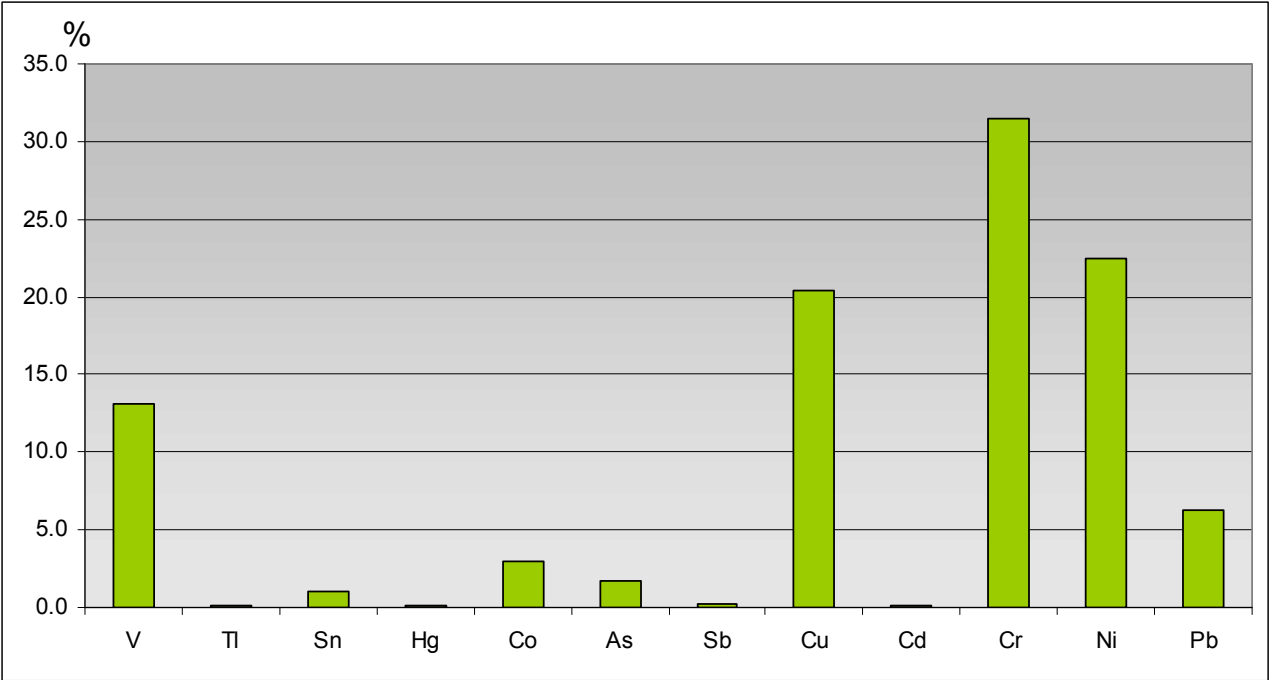


Grafico 3.1.5- profilo qualità dei suoli Castelluccio



BIBLIOGRAFIA

- Istituto Superiore di Sanità - Rapporto ISTISAN 06/38, 2006 Qualità dell'aria Ambiente - Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni Atmosferiche - Edoardo Menichini, Gaetano Settimo, Giuseppe Viviano per il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità www.iss.it/binary/aria/.../Rapporti%20Istisan%200638.1234858115.pdf;
- Istituto Superiore di Sanità - rapporto ISTISAN 06/43, 2000-2001 Microinquinanti organici e inorganici nel Comune di Mantova: studio dei livelli ambientali - Giuseppe Viviano, Paolo Mazzoli e Gaetano Settimo www.iss.it/binary/publ/cont/06-43%20web.1171976095.pdf;
- ANPA - Centro Tematico Nazionale Atmosfera Clima ed Emissioni, 2000 - documento ACE-T-RAP-00-06, Relazione tecnica per l'avvio della realizzazione della Rete nazionale di monitoraggio delle Deposizioni e dell'Inquinamento Atmosferico di Fondo;
- UNI EN 15853-2010 - "Qualità dell'aria ambiente - metodo normalizzato per la deposizione del mercurio";
- Supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale, n. 216 del 15 settembre 2010 - Serie generale:Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n.155, "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa";
- Supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale, n. 23 del 28 gennaio 2013 - Serie generale:Decreto Legislativo 250/2012 "Modifiche ed integrazioni al decreto legislativo 13 agosto 2010, n. 155, recante attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa";
- European Commission, Position Paper Final Version October 2000 - Ambient Air Pollution By As, Cd And Ni Compounds ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf;
- GMBI [Gemeinsames Ministerialblatt - Joint Ministerial Gazette], Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft TA Luft of 24/07/2002 www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/.../taluft_engl.pdf;
- Confederazione Svizzera, Ordinanza contro l'inquinamento atmosferico (OIA) - OIA 1986 <http://www.admin.ch/opc/it/classified-compilation/19850321/index.html>;
- Regno Unito (Environment Agency - Technical Guidance Note M17 [https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/301206/TGN_M17 - Monitoring of particulate matter in ambient air around waste fac](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/301206/TGN_M17_-_Monitoring_of_particulate_matter_in_ambient_air_around_waste_fac);
- Slovenia, Decree on limit values, alert thresholds and critical imission values for substances into the atmosphere (Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih snovi v zraku). Ur. L. RS št.73/1994;
- Irlanda, Dust Deposition Guidelines - Irish Institute for Industrial Research and Standards;
- Provincia Autonoma di Bolzano, Ripartizione Agenzia Provinciale per l'Ambiente, "Monitoraggio delle Deposizioni Atmosferiche", 2005, www.provincia.bz.it/agenziaambiente;
- Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti - Magistrato delle Acque, 2008. Il monitoraggio SAMANET delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia www.magisacque.it/sama/.../deposizioni_atmosferiche_2008_rev00.pdf;
- ARPA Emilia Romagna - Università degli Studi di Bologna - Dipartimento di Chimica Industriale e dei materiali, 2006. Studio Ambientale dell'area di Coriano Forlì - II fase - sintesi monitoraggio www.provincia.fc.it/pianoaria/upload/Rapporto_Finale.pdf;
- ARPA Valle d'Aosta- Devis Panont, Claudia Tarricone, 2013: Impatto delle emissioni convogliate e diffuse da un'acciaieria in un contesto alpino. It. J. Occup. Environ.Hyg. 2013, 4, 113-121;
- Seminario Nuove tecniche di monitoraggio ambientale, Bari 20 giugno 2013 - Dott. Antonio Fornaro - Labservice: Deposizioni atmosferiche di inquinanti ambientali. Il caso del mercurio: quadro normativo, tecniche di campionamento e metodologie analitiche <http://www.labservice.it/index.php?x=newscorp>