



Regione Toscana

ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



Esperienze di caratterizzazione delle componenti inorganiche in deposizioni umide e secche nei pressi di un impianto di incenerimento

Brescia, Auditorium del Museo Civico di Scienze Naturali – 5 giugno 2014

Bianca Patrizia Andreini

Guglielmo Tanganelli

ARPAT – Centro Regionale Tutela Qualità dell’Aria



Regione Toscana

ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



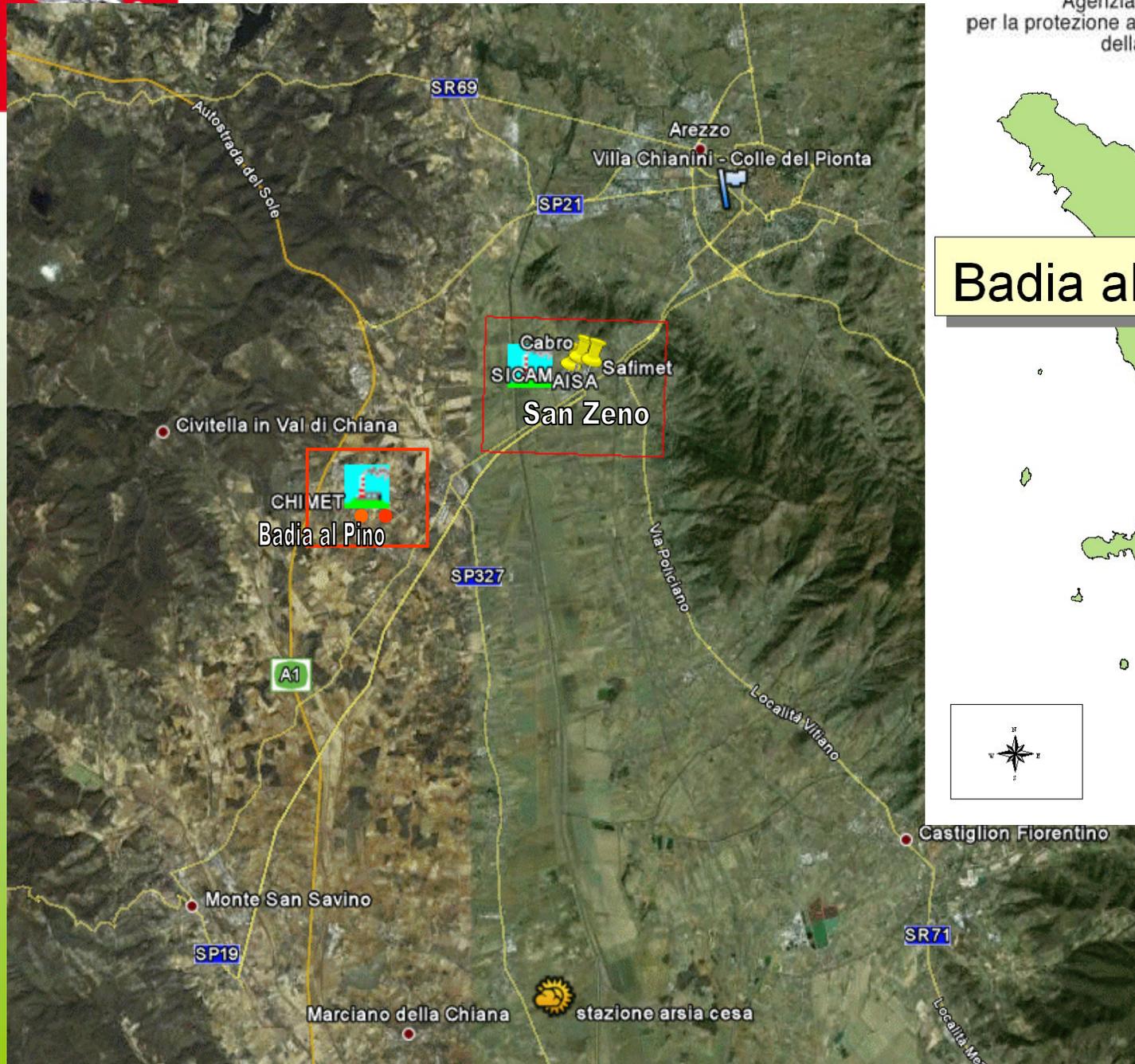
- 1. INQUADRAMENTO TERRITORIALE**
- 2. CONTESTO EMISSIVO**
- 3. QUALITA' DELL'ARIA DELLA ZONA (PM)**
- 4. PIANO DI MONITORAGGIO DEPOSIZIONI**
- 5. PARAMETRI DETERMINATI**
- 6. METODI DI ANALISI**
- 7. RATEI DEPOSIZIONI SECICHE**
- 8. RATEI DEPOSIZIONI UMIDE**
- 9. VALUTAZIONE RATEI DEPOSIZIONE E LIVELLI EMISSIVI**
- 10. CONCLUSIONI**



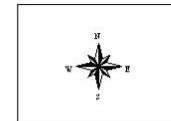
1. INQUADRAMENTO TERRITORIALE

ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



Badia al Pino



San Zeno: 4 Km



1. INQUADRAMENTO TERRITORIALE

Regione Toscana

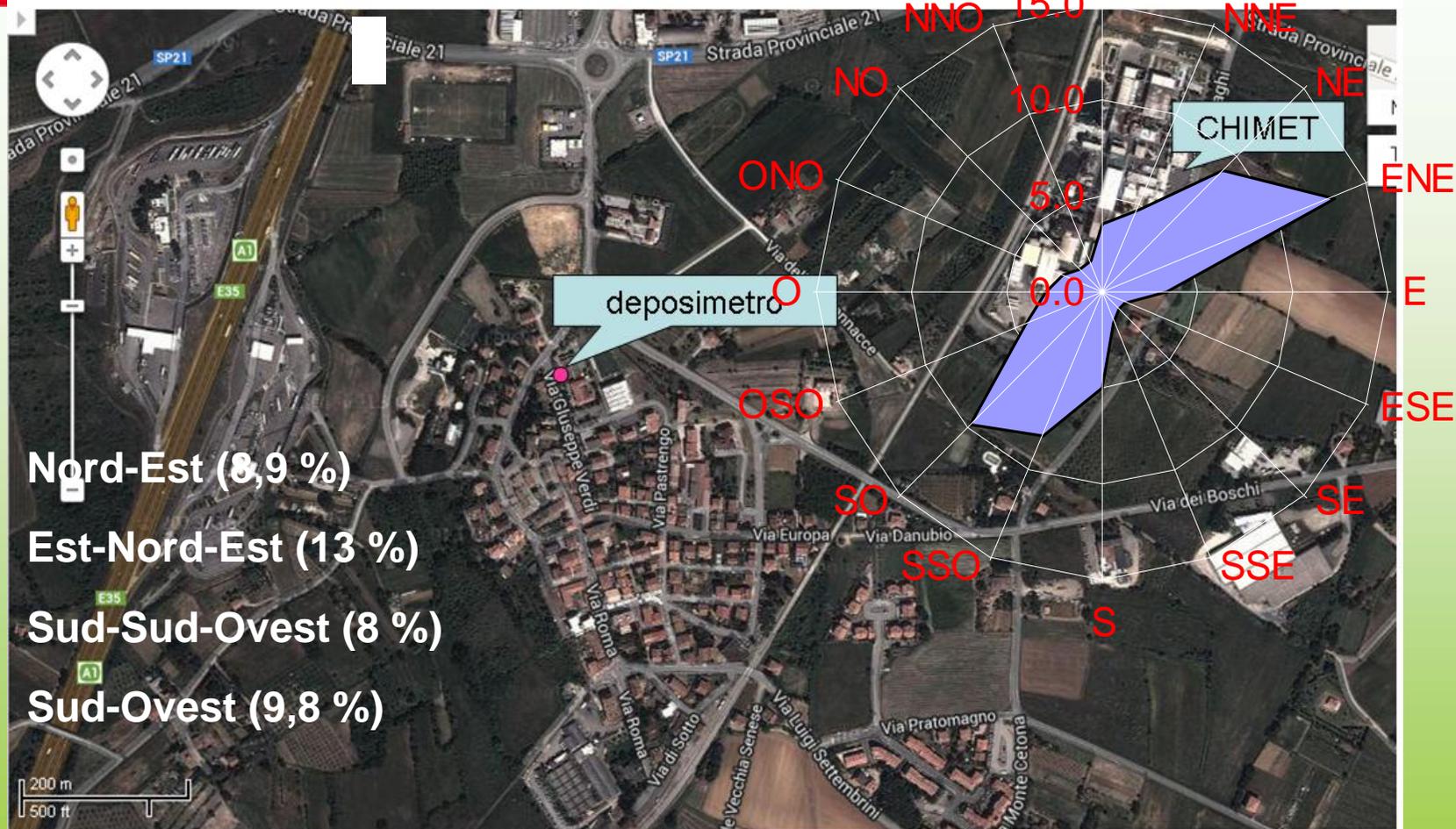
ARPAT

Agenzia regionale



A1: 450 mt SSO-NNO

CHIMET: 700 mt NE



ELABORAZIONE MODELLISTICA deposizione Cd: Deposimetro ricade nelle zone caratterizzate da curve di isolivello di massima ricaduta delle emissioni dell'impianto CHIMET ($8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$).



Regione Toscana

2. CONTESTO EMISSIVO

ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



FONTI DI EMISSIONE PUNTUALI: CHIMET

Linea di emissione DC002 = incenerimento rifiuti pericolosi e non pericolosi

Linea di emissione BC006 = recupero metalli - rifiuti

Linea di emissioni AC001 = recupero metalli – incenerimento spazzature orafe

Metalli più rappresentativi determinati su PTS (da studio sulla caratterizzazione delle emissioni di polveri da impianti industriali nella Provincia di Arezzo – UNI PI Dip.to Ingegneria Meccanica Nucleare e della Produzione – ARPAT). Valori corr. 11 % O₂

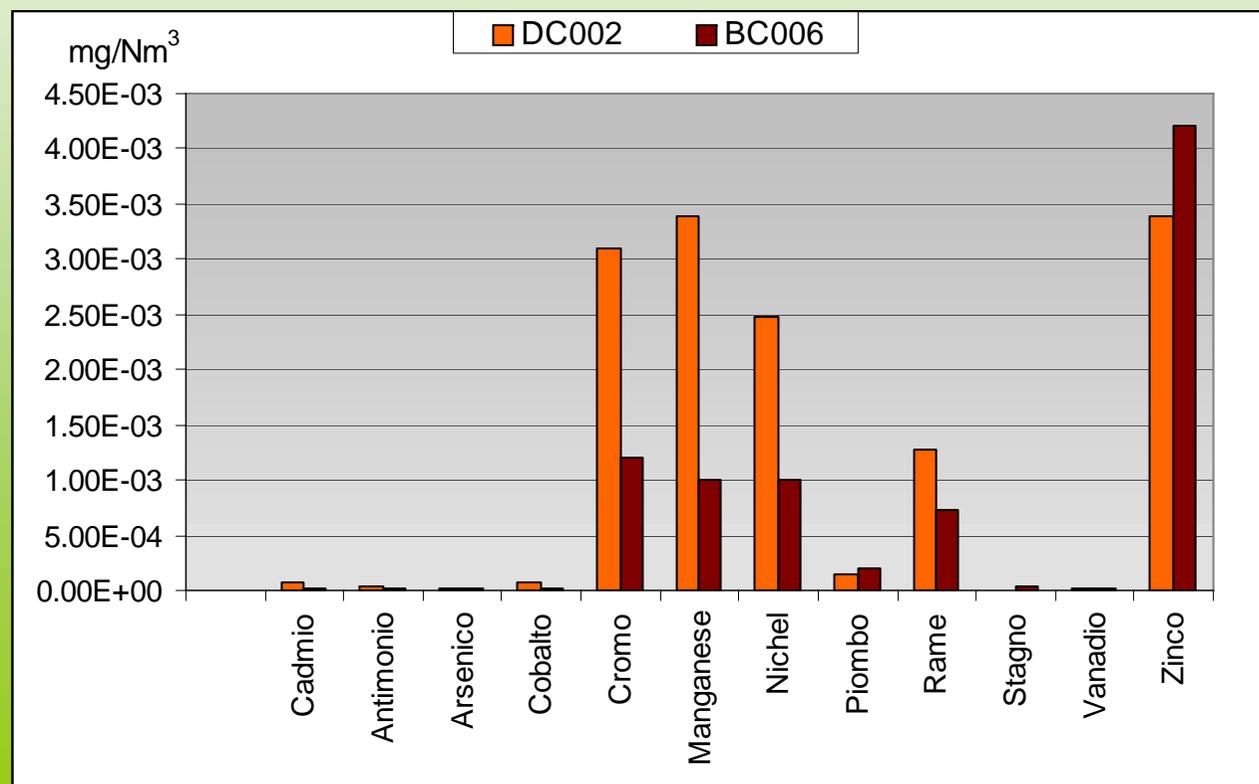
LIMITI Metalli (mg/Nm³) medie orarie

Cd + Tl = 0,05

Hg = 0,05

Sb, As, Pb, Cr, Co,

Cu, Mn, Ni, V, Sn = 0,5

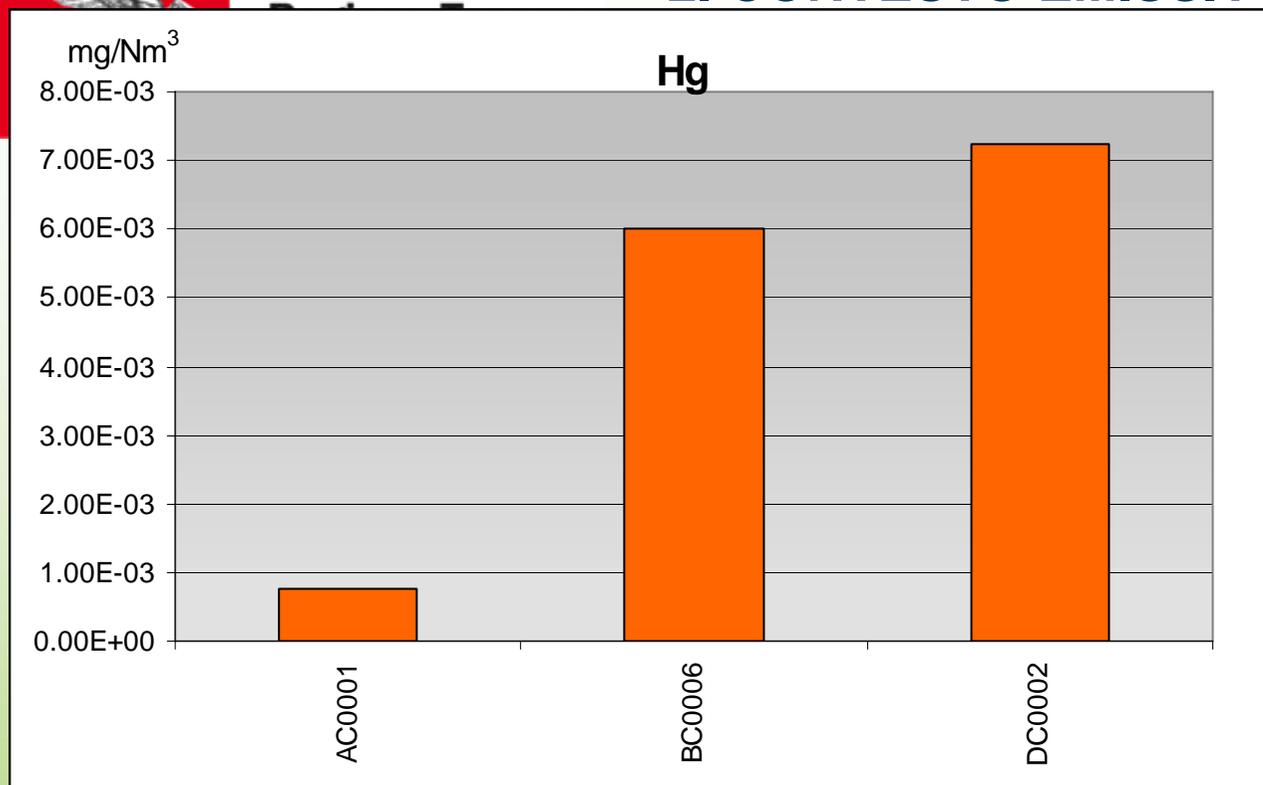




2. CONTESTO EMISSIVO

ARPAT

Agenzia regionale
protezione ambientale
della Toscana



Hg totale
(su PTS e vapore):
controlli puntuali ARPAT
emissioni 2011-2012

dati SME - MACROINQUINANTI + Hg totale

(da linee incenerimento DC002 e
recupero metalli BC006)

- media annuale 2013
- flusso di massa 2013

Hg totale	
media $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	1.4
Kg/anno	0.3

inquinante	mg/Nm^3	t/anno
polveri	0.6	0.3
CO	2.8	0.9
NO ₂	117	41
SO ₂	12.9	5.3
COT	0.5	0.2
HCl	0.2	0.1



Regione Toscana

2. CONTESTO EMISSIVO

ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

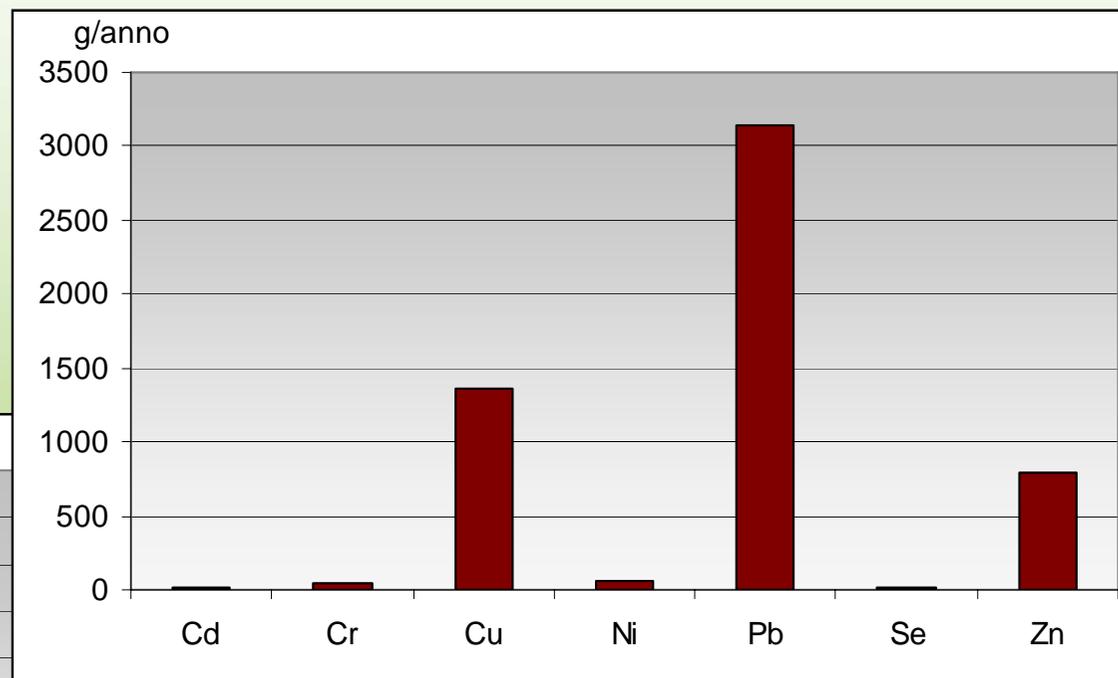
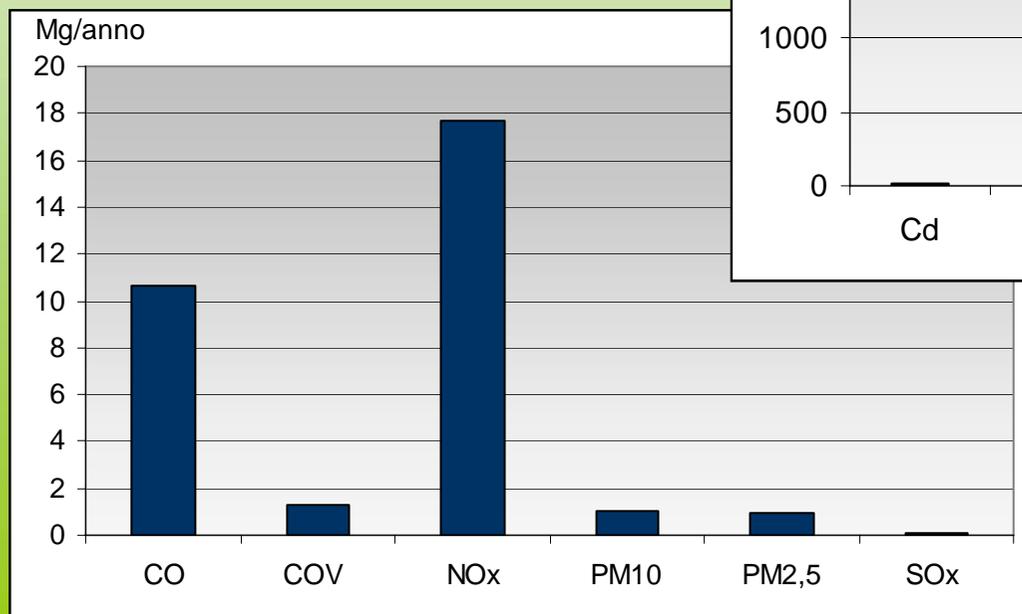


AUTOSTRADA A1

FONTI DI EMISSIONE LINEARI

TGM 2010 = 42618 veicoli/giorno

Stima da inventario IRSE 2007 flussi di massa tratto A1 – Badia al Pino

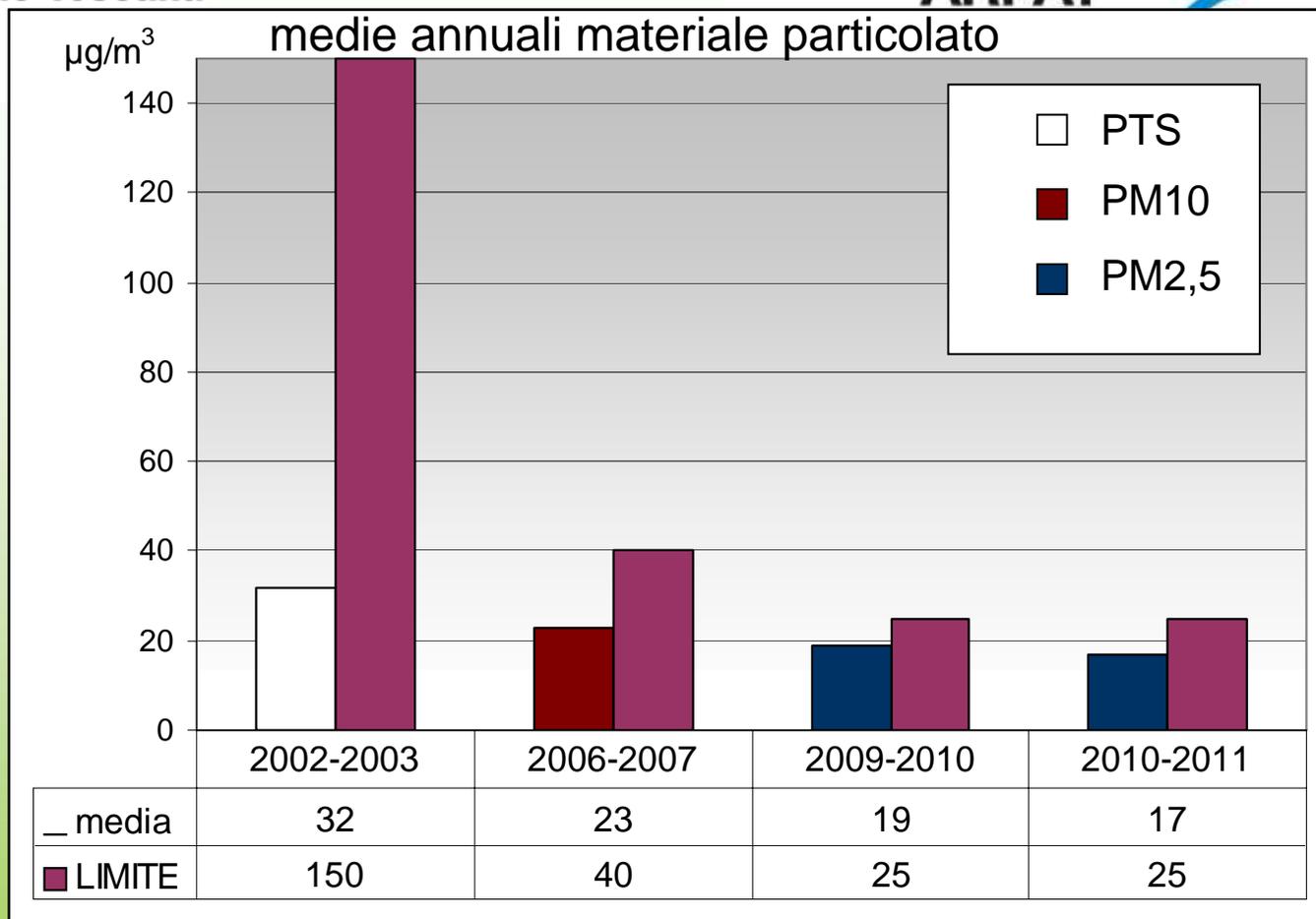




Regione Toscana

3. QUALITA' DELL'ARIA DELLA ZONA

ARPAT



Campagne misurazione qualità dell'aria Badia al Pino

- 2002-2003 - campagna indicativa;
- 2006-2007 - campagna indicativa;
- 2009-2010 - campagna indicativa;
- 2010-2011 - campagna indicativa.



Regione Toscana

4. PIANO DI MONITORAGGIO DEPOSIZIONI

ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



Piano di campionamento deposizioni atmosferiche Badia al Pino

	Periodo	numero campioni umide	numero campioni secche
Campagna 2011 - 2012	Aprile 2011 – Marzo 2012	11*	12
Campagna 2012 - 2013	Aprile 2012 – Marzo 2013	11*	11*
TOTALE		22	23

* Invalidato 1 campione deposizione secche, 2 mesi assenza precipitazioni

**TIPOLOGIA DEPOSIMETRO:
WET & DRY**





Regione Toscana

5. PARAMETRI DETERMINATI

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



24 metalli; **5** anioni;
5 cationi; **2** chimico-fisici

deposizione UMIDA

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

deposizione SECCA

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).

campagna 2012-2013:
argento (Ag)
mercurio (Hg) particellare

diversamente da
UNI EN 15853-2010
deposimetri specifici per
raccolta deposizioni Hg
schermatura da rad. UV
reattivo stabilizzante



6. METODI DI ANALISI

**METODI DI
PROVA**

UMIDE

Re 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		1 mg/L	10%	
Potassio	APAT CNR IRSA 3030 MAN. 29 2003 metodi analitici per le acque - determinazione dei cationi in cromatografia ionica	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%	





6. METODI DI ANALISI

Regione Toscana

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
Ferro		20 µg/L - 1 µg
Manganese		5 µg/L - 0,25 µg
Rame		
Bario		
Titanio		50 µg/L - 2,5 µg
Zinco		
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		
Arsenico		
Cobalto		
Cromo		
Nichel		
Piombo		
Selenio		0,1 µg/L - 0,005 µg
Vanadio		
Berillio		
Cadmio		0,05 µg/L - 0,05 µg
Stagno		
Tallio		0,05 µg/L - 0,025 µg
Tellurio		
Palladio	0,05 µg/L - 0,0025 µg	
Platino		
Rodio	EPA 6010C 2007 Applicazione della spettrometria di emissione atomica al plasma accoppiata induttivamente (ICP-AES)	0,2 µg/L - 0,01 µg
Mercurio		

METODI DI PROVA

SECCHIE

**Incertezza metalli:
20 %**



Regione Toscana **7. DEPOSIZIONE SECCA ARPAT**

Agenzia regionale



rateo deposizione
giornaliero totale:
+26 %

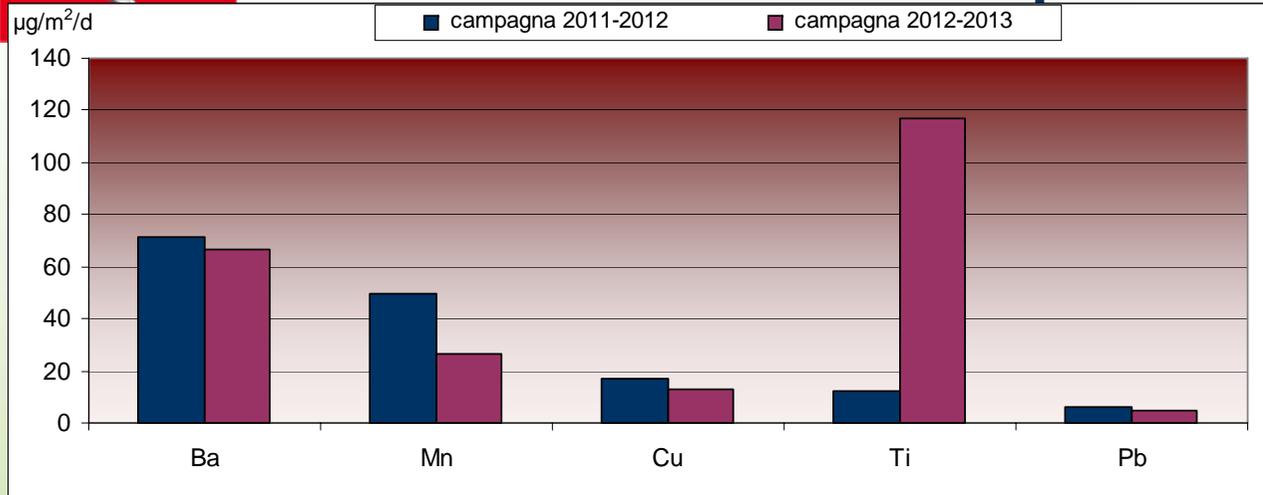
	deposizione totale $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$		rateo deposizione giornaliero $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	
	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013
Ag	--	157	--	0,5
Al	213913	140397	586	420
As	47	258	0,1	0,8
Ba	25958	22331	71	67
Be	13	7	0,03	0,02
Cd	68	42	0,2	0,1
Co	247	77	0,7	0,2
Cr	1164	793	3,2	2,4
Cu	6300	4331	17	13
Fe	286647	475958	785	1425
Hg	--	40	--	0,12
Mn	18038	8955	49	27
Ni	939	703	2,6	2,1
Pb	2257	1633	6,2	4,9
Pd	29	58	0,1	0,2
Pt	2	5	0,005	0,02
Rh	0.4	0.2	0,001	0,0005
Sb	72	85	0,2	0,3
Se	106	146	0,3	0,4
Sn	396	162	1,1	0,5
Te	12	4	0,03	0,01
Ti	4442	39115	12	117
Tl	2	3	0,005	0,01
V	454	544	1,2	1,6
Zn	30129	29341	83	88
TOT	591237	725146	1620	2171



7. DEPOSIZIONE SECCA

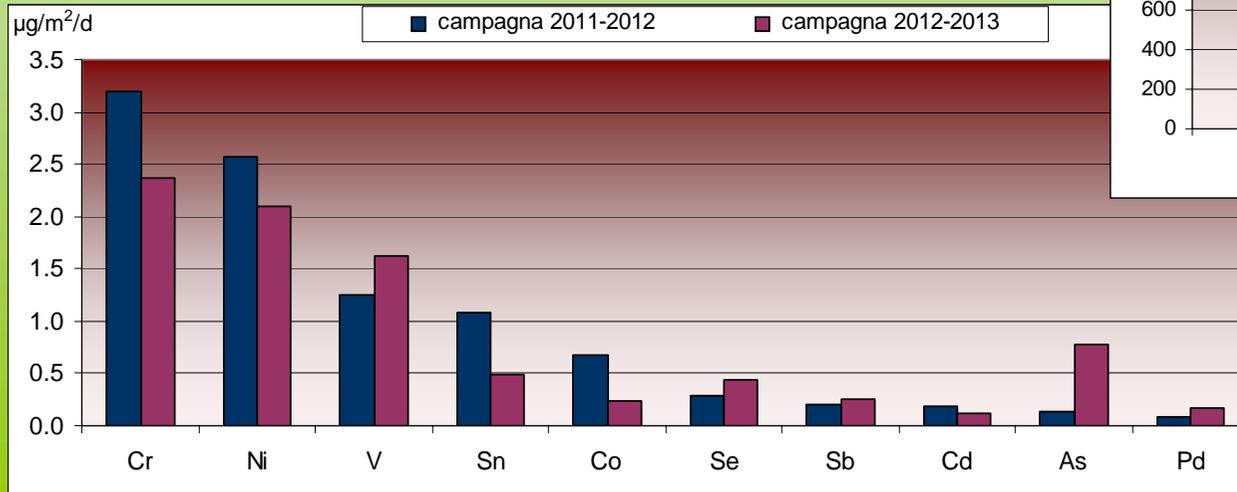
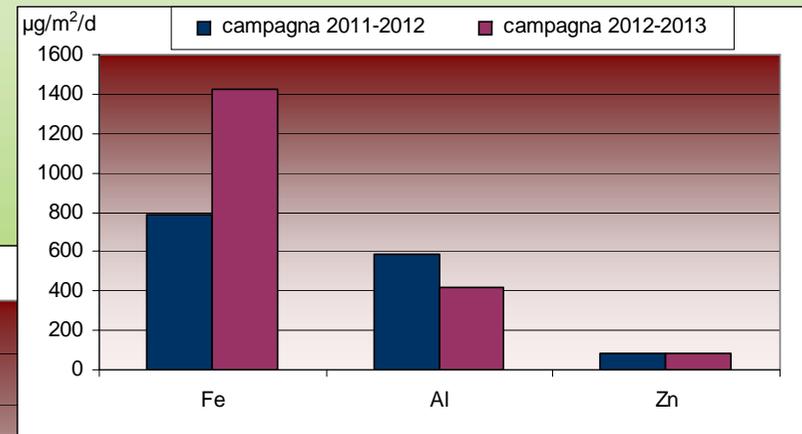
andamenti temporali

ARPAT
 Agenzia regionale
 per la protezione ambientale
 della Toscana



Ti: +90 %
 As: +83 %
 Fe: +45 %
 V: +24 %

Cr: -34 % Ni: -22 %
 Sn: -124 % Co: -193 %

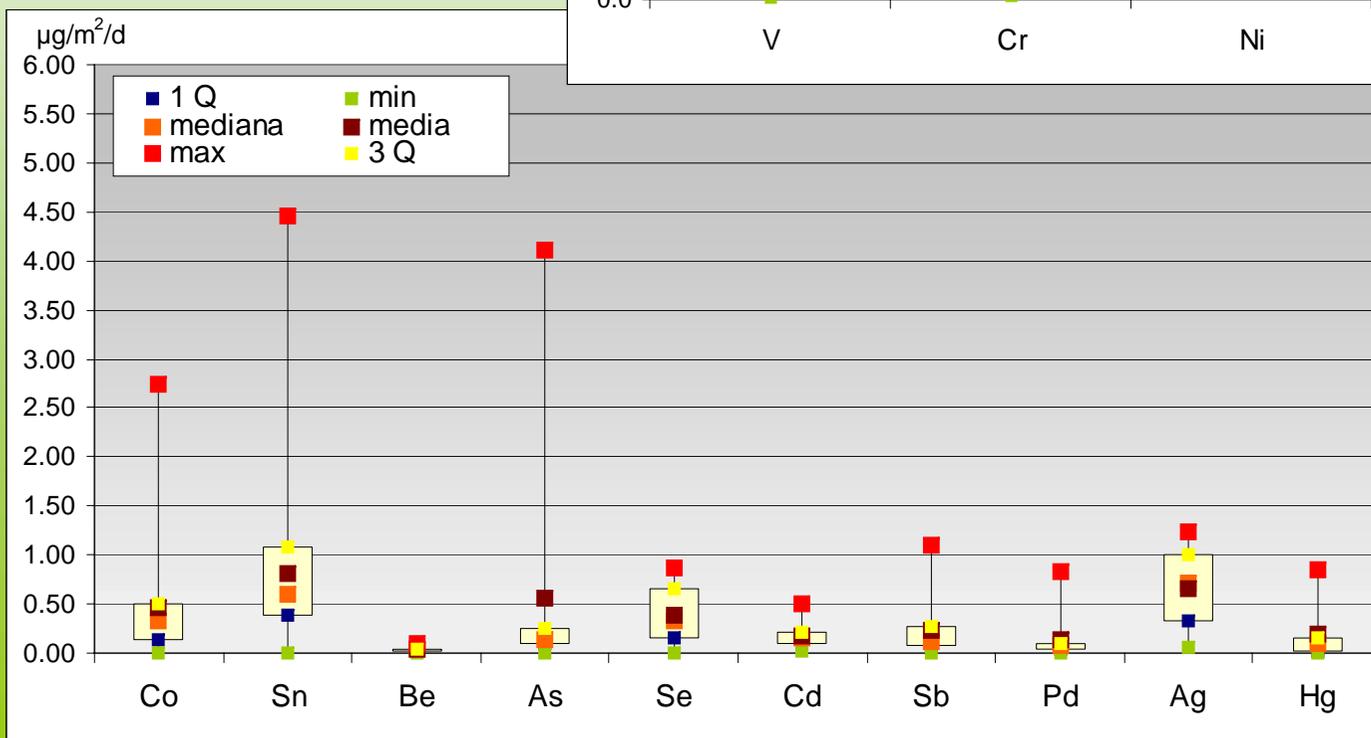
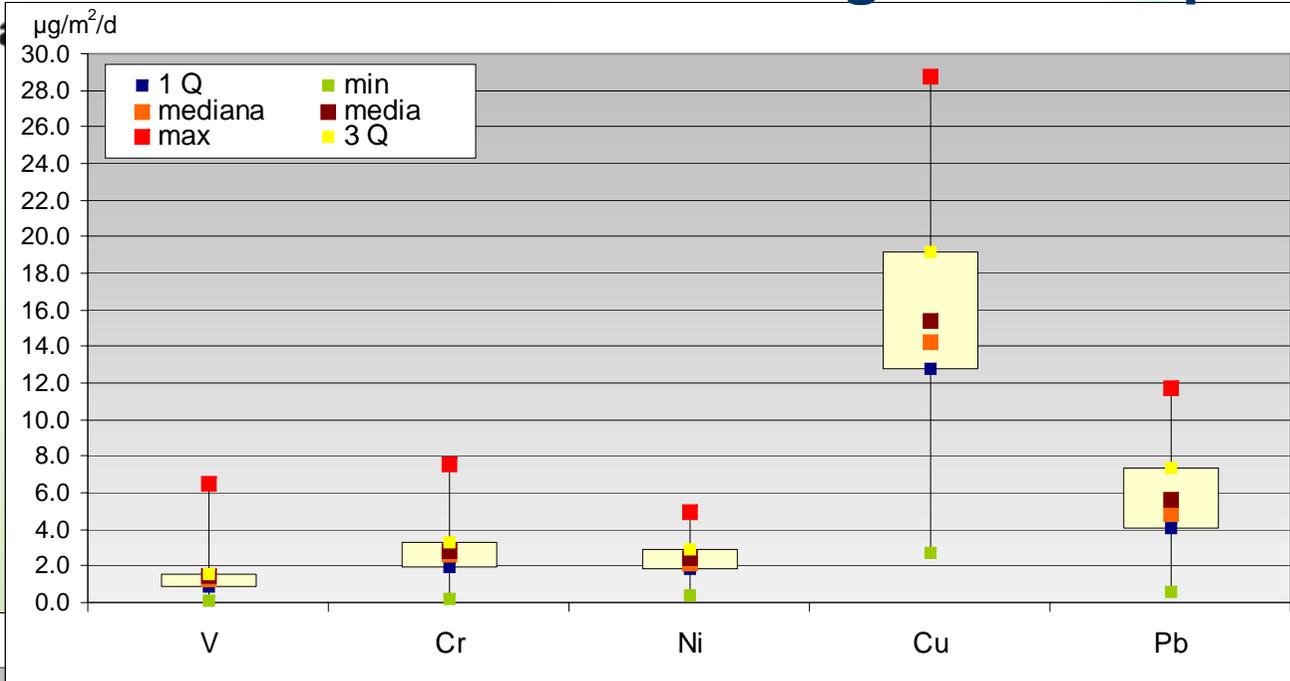




Regione Toscana

7. DEPOSIZIONE SECCA - grafici box plot

ratei di deposizione giornalieri





Regione Toscana

7. DEPOSIZIONE SECCA raffronto ratei di riferimento

ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



Germania: Istruzioni Tecniche per il controllo dalla qualità dell'aria - TA Luft 24 luglio 2002

$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	campagna 2011-2012	campagna 2012-2013	rateo deposizione medio	LIMITE TA LUFT
Arsenico	0,1	0,8	0,5	4
Cadmio	0,2	0,1	0,2	2
Mercurio	ND	0,12	0,12	1
Nichel	2,6	2,1	2,4	15
Piombo	6,2	4,9	5,6	100
Tallio	0,005	0,01	0,008	2

scarti % rispetto al limite TA LUFT: da -84 % (nichel) a -100 % (tallio)

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

I ratei di deposizione giornalieri di As, Cd e Ni presentano un ampio margine di variabilità di inquadramento in relazione ai valori tipici europei delle aree previste dalla position paper, comprese anche le AREE RURALI



7. DEPOSIZIONE SECCA

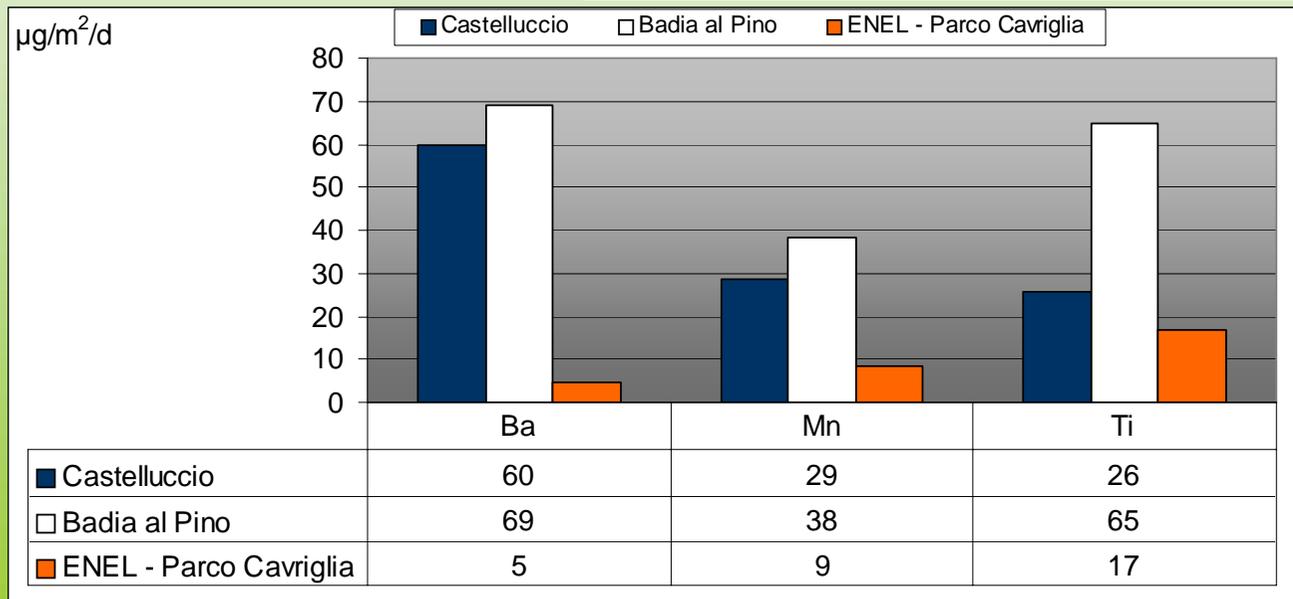
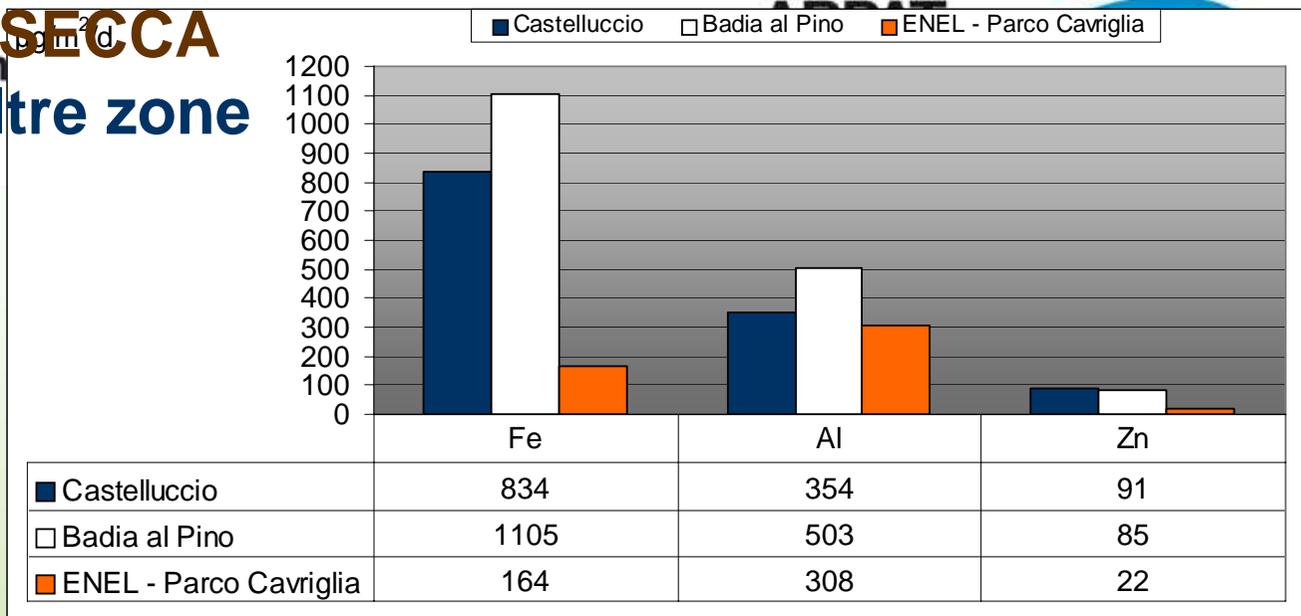
raffronto ratei di altre zone

deposimetri

 BULK

 WET & DRY





Badia al Pino, Castelluccio: media campagne 2011-2012 e 2012-2013
 Parco Cavriglia (rurale): media campagne 2009-2010-2011



Regione Toscana

7. DEPOSIZIONE SECCA

raffronto ratei di altre zone

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



deposimetri

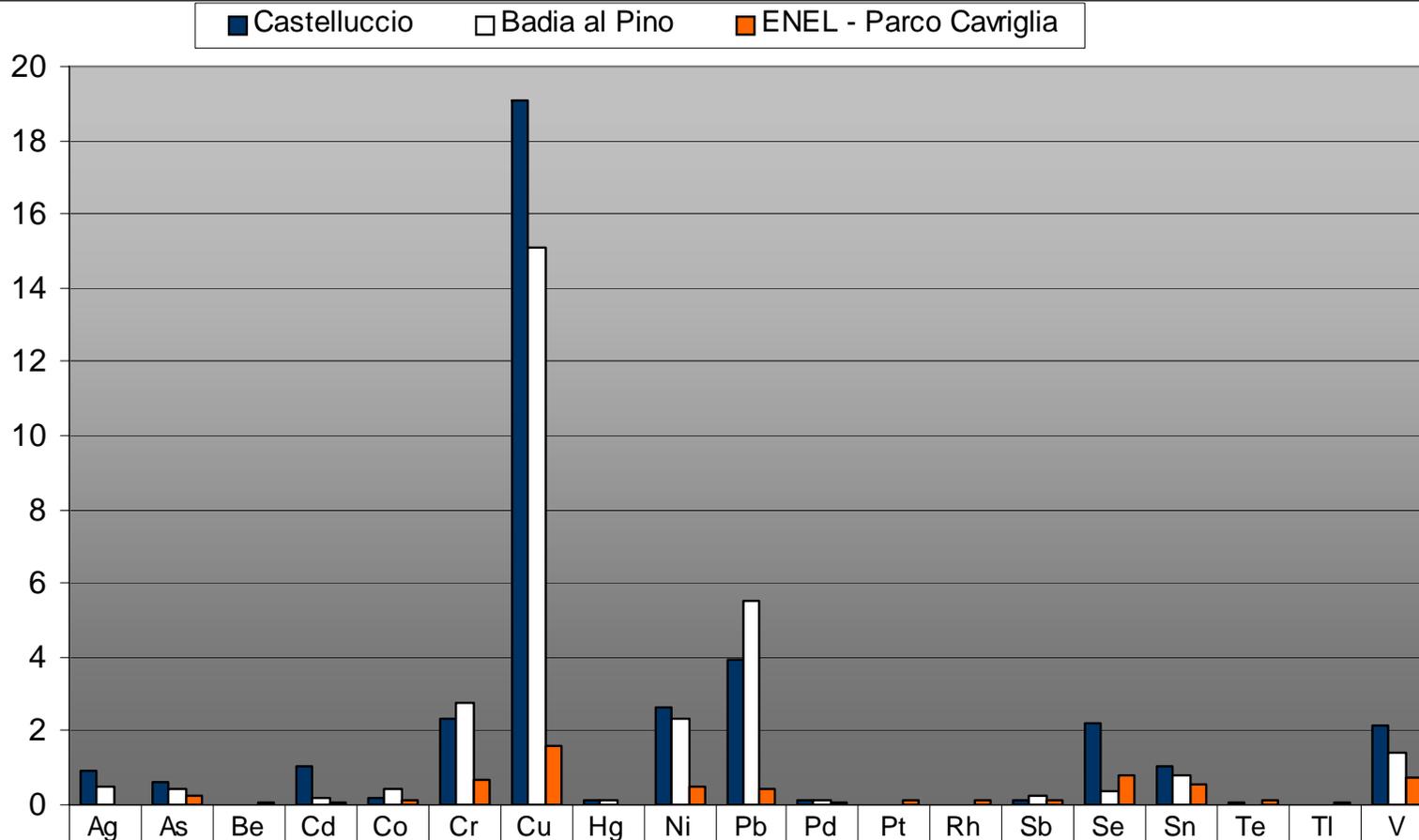


WET & DRY



BULK

$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$



	Ag	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Pd	Pt	Rh	Sb	Se	Sn	Te	Tl	V
■ Castelluccio	0.9	0.6	0.02	1.0	0.2	2.3	19.1	0.1	2.6	3.9	0.1	0.03	0.01	0.1	2.2	1.0	0.05	0.02	2.2
□ Badia al Pino	0.5	0.5	0.03	0.2	0.5	2.8	15.1	0.1	2.3	5.5	0.1	0.01	0.001	0.2	0.4	0.8	0.02	0.01	1.4
■ ENEL - Parco Cavriglia		0.3	0.03	0.04	0.1	0.7	1.6		0.5	0.4	0.1	0.1	0.09	0.1	0.8	0.5	0.1	0.07	0.7

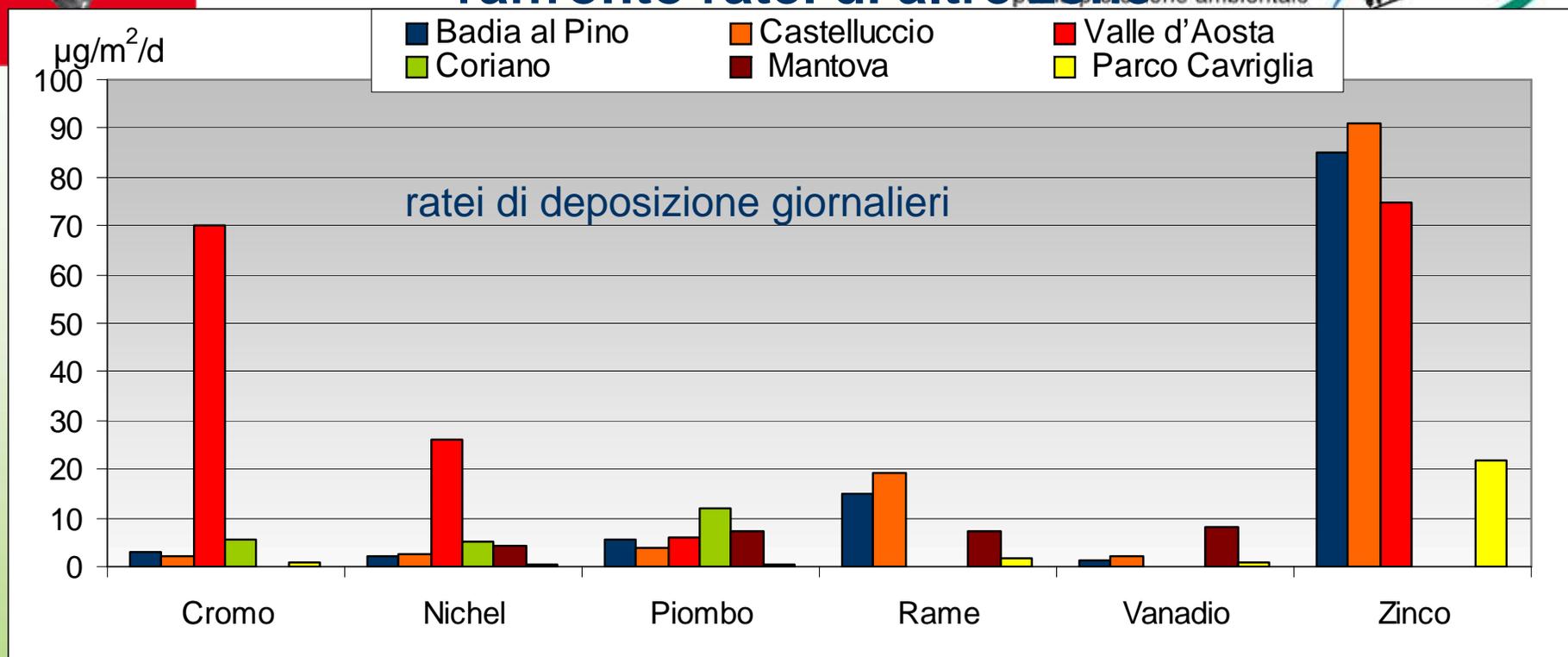


Regione Toscana

7. DEPOSIZIONE SECCA ARPAT

raffronto ratei di altre zone

Agenzia regionale
per la protezione ambientale



WET & DRY: Badia al Pino ■, Castelluccio ■, Coriano ■

BULK: Valle d'Aosta ■, Mantova ■, Parco Cavriglia ■

Coriano (ARPA Emilia Romagna): solo rateo medio deposizioni secche - zona ind.le

Valle d'Aosta (ARPA VDA), Mantova (ISS-ARPA Lombardia): rateo medio relativo a più postazioni

Badia al Pino, Castelluccio, Parco Cavriglia (ENEL): rateo medio relativo a più campagne annuali di monitoraggio



Regione Toscana

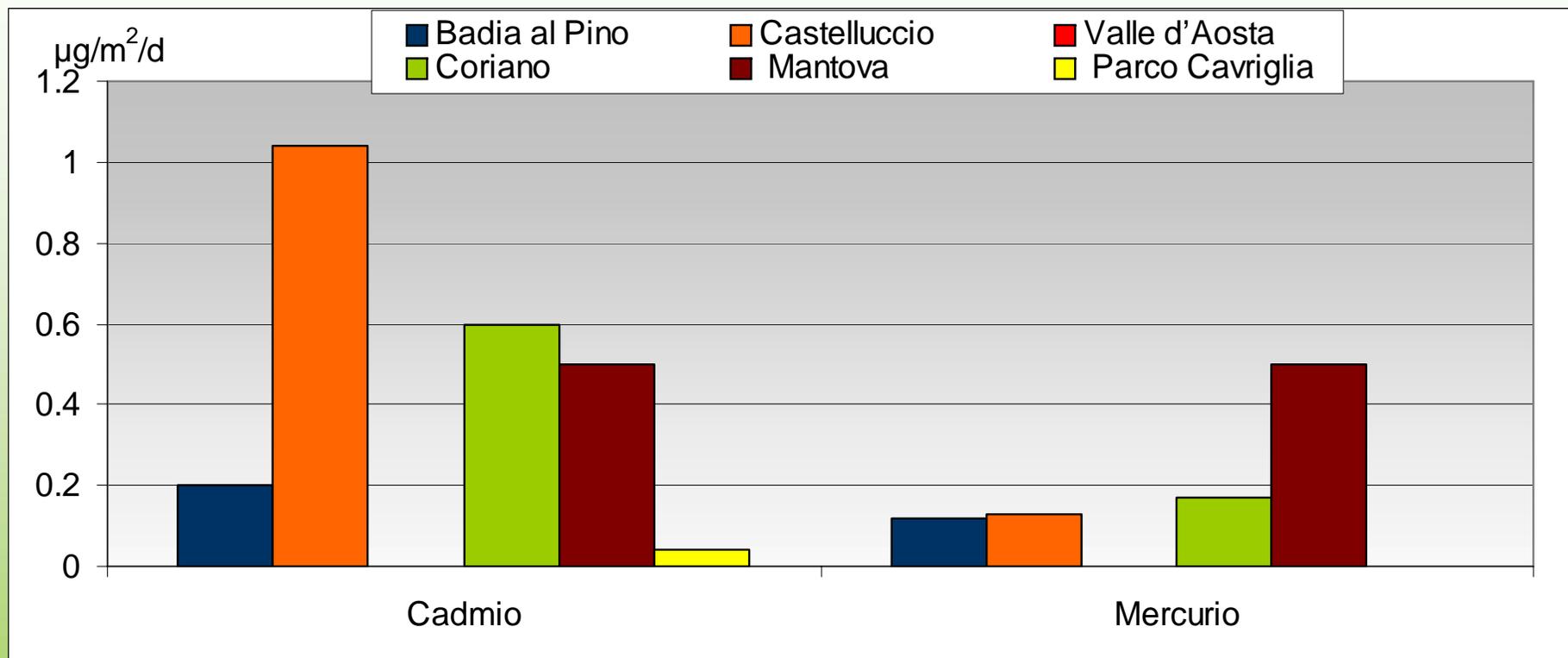
7. DEPOSIZIONE SECCA ARPAT

raffronto ratei di altre zone

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



ratei di deposizione giornalieri



Cd: Coriano (+73 %), Mantova (+70 %), Castelluccio (+85 %), Parco Cavriglia (-287 %)

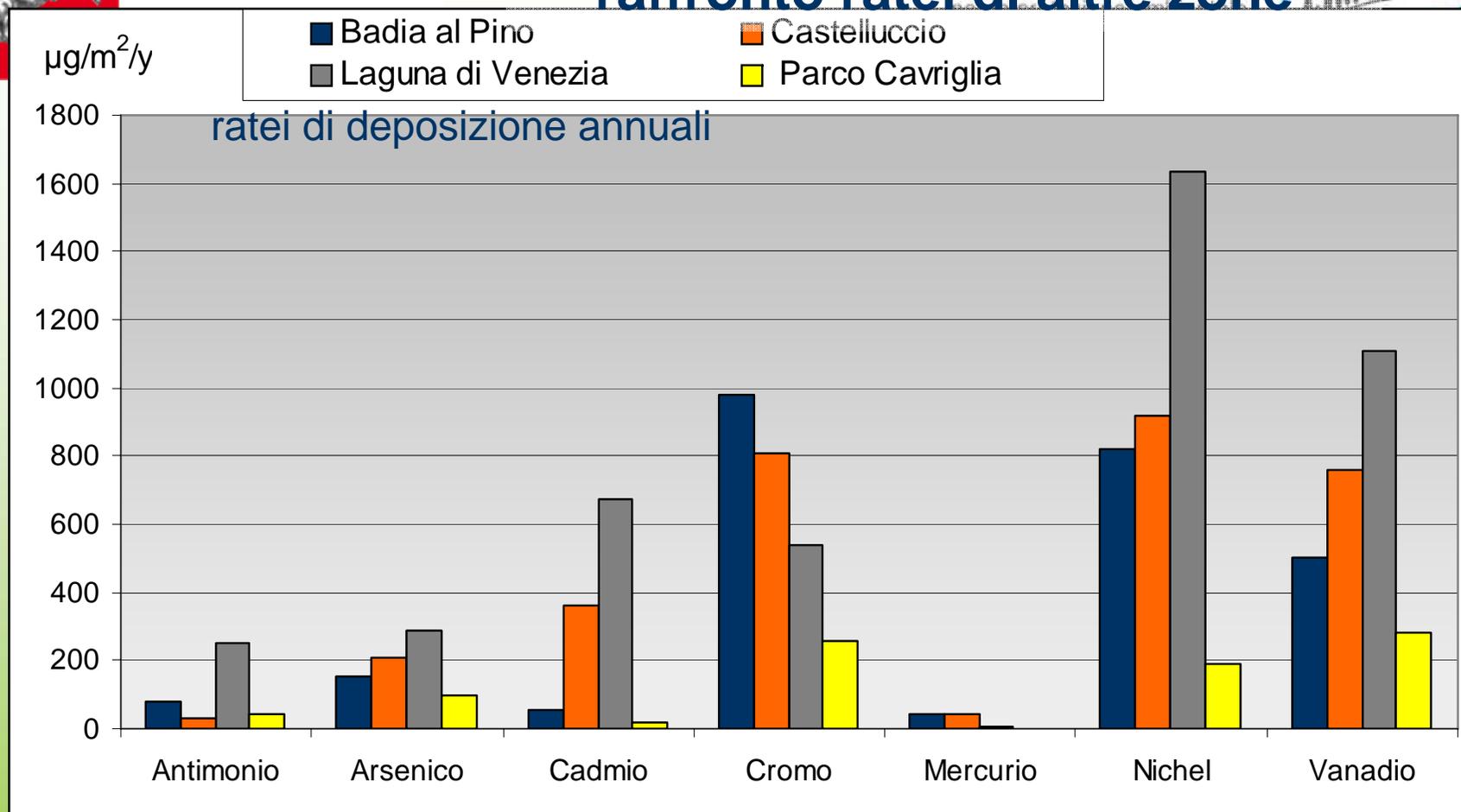
Hg: Coriano (+30 %), Mantova (+74 %), equivalente a Castelluccio



Regione Toscana

7. DEPOSIZIONE SECCA

raffronto ratei di altre zone



WET & DRY: Badia al Pino, Castelluccio (postazione adiacente zona industriale)

BULK: Laguna di Venezia, Parco Cavriglia (postazione in zona rurale)

Laguna di Venezia (SAMANET): rateo medio relativo a più postazioni di monitoraggio

Badia al Pino, Castelluccio, Parco Cavriglia: rateo medio relativo a più campagne annuali di monitoraggio



Regione Toscana

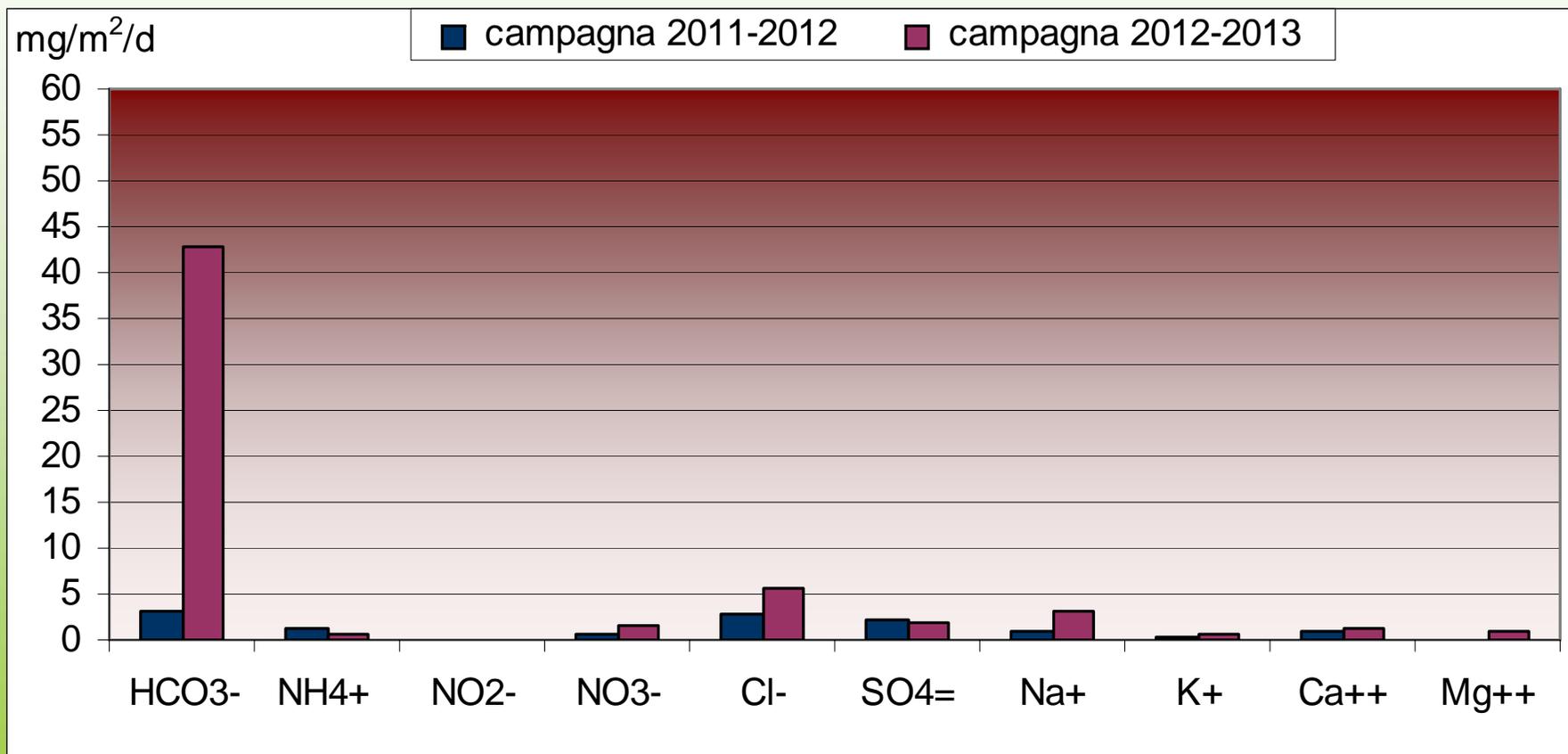
ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



8. DEPOSIZIONE UMIDA

andamenti temporali

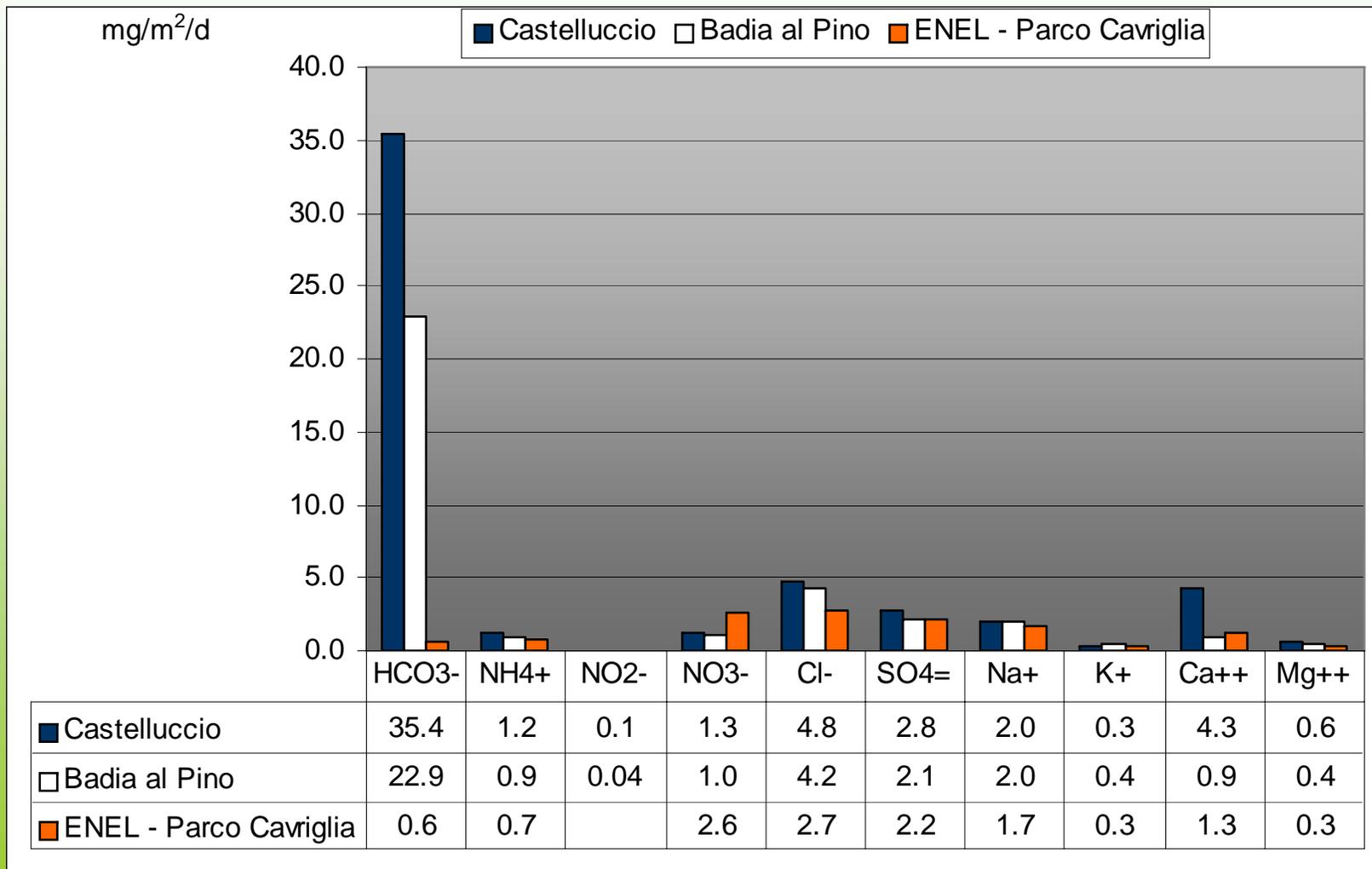




Regione Toscana

8. DEPOSIZIONI UMIDE raffronto ratei di altre zone

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana





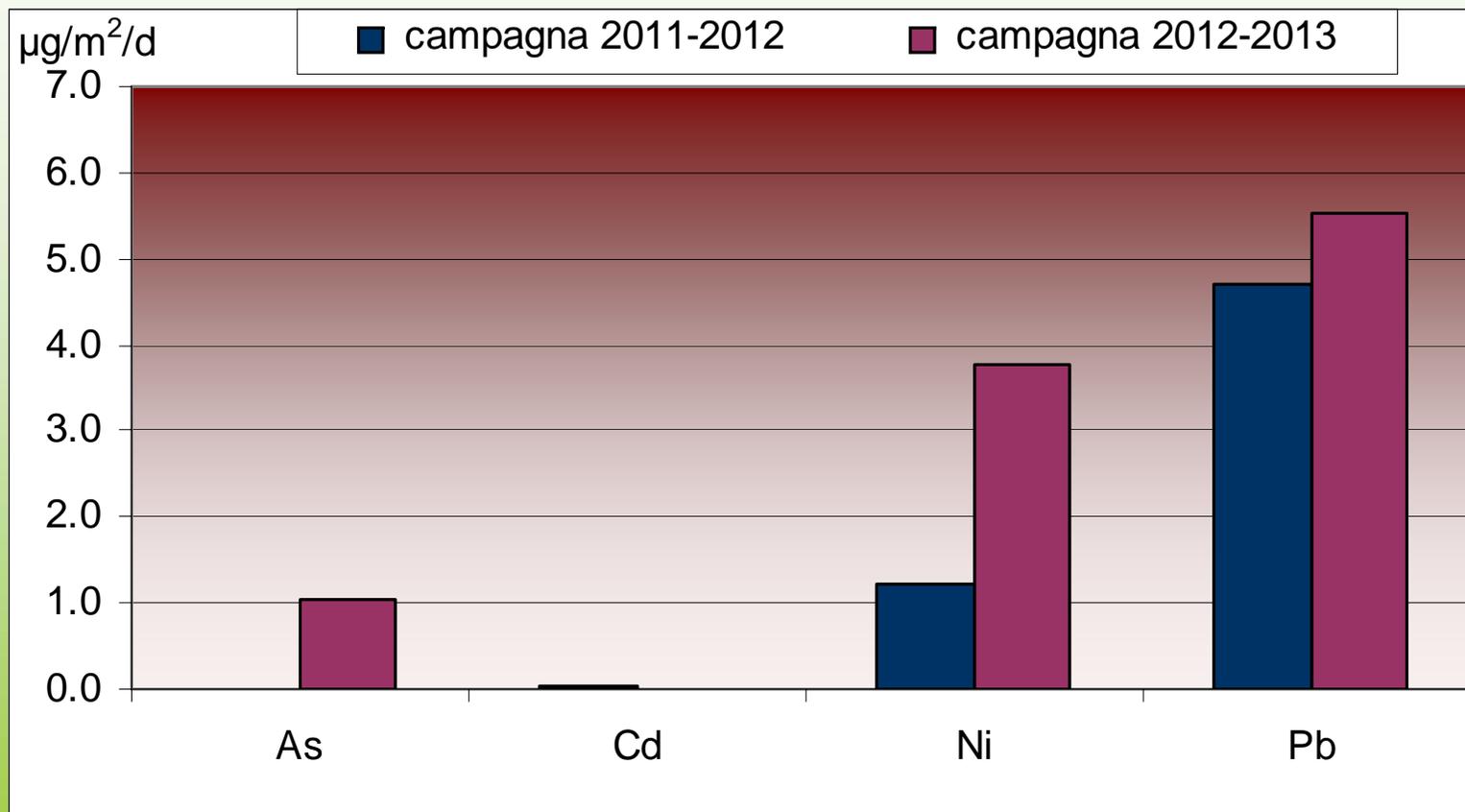
Regione Toscana

ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



8. DEPOSIZIONE UMIDA andamenti temporali metalli





Regione Toscana

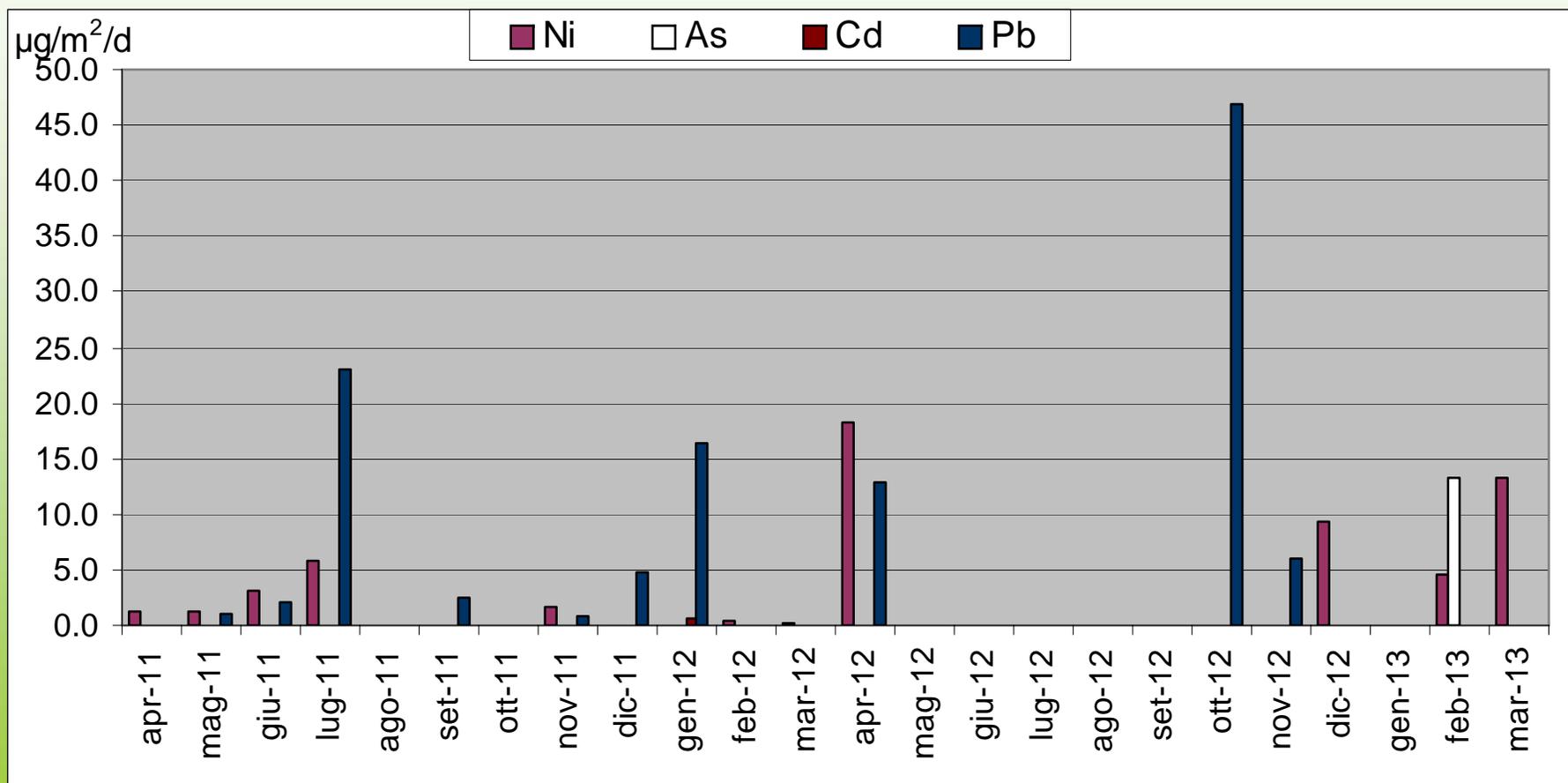
ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



8. DEPOSIZIONE UMIDA

andamenti ratei mensili metalli

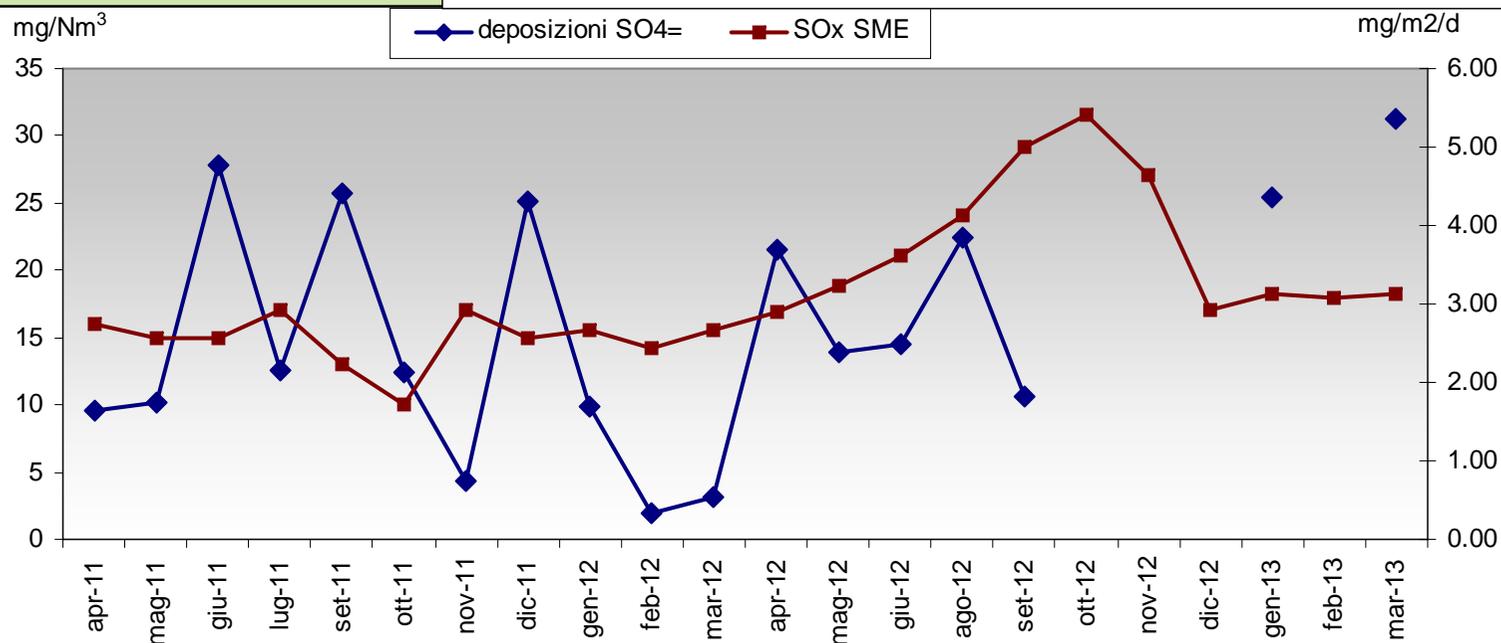
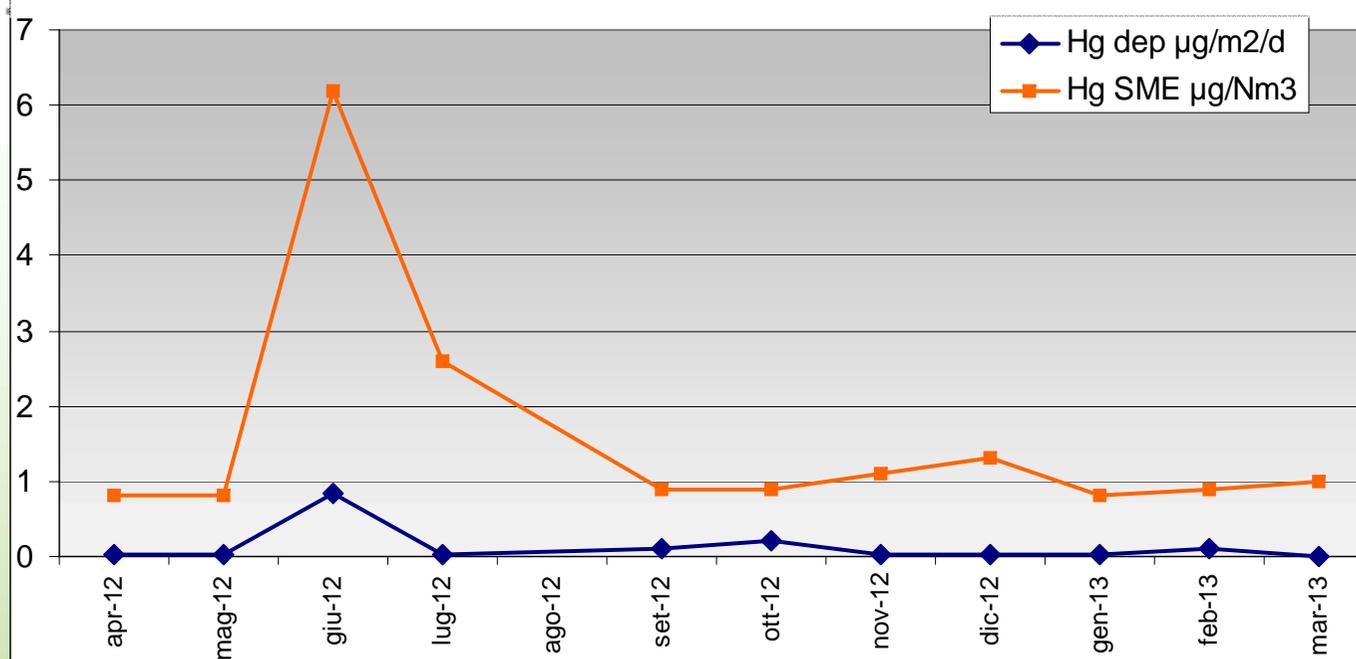




9. VALUTAZIONE RATEI DEPOSIZIONE E LIVELLI EMISSIVI

Regione

Hg: $R^2 = 0,81$



% $\text{SO}_4=$ marini

53 %

% $\text{SO}_4=$ non marini

25 %



Regione Toscana

ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



10. CONCLUSIONI

Ratei deposizione pienamente conformi ai limiti normativi della Germania – TA LUFT 24/7/2002 As, Cd, Hg, Ni, Pb, TI (scarti rispetto ai limiti: -84 % Ni; -100 % TI)

Il rateo di deposizione giornaliero totale di Badia al Pino è più elevato delle altre due postazioni ubicate nella provincia di Arezzo:

+26 % di Castelluccio

+76 % di Cavriglia.

Nella campagna 2012-2013 il rateo di deposizione giornaliero totale delle dep. secche è incrementato del 25 % rispetto alla campagna precedente;
umide: specie ioniche = +79 %, metalli = +43 %
anche le precipitazioni sono aumentate del 62 %.



Regione Toscana

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



10. CONCLUSIONI

Hg: andamenti mensili rateo deposizione Hg particellare e livelli emissivi
Hg totale SME CHIMET coerenti

PRETRATTAMENTO:

Hg particellare, As, Sb identificati **solo** nella frazione trattata in ambiente fortemente acido (il primo trattamento è rappresentato da una solubilizzazione in ambiente debolmente acido): **non direttamente disponibili per l'uomo**

PARAMETRI TIPICI DELLA ZONA:

Mercurio, Bario, Piombo, Cromo, bicarbonati, cloruri



Regione Toscana

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



10. CONCLUSIONI

situazione rispetto ad altre postazione provincia Ar:

Cr: più basso a Castelluccio (-21 %), Parco Cavriglia (-297 %)

Pb: più basso a Castelluccio (-42 %), Parco Cavriglia (-1284 %)

Hg particellare: equivalente a Castelluccio

Ba: più basso a Castelluccio (-13 %), Parco Cavriglia (-93 %)

ROSA DEI VENTI

gli incrementi mensili più significativi dei ratei di deposizione giornalieri seguono l'impronta della rosa dei venti, con forte sbilanciamento per i settori Est-Nord-Est e Nord-Est



Regione Toscana

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



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
- il Dipartimento ARPAT di Arezzo per il supporto logistico