

PROVINCIA DI AREZZO

CAMPAGNA DI CARATTERIZZAZIONE DEPOSIZIONI UMIDE E SECCHIE

2011 - 2013

**POSTAZIONE BADIA AL PINO
COMUNE CIVITELLA IN VAL DI CHIANA - 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 BADIA AL PINO
COMUNE CIVITELLA IN VAL DI CHIANA – 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.

GENNAIO 2014



IL SISTEMA DI GESTIONE AF
È CERTIFICATO SECONDO LA
UNI EN ISO 9001:200
REGISTRAZIONE N. 3198

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 di P.za G. Verdi a Badia al Pino nel Comune di Civitella in Val di Chiana allo scopo di costruire una base conoscitiva di dati relativi ai ratei di deposizione, 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 22 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 aprile 2012 – marzo 2013 sono stati determinati anche l'argento ed il mercurio. 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.

DEPOSIZIONI SECCHIE

Attualmente la normativa nazionale ed europea non prevede valori limite per le deposizioni, pertanto sono stati presi a riferimento, sia i valori limite previsti dalla normativa vigente in Germania (TA Luft 2002), 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 i limiti normativi della Germania – TA Luft 24/7/2002 relativi ai ratei di deposizione giornalieri ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) riferiti al periodo annuale di arsenico, cadmio, mercurio, nichel, piombo e tallio, i dati di Badia al Pino sono pienamente conformi ai relativi limiti; i relativi scarti sono caratterizzati da ampi margini (i valori limite sono superiori ai rispettivi ratei di deposizione medi rilevati nella postazione di Badia Al Pino di oltre l'80 %).

La situazione di conformità ai Valori Limite fissati in Germania resta sostanzialmente invariata anche per le deposizioni totali, intese come somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide di arsenico, cadmio, nichel e piombo.

In relazione agli intervalli dei ratei di deposizione rilevati in differenti aree di nazioni europee dal documento, European Commission, 2001. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper', si rileva una situazione nel quale i ratei di deposizione giornalieri rilevati nelle due campagne di monitoraggio si inquadrano in maniera diversa: arsenico e cadmio sono coerenti sia agli intervalli riscontrati per le aree urbane sia gli intervalli riscontrati nelle aree rurali mentre il nichel è confrontabile sia con le aree rurali che con le aree industriali.

L'inquadramento rispetto alle diverse tipologie di aree, varia sensibilmente se sono valutati i ratei di deposizione totali (somma dei ratei giornalieri delle deposizioni secche ed umide) di arsenico, cadmio e nichel: l'inquadramento dell'arsenico e del nichel si sposta alle sole aree urbane, mentre per il nichel, si presenta una coerenza estesa a tutte le aree valutate (rurali, urbane ed industriali).

Si rileva che la postazione di Badia al Pino registra in prevalenza ratei di deposizione medi più elevati della stazione rurale di Cavriglia e più coerenti a quelli rilevati nella postazione di Castelluccio a Capolona (postazione ubicata in vicinanza della zona industriale). Tuttavia, in dettaglio, si delinea uno scenario comparativo dove nella prevalenza dei casi sono rilevati ratei di deposizione atmosferica più elevati a Castelluccio – Capolona. Ad esempio: arsenico (+24 %), stagno (+25 %), cadmio (+85 %), vanadio (+34 %) ed argento (+50 %); il mercurio è invece sostanzialmente equivalente. Ratei di deposizione inferiori rilevati nella postazione di Castelluccio riguardano il cobalto (-131 %), il cromo (-21 %), il palladio (-18 %) ed il piombo (-42 %).

Il rateo di deposizione giornaliero totale di Badia Al Pino resta tuttavia più elevato di Castelluccio (+26 %) ed in maggior misura di Cavriglia (+76 %).

In relazione a campagne di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche di alcuni metalli effettuate nel territorio nazionale [area industriale di Coriano (FC) (2006) - Valle D'Aosta (2007 e 2012) - Mantova (2000-2001) - Laguna di Venezia (2008)] si rilevano ratei più elevati di cadmio a Coriano (+72 %), Mantova (+69 %) e nella laguna di Venezia (+92 %), di cromo in Valle d'Aosta (+96 %) ed a Coriano (+50 %), di mercurio a Coriano (+30 %) ed a Mantova (+74 %), di nichel a Coriano (+56 %), in Valle D'Aosta (+91 %), a Mantova (+44 %) e nella laguna di Venezia (+50 %), di piombo a Coriano (+53 %), in Valle D'Aosta (+11 %), a Mantova (+25 %) e nella laguna di Venezia (+83 %) e di vanadio nella laguna di Venezia (+55 %) ed a Mantova (+83 %). Sono invece inferiori il cromo (-83 % Laguna di Venezia), il ferro (-135 % Laguna di Venezia), il mercurio (-600 % Laguna di Venezia), il rame (-109 % a Mantova) e lo zinco (-150 % nella Laguna di Venezia e -13 % in Valle d'Aosta).

I ratei maggiormente comparativi riguardano le postazioni di Castelluccio – Capolona (Ar) e Coriano (FC) poiché determinati con gli stessi deposimetri wet & dry utilizzati a Badia al Pino.

La valutazione dei ratei totali di deposizione giornaliera elaborati su base annuale (campagne di misurazione 2011-2012 e 2012-2013) mette in evidenza un incremento nella campagna 2012-2013 del 25 %.

Si osserva nella campagna 2012-2013 una maggiore variabilità su base mensile dei ratei di deposizione giornalieri (in particolare per bario, arsenico, ferro, mercurio, titanio) e la presenza di dati fuori linea (più distanti dalla popolazione di dati osservati i quali hanno un peso più significativo sull'andamento normale delle deposizioni) rispetto alla campagna precedente. Si ritiene che questa situazione sia dovuta sostanzialmente alle variazioni delle condizioni meteorologiche che hanno determinato l'incremento della precipitazione cumulata annuale (+ 62 %) ed una riduzione sia della temperatura che della velocità del vento media e massima annuale.

Su base mensile, i ratei di deposizione giornalieri totali più significativi si sono verificati nei mesi di **ottobre 2011** (2,8 mg/m²/d), **marzo 2012** (3,6 mg/m²/d), **aprile 2012** (5,5 mg/m²/d) e **maggio 2012** (7,7 mg/m²/d).

In relazione alle elaborazioni realizzate, in particolare quelle riferite ai dati comparativi di altre zone, si ritiene che i metalli peculiari della zona siano il **bario**, il **piombo** ed il **cromo**; per quanto attiene le specie ioniche si segnalano i **bicarbonati** ed i **cloruri**.

DEPOSIZIONI UMIDE

I ratei di deposizione giornaliera delle specie ioniche determinate nella postazione di Badia al Pino sono nella prevalenza più elevati di quelli determinati nella postazione rurale del Parco di Cavriglia; per quanto attiene la postazione di Castelluccio nel Comune di Capolona la situazione appare più paragonabile. I ratei di deposizione di Badia al Pino sono più elevati per il potassio (+19 %) ed il sodio (+2 %) e inferiori per il calcio (-346 %), bicarbonati (-55 %), magnesio (-39 %), solfati (-35 %), ammonio (-31 %) e nitrati (-23 %).

Complessivamente il rateo di deposizione giornaliero totale (media delle campagne 2011-2012 e 2012-2013) risulta inferiore del 51 % rispetto alla postazione di Castelluccio. La valutazione dei ratei totali di deposizione giornaliera elaborati su base annuale (campagne di misurazione 2011-2012 e 2012-2013) mette in evidenza un incremento del rateo di deposizione totale dell'80 %. Questo andamento è riconducibile all'incremento del numero di giorni piovosi della campagna 2012-2013 (da 51 giorni nella campagna 2011-2012 a 95 giorni nella campagna 2012-2013) il quale ha determinato un incremento della precipitazione cumulata annuale del 62 % (da 399,8 mm nella campagna 2011-2012 a 1061,4 mm nella campagna 2012-2013).

Gli andamenti mensili dei ratei di deposizione giornalieri mettono in evidenza variazioni a carattere stagionale e non stagionale. Presentano variazioni stagionali l'ammonio (primavera-estate) ed il potassio (autunno).

I ratei giornalieri totali più elevati sono stati riscontrati nella campagna 2012-2013, in particolare nei mesi di ottobre ($148 \text{ mg/m}^2/\text{d}$), novembre ($102 \text{ mg/m}^2/\text{d}$), dicembre ($105 \text{ mg/m}^2/\text{d}$) 2012 e nei mesi di febbraio ($81 \text{ mg/m}^2/\text{d}$) e marzo ($99 \text{ mg/m}^2/\text{d}$) 2013; i mesi di ottobre e novembre 2012 sono stati i più piovosi della campagna di monitoraggio.

In merito ai metalli, si rileva una situazione nel quale i ratei di deposizione, sono nella prevalenza dei casi, più alti nelle altre postazioni esaminate (Castelluccio comune di Capolona – Ar, e Coriano – FC) ad eccezione del solo piombo, in particolare: nichel (Castelluccio +31 %, Coriano +61 %), arsenico (Castelluccio +30 %), cadmio (Castelluccio +30 %, Coriano +95 %), piombo (Castelluccio -18 %, Coriano +45 %).

Sono rilevate variazioni temporali su base annuale (campagne di misurazione 2011-2012 e 2012-2013) caratterizzate, nella prevalenza dei casi, da incremento: Nichel +68 %, Piombo +15 %, ed Arsenico (percentuale non calcolata poiché nella campagna 2011-2012 tutti i campioni hanno registrato valori inferiori al limite di quantificazione del metodo); il cadmio registra una riduzione, non quantificata perché nella campagna 2012-2103 tutti i campioni mensili hanno registrato valori inferiori al limite di quantificazione del metodo. La riduzione di cadmio nella seconda campagna di monitoraggio (2012-2013) è stata riscontrata anche nelle deposizioni secche.

Sono riscontrate variazioni mensili dei ratei di deposizione giornalieri per tutti e quattro i metalli monitorati: tra i più significativi gli incrementi di nichel (+194 %) e piombo (+218 %) nel mese di luglio 2011; il mese di luglio 2011 è stato tra i più piovosi dell'anno 2011 ed è stato caratterizzato da una rosa dei venti con settori prevalenti di sud-ovest e sud- sud-ovest.

I mesi che hanno presentato ratei totali di deposizione giornaliera di metalli più rilevanti sono stati ottobre 2012 ($47 \text{ } \mu\text{g/m}^2/\text{d}$), aprile 2012 ($31 \text{ } \mu\text{g/m}^2/\text{d}$) e luglio 2011 ($29 \text{ } \mu\text{g/m}^2/\text{d}$).

CORRELAZIONE CON I PARAMETRI METEOROLOGICI

Le elaborazioni polari riguardanti i ratei di deposizione giornalieri più elevati e la direzione di provenienza del vento mettono in evidenza che gli incrementi seguono sostanzialmente l'impronta della rosa dei venti annuale, nel quale, i settori nord orientali (Est-Nord-Est, Nord-Est) e sud occidentali (Sud-Ovest e Sud-Sud-Ovest) sono quelli più rappresentativi. In particolare, per i metalli (relativi alle deposizioni secche) la distribuzione dei ratei segue pienamente questo contesto con un forte sbilanciamento per i settori Est-Nord-Est, Nord-Est. Per i parametri delle deposizioni umide la distribuzione tra i settori Est-Nord-Est, Nord-Est e Sud-Ovest, Sud-Sud-Ovest è più bilanciata. In merito ai settori Est-Nord-Est, Nord-Est, sono rilevati alcuni parametri peculiari quali l'argento, il bario, e le specie ioniche dei nitrati, nitriti e potassio. Si evidenzia che rispetto all'abitato di Badia Al Pino, l'impianto CHIMET è ubicato in direzione Est-Nord-Est e Nord-Est.

Sommario

Introduzione.....	7
1- Postazione di monitoraggio.....	8
Caratterizzazione del contesto territoriale.....	8
Localizzazione della postazione di misurazione.....	13
2. Piano di campionamento.....	14
3. Parametri determinanti.....	15
4. Sistemi di campionamento.....	15
5. Metodi di Prova.....	16
6. Documentazione di Riferimento.....	17
7. Criteri di valutazione	18
8. Dati rilevati nella campagna di monitoraggio	19
Espressione dei risultati.....	19
8.1 Deposizione secca.....	20
8.2 Deposizione umida.....	27
8.3 Raffronto con i ratei di altre aree.....	38
8.4 Raffronto con i parametri meteorologici	43
9 - Valutazione dei risultati.....	46
10 - Considerazioni riassuntive e finali	51
ALLEGATO 1. Elaborazioni integrative.....	56
1.1 Elaborazione dei parametri meteorologici.....	56

Introduzione

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 di P.za G. Verdi a Badia al Pino nel Comune di Civitella in Val di Chiana allo scopo di costruire una base di dati di conoscitiva relativa ai ratei di deposizione, 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.

La deposizione umida di sostanze acidificanti (flusso di deposizione di acidità totale) indica il contenuto di composti dell'azoto e dello zolfo responsabili del fenomeno dell'acidificazione nelle deposizioni stesse. Allo stesso modo la deposizione umida di sostanze eutrofizzanti/nutrienti indica il contenuto di composti dell'azoto responsabili del fenomeno dell'eutrofizzazione. 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 (**risolleamento 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 presente postazione di misurazione è stata oggetto di numerose 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 meteo dell'anno)

- anno 1992 - campagna spot;
- 2002-2003 - campagna indicativa;
- 2006-2007 - campagna indicativa;
- 2009-2010 - campagna indicativa;
- 2010-2011 - campagna indicativa.

Sotto il profilo temporale, il materiale particolato è stato misurato sia come totale (PTS), sia nelle frazioni PM10 e PM2,5.

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 P.za G. Verdi si riferisce all'area urbana di Badia al Pino nel Comune di Civitella in Val di Chiana.

Tabella 1.1 informazioni generali postazione di misurazione

Nome Postazione	BADIA AL PINO – P.ZZA G. VERDI
Coordinate Geografiche (Gauss Boaga)	LONG E 1724216,2 LAT N 4809622,5
Quota (metri s.l.m.)	278
Altezza punto di campionamento (mt)	1,5
Periodo Osservazione	aprile 2011 – marzo 2013

Caratterizzazione del contesto territoriale

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

Tabella 1.2 informazioni generali del contesto territoriale

INFORMAZIONI GENERALI	
Popolazione residente	1443
Estensione Centro Abitato (Km ²)	0,14

Figura 1.2 foto postazione di campionamento – P.za G. Verdi



La presente postazione di campionamento è di tipo urbana a carattere tipicamente residenziale; la postazione di misurazione è localizzata all'interno della resede dell'Istituto Comprensivo "Martiri di Civitella" di Badia al Pino. I flussi di traffico delle strade del contesto urbano sono attribuibili al traffico locale. Le fonti emissive della zona sono da riferire alla sorgente lineare dell'autostrada del Sole A1, contraddistinta da consistenti flussi veicolari, distante dalla postazione di misurazione 450 mt nelle direzioni Nord-Ovest, Ovest ed Sud-Ovest e dalla sorgente puntuale relativa all'impianto di incenerimento di rifiuti (pericolosi e non pericolosi), finalizzato anche al recupero di metalli preziosi della ditta CHIMET, distante circa 700 metri in direzione Nord-Est dalla postazione di monitoraggio.

Se consideriamo la relazione riguardante "l'indagine ambientale nella provincia di Arezzo per la caratterizzazione delle emissioni di polveri da impianti industriali" (lavoro svolto dall'Università di Pisa – Dipartimento Ingegneria Meccanica Nucleare e della Produzione ed ARPAT di Arezzo nell'ambito di un progetto di ricerca finanziato dalla Provincia di Arezzo), i metalli più rappresentativi delle linee di emissione DC002 (incenerimento rifiuti pericolosi e non pericolosi) e BC006 (recupero metalli) dell'impianto CHIMET, sono lo zinco (ordine 10^{-3} mg/Nm³), manganese, nichel, cromo e rame (concentrazioni comprese tra 10^{-3} e 10^{-4} mg/Nm³) ed infine cadmio, vanadio, piombo, cobalto, arsenico e antimonio (concentrazioni dell'ordine di 10^{-5} mg/Nm³). Per quanto attiene il mercurio, i controlli alle emissioni effettuate da ARPAT negli anni 2011 e 2012 alle linee di emissione AC001 (recupero metalli – incenerimento spazzature orafe), BC006 e DC002 hanno fornito un valore medio di concentrazione dell'ordine di 10^{-3} mg/Nm³.

Per quanto attiene l'autostrada A1, i dati forniti dalla Società autostrade per l'Italia relativi ai flussi misurati nel tratto di Monte San Savino riguardanti il traffico medio giornaliero 2010 (TGM) ed i flussi di traffico giornaliero del periodo 6 - 22 dicembre 2010, hanno messo in evidenza un valore di TGM dell'anno 2010 di 42618 veicoli/giorno relativo ad entrambe le direzioni di marcia, caratterizzato per il 72 % da veicoli leggeri (veicoli a due assi con altezza al primo asse fino a m. 1,3) e dal 28 % da veicoli pesanti (veicoli a due assi con altezza al primo asse maggiore di m. 1,3 e veicoli da 3 a 5, o più assi).

Sotto il profilo temporale, in riferimento ai dati dell'anno 1992 (anno nel quale è stata effettuata la prima campagna di misurazione della qualità dell'aria nella postazione di Badia al Pino), i flussi veicolari dell'anno 2010 registrano un incremento indicativo medio del 21 %. Tale valutazione è da ritenersi orientativa poiché si riferisce a periodi di osservazione limitati. Nel dettaglio, i dati dei flussi per il periodo 26 febbraio - 8 marzo 1992 (forniti dalla Società autostrade) presentavano un valore massimo giornaliero di 37975 veicoli totali, rappresentati da 30898 veicoli leggeri (81 del totale %).

E' da rilevare che queste fonti di emissioni presentano modalità diffusive profondamente diverse sotto il profilo spaziale (vedi figura 1.3): più limitata per le emissioni autoveicolari dell'autostrada A1, le quali sono praticamente a livello del suolo, e più ampia per le emissioni dell'impianto CHIMET le quali sono rilasciate ad un'altezza di circa 30 mt, ed una temperatura media di 65°C.

La zona è piuttosto aperta e pertanto influenzata favorevolmente all'azione dispersiva degli eventi meteorologici. Le direzioni di provenienza del vento prevalenti nel periodo 2011-2013 sono state Sud-Sud-Ovest e Nord-Nord-Est, Nord-Est (grafici 1.1.1 e 1.1.2 allegato 1).

In merito alla diffusione ed alla ricaduta degli inquinanti emessi dalla sorgenti emissive della zona (sia lineari che puntuali), la situazione è rappresentata dal documento ARPAT "Studio integrativo sulle ricadute di inquinanti atmosferici nell'area di San Zeno" redatto dal Settore – Modellistica Diffusionale sulla base di studi specifici condotti anche dall'Università di Siena.

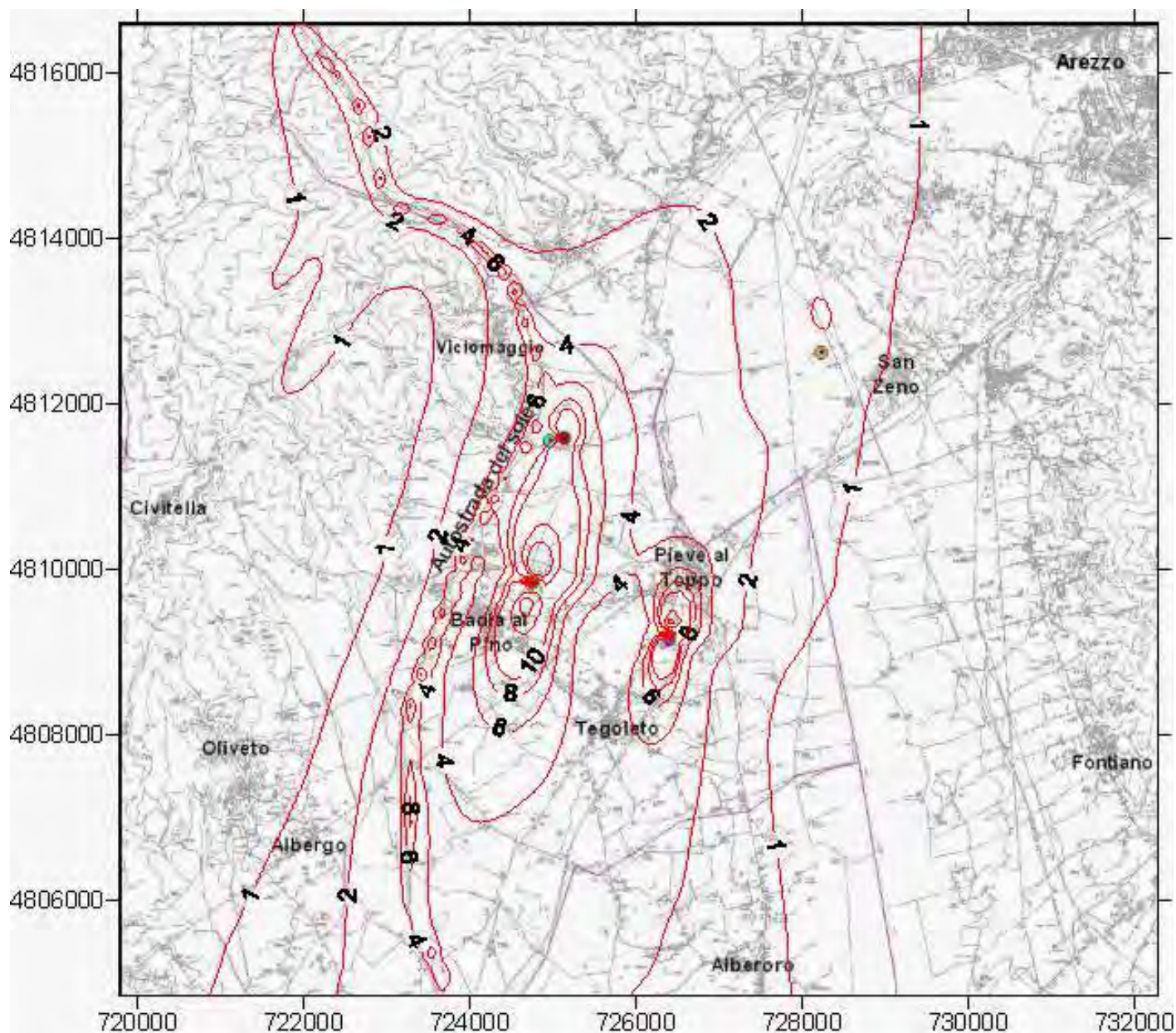
La rappresentazione grafica estrapolata da tale documento in figura 1.3 mostra sul territorio gli isolivelli di deposizione cumulata annua di cadmio in $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{y}$, ottenuti mediante interpolazione (con tecnica kriging) delle stime dello studio [UNISI 2009] relative a tutte le sorgenti considerate (scenario "condizioni medie").

L'elaborazione mette in rilievo che le ricadute più evidenti sono presenti intorno agli impianti CHIMET e Del Tongo.

Per questi sono stati stimati valori massimi delle concentrazioni medie annue dell'ordine di 0,8 e 0,5 ng/m³ rispettivamente; tali valori risultano abbondantemente inferiori al valore obiettivo di 5 ng/m³ fissato dal D.Lgs. 155/2010.

Si rileva inoltre che la postazione di Badia al Pino relativa alla raccolta delle deposizioni umide e secche ricade nelle zone caratterizzate da curve di isolivello di massima ricaduta delle emissioni dell'impianto CHIMET (0,8 ng/m³ pari a 8 µg/m³).

Figura 1.3 mappa deposizione cumulata annua di Cd in µg/m²y



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



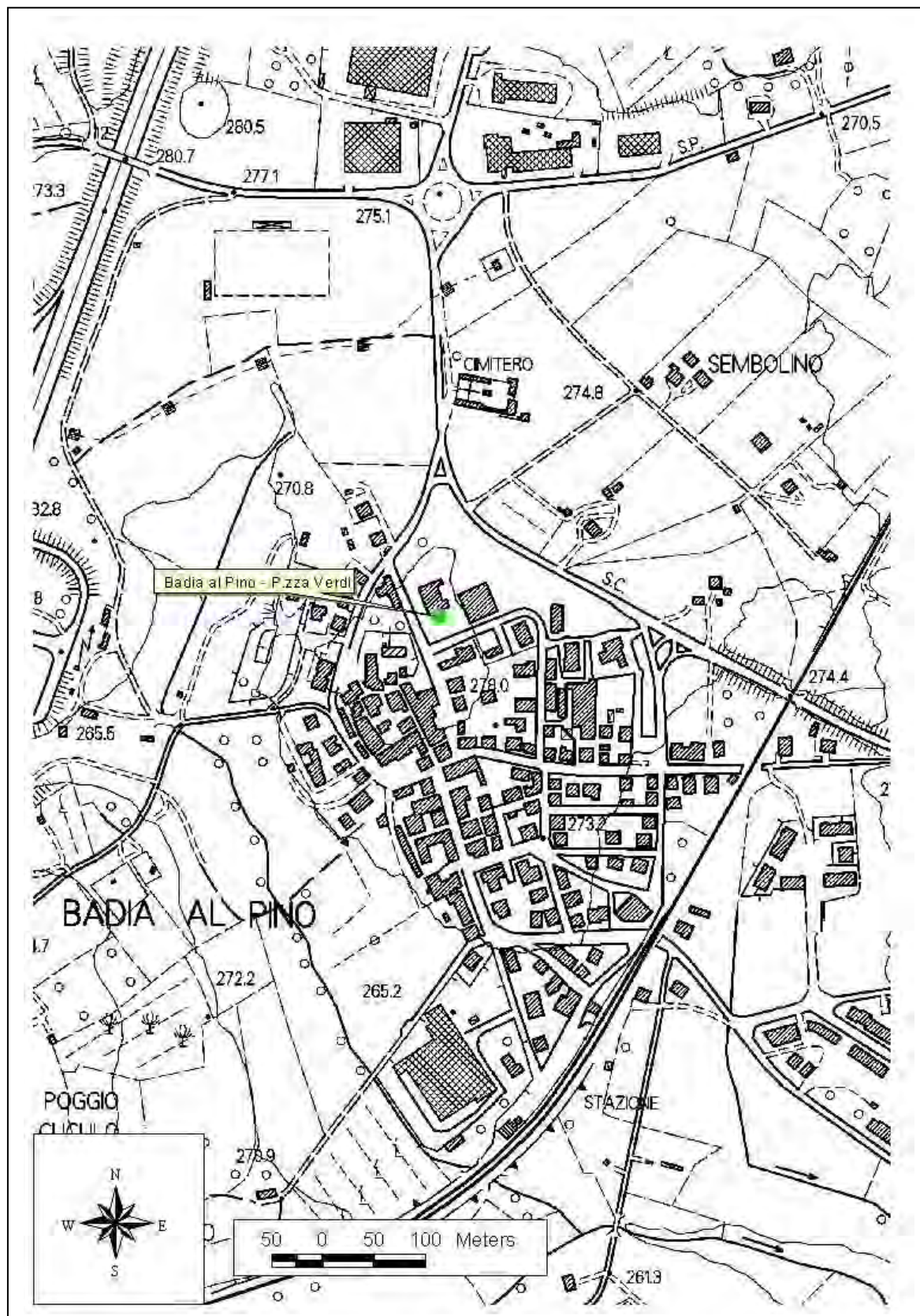
VISTA SUD

VISTA OVEST

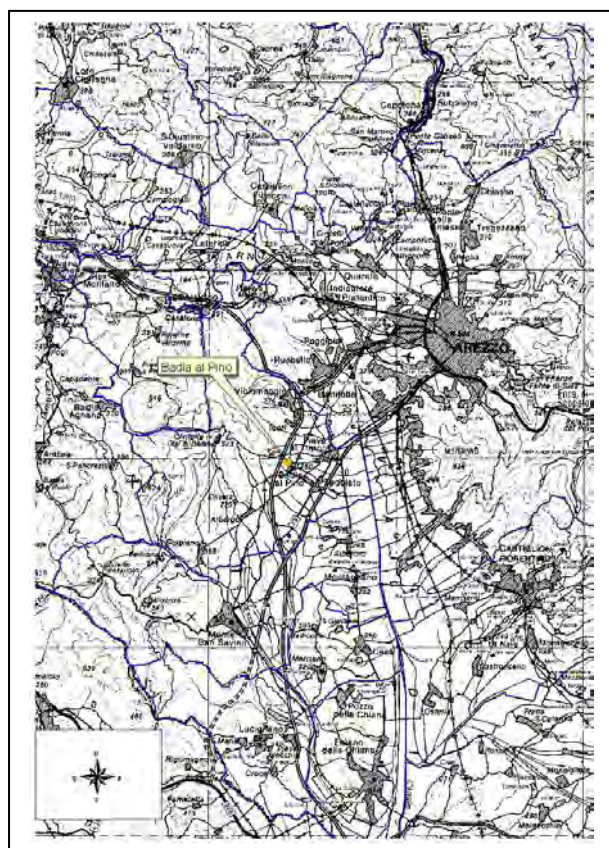
Localizzazione della postazione di misurazione

INQUADRAMENTO TERRITORIALE

Mappa 1.2 localizzazione della postazione di misurazione



Mappa 1.3 Comune di Civitella in Val di Chiana
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 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	Aprile 2011 – Marzo 2012	11*	12
Campagna 2012 - 2013	Aprile 2012 – Marzo 2013	11*	11*
TOTALE		22	23

* Il campione di deposizione secca relativo al mese di agosto 2012 è stato annullato per anomalia al sistema di campionamento. Nei mesi di agosto 2011 e luglio 2012 non è stato raccolto il campione 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. A seguito di indicazioni di approfondimento occorse valutando altre relazioni riguardanti campagne di monitoraggio delle deposizioni effettuate nel territorio nazionale, è stata aggiunta in una seconda fase, anche la determinazione di argento e mercurio particellare nelle deposizioni secche.

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 totale. 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 hanno introdotto per alcuni metalli dei valori soglia (Istituto Superiore di Sanità, 2006).

Pertanto, sono state prese a riferimento, sia i valori limite per la media annuale di deposizione di arsenico, cadmio, nichel, piombo, mercurio e tallio previsti dalla normativa vigente in Germania (TA Luft 2002), 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 prese a riferimento 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 aggiunta 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 sia i valori limite fissati dalla normativa vigente in Germania (TA Luft 2002) ed 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. Relativamente ai dati comparativi delle deposizioni atmosferiche di altre zone, sono stati considerati:

- Isola di Castelluccio, Comune di Capolona - AR (campagna condotta in parallelo da ARPAT assieme alla presente indagine di Badia al Pino) - deposimetro wet & dry;
- Parco Naturale di Cavriglia - 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 [Isola di Castelluccio, Capolona (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 (Isola di Castelluccio - Capolona (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);
- correlazione con i parametri meteorologici.

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	--	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

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, bario campagne 2011-2012 / 2012 - 2013

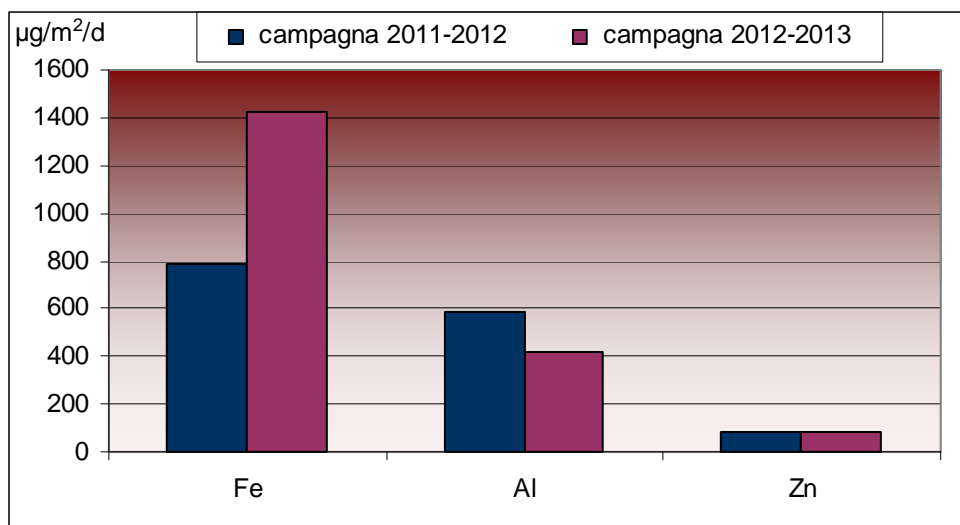
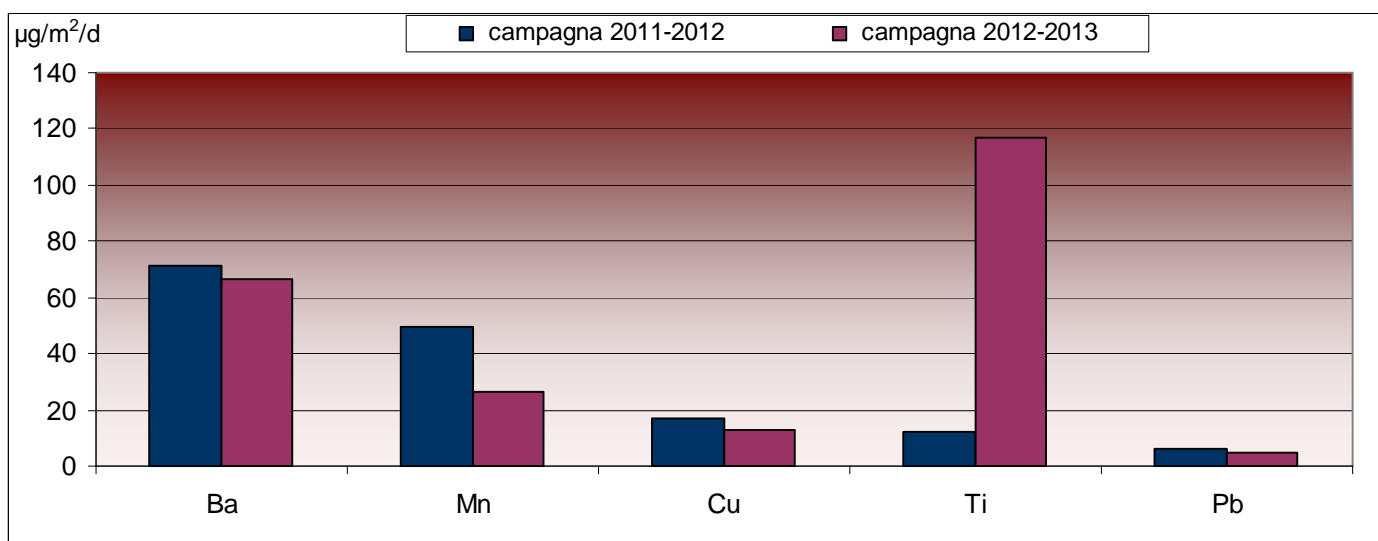
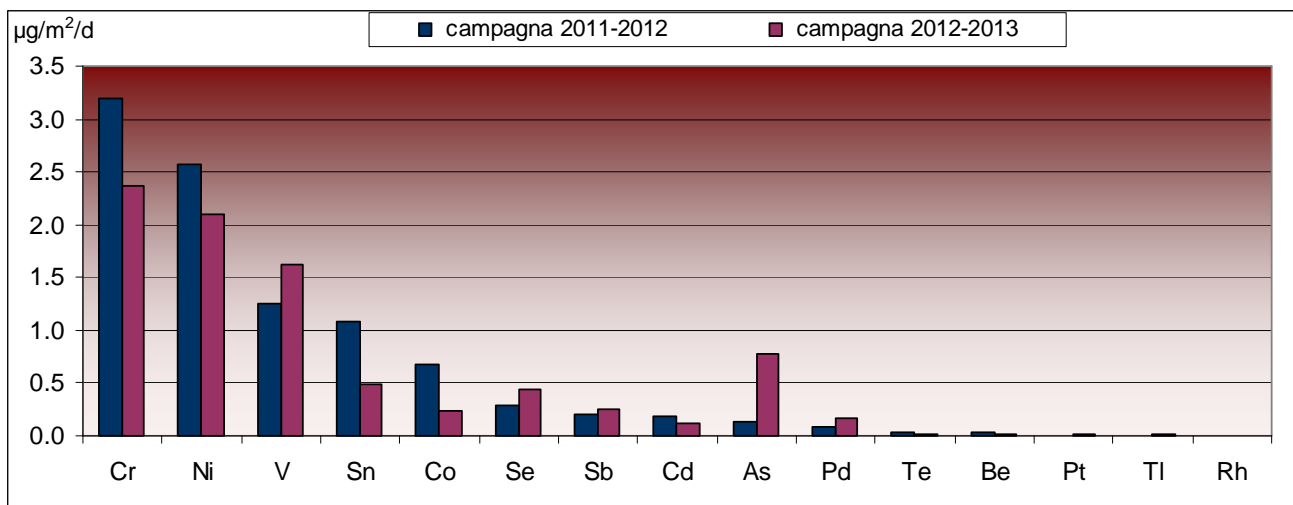


Grafico 8.1.2 raffronto ratei deposizione giornaliera bario, manganese, piombo, rame, e titanio campagne 2011-2012 / 2012 - 2013



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

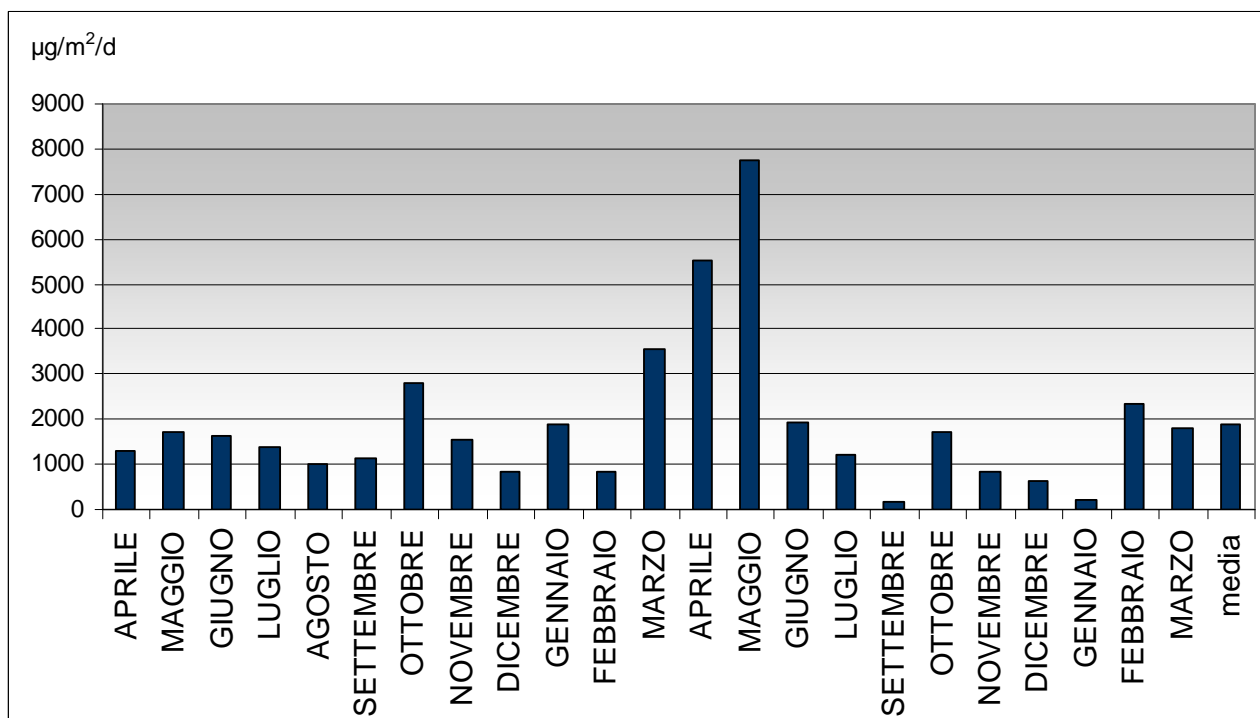


Cr (cromo), Ni (nichel), V (vanadio), Sn (stagno), Co (cobalto), Se (selenio), Sb (antimonio), Cd (cadmio), As (arsenico), Pd (palladio), Te (tellurio), Berillio (Be), Pt (platino), TI (tallio), Rh (rodio), Al (alluminio), Fe (ferro), Ti (titanio), Zn (zinco), Mn (manganese).

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

%	Al	Fe	Ti	Zn	Mn
2011-2012	36,2	48,5	0,8	5,1	3,1
2012-2013	19,4	65,6	5,4	4,0	1,2

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

	APRILE	MAGGIO	GIUGNO	LUGLIO	AGOSTO	SETTEMBRE	OTTOBRE	NOVEMBRE	DICEMBRE	GENNAIO	FEBBRAIO	MARZO
Al	426	631	634	533	325	434	1272	561	247	403	248	1415
As	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	< LOQ	0,3	0,2	0,1	0,1	< LOQ	0,1
Ba	20	16	19	28	14	9	38	18	11	614	24	35
Be	0,04	0,02	0,04	0,1	0,01	0,03	0,1	0,03	0,01	0,01	0,02	0,1
Cd	0,2	0,2	0,1	0,1	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2
Co	0,5	0,4	0,5	1,5	0,2	2,7	1,0	0,5	0,2	0,2	0,0	0,3
Cr	2,4	3,3	3,0	2,1	1,7	2,6	6,1	3,2	2,0	2,9	2,0	7,5
Cu	14	16	20	14	13	13	26	16	12	19	19	29
Fe	632	913	827	680	561	553	1260	799	384	697	393	1855
Mn	76	51	45	65	26	36	61	42	22	36	60	82
Ni	2,2	2,5	4,2	2,5	1,6	2,0	3,8	1,9	1,4	2,5	1,9	4,9
Pb	4,8	4,0	6,1	4,9	4,6	4,0	8,5	6,7	4,0	7,6	8,6	11,7
Pd	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,05	0,1	0,04	0,01
Pt	0,01	0,01	0,04	< LOQ	0,03	0,01	0,01	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Rh	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,01	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Sb	0,2	0,01	0,1	0,04	0,03	0,3	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Se	0,3	0,7	0,3	0,2	0,05	0,6	0,1	< LOQ	0,3	0,2	0,2	0,5
Sn	0,4	0,4	0,6	0,5	0,6	0,7	4,5	1,1	1,4	1,2	0,6	1,1
Te	0,02	0,01	0,01	< LOQ	0,02	0,02	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1	< LOQ
Ti	11,4	11,6	9,7	6,4	5,4	8,7	30,2	13,8	8,4	11,5	6,5	24,0
Tl	0,004	0,01	< LOQ	< LOQ	0,005	0,003	0,02	0,01	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,01
V	1,1	1,5	1,5	1,1	0,9	1,2	2,8	1,5	0,8	1,3	0,4	0,7
Zn	95	46	77	60	47	73	107	80	124	104	89	97
Totale	1287	1698	1648	1400	1001	1142	2821	1546	818	1901	854	3565

Grafico 8.1.5 istogramma ratei deposizione giornalieri alluminio, manganese, ferro, zinco, bario e titanio campagna 2011 - 2012

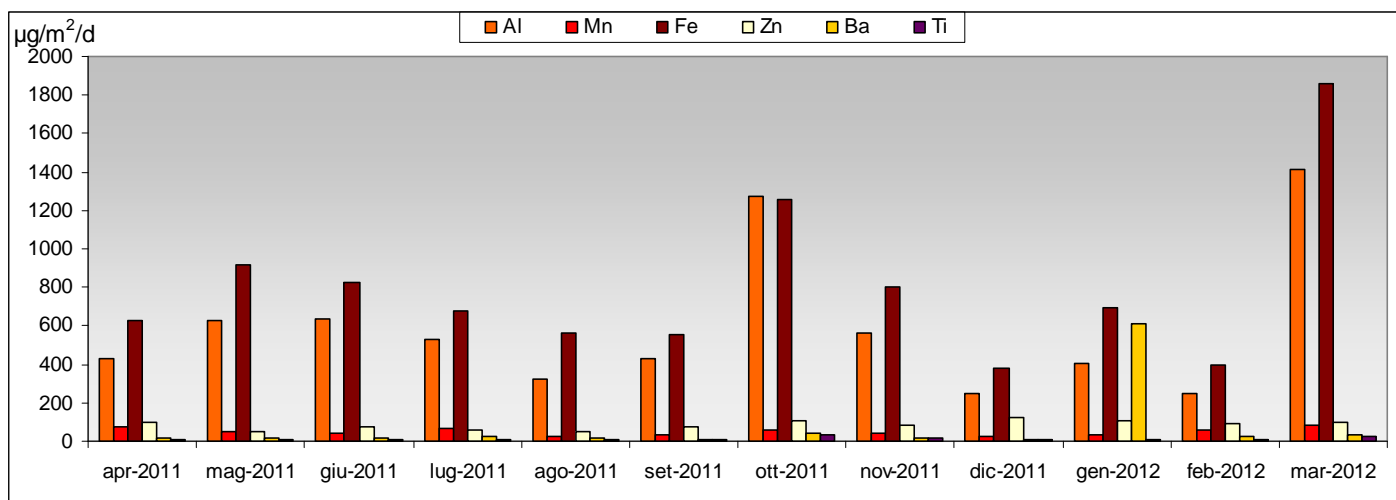
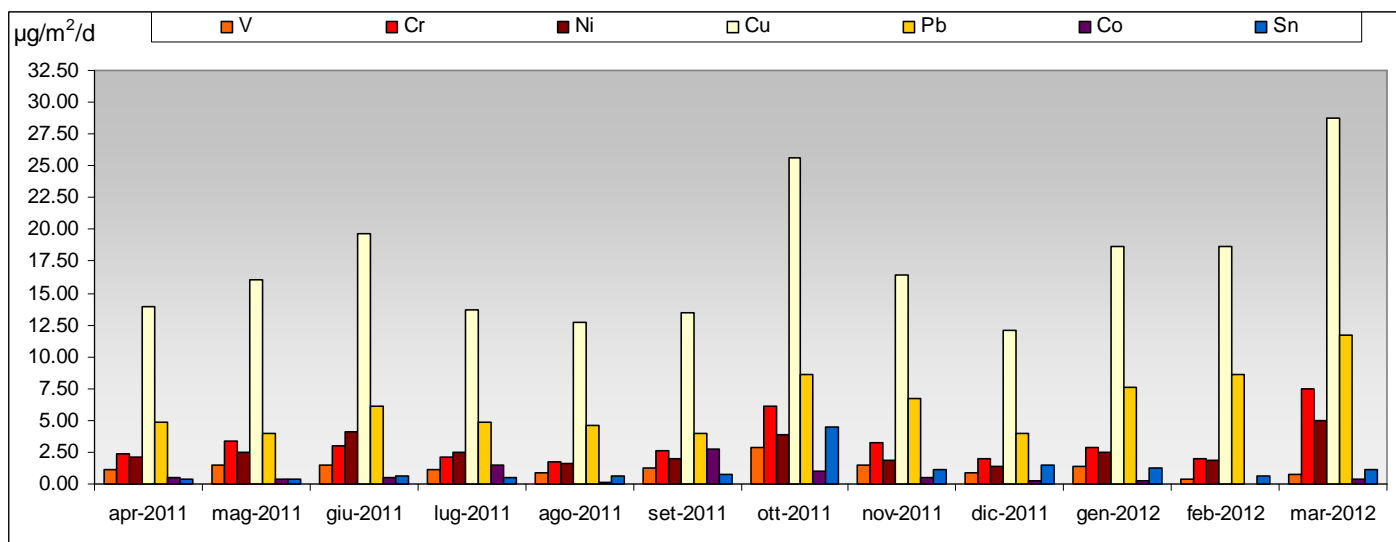
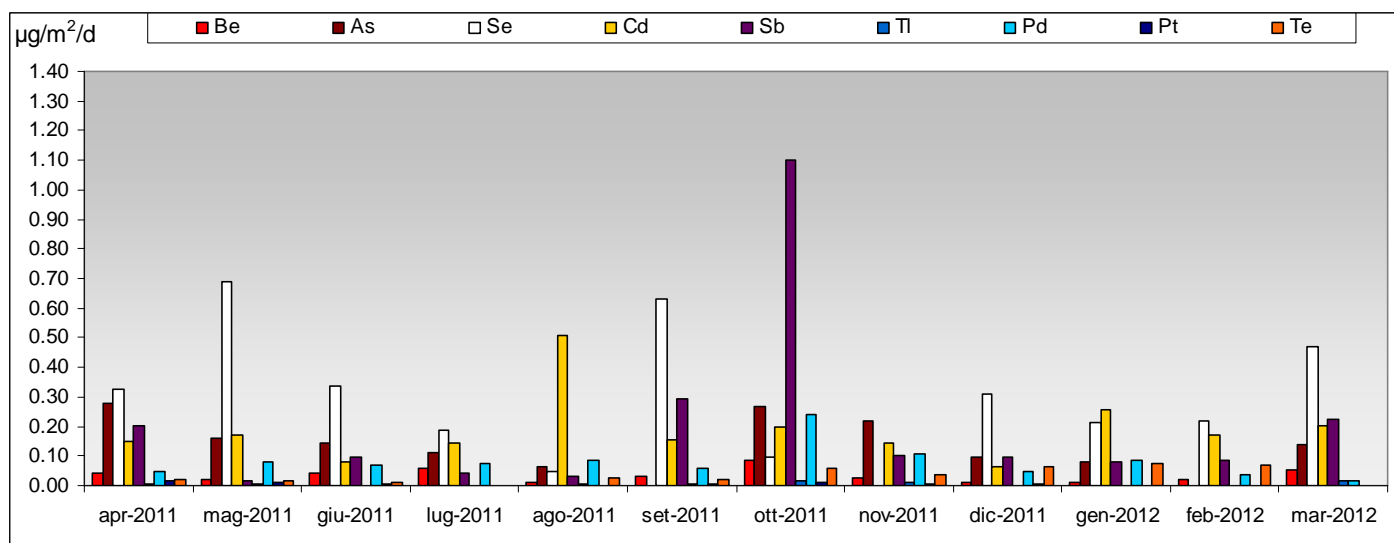


Grafico 8.1.6 istogramma ratei deposizione giornalieri vanadio, cromo, nichel, rame, piombo, cobalto e stagno campagna 2011 - 2012



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 istogramma 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

	APRILE	MAGGIO	GIUGNO	LUGLIO	SETTEMBRE	OTTOBRE	NOVEMBRE	DICEMBRE	GENNAIO	FEBBRAIO	MARZO
Ag	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,7	0,1	1,1	1,0	0,7	0,2	1,2	0,4
Al	516	667	728	352	54	707	276	216	55	947	169
As	0,1	0,2	0,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,1	2,2	2,0	4,1
Ba	37	541	23	19	6	21	19	11	7	24	20
Be	0,02	0,05	0,05	0,03	< LOQ	0,04	0,01	0,01	< LOQ	< LOQ	0,04
Cd	0,2	0,1	0,2	0,2	0,02	0,1	0,3	0,1	< LOQ	0,1	0,1
Co	0,2	0,5	0,6	0,1	< LOQ	0,2	0,1	0,1	< LOQ	0,4	0,4
Cr	2,2	3,1	3,3	2,1	0,2	2,8	1,3	1,6	0,5	5,8	3,9
Cu	13	20	20	14	3	14	15	10	4	20	12
Fe	4789	6361	997	692	70	764	356	301	43	1167	141
Hg	< LOQ	< LOQ	0,85	0,03	0,12	0,21	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,10	0,01
Mn	36	35	46	34	3	24	13	18	3	54	34
Ni	2,1	2,3	3,1	2,0	0,4	3,2	1,7	1,5	0,6	3,9	2,7
Pb	6	7	5	4	1	8	6	5	1	10	4
Pd	0,0	0,1	0,0	0,1	0,01	0,8	0,1	0,3	0,0	0,3	0,2
Pt	0,01	0,004	0,01	< LOQ	< LOQ	0,06	0,02	0,02	< LOQ	0,05	0,004
Rh	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,003	< LOQ	0,001	< LOQ	< LOQ	0,0003
Sb	0,1	0,1	0,4	0,05	< LOQ	0,8	0,3	0,2	< LOQ	0,8	0,2
Se	0,1	0,1	0,9	0,4	< LOQ	0,8	0,8	0,7	0,2	0,1	0,9
Sn	< LOQ	< LOQ	0,2	0,3	0,1	1,1	0,7	0,6	0,6	1,4	0,4
Te	< LOQ	0,02	0,01	< LOQ	< LOQ	0,03	0,02	0,02	< LOQ	0,01	0,04
Ti	9	13	1	11	1	15	6	6	3	1	1324
Tl	0,00	0,01	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,02	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01
V	1,3	1,7	1,9	0,9	0,1	1,6	0,3	0,2	6,5	2,5	0,9
Zn	121	77	74	62	32	143	128	64	72	121	83
Totale	5534	7730	1904	1194	172	1709	825	637	198	2363	1802

Grafico 8.1.8 istogramma ratei deposizione giornalieri alluminio, manganese, ferro, zinco, bario e titanio campagna 2012 - 2013

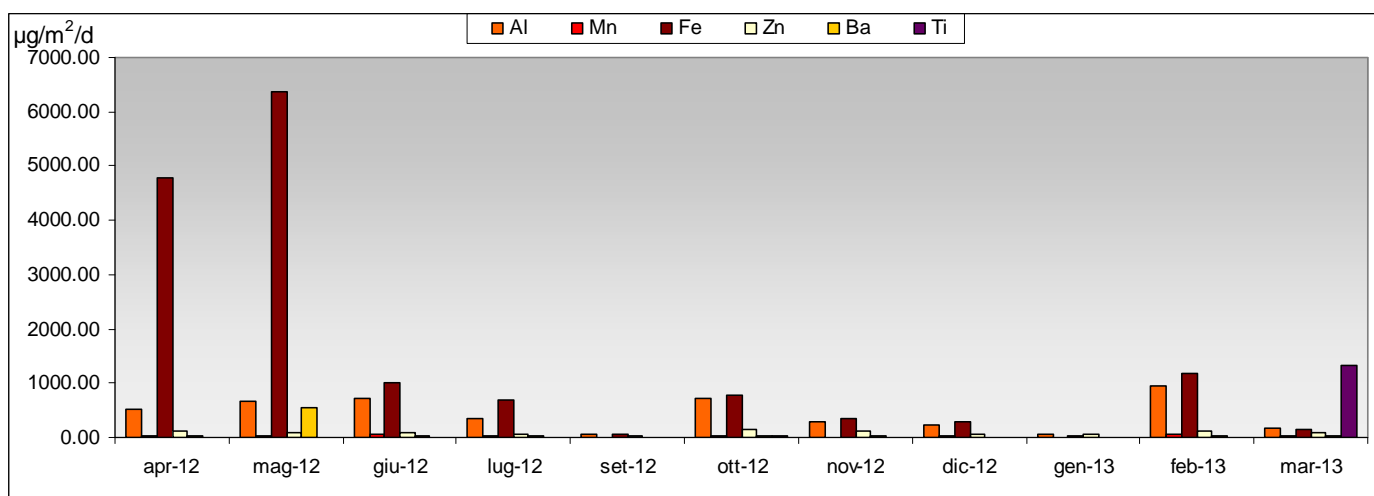
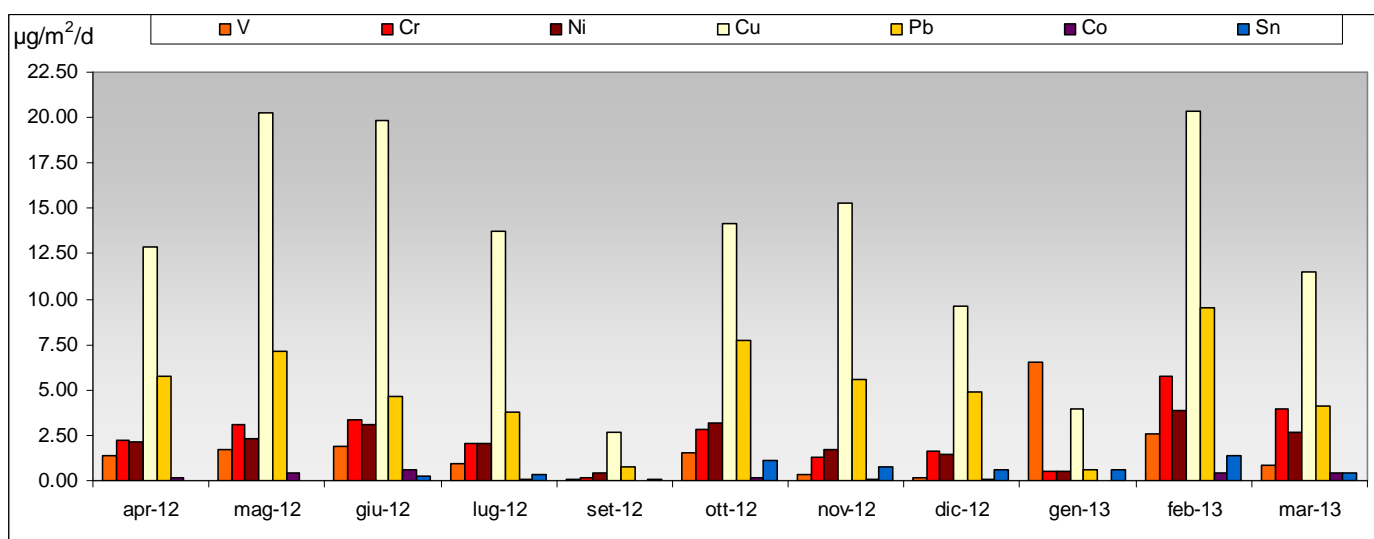
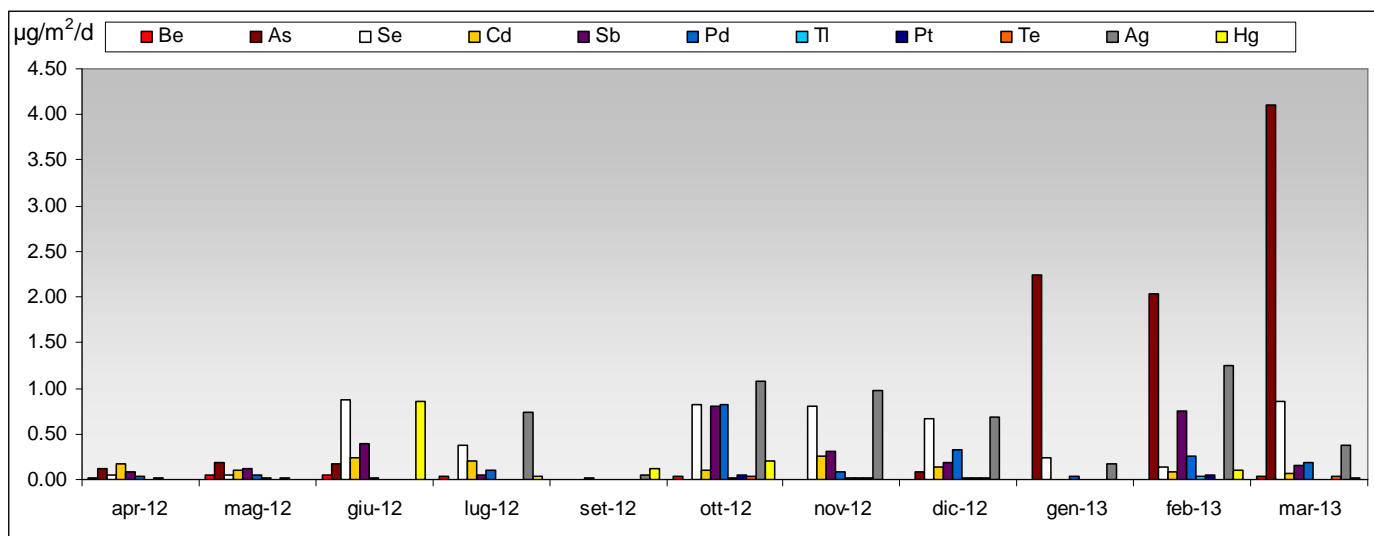


Grafico 8.1.9 istogramma ratei deposizione giornalieri vanadio, cromo, nichel, rame, piombo, cobalto e stagno campagna 2012 - 2013



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 istogramma 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^-	999	15629	3,0	42,8
NH_4^+	375	283	1,1	0,8
NO_2^-	8	21	0,02	0,1
NO_3^-	224	516	0,7	1,4
Cl^-	948	2034	2,8	5,6
$\text{SO}_4^{=}$	722	734	2,2	2,0
Na^+	332	1120	1,0	3,1
K^+	71	206	0,2	0,6
Ca^{++}	263	405	0,8	1,1
Mg^{++}	NC*	307	NC*	0,8
TOTALE	3941	21256	12	58

*NC non calcolato poiché le prove analitiche effettuate su tutti i campioni mensili raccolti hanno fornito risultati < LOQ (limite di quantificazione del metodo di prova).

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).

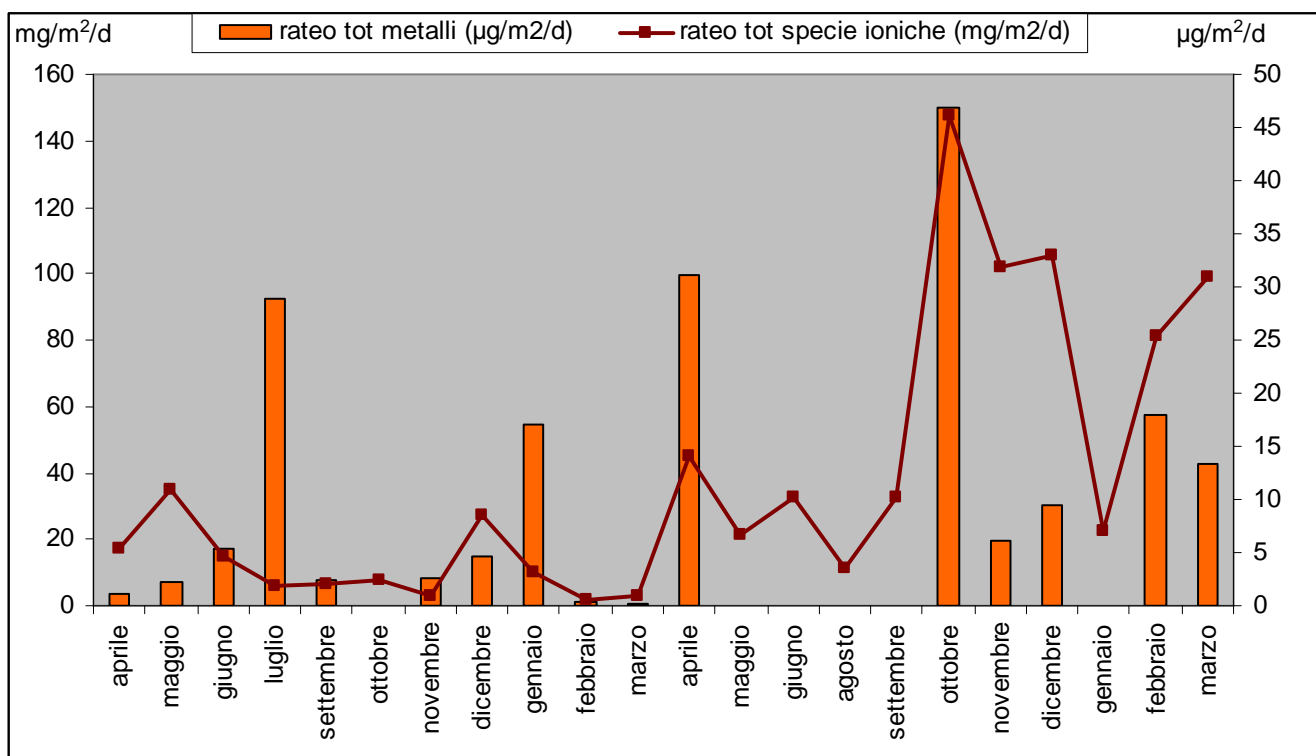
%	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻
2011-2012	7	NC	10	2	8	24	18	6	0,2	25
2012-2013	2	1	1	1	5	10	3	2	0,1	74

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	NC	0,4	NC	1,0
Cd	0,02	NC	0,1	NC
Ni	0,4	1,4	1,2	3,8
Pb	1,6	2,0	4,7	5,5
TOTALE	2,0	3,8	5,9	10,3

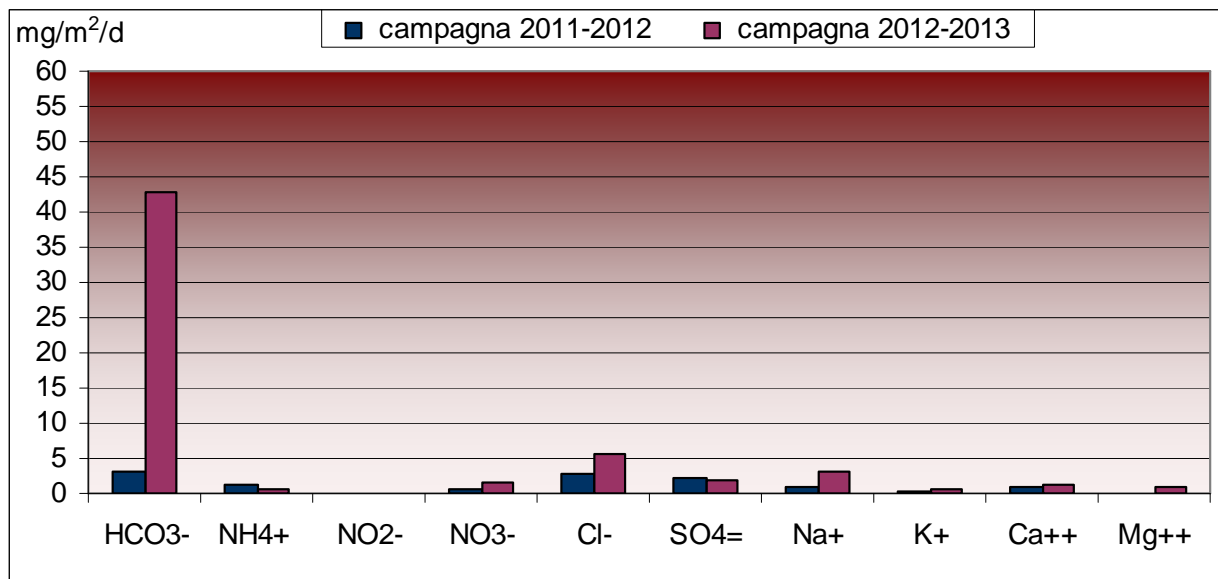
*NC non calcolato poiché le prove analitiche effettuate su tutti i campioni mensili raccolti hanno fornito risultati < LOQ (limite di quantificazione del metodo di prova).

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



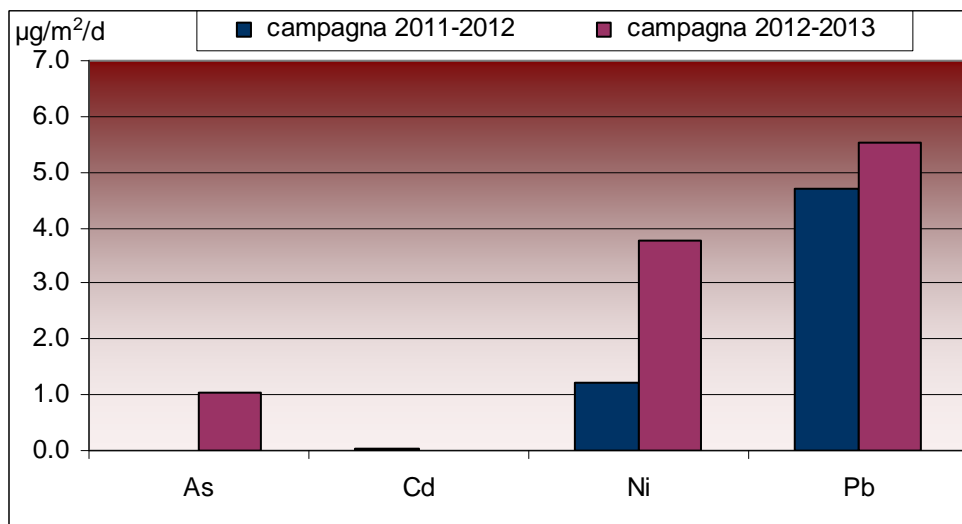
Ca⁺⁺ (calcio), Mg⁺⁺ (magnesio), NH₄⁺ (ammonio), K⁺ (potassio), Na⁺ (sodio), Cl⁻ (cloruri), SO₄⁼ (solfati), NO₃⁻ (nitrati), NO₂⁻ (nitriti), HCO₃⁻ (bicarbonati), As (arsenico), Cd (cadmio), Ni (nichel), Pb (piombo).

Grafico 8.2.2 istogramma 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 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

	aprile	maggio	giugno	luglio	settembre	ottobre	novembre	dicembre	gennaio	febbraio	marzo
Precipitazione raccolta (ml)	970	1470	4300	3480	3600	3150	900	5450	3000	380	200
HCO ₃ ⁻	10,3	22,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
NH ₄ ⁺	1,5	3,3	2,9	2,5	1,1	0,4	0,02	0,3	< LOQ	0,1	0,2
NO ₂ ⁻	0,1	< LOQ	0,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,03	< LOQ
NO ₃ ⁻	1,6	1,1	2,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,8	0,4
Cl ⁻	0,6	< LOQ	4,3	1,2	1,3	3,0	2,0	14,4	5,2	0,5	0,6
SO ₄ ²⁻	1,6	1,7	4,8	2,2	4,4	2,1	0,7	4,3	1,7	0,3	0,5
Na ⁺	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,3	8,3	3,4	< LOQ	0,3
K ⁺	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,2
Ca ²⁺	1,4	6,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,7
Mg ²⁺	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Totale	17	35	15	6	7	8	3	27	10	2	3

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

	aprile	maggio	giugno	luglio	settembre	ottobre	novembre	dicembre	gennaio	febbraio	marzo
As	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Cd	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,6	< LOQ	< LOQ
Ni	1,2	1,2	3,2	5,8	< LOQ	< LOQ	1,8	< LOQ	< LOQ	0,4	0,2
Pb	< LOQ	1,1	2,1	23,0	2,4	< LOQ	0,8	4,7	16,5	< LOQ	< LOQ
Totale	1,2	2,3	5,3	28,8	2,4	--	2,6	4,7	17,1	0,4	0,2

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

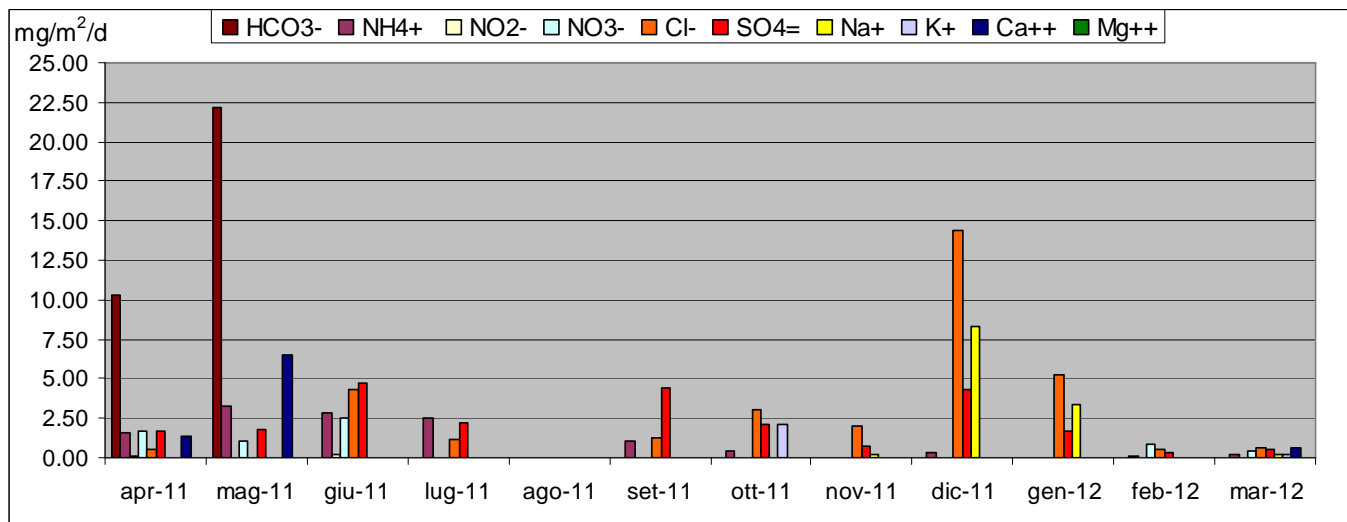
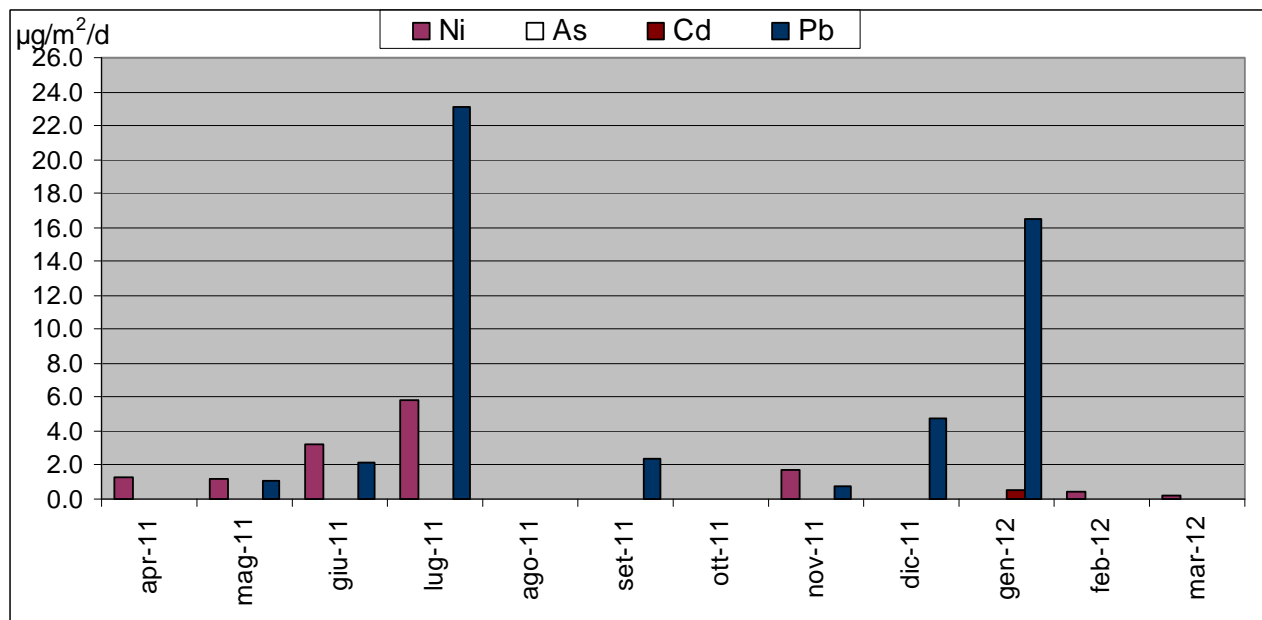
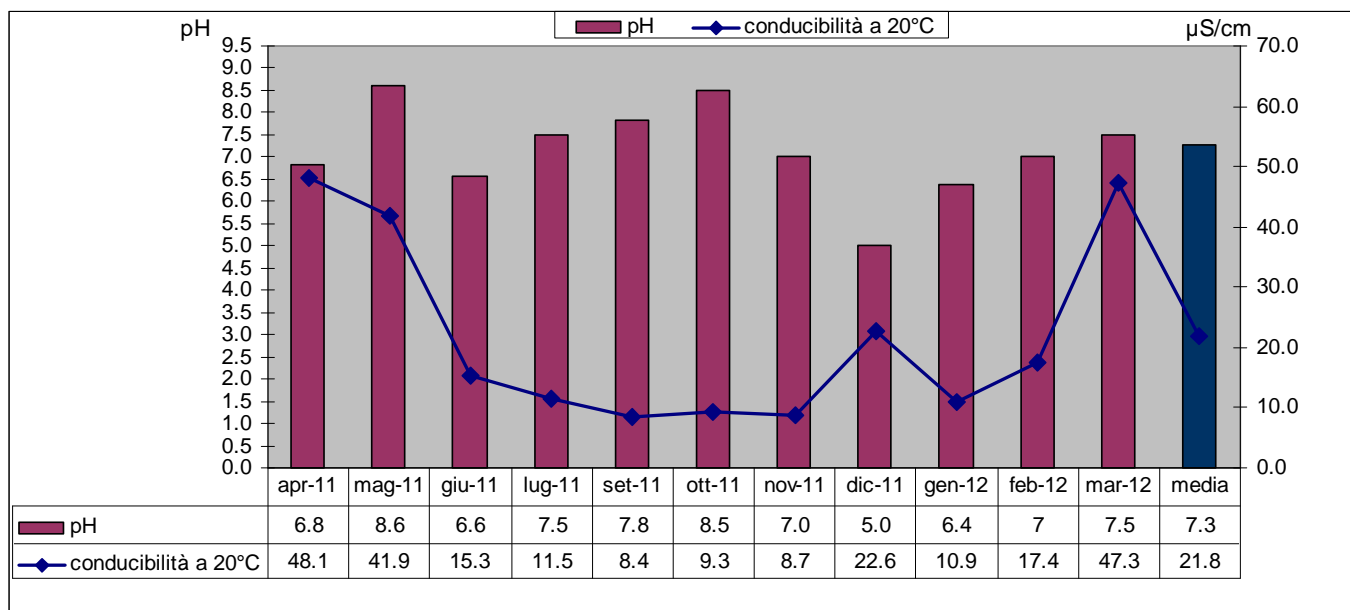


grafico 8.2.5 andamenti temporali ratei di deposizione giornalieri metalli (µg/m²/d - arsenico, cadmio, nichel e piombo) campagna 2011 – 2012



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

	aprile	maggio	giugno	agosto	settembre	ottobre	novembre	dicembre	gennaio	febbraio	marzo
Precipitazione raccolta (ml)	7900	5300	2250	5700	1150	1400	1400	6000	7750	6800	9500
HCO ₃ ⁻	28,1	18,2	17,6	3,9	14,7	110,5	97,9	84,6	< LOQ	59,4	80,3
NH ₄ ⁺	2,0	0,7	1,8	1,7	< LOQ	< LOQ	0,4	0,4	< LOQ	1,3	1,1
NO ₂ ⁻	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,4	0,3	< LOQ
NO ₃ ⁻	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	5,2	5,5	6,4
Cl ⁻	6,9	< LOQ	1,3	1,9	4,9	18,2	< LOQ	9,5	8,3	10,2	5,9
SO ₄ ⁼	3,7	2,4	2,5	3,9	1,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,4	< LOQ	5,4
Na ⁺	4,6	< LOQ	1,6	< LOQ	0,8	11,8	1,5	7,4	4,4	4,7	< LOQ
K ⁺	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,2	1,6	< LOQ	1,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Ca ⁺⁺	< LOQ	< LOQ	7,5	< LOQ	6,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Mg ⁺⁺	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	5,5	2,1	2,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Totale	45	21	32	11	32	148	102	105	23	81	99

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

	aprile	maggio	giugno	agosto	settembre	ottobre	novembre	dicembre	gennaio	febbraio	marzo
As	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	13,3	< LOQ
Cd	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Ni	18,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	9,4	< LOQ	4,6	13,3
Pb	12,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	46,9	6,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Totale	31	--	--	--	--	47	6	9	--	18	13

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

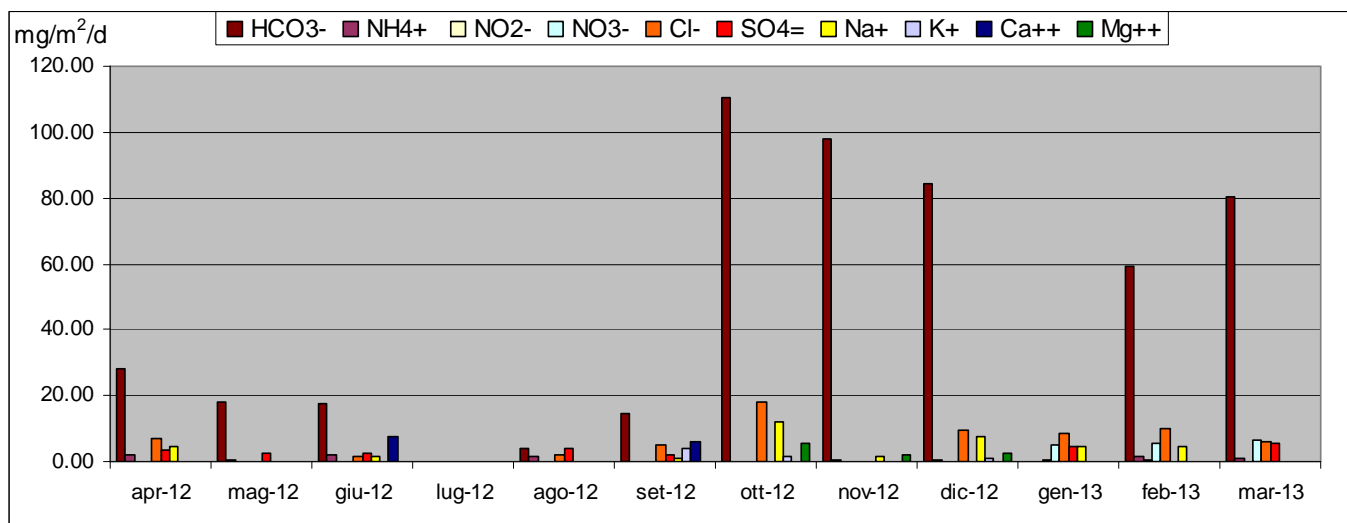
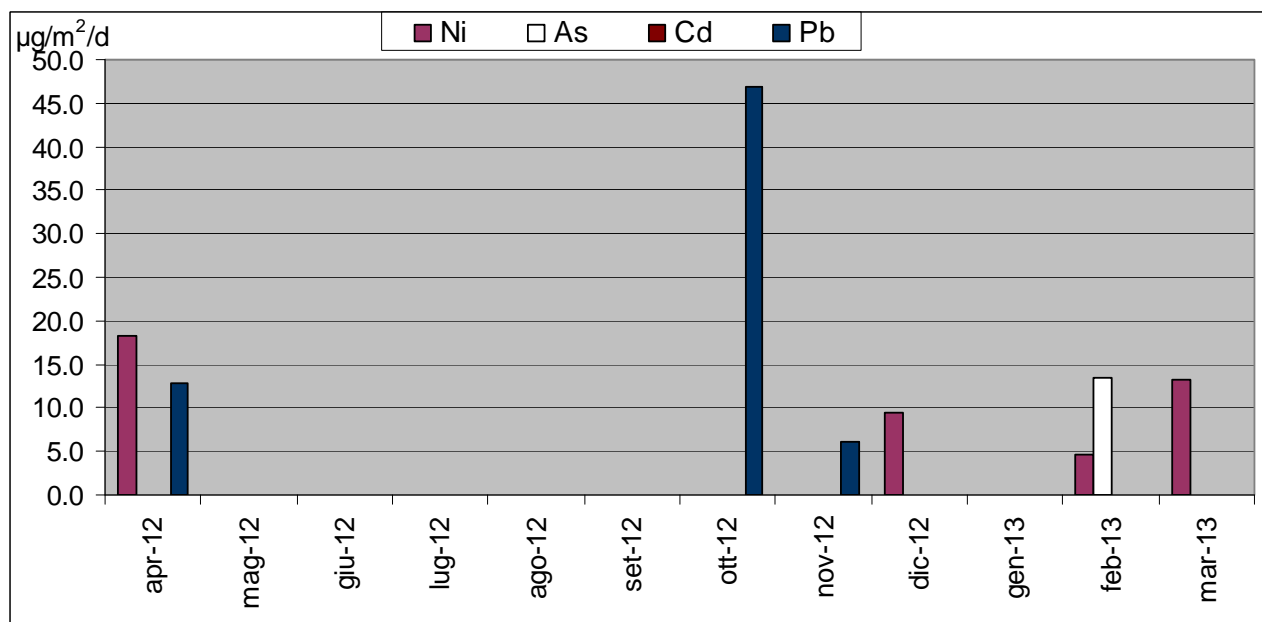
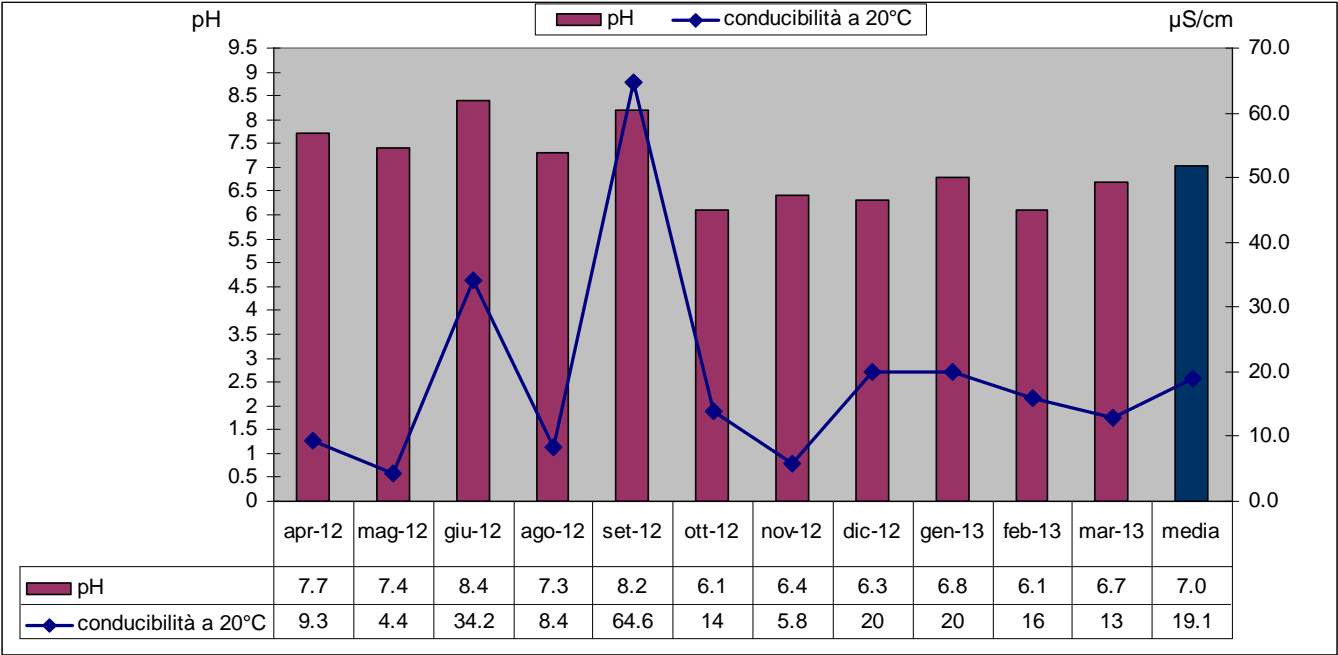


grafico 8.2.8 andamenti temporali ratei di deposizione giornalieri metalli (µg/m²/d - arsenico, cadmio, nichel e piombo) campagna 2012 – 2013



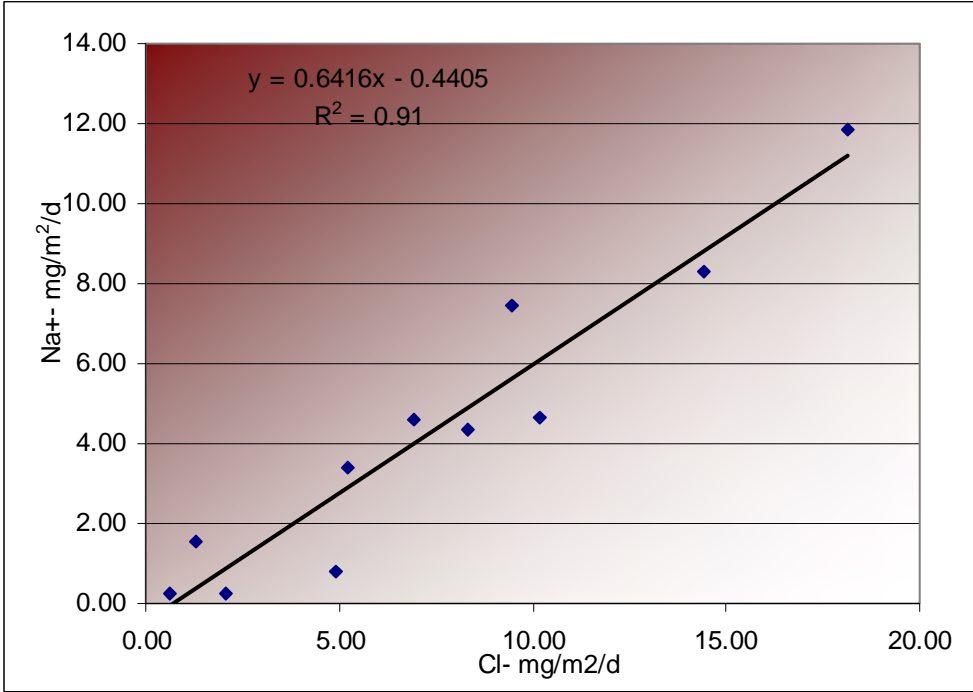
Ca⁺⁺ (calcio), Mg⁺⁺ (magnesio), NH₄⁺ (ammonio), K⁺ (potassio), Na⁺ (sodio), Cl⁻ (cloruri), SO₄⁼ (solfati), NO₃⁻ (nitrati), NO₂⁻ (nitriti), HCO₃⁻ (bicarbonati), As (arsenico), Cd (cadmio), Ni (nichel), Pb (piombo).

grafico 8.2.9 andamenti mensili pH e conducibilità campagna 2012 – 2013



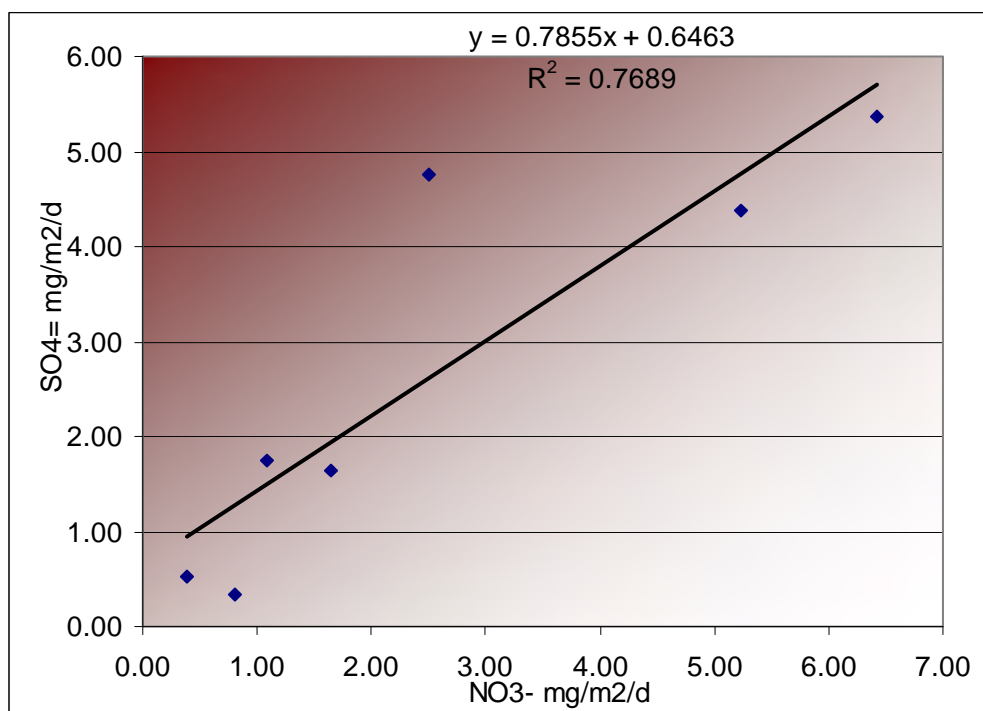
Correlazioni specie ioniche

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 i valori di sodio e cloruri sono stati superiori al rispettivo limite di quantificazione del metodo.

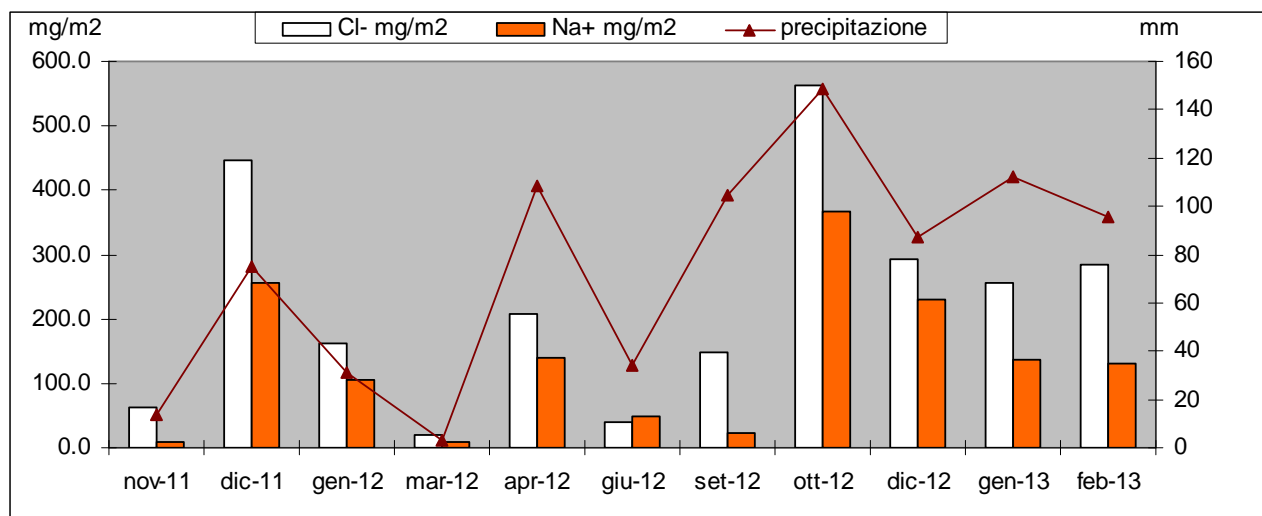
Rapporto sodio/cloruri

Tabella 8.2.8 sodio, cloruri e rapporto sodio/cloro

MESE	Na mg assoluti	Cl mg assoluti	rapporto Na/Cl
nov-11	0,5	3,5	0,13
dic-11	14,7	25,6	0,57
gen-12	6,0	9,3	0,65
mar-12	0,5	1,1	0,41
apr-12	7,9	11,9	0,67
giu-12	2,7	2,3	1,20
set-12	1,4	8,4	0,16
ott-12	21,0	32,2	0,65
dic-12	13,2	16,8	0,79
gen-13	7,8	14,7	0,53
feb-13	7,5	16,3	0,46

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
novembre-11	2	20	9
dicembre-11	63	70	47
gennaio-12	26	27	49
marzo-12	2	14	12
aprile-12	34	76	31
giugno-12	12	63	16
settembre-12	6	48	11
gennaio-13	33	102	25
MEDIA	22	53	25

I valori mostrati nella tabella si riferiscono ai soli campioni mensili in cui i valori dei solfati sono stati 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	Badia al Pino 2011 - 2012	Badia al Pino 2012 - 2013
Arsenico	0,082 – 0,43	0,22 – 3,4	2,0 – 4,3	0,1	0,8
Cadmio	0,011 – 0,14	0,16 – 0,90	0,12 – 4,6	0,2	0,1
Nichel	0,03 – 4,3	5 - 11	2,3 - 22	2,6	2,1

Dall'esame dei ratei mostrati in tabella traspare una situazione articolata giacché i metalli si collocano entro gli intervalli riscontrabili per tutte le aree considerate. 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.

Dal confronto con i valori tipici europei, si osserva che, sia nella campagna 2011-2012, sia nella campagna 2012-2013, i ratei di deposizione di cadmio ($0,2 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ nella campagna 2011-2012 e $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ nella campagna 2012-2013) ed arsenico ($0,1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ nella campagna 2011-2012 e $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ nella campagna 2012-2013) sono coerenti agli intervalli riscontrati sia alle aree rurali sia alle aree urbane; le deposizioni di nichel ($2,6 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ nella campagna 2011-2012 e $2,1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ nella campagna 2012-2013) sono invece confrontabili sia con le aree rurali sia con le aree industriali.

L'inquadramento rispetto alle diverse tipologie di aree, varia sensibilmente se sono valutati i ratei di deposizione totali (somma dei ratei giornalieri delle deposizioni secche ed umide) di arsenico, cadmio e nichel. Si rileva infatti, che l'inquadramento alle tipologie di aree dell'arsenico e del cadmio si sposta alle sole aree urbane, mentre per il nichel, si presenta il passaggio alla confrontabilità di tutte le aree valutate (rurali, urbane ed industriali).

Istruzioni Tecniche per il controllo dalla 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	0,1	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

Dall'esame dei dati mostrati in tabella, traspare, per entrambe le campagne di monitoraggio effettuate, una piena conformità ai limiti normativi per le deposizioni della Germania per tutti i metalli valutati. I valori limite sono superiori ai rispettivi ratei di deposizione medi rilevati nella postazione di Badia Al Pino di oltre l'80 %. La situazione di conformità ai Valori Limite fissati in Germania resta sostanzialmente invariata anche per le deposizioni totali, intese come somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide di arsenico, cadmio, nichel e piombo. Anche in questo caso, sia per la campagna 2011-2012, sia per la campagna 2012-2013.

Raffronto con altre postazioni di monitoraggio del territorio italiano

Come già premesso al capitolo 7 “criteri di valutazione” la comparazione è stata effettuata con i ratei di deposizione atmosferici di 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 dalla campagna di Badia al Pino, come ad Isola di Castelluccio (Ar) ed a Coriano (FC). I ratei determinati nelle altre postazioni, pur caratterizzati dalla limitazione di essere stati determinati mediante altri sistemi di campionamento (deposimetri bulk) potranno comunque arricchire il quadro informativo della zona monitorata. In particolare, sono stati considerati i dati relativi alle presenti campagne di monitoraggio delle deposizioni:

- campagna condotta in parallelo da ARPAT presso Isola di Castelluccio, Comune di Capolona (AR) in prossimità della relativa zona industriale mediante deposimetro wet & dry. La zona è caratterizzata da diverse tipologie di attività produttive prevalentemente del comparto orafa e da un impianto di termodistruzione di rifiuti pericolosi e non pericolosi finalizzati 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 le due tipologie delle deposizioni atmosferiche;
- 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'acciaieria;
- 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 Caviglia

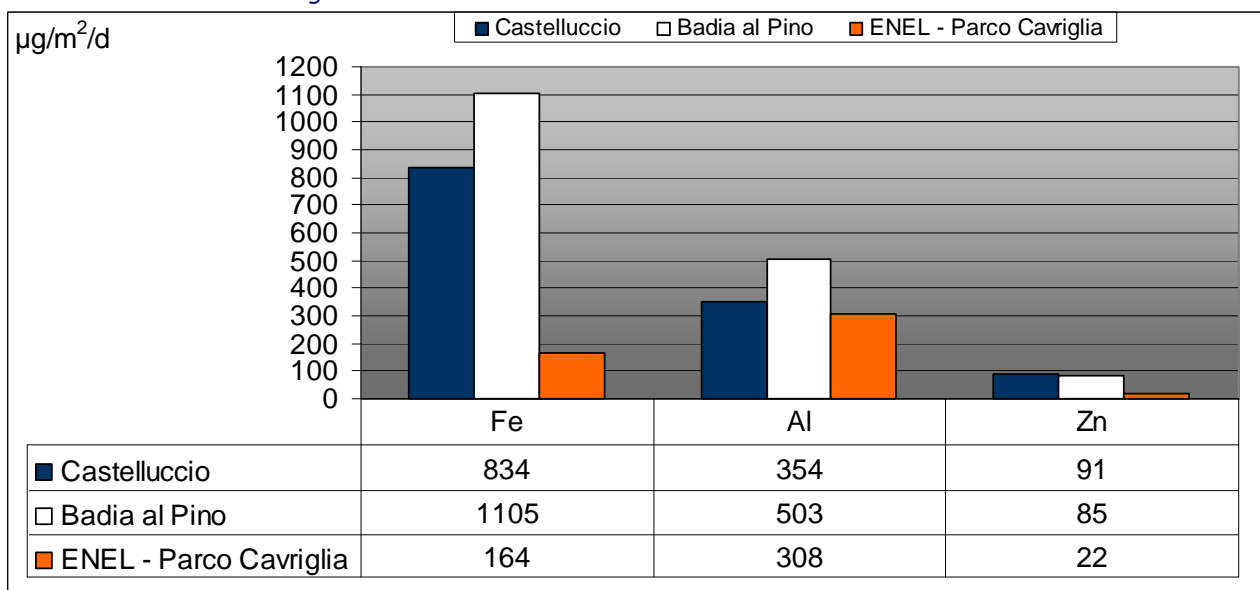
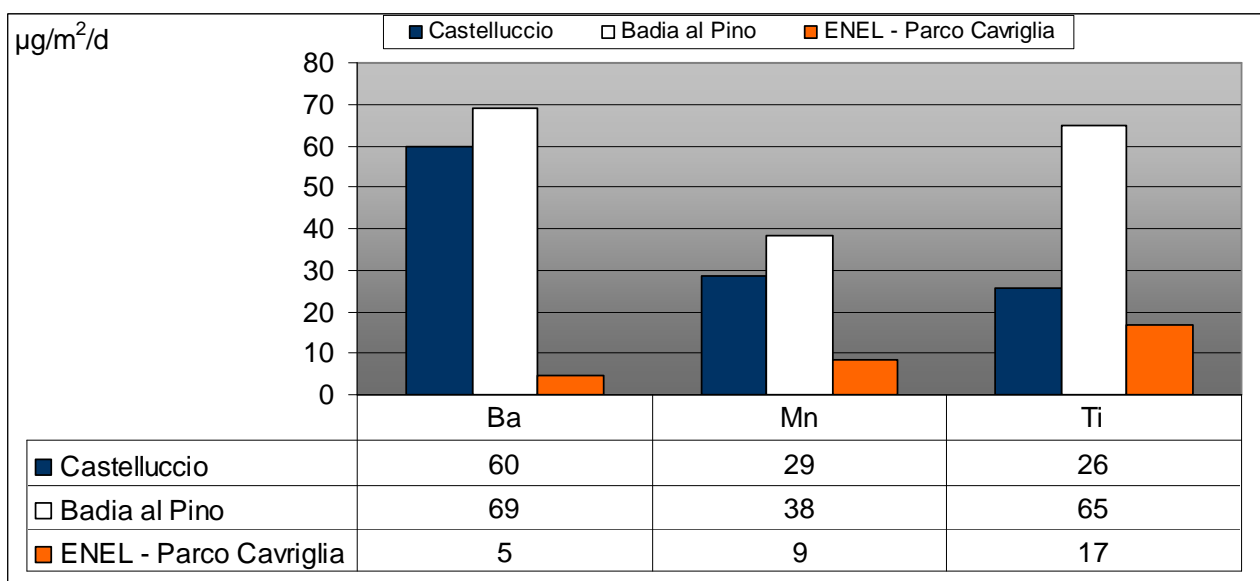
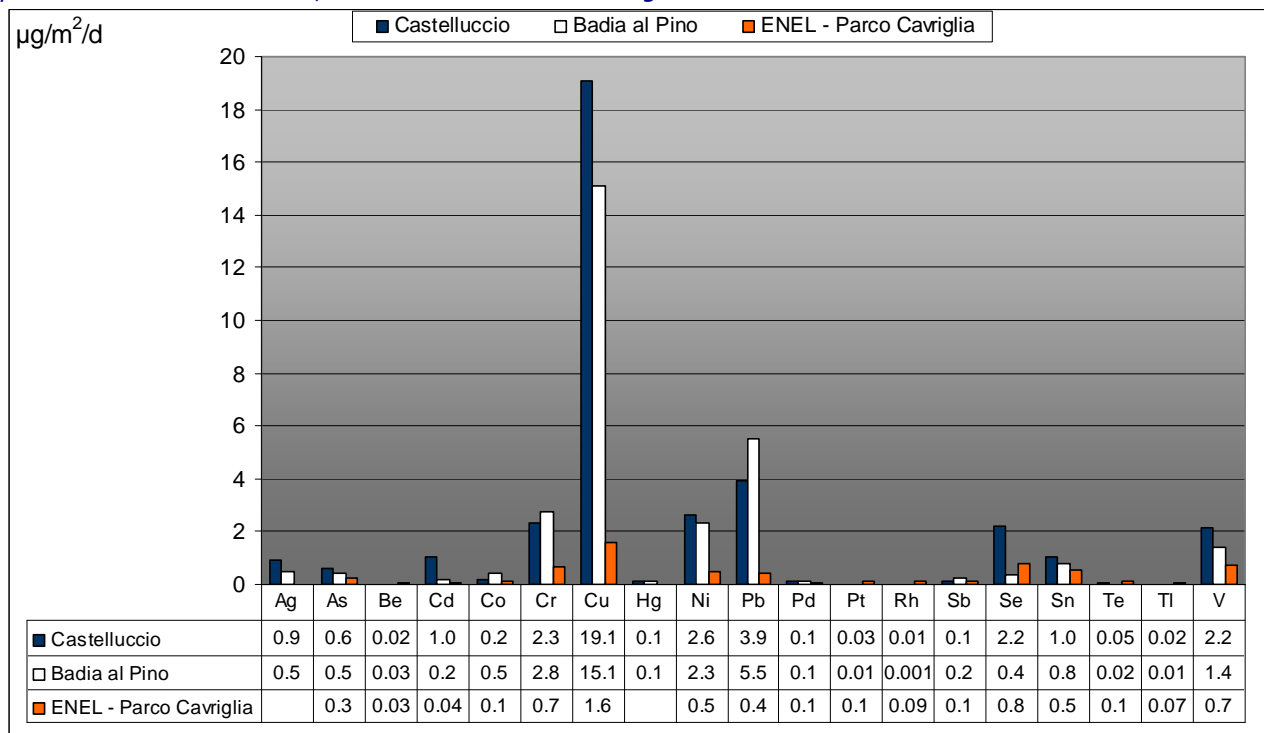


Grafico 8.3.2 ratei deposizione giornalieri medi bario, manganese e titanio postazioni di Badia al Pino, Castelluccio e Parco Caviglia



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 le relazioni delle campagne di monitoraggio hanno utilizzato, per la presentazione dei ratei, sia i ratei di deposizione giornalieri, sia i 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 comparativi 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

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

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

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

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

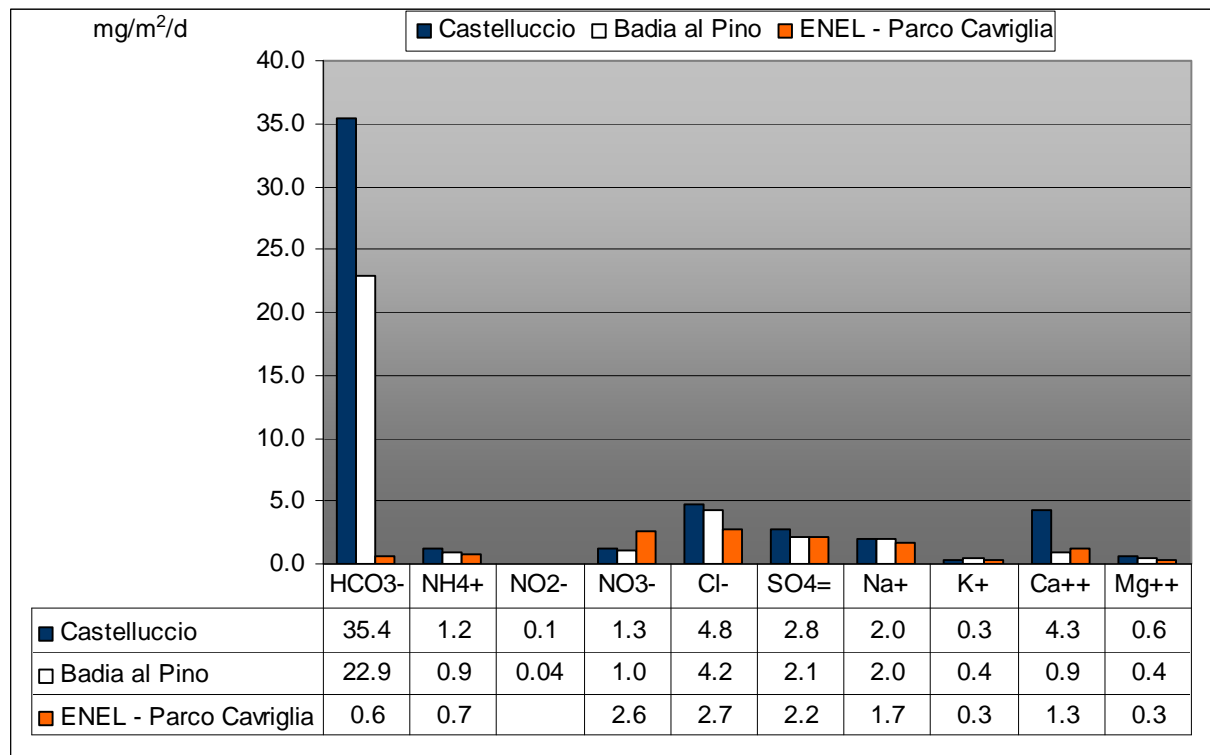
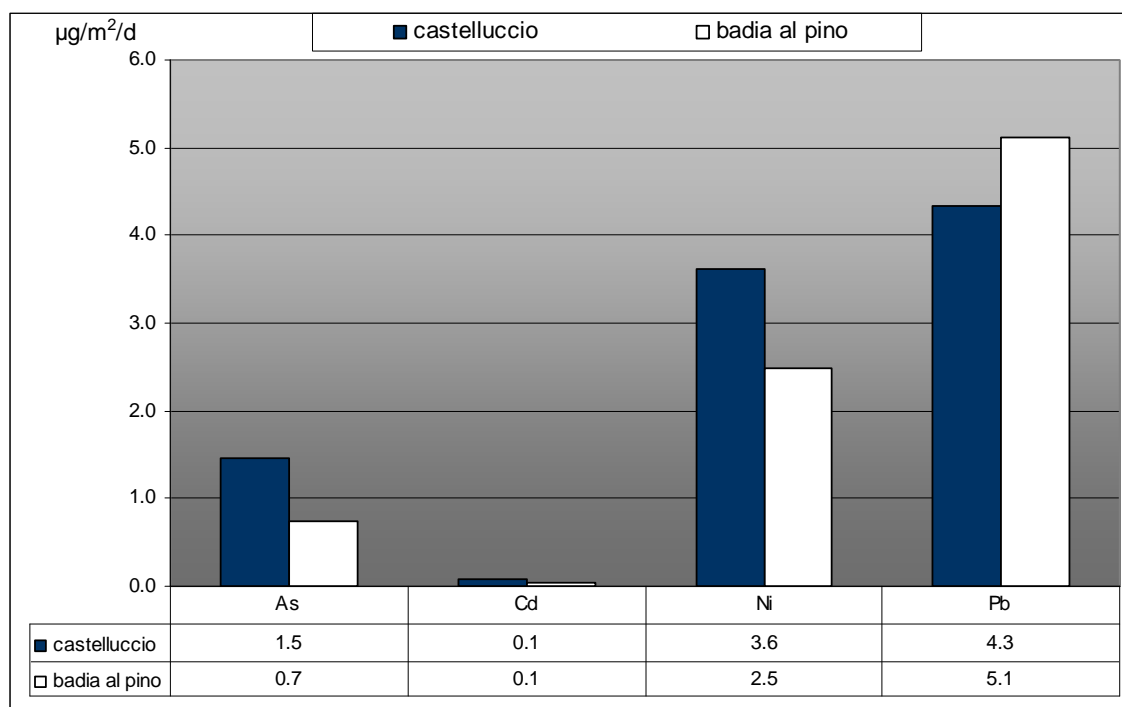


Grafico 8.3.5 ratei deposizione giornalieri medi arsenico, cadmio, nichel e piombo postazioni di Badia al Pino, e Castelluccio



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	Badia al Pino	Coriano (FC)
Cadmio	0,1	1,03
Nichel	2,5	6,4
Piombo	5,1	9,3

8.4 Correlazione con i parametri meteorologici

Per le valutazioni sono stati utilizzati i dati meteo registrati nel periodo aprile 2011 – marzo 2013 dalla stazione meteo ubicata nello stabilimento CHIMET di Badia al Pino.

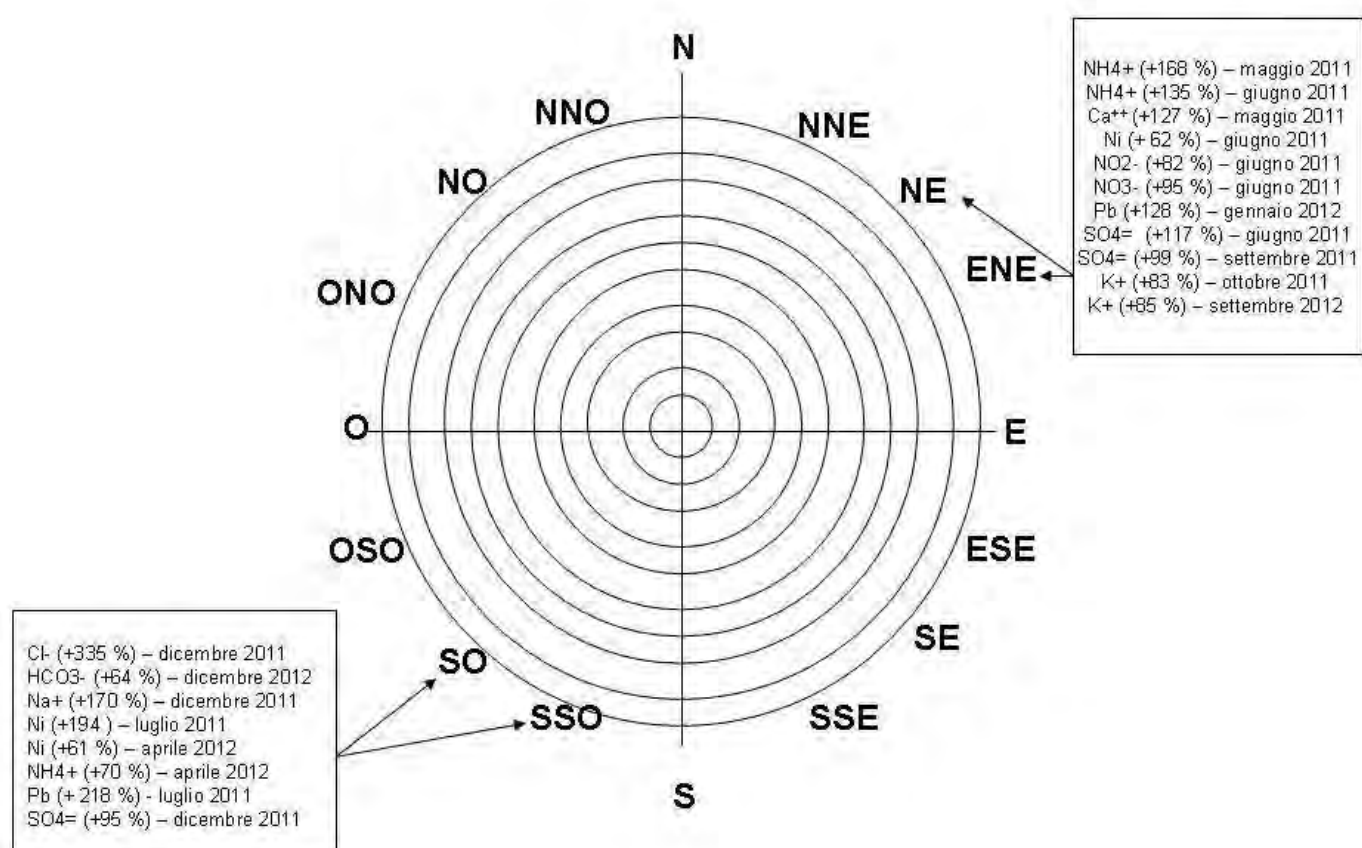
ELABORAZIONE DEPOSIZIONI E DATI METEOROLOGICI

Allo scopo di identificare eventuali settori da ritenersi significativi, sono state esaminate, 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 sintesi di questa elaborazione è rappresentata da due grafici polari a 16 settori (grafici 8.4.1. e 8.4.2 relativi alle deposizioni umide ed alle deposizioni secche) dal quale si ottengono indicazioni finalizzate ad individuare la presenza dei settori più significativi in relazione all'incremento dei ratei di deposizione giornalieri elaborati su base mensile.

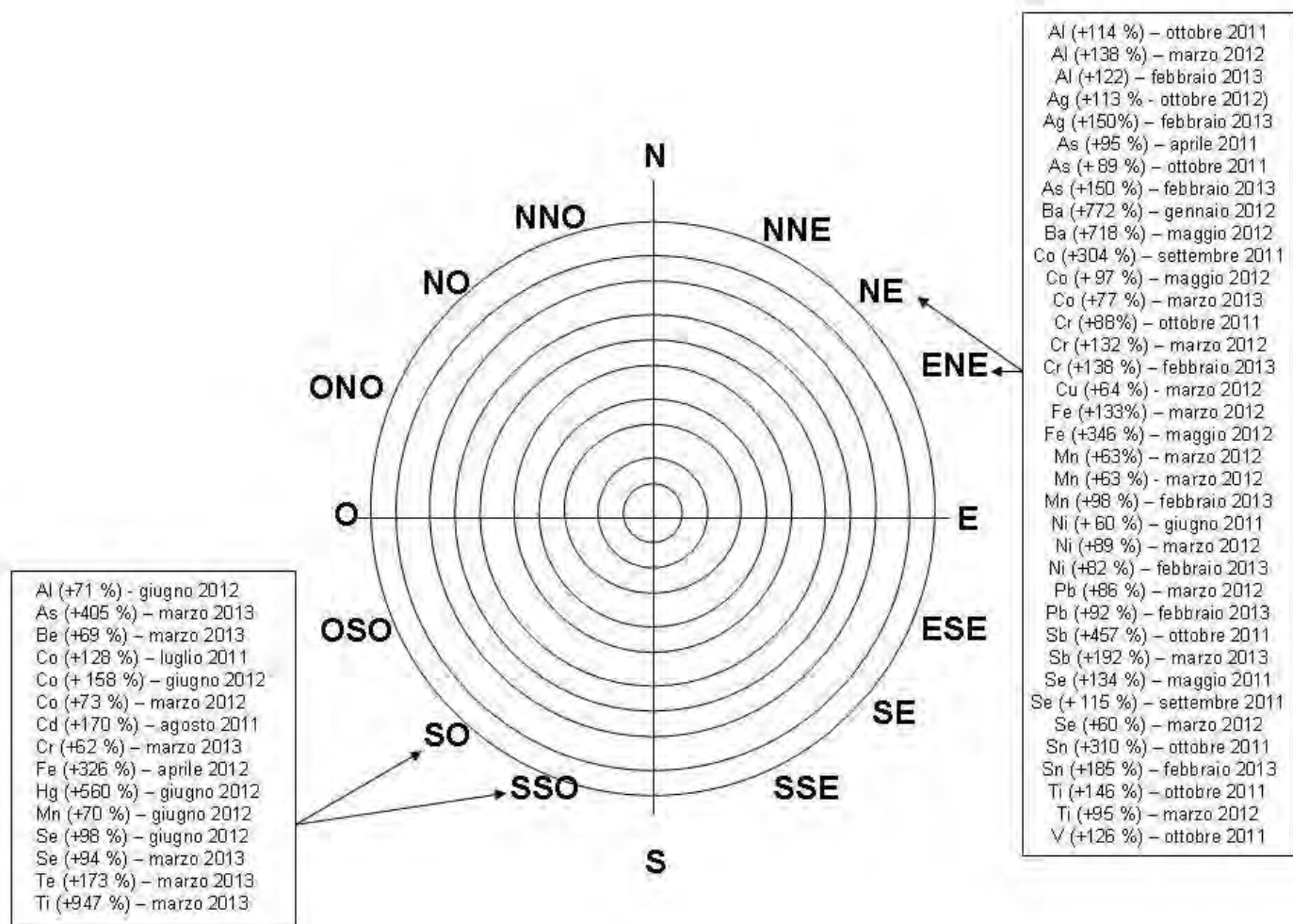
Per ogni settore relativo alla direzione del vento, è mostrato il parametro che ha registrato un incremento maggiore del 60 % rispetto al valore medio annuale; il dato tra parentesi quantifica l'incremento percentuale rispetto al valore medio annuale. Sono stati individuati tre casi caratterizzati da una rosa dei venti mensile bimodale (in due casi la moda si riferiva ai settori Sud-Ovest e Sud-Sud-Ovest ed in un caso ai settori Est-Nord-Est e Nord-Est) i cui relativi ratei mensili (10 in totale) non sono stati considerati ai fini della presente elaborazione.

Grafico 8.4.1 raffigurazione polare delle frequenze dei settori di provenienza del vento nelle deposizioni umide (> 60 % del valore medio annuale)



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

Grafico 8.4.2 raffigurazione polare delle frequenze dei settori di provenienza del vento nelle deposizioni secche (> 60 % del valore medio annuale)



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

Le due elaborazioni grafiche mettono in evidenza che gli incrementi più significativi dei ratei di deposizione giornalieri seguono l'impronta della rosa dei venti annuale, nel quale, i settori Est-Nord-Est, Nord-Est e Sud-Ovest/Sud-Sud-Ovest sono quelli più rappresentativi. Si rileva inoltre che per i metalli (relativi alle deposizioni secche) la distribuzione dei ratei segue pienamente questa situazione con un forte sbilanciamento per i settori Est-Nord-Est, Nord-Est mentre per i parametri delle deposizioni umide la distribuzione nei settori Est-Nord-Est, Nord-Est e Sud-Ovest, Sud-Sud-Ovest è più bilanciata.

In merito ai settori Est-Nord-Est, Nord-Est, sono rilevati alcuni parametri peculiari quali l'argento, il bario, ed gli ioni nitrati, nitriti e potassio, mentre per quanto attiene i settori Sud-Ovest, Sud-Sud-Ovest il parametro peculiare risulta il berillio. In relazione all'ubicazione dell'impianto CHIMET, i settori di provenienza del Est-Nord-Est e Nord-Est interessano direttamente l'abitato di Badia Al Pino.

Le applicazioni più comuni dell'argento si riferiscono alla fotografia che ne è l'utilizzo principale in termini di quantità (cloruro d'argento) ed alla produzione elettronica, in particolare dei contatti ad elevata conduttività in manufatti elettrici ed elettronici, ad esempio i contatti elettrici delle tastiere. I sali di bario (soprattutto il solfato di bario) sono impiegati in diagnostica strumentale (esami medici radiografici del sistema digestivo) come mezzo di contrasto; il bario è anche utilizzato soprattutto nelle candele dei motori a scoppio e nella produzione di lampade fluorescenti.

9 - Valutazione dei risultati

Deposizione secche

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.

In dettaglio, dal confronto con i valori tipici europei si osserva che, i ratei di deposizione di cadmio ed arsenico sono coerenti agli intervalli riscontrati sia per le aree rurali sia per le aree urbane; le deposizioni di nichel sono invece confrontabili sia con le aree rurali sia con le 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) di arsenico, cadmio e nichel: l'inquadramento di arsenico e cadmio si sposta alle sole aree urbane, mentre per nichel si presenta il passaggio alla confrontabilità di tutte le aree valutate (rurali, urbane ed industriali).

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 metalli valutati; i relativi scarti sono caratterizzati da ampi margini (i valori limite sono superiori ai rispettivi ratei di deposizione medi rilevati nella postazione di Badia Al Pino di oltre l'80 %).

La situazione di conformità ai Valori Limite fissati in Germania resta sostanzialmente invariata anche per le deposizioni totali, intese come somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide di arsenico, cadmio, nichel e piombo.

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 Castelluccio comune di Capolona (all'interno del campo di calcio, in prossimità della zona industriale – indagine effettuata da ARPAT con deposimetro e metodi di analisi analoghi - grafici 8.3.1, 8.3.2 e 8.3.3) si rileva che:

la postazione di Castelluccio Comune di Capolona, presenta, fra l'altro, dati più elevati di tellurio (+51 %), cadmio (+85 %), stagno (+25 %), argento (+50 %), vanadio (+34 %), nichel (+11 %), arsenico (+24 %) e più bassi di antimonio (-140 %), cobalto (-131 %), piombo (-42 %), cromo (-21 %), palladio (-18 %) e bario (-15 %). Il mercurio è invece sostanzialmente equivalente. Per quanto riguarda i metalli terrigeni, Castelluccio registra ratei più elevati (peraltro modesti) per il solo zinco (+7 %), i restanti metalli sono invece meno elevati (manganese -32 %, alluminio -42 %, ferro -32 %). Infine, vi sono altri metalli, da ritenersi poco significativi sotto il profilo quantitativo, che hanno riscontrato ratei di deposizione più elevati a Castelluccio quali platino, rodio e tallio.

Il rateo di deposizione giornaliero totale di Badia Al Pino resta tuttavia il più elevato poiché supera del 26 % anche la postazione di Castelluccio.

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 che mediamente i ratei sono:

antimonio – più elevati nella laguna di Venezia (+68 %);

alluminio - più elevati a Coriano (+75 %);

arsenico - più elevati nella laguna di Venezia (+47 %);

cadmio - più elevati a Coriano (+73 %), Mantova (+70 %) e nella laguna di Venezia (+92 %);

cromo - più elevati in Valle d'Aosta (+96 %) ed a Coriano (+50 %), ma più bassi nella laguna di Venezia (-83 %);

ferro – più bassi nella laguna di Venezia (-135 %);

manganese – più bassi nella laguna di Venezia (-57 %);

mercurio – più elevati a Coriano (+30 %) ed a Mantova (+74 %), ma più bassi nella laguna di Venezia (-600 %) e sostanzialmente equivalenti a Castelluccio – Capolona;

nichel - più elevati a Coriano (+56 %), in Valle D'Aosta (+91 %), a Mantova (+44 %) e nella laguna di Venezia (+50 %);

piombo – più elevati a Coriano (+53 %), in Valle D'Aosta (+11 %), a Mantova (+25 %) e nella laguna di Venezia (+83 %);

rame – più elevati nella laguna di Venezia (+9 %), ma più bassi a Mantova (-109 %);

vanadio – più elevati nella laguna di Venezia (+55 %) ed a Mantova (+83 %);

zinco – più bassi in Valle D'Aosta (-13 %) e nella laguna di Venezia (-150 %).

Per quanto attiene i dati comparativi delle postazioni rurali del Parco Naturale di Caviglia Comune di Caviglia (ENEL S. Barbara 2009-2011 mediante deposimetro bulk) ed Alto Adige (2005 e 2010) si rileva, come atteso, che i ratei sono nella prevalenza inferiori nelle due stazioni prese a riferimento:

berillio (Parco Caviglia -1357 %), piombo (Parco Caviglia -1284 %, Alto Adige -143 %), nichel (Parco Caviglia -367 %, Alto Adige -49 %), cromo (Parco Caviglia -297 %, Alto Adige -415 %), cadmio (Parco Caviglia -289 %), cobalto (Parco Caviglia -240 %), palladio (Parco Caviglia -101 %), vanadio (Parco Caviglia -96 %), antimonio (Parco Caviglia -69 %, Alto Adige +18 %), rame (Parco Caviglia -865 %, Alto Adige -345 %).

Anche i metalli terrigeni seguono questo andamento: Parco Caviglia, ferro -575 %, manganese -348 %, zinco -293 %, alluminio -63 %,

Relativamente ad alcuni metalli, i quali, sotto l'aspetto quantitativo, sono poco significativi, il Parco di Caviglia registra anche ratei più elevati di Badia al Pino. Si registrano pertanto, platino (Parco Caviglia +90 %), tellurio (Parco Caviglia +82 %), selenio (Parco Caviglia +53 %) e berillio (Parco Caviglia +16 %).

Il rateo di deposizione giornaliero totale relativo a Badia al Pino è conseguentemente più elevato del Parco di Caviglia del 76%.

I ratei maggiormente comparativi sono forniti dalle postazioni di Castelluccio Capolona (Ar) e Coriano (FC).

Sono riscontrate variazioni temporali su base annuale in relazione ai ratei determinati nelle due campagne di misurazione 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 25 %. Sono inoltre aumentati anche i ratei di deposizione dell'arsenico (+86 %), dell'antimonio (+23 %), del ferro (+45 %), del selenio (+34 %), del titanio (+117 %) e del vanadio (+23 %).

Si riscontra invece una riduzione dei ratei giornalieri nella campagna 2012-2013 per alluminio (-39 %), cadmio (-50 %), cromo (-34 %), manganese (-84 %), nichel (-22 %), piombo (-26 %) e rame (-33 %).

Si osserva inoltre, che su base mensile, nella campagna 2011-2012 la deviazione standard supera il valore medio dei ratei di deposizione giornaliera per un solo metallo (bario), mentre nella campagna 2012-2013 tale condizione si presenta per cinque metalli (bario, arsenico, ferro, mercurio, titanio), ad indicare che nella seconda campagna di monitoraggio si è avuto una maggiore variabilità delle deposizioni atmosferiche.

Inoltre, la presenza di valori dei ratei di deposizione giornaliera medi sempre superiori ai valori delle mediane in maggior frequenza nella campagna 2012-2013 rispetto alla campagna precedente, indica che i dati fuori linea, ovvero più distanti dalla popolazione di dati osservati, hanno un peso più significativo sull'andamento normale delle deposizioni. I metalli che presentano un simile comportamento sono l'alluminio, l'antimonio, l'arsenico, l'argento, il bario, il ferro, il mercurio, il platino, il palladio ed il titanio.

E' da ritenere che la maggior variabilità dei ratei di deposizione giornalieri su base mensile nonché l'incremento del rateo di deposizione totale su base annuale della campagna 2012-2013 sia dovuto sostanzialmente alla variazione delle condizioni meteorologiche che hanno determinato l'incremento della precipitazione cumulata annuale (da 399,8 mm nella campagna 2011-2012 al 1061,4 mm nella campagna 2012-2013) nonché la maggior presenza di dati fuori linea (valore medio superiore alla mediana) per velocità del vento e temperatura dell'aria rispetto all'anno precedente. L'anno 2012-2013 è stato caratterizzato, rispetto all'anno precedente anche da una riduzione sia della temperatura che della velocità del vento media e massima annuale.

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 **alluminio** (ottobre 2011 +114 %, marzo 2012 +138 %, febbraio 2013 +122 %), **argento** (ottobre 2012 +113%, febbraio 2013 +150 %), **arsenico** (aprile 2011 +95 %, gennaio 2013 +176 %, febbraio 2013 +150 %, e marzo 2013 +405 %), **antimonio** (ottobre 2011 +457 %, ottobre 2012 +209 %, febbraio 2013 +191 %), **bario** (gennaio 2012 +772 %, maggio +718 %), **berillio** (luglio 2011 +63 %), **cadmio** (agosto 2011 +170 %, novembre 2012 +109 %), **cobalto** (luglio 2011 +128 %, settembre 2011 +304 %, giugno 2012 +158 %), **cromo** (ottobre 2011 +88 %, marzo 2012 +132%, febbraio 2013 +138 %, marzo 2013 +62%), **ferro** (marzo 2012 +133%, aprile 2012 +236% e maggio 2012 +346%), **mercurio** (giugno 2012 +560 %, ottobre 2012 +62 %), **nicel** (giugno 2011 +60 %, ottobre 2011 +46 %, marzo 2012 +89 %, giugno 2012 +46 %, ottobre 2012 +49 %, febbraio 2013 +82 %), **rame** (marzo 2012 +64%, maggio 2012 +55 %, giugno 2012 +51%, febbraio 2013 +55%), **piombo** (marzo 2012 +86 %, maggio 2012 +44 %, ottobre 2012 +56 %, febbraio 2013 +92 %), **selenio** (maggio 2011 +134 %, settembre 2011 +115 %, marzo 2012 +60 %, giugno 2012 +98 %, ottobre 2012 +85 %, novembre 2012 +81 %, dicembre 2012 +51 %, marzo 2013 +94 %), **stagno** (ottobre 2011 +310 %, ottobre 2012 +123 %, febbraio 2013 +185 %), **tellurio** (ottobre 2011 +60 %, novembre 2012 +57 %, marzo 2013 +173 %), **titanio** (ottobre 2011 +146 %, marzo 2012 +95 %, marzo 2013 +948 %), **vanadio** (ottobre 2011 +126 %, gennaio 2013 +299 %, febbraio 2013 +55 %) e **zinco** (aprile 2012 +37 %, ottobre 2012 +61 %, novembre 2012 +44 %).

Per quanto attiene il mercurio, l'incremento del rateo di deposizione giornaliero registrato nel mese di ottobre 2012 (tabella 8.1.4 – grafico 8.1.10) è coerente a quanto registrato dal sistema SME di CHIMET (linea di emissione DC002) nel quale il valore medio mensile di mercurio ha registrato un incremento del 354 % rispetto al valore medio relativo al periodo aprile 2012-marzo 2013; non è stato trovato riscontro dai dati mensili SME per l'altro caso di incremento del rateo di deposizione giornaliero registrato nel mese di ottobre 2012.

I ratei di deposizione giornalieri totali più significativi (grafico 8.1.4) si sono verificati nei mesi di **ottobre 2011** (2,8 mg/m²/d), **marzo 2012** (3,6 mg/m²/d), **aprile 2012** (5,5 mg/m²/d) e **maggio 2012** (7,7 mg/m²/d).

Sotto il profilo quantitativo, a prescindere dai metalli tipicamente terrigeni quali ferro, alluminio, zinco e manganese, i ratei totali annuali più significativi della zona (tabella 8.1.1) si riferiscono (in ordine decrescente) al bario, piombo, cromo, nicel, vanadio e stagno.

In relazione al sistema di pretrattamento del campione delle deposizioni secche, che prevede una prima fase

di solubilizzazione del campione in soluzione acquosa debolmente acida (soluzione acquosa di acido nitrico allo 0,2 %), si mette in evidenza che arsenico, mercurio ed antimonio non sono mai stati determinati in questa frazione, ma su quella successiva relativa alla solubilizzazione in ambiente fortemente acido, a suggerire che questi metalli non sono direttamente disponibili per l'uomo.

Sotto il profilo meteorologico i mesi indicati sopra sono stati caratterizzati da intensità di vento tra le più elevate (velocità massima su 10 minuti compresa tra 11,7 e 14,9 m/sec; velocità mensile media massima compresa tra 1,1 e 1,4 m/sec) delle campagne di monitoraggio (tabelle 1.1.3 e 1.1.4 – allegato 1), la direzione di provenienza del vento prevalente si è riferita ai settori Est-Nord-Est (3 casi) e Sud-Ovest (1 caso) e la precipitazione è stata variabile (da mesi non piovosi come il mese di marzo 2012 con 3,2 mm di precipitazione cumulata a mesi piovosi con 108,8 mm di precipitazione cumulata registrata nel mese di aprile 2012 – tabelle 1.1.1 e 1.1.2 allegato 1).

Deposizione umide

In riferimento ai ratei di deposizione giornalieri medi ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) rilevati nelle postazioni di campionamento di Castelluccio comune di Capolona (all'interno del campo di calcio, in prossimità della zona industriale – 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 Badia al Pino è maggiore del 65 % rispetto alla postazione di ENEL Parco Cavriglia. In dettaglio, solo per le specie ioniche dei nitrati – NO_3^- (-146 %), calcio – Ca^{++} (-34 %) e solfati – $\text{SO}_4^{=}$ (-4 %) i ratei giornalieri medi della postazione di Badia Al Pino sono inferiori a quelli determinati nella postazione di ENEL Parco Cavriglia. Per contro, i ratei giornalieri medi più elevati rispetto alla postazione di Cavriglia sono riferiti alle specie ioniche dei bicarbonati – HCO_3^- (+97 %), dei cloruri – Cl^- (+35 %), del magnesio – Mg^{++} (+37 %), dell'ammonio – NH_4^+ e del potassio – K^+ (+23 %).

Si riscontra una situazione diversa se prendiamo a riferimento i ratei di deposizione giornalieri medi relativi alla postazione di Castelluccio nel Comune di Capolona, in questo caso la postazione di Badia Al Pino registra ratei più elevati per il potassio – K^+ (+19 %) ed in maniera meno rilevante per il sodio – Na^+ (+2 %), i restanti parametri sono invece significativamente inferiori come indicato di seguito: calcio – Ca^{++} (-346 %), bicarbonati – HCO_3^- (-55 %), magnesio – Mg^{++} (-39 %), solfati – $\text{SO}_4^{=}$ (-35 %), dell'ammonio – NH_4^+ (-31 %) e nitrati – NO_3^- (-23 %). Segue questo trend anche il rateo di deposizione giornaliero totale il quale risulta inferiore del 51 % rispetto alla postazione di Castelluccio. La significativa differenza del rateo di deposizione giornaliero medio dei bicarbonati relativo alle postazioni di Badia al Pino e Castelluccio 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 misurazione 2011-2012 e 2012-2013 (grafici 8.2.1, 8.2.2 e 8.2.3): il rateo di deposizione totale ha subito un incremento dell'80 % nella campagna 2012-2013, come del resto, hanno registrato incrementi le specie ioniche dei bicarbonati – HCO_3^- (+93 %), del sodio – Na^+ (+68 %), del potassio – K^+ (+62 %), dei nitriti – NO_2 (+58 %), dei nitrati – NO_3^- (+53 %), dei cloruri – Cl^- (+49 %) e del calcio – Ca^{++} (+30 %); il magnesio – Mg^{++} ha registrato un incremento non quantificabile poiché nella

campagna 2011-2012 il rateo di deposizione non è stato calcolato poiché nei campioni mensili delle deposizioni umide è stato sempre inferiore al limite di quantificazione del metodo.

In controtendenza i ratei giornalieri dello ione ammonio - NH_4^+ (-45 %) e dei solfati - $\text{SO}_4^{=}$ (-7 %) i quali nella campagna 2012-2013 hanno registrato un decremento (analogo andamento è stato riscontrato per la postazione di Castelluccio - Capolona).

Questo andamento è riconducibile all'incremento del numero di giorni piovosi nella campagna 2012-2013 (da 51 giorni nella campagna 2011-2012 a 95 giorni nella campagna 2012-2013 - tabelle 1.1.1 e 1.1.2 Allegato 1) il quale ha determinato un incremento della precipitazione cumulata annuale del 62 % (da 399,8 mm nella campagna 2011-2012 a 1061,4 mm nella campagna 2012-2013).

Dalla valutazione degli andamenti mensili dei ratei di deposizione giornalieri sono rilevate variazioni che nella prevalenza dei casi, non sono attribuibili a condizioni di stagionalità meteorologica (tabelle 8.2.4 e 8.2.6, grafici 8.2.4 e 8.2.7). Non seguono tuttavia questo andamento i ratei giornalieri dell'ammonio - NH_4^+ e del potassio - K^+ i quali presentano un incremento del rateo di deposizione giornaliero nella primavera-estate (ione ammonio - NH_4^+ : aprile 2011 +22 %, maggio 2011 +135 %, luglio 2011 +103 %, aprile 2012 +70 %, giugno 2012 +53 %, luglio 2012 +45 %) e nell'autunno (potassio - K^+ : ottobre 2011 +83 %, settembre 2012 +85 %); l'incremento percentuale si riferisce al rateo di deposizione giornaliero medio annuale. Relativamente al potassio - K^+ analogo andamento temporale è stato registrato nell'area urbana di Arezzo in occasione della campagna di speciazione chimica del $\text{PM}_{2,5}$. Per quanto attiene le restanti specie ioniche, sono riscontrati incrementi mensili dei ratei di deposizione giornalieri dei bicarbonati - HCO_3^- (maggio 2011 +37 %, ottobre 2012 +114 %, novembre 2012 +90 %, dicembre 2012 +64 %, marzo 2013 +56 %), dei nitriti - NO_2 (giugno 2011 +82 %), dei nitrati - NO_3 (giugno 2011 +95 %), dei cloruri - Cl^- (giugno 2011 +30 %, dicembre 2011 +335 %, gennaio 2012 +57 %, ottobre 2012 +144 %, febbraio 2013 +37 %), del sodio - Na^+ (dicembre 2011 +170 %, ottobre 2012 +156 %, dicembre 2012 +61 %), dei solfati - $\text{SO}_4^{=}$ (giugno 2011 +117 %, settembre 2011 +99 %, dicembre 2011 +95 %, marzo 2013 +57 %), del calcio - Ca^{++} (maggio 2011 +127 %) e del magnesio - Mg^{++} (ottobre 2012 +67 %).

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 ottobre 2012 (148 $\text{mg/m}^2/\text{d}$), novembre 2012 (102 $\text{mg/m}^2/\text{d}$), dicembre 2012 (105 $\text{mg/m}^2/\text{d}$), febbraio 2013 (81 $\text{mg/m}^2/\text{d}$) e marzo 2013 (99 $\text{mg/m}^2/\text{d}$); i mesi di ottobre e novembre 2012 sono stati i più piovosi della campagna di monitoraggio (tabelle 1.1.1 e 1.1.2 - allegato 1).

Le specie ioniche più rappresentative della zona sono i bicarbonati - HCO_3^- e cloruri - Cl (grafici 8.2.2).

Relativamente alla componente spray marino (grafico 8.2.12), sono registrati incrementi dei ratei di deposizione giornaliera dei cloruri e del sodio nel periodo compreso fra ottobre ad aprile (dicembre 2011, gennaio 2012, aprile 2012, ottobre 2012 e dicembre 2012); tale trend è probabilmente indicativo di processi di trasporto dalle aree marine (mare tirreno) poiché in questi mesi le rose dei venti mensili, hanno messo in evidenza nella prevalenza dei casi, venti prevalenti provenienti dai settori sud occidentali (Sud-Sud-Ovest e Sud-Ovest). E' da ritenere tuttavia, che il contributo di questa componente sia poco significativo per la zona di Badia al Pino poiché il rapporto in massa Na/Cl , che assume il valore di 0,56, è stato praticamente registrato solo nel mese di dicembre 2011 (vedi tabella 8.2.7). Il rapporto Na/Cl tende ad essere spesso più elevato di quello teorico (0,62 - 0,73) e viene ritenuto tipico di masse d'aria invecchiate, in cui i cloruri dello spray marino sono stati sostituiti da nitrati; complessivamente i valori del rapporto Na/Cl indicativi dello spray marino sono comunque da considerarsi coerenti agli incrementi dei ratei di deposizione giornalieri totali relativi ai mesi evidenziati sopra.

E' stata inoltre valutata la quantità di solfati di origine marina: i solfati totali sono infatti la 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 Badia Al Pino sia poco significativa poiché è riconducibile a pochi mesi nell'intero biennio considerato.

Le percentuali di solfati marini più significative (dicembre 2011, gennaio 2012 ed aprile 2012) sono coerenti agli incrementi mensili dei ratei di deposizione giornaliera da attribuire allo spray marino (NaCl).

Gli andamenti mensili di pH e conducibilità mettono in evidenza un valore di pH al limite dell'intervallo di normalità (5,0 – 6,5) delle deposizioni umide nel mese di dicembre 2011 (pH = 5 – grafico 8.2.6). La campagna di monitoraggio 2011-2012 presenta valori medi mensili di pH caratterizzati da maggior variabilità rispetto alla campagna 2012-2013 (grafici 8.2.6 e 8.2.9).

Gli andamenti temporali dei valori medi mensili della conducibilità seguono, nella prevalenza dei casi, le variazioni mensili del rateo di deposizione giornaliero totale delle specie ioniche.

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 Castelluccio comune di Capolona (campo di calcio, in prossimità della zona industriale) e Coriano FC si rileva che i dati sono nella prevalenza dei casi più alti nelle altre postazioni ad eccezione del solo piombo: nichel (Castelluccio +31 %, Coriano +61 %), arsenico (Castelluccio +30 %), cadmio (Castelluccio +30 %, Coriano +95 %), piombo (Castelluccio -18 %, Coriano +45 %).

Sono rilevate variazioni temporali su base annuale in relazione ai ratei di deposizione giornalieri determinati nelle due campagne di misurazione 2011-2012 e 2012-2013 (grafico 8.2.3). Ad esempio, nichel, piombo ed arsenico registrano un incremento (Ni +68 %, Pb +15 %, As non calcolato poiché nella campagna 2011-2012 tutti i campioni hanno registrato valori inferiori al limite di quantificazione del metodo) nella campagna 2012-2013, mentre il cadmio una riduzione (non calcolata perché in questa campagna di monitoraggio tutti i campioni mensili hanno registrato valori inferiori al limite di quantificazione del metodo). Analogο andamento temporale del cadmio è stato registrato nelle deposizioni secche.

Anche in questo caso, tale andamento è sostanzialmente riconducibile all'incremento dei giorni piovosi verificatisi nella campagna di monitoraggio 2012-2013.

Sono riscontrate variazioni mensili dei ratei di deposizione giornalieri per tutti e quattro i metalli monitorati, ad indicare la spiccata tendenza alla variabilità (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 giugno 2011 (+62 %), luglio 2011 (+194 %) ed aprile 2012 (+60 %) mentre il piombo nel mese di luglio 2011 (+218 %), gennaio 2012 (+128 %) ed ottobre 2012 (+114 %).

I mesi che hanno presentato i ratei totali di deposizione giornaliera più significativi (grafico 8.2.1 e tabelle 8.2.5 e 8.2.7) sono stati ottobre 2012 ($47 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$), aprile 2012 ($31 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) e luglio 2011 ($29 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$). Tale contesto è coerente a quello riscontrato per le specie ioniche, in particolare il mese di ottobre 2012 è stato tra i più piovosi dell'anno 2012.

10 - Considerazioni riassuntive e finali

Attualmente la normativa nazionale ed europea non prevede valori limite per le deposizioni, pertanto sono stati presi a riferimento sia i valori limite previsti dalla normativa vigente in Germania (TA Luft 2002) 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.

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 inoltre pienamente conformi ai limiti normativi della Germania – TA Luft 24/7/2002; i relativi scarti sono caratterizzati da ampi

marginari (i valori limite sono superiori ai rispettivi ratei di deposizione medi rilevati nella postazione di Badia Al Pino di oltre l'80 %).

La situazione di conformità ai Valori Limite fissati in Germania resta sostanzialmente invariata anche per le deposizioni totali, intese come somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide di arsenico, cadmio, nichel e piombo.

Il documento, European Commission, 2001. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position paper, mette in evidenza un quadro articolato nel quale i ratei di alcuni metalli relativi alle deposizioni secche di Badia al Pino, si inquadrano in maniera diversa: il cadmio è coerente agli intervalli riscontrati per le aree rurali (0,1 µg/m²/d nella campagna 2011-2012 e < 0,1 µg/m²/d nella campagna 2012-2013), l'arsenico rientra negli intervalli riscontrati sia per le aree rurali che per le aree urbane (< 0,9 µg/m²/d nella campagna 2011-2012 e 1,0 µg/m²/d nella campagna 2012-2013) ed il nichel è confrontabile sia con le aree rurali sia con le aree industriali.

L'inquadramento rispetto alle diverse tipologie di aree, varia sensibilmente se sono valutati i ratei di deposizione totali (somma dei ratei delle deposizioni secche ed umide) di arsenico, cadmio e nichel: l'inquadramento dell'arsenico, resta invariato (rurali ed urbane), mentre per nichel ed il cadmio, si presenta il passaggio alla confrontabilità di tutte le aree valutate (rurali, urbane ed industriali).

I ratei di deposizione medi giornalieri (µg/m²/d) rilevati nella postazione di campionamento di Badia Al Pino (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 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) e dall'altro, più somiglianti a quelli della postazione di Castelluccio Comune di Capolona.

Tuttavia, nella prevalenza dei casi, sono registrati ratei dei metalli più elevati a Castelluccio ad esclusione del cobalto (-131 %) bario (-15 %), cromo (-21 %) e piombo (-42 %). Fra gli altri, i ratei più elevati registrati a Castelluccio riguardano stagno (+25 %), cadmio (+85 %), vanadio (+34 %) ed argento (+50 %); il mercurio non presenta invece variazioni significative.

Il rateo di deposizione giornaliero totale di Badia Al Pino resta tuttavia il più elevato poiché supera del 26 % la postazione di Castelluccio e conseguentemente, del 76 % la postazione rurale del Parco Naturale di Cavriglia.

In relazione a campagne di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche di alcuni metalli effettuate nel territorio nazionale [area industriale di Coriano (FC) (2006) - Valle D'Aosta (2007 e 2012) - Mantova (2000-2001) - Laguna di Venezia (2008)] si rilevano ratei più elevati di cadmio a Coriano (+72 %), Mantova (+69 %) e nella laguna di Venezia (+92 %), di cromo in Valle d'Aosta (+96 %) ed a Coriano (+50 %), di mercurio a Coriano (+30 %) ed a Mantova (+74 %), di nichel a Coriano (+56 %), in Valle D'Aosta (+91 %), a Mantova (+44 %) e nella laguna di Venezia (+50 %), di piombo a Coriano (+53 %), in Valle D'Aosta (+11 %), a Mantova (+25 %) e nella laguna di Venezia (+83 %) e di vanadio nella laguna di Venezia (+55 %) ed a Mantova (+83 %). Sono invece più bassi il cromo (-83 % Laguna di Venezia), il ferro (-135 % Laguna di Venezia), il mercurio (-600 % Laguna di Venezia), il rame (-109 % a Mantova) e lo zinco (-150 % nella Laguna di Venezia e -13 % in Valle d'Aosta).

I ratei maggiormente comparativi riguardano le postazioni di Castelluccio - Capolona (Ar) e Coriano (FC) poiché determinati con gli stessi deposimetri wet & dry.

La valutazione dei ratei di deposizione giornaliera elaborati su base annuale (campagne di misurazione 2011-2012 e 2012-2013 - tabella 8.1.1, grafici 8.1.1, 8.1.2, 8.1.3) mette in evidenza un incremento nella campagna 2012-2013 del 25 %. Seguono questo trend alcuni metalli quali l'arsenico (+86 %), l'antimonio (+23 %), il ferro (+45 %), il selenio (+34 %) il titanio (+117 %) ed il vanadio (+23 %). Sono invece diminuiti i ratei giornalieri di alluminio (-39 %), cadmio (-50 %), cromo (-34 %), manganese (-84 %), nichel (-22 %), piombo (-26 %) e rame (-33 %).

Sotto il profilo quantitativo, a prescindere dei metalli tipicamente terrigeni quali ferro, alluminio, zinco e manganese, i ratei totali annuali più significativi della zona si riferiscono (in ordine decrescente) al bario, piombo, cromo, nichel, vanadio e stagno.

Le variazioni mensili, dei ratei di deposizione giornalieri più significative (tabelle 8.1.3 e 8.1.4, grafici 8.1.5, 8.1.6, 8.1.7, 8.1.8, 8.1.9, 8.1.10), si sono verificate nei mesi di **ottobre 2011** (2,8 mg/m²/d), **marzo 2012** (3,6 mg/m²/d), **aprile 2012** (5,5 mg/m²/d) e **maggio 2012** (7,7 mg/m²/d). In particolare i ratei di deposizione giornalieri più significativi si sono verificati per il mercurio (giugno 2012 +560 %), il titanio (marzo 2013 +948 %), il bario (gennaio 2012 +772 %, maggio +718 %), l'arsenico (marzo 2013 +405 %), lo stagno (ottobre 2011 +310 %) ed il vanadio (gennaio 2013 +299 %); gli incrementi sono espressi in % rispetto al rateo di deposizione giornaliero medio annuale.

Si osserva nella campagna 2012-2013 una maggiore variabilità su base mensile dei ratei di deposizione giornalieri (in particolare per bario, arsenico, ferro, mercurio, titanio) e la presenza di dati fuori linea (più distanti dalla popolazione di dati osservati i quali hanno un peso più significativo sull'andamento normale delle deposizioni) rispetto alla campagna precedente. Si ritiene che questa situazione sia dovuta molto probabilmente alle variazioni delle condizioni meteorologiche che hanno determinato l'incremento della precipitazione cumulata annuale (da 399,8 mm nella campagna 2011-2012 al 1061,4 mm nella campagna 2012-2013) ed una riduzione sia della temperatura che della velocità del vento media e massima annuale.

Per le deposizioni umide si delinea un quadro quasi equivalente a quello messo in evidenza per le deposizioni secche (grafico 8.3.4), nel quale la postazione di Badia al Pino registra ratei di specie ioniche in prevalenza più elevati della stazione rurale ENEL Parco Caviglia e più comparabili alla postazione di Castelluccio – Capolona anche se, complessivamente i ratei di Badia al Pino sono prevalentemente più bassi di Castelluccio. In dettaglio, rispetto al Parco di Caviglia la postazione di Badia Al Pino presenta ratei medi di deposizione giornaliera più elevati per bicarbonati – HCO₃⁻ (+97 %), dei cloruri – Cl⁻ (+35 %), del magnesio – Mg⁺⁺ (+37 %), dell'ammonio – NH₄⁺ e del potassio – K⁺ (+23 %) ma anche più bassi per i nitrati – NO₃⁻ (-146 %), il calcio – Ca⁺⁺ (-34 %) ed i solfati – SO₄⁼ (-4 %).

Rispetto alla postazione di Castelluccio – Capolona, la postazione di Badia al Pino presenta ratei medi di deposizione giornalieri più elevati per il potassio – K⁺ (+19 %) ed il sodio – Na⁺ (+2 %); i restanti parametri sono invece significativamente inferiori: calcio – Ca⁺⁺ (-346 %), bicarbonati – HCO₃⁻ (-55 %), magnesio – Mg⁺⁺ (-39 %), solfati – SO₄⁼ (-35 %), dell'ammonio – NH₄⁺ (-31 %) e nitrati – NO₃⁻ (-23 %). Anche il rateo medio di deposizione giornaliero totale risulta inferiore del 51 % rispetto alla postazione di Castelluccio.

Il raffronto del rateo di deposizione totale relativo alle due campagne di monitoraggio 2011-2012 e 2012-2013 (grafici 8.2.1, 8.2.2 e 8.2.3) mette in evidenza un incremento dell'80 %; questo andamento è la conseguenza di un incremento della prevalenza delle specie ioniche: bicarbonati – HCO₃⁻ (+93 %), sodio – Na⁺ (+68 %), potassio – K⁺ (+62 %), nitriti – NO₂ (+58 %), nitrati – NO₃⁻ (+53 %), cloruri – Cl⁻ (+49 %) e calcio – Ca⁺⁺ (+30 %); il magnesio – Mg⁺⁺ ha registrato anch'esso un incremento non quantificato poiché nella campagna 2011-2012 il rateo di deposizione non è stato calcolato poiché nei campioni mensili delle deposizioni umide è stato sempre inferiore al limite di quantificazione del metodo. In controtendenza i ratei giornalieri dello ione ammonio – NH₄⁺ (-45 %) e dei solfati – SO₄⁼ (-7 %) i quali nella campagna 2012-2013 hanno registrato un decremento (analogo andamento è stato riscontrato per la postazione di Castelluccio – Capolona). Questo andamento è riconducibile in buona parte all'incremento del numero di giorni piovosi nella campagna 2012-2013 (da 51 giorni nella campagna 2011-2012 a 95 giorni nella campagna 2012-2013) il quale ha determinato un incremento della precipitazione cumulata annuale del 62 % (da 399,8 mm nella campagna 2011-2012 a 1061,4 mm nella campagna 2012-2013).

Gli andamenti mensili dei ratei di deposizione giornalieri delle specie ioniche presentano variazioni a carattere stagionale e non stagionale (tabelle 8.2.4 e 8.2.6, grafici 8.2.4 e 8.2.7). L'ammonio – NH₄⁺ ed il potassio – K⁺ presentano un incremento del rateo di deposizione giornaliero tipicamente nelle stagioni della primavera-estate (ione ammonio – NH₄⁺: aprile 2011 +22 %, maggio 2011 +135 %, luglio 2011 +103 %, aprile 2012 +70 %, giugno 2012 +53 %, luglio 2012 +45 %) e dell'autunno (potassio – K⁺: ottobre 2011 +83 %, settembre

2012 +85 %); l'incremento percentuale si riferisce al rateo di deposizione giornaliero medio annuale. Relativamente al potassio – K^+ analogo andamento è stato registrato nell'area urbana di Arezzo in occasione della campagna di 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).

Per quanto attiene le restanti specie ioniche, a variazioni temporali non stagionali, sono riscontrati incrementi mensili dei ratei di deposizione giornalieri per i bicarbonati – HCO_3^- (ottobre 2012 +114 %), dei cloruri – Cl^- (dicembre 2011 +335 %), del sodio – Na^+ (dicembre 2011 +170 %), dei solfati – SO_4^{2-} (giugno 2011 +117 %), del calcio – Ca^{++} (maggio 2011 +127 %).

I ratei giornalieri totali più elevati sono stati riscontrati nella campagna 2012-2013 (tabelle 8.2.4 e 8.2.6, grafico 8.2.1), in particolare nei mesi di ottobre (148 $mg/m^2/d$), novembre (102 $mg/m^2/d$), dicembre (105 $mg/m^2/d$) 2012 e nei mesi di febbraio (81 $mg/m^2/d$) e marzo (99 $mg/m^2/d$) 2013; i mesi di ottobre e novembre 2012 sono stati i più piovosi dell'intera campagna di monitoraggio.

Le specie ioniche più rappresentative della zona sono i bicarbonati – HCO_3^- ed i cloruri – Cl^- .

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 solfati marini sia poco significativo per la postazione di Badia al Pino poiché è riconducibile a qualche mese del periodo fra ottobre ed aprile.

Per quanto attiene i metalli, dal raffronto con i ratei medi di deposizione giornalieri ($\mu g/m^2/d$) (grafico 8.3.5) relativi alle postazioni di campionamento di Castelluccio comune di Capolona (campo di calcio, in prossimità della zona industriale e Coriano FC) traspare una situazione nel quale i dati sono nella prevalenza dei casi più alti nelle altre postazioni ad eccezione del solo piombo: nichel (Castelluccio +31 %, Coriano +61 %), arsenico (Castelluccio +30 %), cadmio (Castelluccio +30 %, Coriano +95 %), piombo (Castelluccio -18 %, Coriano +45 %).

In relazione alle elaborazioni realizzate, in particolare quelle riferite ai dati comparativi di altre zone, si ritiene che i metalli peculiari della zona siano il bario, piombo, ed il cromo; per quanto attiene le specie ioniche si segnalano i bicarbonati ed i cloruri.

Sono rilevate variazioni temporali su base annuale in relazione ai ratei di deposizione giornalieri determinati nelle due campagne di misurazione 2011-2012 e 2012-2013 caratterizzati nella prevalenza da un incremento (grafico 8.2.3): Ni +68 %, Pb +15 %, As (non calcolato poiché nella campagna 2011-2012 tutti i campioni hanno registrato valori inferiori al limite di quantificazione del metodo); il cadmio registra una riduzione la quale non è quantificata perché nella campagna 2012-2103 tutti i campioni mensili hanno registrato valori inferiori al limite di quantificazione del metodo). Analogo andamento temporale del cadmio è stato registrato nelle deposizioni secche.

Sono riscontrate variazioni mensili dei ratei di deposizione giornalieri per tutti e quattro i metalli monitorati (grafici 8.2.5 e 8.2.8), tra i più significativi, nichel e piombo presentano incrementi (espressi in percentuale rispetto al valore medio dell'intera campagna di monitoraggio) nel mese luglio 2011 (Ni +194 % Pb +218 %). Sotto il profilo meteorologico, il mese di luglio 2011 è stato caratterizzato da una rosa dei venti con direzione prevalente nei settori Sud-Ovest/Sud-Sud-Ovest, e velocità del vento e precipitazione cumulata fra le più elevate della campagna annuale.

I mesi che hanno presentato il ratei totali di deposizione giornaliera più rilevanti (tabelle 8.2.5 e 8.2.7, grafico 8.2.1) sono stati ottobre 2012 (47 $\mu g/m^2/d$), aprile 2012 (31 $\mu g/m^2/d$) e luglio 2011 (29 $\mu g/m^2/d$). Questi mesi sono stati tra i più piovosi delle relative campagne di monitoraggio annuali.

Le elaborazioni polari riguardanti i ratei di deposizione giornalieri più elevati (> 60 % del valore medio annuale) e la direzione di provenienza del vento mettono in evidenza che gli incrementi seguono sostanzialmente l'impronta della rosa dei venti annuale, nel quale, i settori

nord orientali (Est-Nord-Est, Nord-Est) e sud occidentali (Sud-Ovest, Sud-Sud-Ovest) sono quelli più rappresentativi.

In particolare, per i metalli (relativi alle deposizioni secche – grafico 8.4.2) la distribuzione dei ratei segue pienamente questo contesto con un forte sbilanciamento per i settori Est-Nord-Est, Nord-Est; per i parametri delle deposizioni umide la distribuzione tra i settori nord orientali e sud occidentali è invece più bilanciata (grafico 8.4.1). In merito ai settori Est-Nord-Est, Nord-Est, sono rilevati alcuni parametri peculiari quali l'argento, il bario, e le specie ioniche dei nitrati, nitriti e potassio. In relazione all'ubicazione dell'impianto CHIMET, i settori di provenienza di Est-Nord-Est e Nord-Est interessano direttamente l'abitato di Badia Al Pino.

L'entità delle ricadute sul lungo termine potranno essere valutate in maniera più appropriata mediante indagine sulla qualità dei suoli.

Elaborazioni integrative

ALLEGATO 1 Elaborazione dei parametri meteorologici

Pluviometria

Tabella 1.1.1 giorni secchi e giorni piovosi campagna 2011 – 2012

	giorni secchi	giorni piovosi (> 1 mm)	% secchi	precipitazione cumulata mensile (mm)
aprile	26	4	87	18,8
maggio	27	4	87	29,8
giugno	22	8	73	62,0
luglio	26	5	84	45,8
agosto	30	1	97	4,0
settembre	25	5	83	52,2
ottobre	28	3	90	48,2
novembre	27	3	90	13,4
dicembre	23	8	74	75,0
gennaio	27	4	87	30,8
febbraio	24	4	86	16,6
marzo	29	2	94	3,2
TOT	314	51	86	399,8

Tabella 1.1.2 giorni secchi e giorni piovosi campagna 2012 – 2013

	giorni secchi	giorni piovosi (> 1 mm)	% secchi	precipitazione cumulata mensile (mm)
aprile	17	13	57	108,8
maggio	23	8	74	73,8
giugno	27	3	90	34,4
luglio	31	--	100	0,0
agosto	30	1	97	26,0
settembre	27	3	90	104,4
ottobre	21	10	68	148,8
novembre	19	11	63	259,4
dicembre	20	11	65	87,0
gennaio	20	11	65	112,4
febbraio	17	11	61	95,4
marzo	18	13	58	11,0
TOT	270	95	74	1061,4

L'esame dei dati di precipitazione giornaliera mette in evidenza che nella campagna di monitoraggio 2011-2012 i giorni non piovosi (secchi) hanno rappresentato l'86 % dei casi e pertanto la precipitazione cumulata annuale ha fornito un valore pari a 399,8 mm tipico dei contesti siccitosi.

Sempre sotto il profilo della pluviometria la campagna 2012-2013 è stata invece caratterizzata da una riduzione dei giorni non piovosi (74 %) ed un conseguente incremento del numero di giorni piovosi che hanno determinato un valore annuale di precipitazione cumulata di 1061,4

mm, tipico della zona. 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 giugno, settembre e dicembre 2011, mentre i mesi non piovosi sono stati quelli di agosto e novembre 2011 nonché marzo 2012. Relativamente alla campagna 2012-2013 i mesi più piovosi sono stati quelli di novembre, ottobre, aprile e settembre 2012 nonché gennaio 2013 mentre i mesi non piovosi sono stati quelli di luglio ed agosto 2012 nonché marzo 2013.

Anemometria

Rosa dei venti

Grafico 1.1.1 rosa dei venti campagna 2011 - 2012

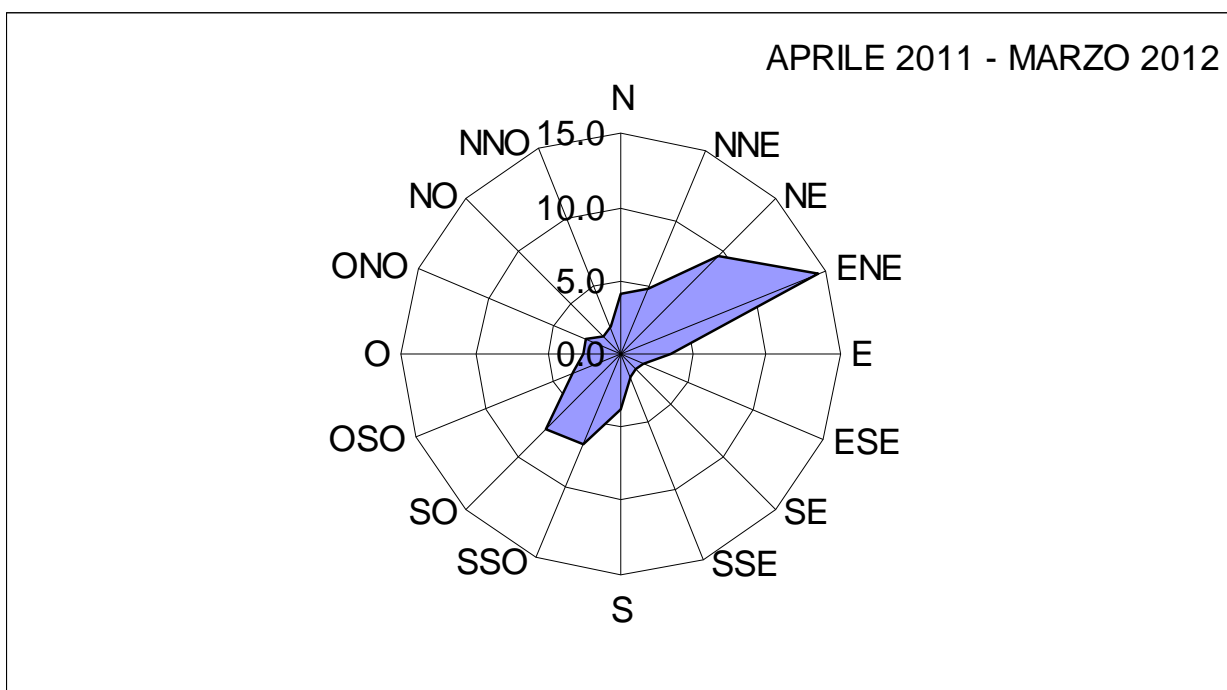
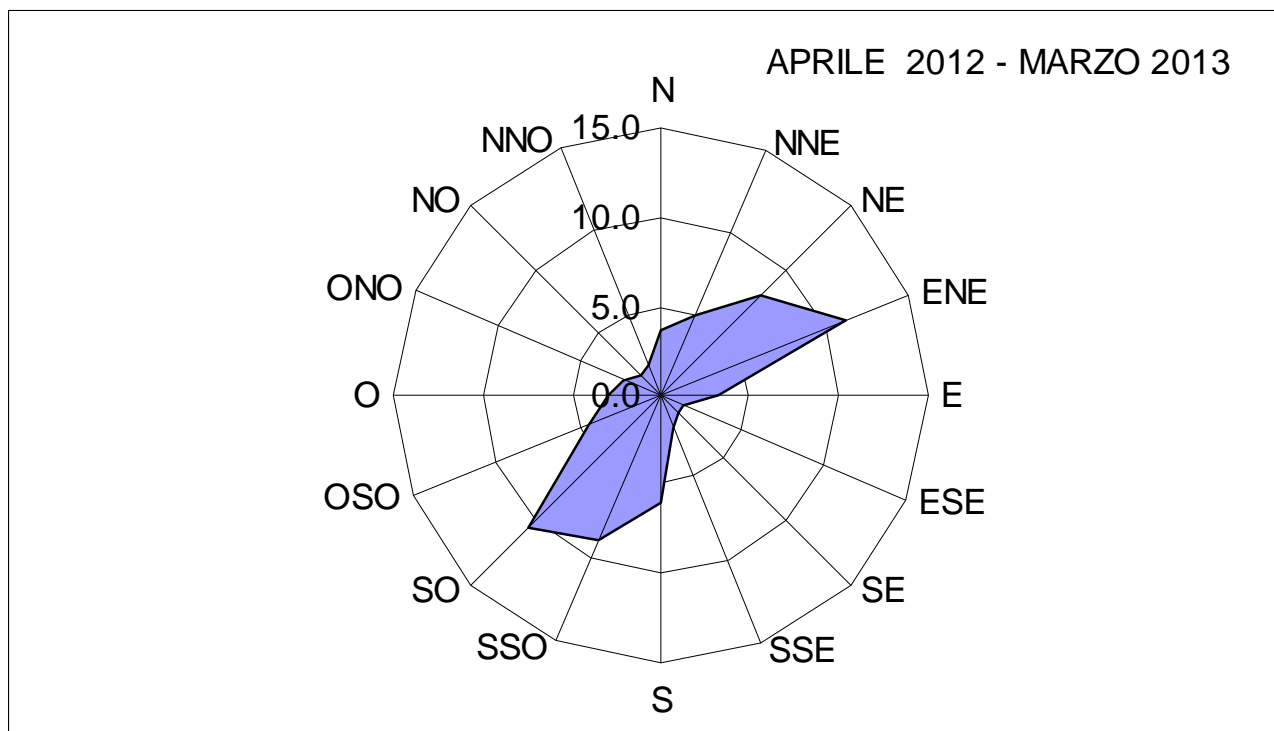


Grafico 1.1.2 rosa dei venti campagna 2012 – 2013



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 dei settori Est-Nord-Est e Nord-Est / Sud-Ovest e Sud-Sud-Ovest. La rosa relativa alla campagna 2012-2013, è caratterizzata, rispetto a quella della campagna 2011-2012, ad un lieve decremento delle frequenze per i settori Est-Nord-Est e Nord-Est, un incremento delle frequenze per i settori Sud-Ovest e Sud-Sud-Ovest nonché un decremento delle calme.

Velocità del vento

Tabella 1.1.3 velocità del vento medie e massime mensili campagna 2011 – 2012

	valore max media 10 min (m/sec)	media (m/sec)
aprile	14,8	1,2
maggio	14	1,3
giugno	14,4	1,3
luglio	13,5	1,4
agosto	11	1,2
settembre	11,4	1,1
ottobre	13,3	1,1
novembre	8,5	0,6
dicembre	17	1,1
gennaio	14,4	0,8
febbraio	14	1,5
marzo	14,9	1,4
MEDIA	13,4	1,2

Tabella 1.1.4 velocità del vento medie e massime mensili campagna 2012 – 2013

	valore max media 10 min (m/sec)	media (m/sec)
aprile	11,7	1,3
maggio	13	1,1
giugno	11,6	1,2
luglio	16,7	1,6
agosto	10,7	1,3
settembre	12,5	1,3
ottobre	10,4	0,8
novembre	12,5	1,1
dicembre	11,1	0,7
gennaio	10,2	0,8
febbraio	12,1	1,2
marzo	16,3	1,4
MEDIA	12,4	1,2

I dati anemometrici medi delle due campagne mettono in evidenza valori di velocità massima più elevati per la campagna 2011-2012; i valori medi annuali sono invece equivalenti. Per quanto attiene la campagna 2011-2012 il mese di marzo 2011 ha registrato il valore massimo più elevato, hanno registrato valori elevati anche i mesi di aprile, giugno ed ottobre 2011. Nella campagna 2012 – 2013 i mesi che hanno registrato le velocità del vento più elevate sono stati quelli di luglio, marzo e novembre 2012.

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;
- 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.