



quaderni
di Monitor
03>11

Le emissioni degli inceneritori di ultima generazione

Analisi dell'impianto del Frullo di Bologna

inceneritori
monitoraggio


monitor

Monitoraggio degli inceneritori nel territorio dell'Emilia-Romagna

quaderni

moniter



moniter

Monitoraggio degli inceneritori nel territorio dell'Emilia-Romagna

“Quaderni di Monitor”

Collana di documentazione a cura di

Regione Emilia-Romagna

Servizio Comunicazione, Educazione alla sostenibilità

Responsabile: Paolo Tamburini

Arpa Emilia-Romagna. Area Comunicazione

Responsabile: Mauro Bompani

Ha collaborato: Barbara Murtas

Creatività

Pablo Comunicazione – Bologna

Realizzazione tipografica a cura di:

Tipografia MDM Forlì

Le foto dell'impianto utilizzate all'interno della
pubblicazione sono di proprietà dell'Archivio FEA



Le emissioni degli inceneritori di ultima generazione

Autori: Valeria Biancolini, Marco Canè,

Stefano Fornaciari, Stefano Forti

Bologna, ottobre 2011



indice

Le emissioni degli inceneritori di ultima generazione. Analisi dell'impianto del Frullo di Bologna

Il progetto Monitor *Benedetto Terracini* | p.7

Caratterizzazione e diffusione delle emissioni *Mario Cirillo* | p.9

Rifiuti urbani, inceneritori ed emissioni in Emilia-Romagna *Vito Belladonna* | p.13

Introduzione

La scelta dell'impianto | p.17

Obiettivi e azioni dell'indagine | p.19

Sintesi dei risultati | p.23

- 1** | p.27 **linee guida per la sorveglianza degli impianti di incenerimento**
- 2** | p.31 **sviluppo della metodologia e campionamento delle emissioni**
- 3** | p.47 **caratterizzazione del particolato e della condensa**
- 4** | p.101 **bilanci di massa di PCDD/F e metalli in traccia**

Appendici

Descrizione dell'inceneritore di Bologna | p.107

Sistemi di campionamento: sintesi bibliografica | p.115

Caratterizzazione chimico-fisica: sintesi dei metodi di analisi | p.123

Bibliografia | p.148

Unità di misura | p.151

Allegati (pubblicati su www.monitor.it)

- 1** | Linee guida per la sorveglianza degli impianti di incenerimento
- 2** | Indagine sulla formazione di nuove particelle
Relazione conclusiva a cura del Politecnico di Milano
- 3** | Bilancio di massa per diossine e metalli in traccia
Relazione conclusiva a cura del Politecnico di Milano
- 4** | Analisi componenti idrosolubili. Relazioni a cura dell'Università di Ferrara
- 4a** | Messa a punto dei metodi di analisi - relazione intermedia
- 4b** | Indagine su acidi organici idrosolubili - relazione finale
- 4c** | Indagine su metalli idrosolubili - relazione finale
- 5** | Analisi componenti carboniose. Relazioni a cura dell'Università di Bologna (Dip. di chimica-fisica)
- 5a** | Messa a punto dei metodi di analisi - relazione intermedia
- 5b** | Indagine sulla componente carboniosa - relazione finale
- 6** | Analisi componente ionica. Relazioni a cura dell'Università di Bologna (Istituto Ciamician)
- 6a** | Messa a punto dei metodi di analisi - relazione intermedia
- 6b** | Indagine su anioni e cationi - relazione finale
- 7** | Caratterizzazione chimico-morfologica del particolato emesso: analisi in microscopia elettronica a trasmissione (TEM).
Relazione a cura dell'Università di Venezia



Benedetto Terracini

Direttore della rivista
Epidemiologia
& Prevenzione,
Presidente del
Comitato scientifico
di Monitor

Il progetto Monitor

Nel 2007 la Regione Emilia-Romagna decise di investire oltre tre milioni di Euro in una serie di indagini intese a chiarire – nei limiti degli strumenti di ricerca disponibili - gli effetti ambientali e sanitari degli inceneritori di rifiuti urbani presenti in regione (otto attivi in quel momento e uno dismesso da qualche tempo).

La complessa serie di indagini ha preso il nome di Monitor (Monitoraggio degli inceneritori nel territorio dell'Emilia-Romagna) ed è stata condotta da decine di tecnici e specialisti qualificati, prevalentemente di Arpa Emilia-Romagna e della Regione, affiancati da apporti provenienti da altri centri di ricerca e università.

Il progetto si svolge su una vasta ampiezza di temi. Sono cinque le linee di intervento tecnico scientifico esperite: indagine sulle emissioni in atmosfera degli impianti, indagine sulle ricadute e sugli effetti ambientali, individuazione della popolazione esposta nel corso degli scorsi decenni agli inceneritori e indagine epidemiologica sulla loro salute (400.000 persone, circa il 10% della popolazione regionale!), ricerche di laboratorio sugli effetti tossici delle emissioni dagli impianti.

Ad esse si affiancano una linea di intervento volta a definire un protocollo per la Valutazione di Impatto Sanitario (VIS) della realizzazione di infrastrutture e una linea di comunicazione del progetto e dei suoi risultati. Infatti, parte della motivazione a realizzare questo impegnativo progetto nasce dalle sollecitazioni che settori della cittadinanza avanzano verso la Pubblica Amministrazione e le autorità sanitarie e ambientali, spinti da ansie e timori per gli effetti che questa forma di smaltimento dei rifiuti genera. La definizione partecipata di strategie di contenimento dei rischi e di tutela della salute sottintende una continua e trasparente comunicazione tra ricercatori e pubblico, in merito tanto a risultati scientifici validati quanto alle incertezze



che i risultati stessi lasciano. A garanzia della qualità dei vari protocolli di indagine elaborati, della fattibilità del progetto e delle sue fasi e dell'adeguatezza delle risorse e delle tecnologie impegnate, è stato chiamato un "nucleo di saggi", che ho avuto l'onore e l'onere di presiedere: scienziati e specialisti estranei a progettazione e svolgimento della ricerca e privi di alcun interesse confliggente con il ruolo di garanti loro attribuito. La separatezza è stata totale, al punto che il Comitato scientifico (questo il nome formale del nucleo di saggi) ha richiesto e ottenuto di operare a titolo gratuito. Nel corso dei tre anni di svolgimento delle attività di Monitor il rapporto con i responsabili del progetto è stato costante e proficuo: numerosi elementi di approfondimento sono stati introdotti, varie volte ci si è confrontati in modo schietto e senza nascondere dubbi e divergenze: i risultati delle attività presentati in questa collana editoriale di tipo semi-divulgativo (e più approfonditamente in pubblicazioni destinate alla stampa specializzata) sono dunque da intendersi condivisi nella metodologia, nelle procedure e negli esiti dal Comitato scientifico. In caso diverso, sono esposte e pubblicate le eventuali differenze di valutazione riguardanti questo o quell'aspetto delle singole ricerche.

Mario Cirillo

Istituto superiore
per la protezione
e la ricerca
ambientale

Caratterizzazione e diffusione delle emissioni

La Linea Progettuale 1 si concentra sulla caratterizzazione di *quanto viene emesso oggi dai camini di un inceneritore esistente dotato delle migliori tecnologie attualmente disponibili, ed esercito al meglio*. Le precisazioni temporali, tecnologiche e sulle modalità di esercizio dell'impianto non sono incidentali, ma essenziali per circostanziare correttamente valore e limiti di questa indagine: detto in altri termini, i risultati non sono quelli di un inceneritore come funzionava quaranta anni fa, né quelli di un inceneritore come funziona oggi ma con tecnologie non all'avanguardia, né quelli di un inceneritore che non sia esercito al meglio.

Ciò premesso bisogna dire che lo sforzo fatto è notevole e lo dimostra tra l'altro la quantità di parametri misurati, che vanno anche al di là di quanto previsto dalla normativa vigente: in pratica è stato preso in considerazione tutto quanto è ragionevolmente caratterizzabile e misurabile nelle emissioni di un inceneritore, programmando e attuando un consistente piano sperimentale di campionamento e misura. La comparazione dei risultati con indagini analoghe o similari costituisce un indubbio valore aggiunto per la corretta contestualizzazione degli esiti di questa Linea Progettuale.

La mole di dati, informazioni e prodotti scaturiti dalle attività della Linea Progettuale 1 è cospicua, e non c'è dubbio che il *focus* è la caratterizzazione delle *polveri* (dette anche particolato) emesse al camino da un inceneritore: di queste si sono indagate le dimensioni (PM_{10} , $PM_{2,5}$, nanopolveri, ...), le caratteristiche fisiche e morfologiche, la composizione chimica e la *numerosità* in un'ottica che, oltre a consentire un



raffronto con i limiti alle emissioni imposti dalla normativa, vuole iniziare a dare delle risposte a quesiti e problemi che si sono oramai stabilmente affacciati all'attenzione non solo del mondo della ricerca ma anche presso l'opinione pubblica e i *mass media*. Mi riferisco in particolare alle nanopolveri (dette anche *particelle ultrafini*) le cui dimensioni, inferiori ai 100 nanometri¹, le rendono trascurabili in termini di massa – e non dimentichiamo che i valori limite delle polveri attualmente previsti dalla normativa sono tutti riferiti a *concentrazioni in massa* – per cui un loro apprezzamento va fatto in termini di *numerosità*, con metodiche diverse da quelle adottate tradizionalmente.

Per quanto riguarda il raffronto con i limiti di legge, i risultati delle misure effettuate evidenziano con chiarezza quanto già noto agli addetti ai lavori, ma forse meno al pubblico in generale, e che cioè *un inceneritore dotato delle migliori tecnologie ad oggi disponibili ed esercito al meglio* – di nuovo il richiamo alle tecnologie e alla modalità di gestione non è incidentale – *emette particolato, diossine, furani, idrocarburi policiclici aromatici e metalli in misura di molto inferiore agli attuali valori limite di emissione*.

Dalle misure effettuate risulta che la stragrande maggioranza in numero delle polveri emesse dall'inceneritore sono particelle ultrafini (nanopolveri). Utile l'analisi comparativa dei risultati delle misure fatte con dati disponibili su caldaie per riscaldamento: a parità di fumi prodotti, il numero specifico di particelle emesse dall'inceneritore è inferiore, anche di molto (da 100 a 10mila volte), rispetto a quello di caldaie a pellet di legna e a gasolio, e superiore di circa dieci volte a quello di caldaie a gas naturale.

La Linea Progettuale 2 si concentra sulla *discriminazione del contributo dell'inceneritore all'inquinamento dell'aria* rispetto alle altre fonti di emissione. A tale scopo sono stati messi in campo attività sia modellistiche che sperimentali, sempre baricentrate sul particolato.

¹ 1 nanometro è 1 milionesimo di millimetro

La modellistica, propedeutica alle misure in campo, è stata orientata a individuare sul territorio coppie di punti che differiscono solo per l'impatto dell'inceneritore (massimo in uno, minimo nell'altro): l'idea di base è che eventuali differenze tra i due siti vanno ragionevolmente ascritte all'inceneritore. Va detto che le ponderose analisi modellistiche realizzate sono state portate avanti nella consapevolezza che il "segnale" da catturare (il contributo delle emissioni dell'inceneritore all'inquinamento dell'aria) risultava essere enormemente più piccolo del "rumore" (il contributo di tutte le altre sorgenti di emissione); comunque sulla base delle risultanze modellistiche si sono individuati i siti dove realizzare le campagne sperimentali di misura di concentrazione in aria di inquinanti.

I risultati delle indagini sperimentali confermano l'impossibilità di discriminare attualmente, con misure di concentrazioni in massa di particolato, una "traccia" dell'inceneritore: in altre parole *i punti sul territorio circostante l'inceneritore dove si è stimato modellisticamente che l'impatto dell'inceneritore è massimo e quelli dove si è stimato essere minimo non differiscono significativamente tra loro sulla base delle misure effettuate.*

Il passo successivo è stato l'esame sperimentale delle singole specie chimiche del particolato misurato nell'aria e la successiva elaborazione dei dati, nella speranza di trovare uno o più *marker* delle emissioni dell'inceneritore: anche questa strada, peraltro condotta a fondo facendo uso di analisi statistiche multivariate, ha confermato *la non discernibilità di una traccia "chiara e distinta" dell'impatto dell'inceneritore sulla qualità dell'aria.*

La Linea Progettuale 2 prevede anche un'analisi micrometeorologica e la concomitante analisi della distribuzione degli inquinanti in atmosfera con elevato grado di dettaglio spazio-temporale, sempre in area potenzialmente interessata dalle ricadute di un inceneritore. Si evidenzia come l'andamento dell'inquinamento atmosferico durante le ore della giornata, sia nel periodo invernale che estivo, sia nei giorni feriali che festivi, *è compatibile con le emissioni delle attività tipicamente urbane e in particolare del traffico veicolare.*

Infine il monitoraggio relativo al contenuto di microinquinanti nel suolo, che fa parte dell'ultima azione prevista dalla Linea Progettuale 2, riveste particolare interesse in quanto il suolo, contrariamente all'aria, ha memoria delle deposizioni inquinanti che si sono succedute nel corso degli anni. L'indagine ha rilevato un accumulo di inquinanti negli strati superficiali del suolo in tutti i siti indagati, evidenziando peraltro una qualità del suolo superficiale non drammatica, con l'indice di geoaccumulo che va da "non contaminato" a "moderatamente contaminato", per tutti i contaminanti considerati, con l'eccezione del piombo, da associare alle passate emissioni dei veicoli a benzina. Campionamenti effettuati nell'arco di due anni evidenziano che il fenomeno della ricaduta di inquinanti al suolo è tuttora in atto, e *va ascritto principalmente all'azione inquinante del traffico veicolare a cui si vanno sovrapponendo localmente fenomeni di contaminazione di differente origine.*

Le analisi di diossine e furani hanno messo in evidenza che non esistono emergenze di accumulo di tali microinquinanti.

A conclusione di questa premessa mi sia consentito di fare qualche breve considerazione che esula dagli aspetti meramente tecnici delle Linee Progettuali 1 e 2.

L'elemento che emerge da queste attività di Monitor è inequivoco: *l'impatto di un inceneritore dotato delle migliori tecnologie disponibili ed esercito al meglio sulla qualità dell'aria è talmente basso da essere indiscernibile.*

Eppure gli inceneritori sono tra gli impianti più aversati dall'opinione pubblica.

Esiste dunque un forte *disallineamento* tra quanto emerge dalle indagini quali quelle qui presentate e le percezioni di significative parti della pubblica opinione. Perché? Forse si pensa che gli inceneritori sono ancora quelli di quarant'anni fa? Oppure c'è il sospetto che – per motivi meramente economici o per inefficienza o altro – vengano eserciti male? O forse ci si chiede, dovendo chi "vende" il servizio di uno o più inceneritori massimizzarne l'utilizzo e quindi indurre i propri "clienti" a bruciare più rifiuti possibile, come questo si sposi con una razionalizzazione e ottimizzazione dell'intero ciclo dei rifiuti?

Rifiuti urbani, inceneritori ed emissioni in Emilia-Romagna

Qualunque ambito territoriale di dimensione significativa rispetto alla pianificazione della gestione dei rifiuti urbani - in pratica un territorio ed un bacino equivalente ad almeno una nostra provincia - non si trova in situazione di emergenza per lo smaltimento dei rifiuti urbani solo se è dotato di un sistema di impianti che riesca a smaltire almeno il 30% dei rifiuti prodotti in quell'ambito territoriale. In Europa (UE a 27 stati membri) - secondo le informazioni contenute nel rapporto Eurostat "Energy, transport and environment indicators" (pubblicato nel febbraio 2011 integrato con dati ISPRA contenuti nel Rapporto Rifiuti Urbani ISPRA 2011) - si producono 2,67 miliardi di tonnellate di rifiuti, di cui 104 milioni di tonnellate (pari al 3,9%) di rifiuti pericolosi. Al 2009 la produzione di rifiuti urbani ammonta a 256 milioni di tonnellate con una flessione dell'1,2% rispetto all'anno precedente, imputabile, secondo le stime, non tanto all'attuazione di misure di prevenzione e minimizzazione ma alla crisi economica che ha investito l'Europa determinando una rilevante riduzione dei consumi. Tale diminuzione varia fra lo 0,5% e fino al 2,5% negli stati membri più popolati (Germania, Francia, Regno Unito, Italia e Spagna). Come sono smaltiti i rifiuti in Europa? Nonostante gli sforzi nel recupero e nel riciclaggio e la riduzione della produzione, guardando ancora all'Europa a 27 stati, nell'anno 2009 il 38% dei rifiuti urbani è smaltito in discarica, il 20% avviato ad incenerimento, mentre il 24% ed il 18% sono avviati a riciclaggio e compostaggio. Riguardo alla discarica, si osserva che gli stati membri dei paesi dell'area nord del continente (Germania, Austria, Paesi Bassi, Svezia, Danimarca e Belgio, per oltre un quarto dell'intera popolazione dell'UE 27) riescono a contenere lo smaltimento in discarica a meno del 10% della propria produzione di rifiuti urbani.

Nel 2009 inoltre oltre 50 milioni di tonnellate di rifiuti urbani sono stati smaltiti mediante incenerimento, di cui il 98% negli stati membri dell'UE 15. L'incenerimento viene principalmente utilizzato in Svezia, Lussemburgo, Danimarca (con quote di rifiuto urbano incenerito pro capite di oltre 200 kg/abitante all'anno).

Questa sommaria rassegna introduce il concetto fondamentale che la gestione dei rifiuti, oggi e per ancora qualche lustro, non può fare a meno di infrastrutture impiantistiche di smaltimento (ovvero discariche ed inceneritori) ma nessuna di queste, da sola, può rappresentare la prospettiva per la soluzione del problema dello smaltimento dei rifiuti nelle società moderne.

Ecco quindi che la problematica dei rifiuti necessita di approcci integrati in cui si punti decisamente su tutte le opzioni ponendo al primo posto la riduzione della produzione, il riuso, il riutilizzo ed il riciclaggio, ma ponendosi l'obiettivo di migliorare sempre di più le performance ambientali e impiantistiche di discariche ed inceneritori.

In questa strategia ha un ruolo l'inceneritore che correttamente deve essere considerato una macchina intermedia rispetto allo smaltimento dei rifiuti, nel senso che dalla combustione di 1 tonnellata di rifiuti si generano rifiuti secondari (solidi, costituiti da scorie e ceneri in misura complessivamente di circa 250÷300 kg; liquidi, aeriformi nella misura di circa 6.000 Nmc di fumi al camino); una analoga puntuale stima degli impatti e delle esternalità ambientali dovrebbe essere fatta - ed oggi da questo punto di vista non sono disponibili valutazioni condotte con analoga precisione - ad esempio per il recupero di materia dai rifiuti. In assenza di queste conoscenze i bilanci risultano spesso illusori. La discarica controllata costituisce un sistema sostanzialmente di smaltimento, che presenta naturalmente anch'essa importanti effetti e rilasci ambientali ed occupazione di territorio non destinabile per lungo tempo ad altri usi, ma non produce ulteriori rifiuti solidi da gestire e smaltire a valle. Per discariche ed inceneritori le prescrizioni normative, le tecnologie e gli investimenti effettuati sono andati decisamente nella direzione di contenere gli impatti sulla salute e sull'ambiente, ognuno dei due sistemi per le proprie specificità. Su tutto questo si è molto lavorato in questi ultimi tre decenni integrando il miglioramento delle tecnologie e del controllo degli impianti di smaltimento e di "prevalente smaltimento", con le citate strategie di riduzione della produzione (più enunciata come principio che effettivamente praticata), recupero di materia, riuso, riutilizzo e

riciclaggio.

L'attenzione agli impatti degli impianti di incenerimento in Europa ha alle spalle una storia ormai lunga; si pensi che la prima normativa con caratteristica di normativa-quadro nel nostro paese - il DPR 915/82 dal titolo "D.P.R. 10 settembre 1982, n. 915 (1). Attuazione delle direttive (CEE) numero 75/442 relativa ai rifiuti, n. 76/403 relativa allo smaltimento dei policlorodifenili e dei policlorotrifenili e numero 78/319 relativa ai rifiuti tossici e nocivi" - veniva emanata proprio in recepimento di due Direttive che trattano delle problematiche legate allo smaltimento di rifiuti contenenti sostanze pericolose in impianti di incenerimento. La Deliberazione Comitato Interministeriale 27 luglio 1984 "Disposizioni per la prima applicazione dell'articolo 4 del Dpr 915/1982 - Smaltimento dei rifiuti" - al punto 3.3 prescriveva che ciascuna linea degli impianti utilizzati per l'incenerimento di rifiuti urbani (ci sono inoltre prescrizioni più specifiche per rifiuti tossici e nocivi di una determinata tipologia) dovesse essere dotata di una camera secondaria di combustione (camera di postcombustione) che rispettasse precisi parametri operativi come quelli indicati di seguito: tenore di ossigeno nei fumi (all'uscita della camera maggiore o uguale al 6%); velocità media dei gas (misurata nella sezione d'ingresso della camera) maggiore o uguale a 10 m/s; tempo di contatto maggiore o uguale a 2 s; temperatura dei fumi maggiore o uguale a 950°C.

Inoltre la stessa Deliberazione prescriveva che in relazione alle caratteristiche degli impianti ed a particolari rischi derivanti alla natura dei rifiuti da trattare, dovessero essere analizzati, con periodicità almeno semestrale, gli effluenti dal camino per verificare l'eventuale presenza nei medesimi di microinquinanti organo-clorurati (policlorodibenzodiossine, policlorodibenzofurani, policlorobifenili, policloronaftaleni) e metalli pesanti totali, piombo, mercurio e cadmio. Origina da questa produzione normativa la prima ristrutturazione degli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna che ha consegnato un parco impianti con caratteristiche adeguate ai tempi ma con prestazioni ambientali diremmo non paragonabili con quelle attuali. Per fare qualche esempio, le normative degli anni fine '80 - '90 prevedevano limiti di emissione a camino per le polveri (corrispondenti alle Polveri Totali PTS) pari a 30-200 mg/Nmc, per gli NOx pari a 500 mg/Nmc, per i principali metalli (Cd, Tl e Hg) pari a 0,2 mg/Nmc, per il totale di tutti gli altri metalli pari a 5 mg/Nmc, per gli IPA pari a 0,01 mg/Nmc, per Diossine e Furani (PCDD+PCDF) pari a 4.000 µg/Nmc per i vecchi



impianti e 0,1 per gli impianti costruiti in quegli anni. Molto più restrittivi i limiti per gli stessi inquinanti nelle normative di metà anni 2000 come il D. Lgs 133 del 2005. Per avere un confronto, nel Decreto del 2005 le polveri hanno un limite di 10 mg/Nmc (contro 30-200), gli NOx un limite di 200 mg/Nmc (contro i 500 delle precedenti normative), per i metalli un limite riferito a Cadmio e Tallio e Mercurio pari a 0,1 (contro 0,2), il totale degli altri metalli pari a 0,5 mg/Nmc (contro con un limite precedente di 5), un limite per IPA pari a 0,01 mg/Nmc (stesso limite precedente), ed infine un limite per Diossine e Furani pari a 0,1 ng Diossina Equivalente/Nmc (valore già previsto in alcune norme precedenti ma inferiore di 40 mila volte rispetto al limite vigente in precedenza per gli impianti realizzati ed in funzione alla data del 1997). Quello sopra accennato è un confronto che per esigenze di sintesi è molto semplificato - un confronto andrebbe fatto con riferimento anche all'intervallo temporale cui riferire la misura - ma che dà comunque la misura del livello del miglioramento introdotto mediante le nuove tecnologie di combustione e di depurazione dei fumi. In realtà quello che ci dà ancora di più e meglio la misura dell'impatto positivo della tecnologia sono le concentrazioni medie effettive dei nostri impianti, che rispettano mediamente non solo le norme più restrittive che abbiamo elencato ma anche i valori limite previsti nelle autorizzazioni, valori che le Autorità competenti hanno voluto ancora più bassi di quelli della più recente normativa nazionale. Il beneficio rispetto allo scenario del recente passato diventa così ancora più rilevante. Per le polveri totali, ad esempio i valori riscontrati in questi anni, nei controlli di Arpa, sono risultati mediamente variabili fra 0,1 e 3 mg/Nmc (limite autorizzazione 10); quelli degli NOx fra 50 e 160 mg/Nmc (limite autorizzazione 200); quelli del Mercurio fra 0,001 e 0,02 (limite autorizzazione 0,05); dei metalli fra 0,005 e 0,01 (limite autorizzazione 0,5); degli IPA minori di 0,0005 mg/Nmc (limite 0,01); delle diossine e furani fra 0,003 e 0,05 (limite autorizzato 0,1).

Questa evoluzione in forte riduzione delle concentrazioni della maggior parte degli inquinanti presenti nelle emissioni degli impianti di incenerimento ha determinato analogo evoluzione nella strumentazione e nel know how di rilevazione ed analisi da parte degli Enti di controllo e tra questi di Arpa Emilia-Romagna. Un esempio per tutti è costituito dalle diossine per le quali bisogna riuscire a misurare al camino concentrazioni di qualche millesimo di nanogrammi al metro cubo. Arpa Emilia-Romagna per queste analisi di laboratorio utilizza dal 2004 uno spettrometro di

massa a triplo quadrupolo GC/MS/MS per la ricerca di diossine e furani in tutti i comparti ambientali (emissioni, immissioni, siti contaminati, rifiuti, sedimenti e fanghi di depurazione). Per questi analiti la qualità del dato viene garantita attraverso l'applicazione dei metodi ufficiali quali: EPA 1613 e EN 1948, nelle parti di estrazione e purificazione e con la partecipazione a Test Interlaboratorio con enti nazionali quali ISPRA, UNICHIM e INCA. Ma siccome in questo ambito l'evoluzione continua, per adeguarsi ai livelli sempre più bassi di analiti da ricercare Arpa Emilia-Romagna sta provvedendo, con specifico e rilevante finanziamento per investimento da parte della Regione - particolarmente rilevante se rapportato alle attuali disponibilità di investimenti estremamente ridotta - a dotarsi della strumentazione adeguata per utilizzare anche la tecnica della spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC-HRMS) che è a tutt'oggi la tecnica analitica elettiva che viene utilizzata dai laboratori per analizzare matrici complesse sia di origine ambientale che biologica.

Il progetto Monitor, di cui oggi pubblichiamo i primi Quaderni, ed il progetto Super-Sito oggi in fase di piena realizzazione, costituiscono il terreno più significativo in cui il know how di Arpa, le performance strumentali e le procedure di cui è fornita stanno esprimendosi al massimo delle proprie possibilità. Di questo siamo molto grati ai nostri ricercatori impegnati in tutte le fasi, dal campionamento all'analisi di laboratorio, alla elaborazione dei dati, alla simulazione mediante modellistica matematica; questo solo per quanto riguarda i temi direttamente trattati in questo Quaderno. Questo segno di gratitudine reale e non formale va anche a tutti quei ricercatori, colleghi di Arpa o afferenti ad altre Istituzioni di Ricerca coinvolte, che hanno lavorato nei settori della Tossicologia, della Valutazione del Rischio, dell'Epidemiologia, i quali con pari impegno, competenza e passione stanno sviluppando le parti di Monitor loro assegnate. Il tutto con la guida rigorosa, indipendente e di altissima qualità scientifica del Comitato Scientifico che la Regione ha voluto prevedere per il progetto Monitor ed al quale va un grazie sentito per come ha indirizzato, supervisionato e validato i lavori.



La scelta dell'impianto

Criteria di individuazione dell'impianto

Gli elementi che hanno portato alla scelta dell'inceneritore del Frullo di Granarolo dell'Emilia (Bologna) per l'analisi dettagliata di parametri alle emissioni in atmosfera nell'ambito del progetto Monitor si possono sintetizzare come di seguito descritto:

1. impianto con la maggiore potenzialità autorizzata di smaltimento di rifiuti urbani;
2. impianto già rinnovato completamente conformemente alle BAT richieste dalla normativa IPPC e funzionante a regime;
3. gli altri impianti erano tutti ancora in fase di adeguamento funzionale

Nel dettaglio nell'anno 2006 l'inceneritore di RU di Bologna era l'unico in Regione che aveva già cambiato il proprio impianto completamente, dotandolo delle BAT previste dalla normativa IPPC tra cui il sistema DeNOx catalitico che sarebbe poi stato installato successivamente anche sugli altri impianti di incenerimento di RU della Regione per i quali l'ammodernamento è stato avviato e in alcuni casi concluso in tempi successivi a quelli ipotizzati per la realizzazione del progetto Monitor.

Bologna inoltre, all'epoca e ancora attualmente, era l'inceneritore con maggiore potenzialità di smaltimento autorizzata.

Si segnala inoltre che i lavori di costruzione e/o ammodernamento dei restanti inceneritori di RU prevedono che i sistemi di depurazione dei fumi siano completamente rispondenti alle BAT previste dalla normativa IPPC analogamente all'impianto di Bologna. Da questo punto di vista l'impianto di Bologna può essere ritenuto rappresentativo di quella che diventerà la configurazione degli inceneritori di RU all'interno della regione.

Infine, l'impianto di Bologna era già stato oggetto di studi sperimentali che

hanno consentito di ottimizzare la metodologia e le tecniche di indagine utilizzate nel progetto Monitor.

Applicazioni dei risultati agli altri impianti della Regione Emilia-Romagna

Gli inquinanti richiesti dalla specifica normativa di settore, D. Lgs 133/2005 e D. Lgs 59/2005 sono di seguito riportati:

- HCl
- polveri totali
- CO
- NOx
- SOx
- HF
- COT
- Hg
- IPA
- metalli pesanti (Cd, Tl, Pb, Cu, Mn, V, Cr, Co, Ni, As, Sb)
- PCDD/F
- NH3
- altri previsti specificatamente dagli atti autorizzativi

Tali inquinanti vengono monitorati, da parte di Arpa e dei gestori degli impianti stessi, in tutti gli inceneritori di RU presenti in regione, attraverso misurazioni continue e campionamenti periodici: pertanto non si ritiene necessario esporre le misure effettuate su Bologna agli altri impianti.

E' importante sottolineare che, ad oggi, tutti gli inceneritori di RU della Regione rispettano ampiamente i limiti richiesti dalla normativa e dagli atti autorizzativi.

Ciò che si ritiene esportabile dai risultati del progetto Monitor per il monitoraggio degli inceneritori di RU, non sono i dati relativi ai singoli inquinanti ottenuti dal monitoraggio dell'inceneritore di Bologna, bensì l'indicazione su quali parametri focalizzare l'attenzione e le relative metodologie d'indagine.



Obiettivi e azioni dell'indagine

Gli obiettivi del monitoraggio dell'inceneritore sono stati i seguenti:

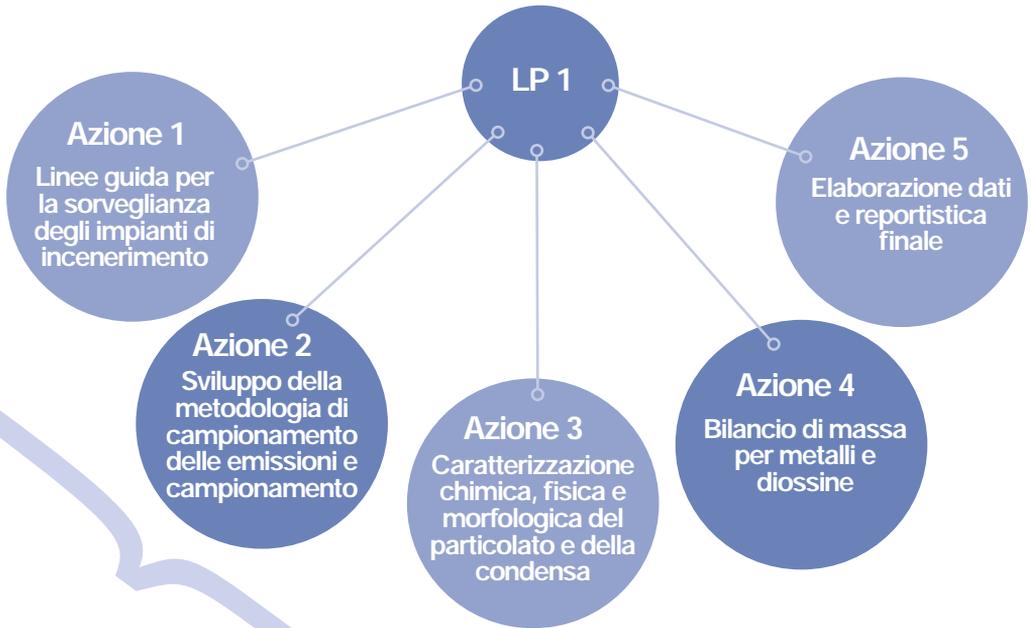
- definire uno standard operativo per il controllo delle emissioni ai camini che tenga conto delle norme vigenti e delle BAT (Best Available Techniques) attualmente disponibili;
- progettare e realizzare le attività di campionamento e analisi volte alla caratterizzazione del materiale particolato emesso dagli inceneritori rilevando parametri di interesse ambientale e sanitario non determinati attraverso i sistemi di monitoraggio in continuo installati a camino;
- osservare l'intero processo produttivo dell'impianto;
- quantificare il rilascio ambientale complessivo di inquinanti tossici in traccia.

I risultati attesi possono essere così riassunti:

- acquisizione informazioni qualitative e quantitative sulla distribuzione dimensionale delle particelle emesse dagli inceneritori;
- caratterizzazione chimica, fisica e morfologica del particolato emesso, nei diversi intervalli dimensionali, attraverso la determinazione di microinquinanti organici, metalli, anioni, cationi, analisi elementare;
- ricerca di metalli e PCDD/F in tracce nei residui prodotti dall'impianto e formulazione dei corrispondenti bilanci di massa;
- raccolta di dati utili all'aggiornamento e implementazione del catasto delle emissioni per fini modellistici.

L'analisi di tali parametri dovrebbe evidenziare gli elementi più significativi sui quali orientare ed implementare i piani di monitoraggio dei diversi impianti di incenerimento di RU che insistono sulla regione.

Tali obiettivi sono stati perseguiti attraverso 5 azioni



20 attività

Responsabili di linea e di azione

Valeria Biancolini (Arpa) Responsabile della linea progettuale, della caratterizzazione chimica, fisica e morfologica, dell'elaborazione dei dati e della stesura della relazione conclusiva.

Stefano Cernuschi (Politecnico di Milano) Responsabile del bilancio di massa per diossine, furani e metalli in traccia.

Stefano Forti (Arpa) Responsabile dello sviluppo della metodologia di campionamento delle emissioni e della realizzazione dei campionamenti.

Gianna Sallese (Arpa) Responsabile redazione linee guida per la sorveglianza degli impianti di incenerimento.

Hanno collaborato

Arpa Emilia-Romagna

Marco Canè, Monica Ascanelli, Marco Ballabeni, Daniela Berti, Patrizia Casali, Stefano Fornaciari, Enrico Ghigli, Marco Marchetti, Raffaella Perretta, Riccardo Roncarati, Ivan Scaroni, Francesco Venturini.

Politecnico di Milano

Michele Giugliano, Laura Biganzoli, Mario Grosso, Senem Ozgen, Giovanna Ripamonti, Giovanni Sghirlanzoni, Ruggero Tardivo.

Università di Venezia

Stefano Polizzi, Davide Cristofori.

Università di Bologna

Laura Tositti, Sergio Zappoli, Silvia Parmeggiani, Milena Stracquadanio.

Università di Ferrara

Francesco Dondi, Dimitri Bacco, Antonella Pagnoni, Maria Chiara Pietrogrande, Maurizio Remelli, Elena Sarti.



Sintesi dei risultati

Linee guida

Le "Linee guida per la sorveglianza degli impianti di incenerimento", applicate in questa indagine e valide anche per futuri progetti e attività istituzionali, sono state stilate con l'intento di proporre uno schema di intervento di controllo di tali impianti e saranno suscettibili di eventuali aggiornamenti sulla base dei risultati dell'intero progetto e dell'evoluzione normativa.

Materiale particolato

Relativamente alla concentrazione in massa, le indagini sulla distribuzione della massa del particolato emesso, diviso in tre diverse frazioni hanno evidenziato che oltre l'85% del particolato emesso appartiene alla frazione fine (PM_{2.5}). Inoltre i valori di particolato totale, ottenuti come somma delle tre frazioni, risultano dell'ordine di circa un centesimo rispetto ai limiti di legge. Relativamente alla concentrazione in numero e alla distribuzione dimensionale, i risultati delle prime analisi evidenziano come le concentrazioni numeriche di particelle si attestino prevalentemente nelle dimensioni inferiori a 1 micron, con valori maggiori sotto i 100 nanometri. Nelle giornate d'indagine l'emissione di particelle ha presentato una certa variabilità passando da poche decine di migliaia ad alcune centinaia di migliaia per cm³ di gas emesso: è importante tener presente che il ciclo produttivo dell'impianto è costituito da tanti passaggi che possono contribuire ognuno a generare tale variabilità.

Concentrazioni di microinquinanti organici

Per diossine e furani, i risultati nelle analisi effettuate sia su filtri che su condensa e materiale incondensabile dimostrano che i valori riguardanti le somme delle specie molecolari analizzate, espresse come tossicità equivalente, è pari a qualche centesimo del limite normativo. I valori ottenuti per gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) mostrano concentrazioni pari a pochi millesimi del limite consentito. Per i policlorobifenili (PCB) non esiste riferimento normativo. Dai risultati ottenuti si può comunque affermare che il 25% della concentrazione totale dei PCB analizzati sia considerabile come "diossina simile".

Metalli

Anche per i metalli le misure effettuate evidenziano emissioni ampiamente inferiori ai valori limite. I risultati mostrano una certa variabilità fra i campioni prodotti nell'arco della campagna di monitoraggio.

Ioni

I principali anioni riscontrati sono i cloruri e solfati, derivanti probabilmente dalla tipologia di rifiuto bruciato. I principali cationi riscontrati sono l'ammonio e il calcio, derivanti probabilmente dai reagenti utilizzati negli impianti di abbattimento degli inquinanti presenti nei fumi.

Componente carboniosa

I valori più alti si evidenziano nella condensa presentando dati di 2-3 ordini di grandezza più elevati rispetto a quanto ottenuto su filtro. Sulle frazioni di PM il massimo si trova comunque nella frazione fine PM2.5.

Composti polari organici

Per tutti i campioni analizzati, nessun analita ricercato ha fornito un segnale di risposta identificabile e quantificabile con il metodo analitico utilizzato.

Caratterizzazione elementale e morfologica mediante analisi in microscopia elettronica a scansione

I risultati mostrano una sostanziale omogeneità fra particelle di natura organica e inorganica. Inoltre, l'analisi elementale mostra una prevalenza di zolfo, sodio, silicio, calcio, la cui presenza è riscontrabile, seppur con percentuali dif-

ferenti, in ogni stadio dimensionale analizzato. Relativamente alla morfologia si nota come, sia per le particelle organiche che per quelle inorganiche, prevalga l'aspetto sferico nelle più piccole, mentre le particelle di maggiori dimensioni si presentano sotto forma di aggregati o particelle allungate. In più, per le particelle di natura inorganica, risulta non trascurabile la presenza di particelle anche di piccole dimensioni con aspetto sfaccettato e la presenza di angoli.

Bilancio di massa

Il bilancio di massa ha evidenziato che la quantità totale di composti organoclorurati (diossine, furani e PCB) emessa dall'inceneritore (34 microgrammi per tonnellata di rifiuti bruciata) è inferiore a quella presente in entrata (43,2 microgrammi per tonnellata di rifiuti bruciata). Per quanto riguarda inoltre i metalli, le polveri del filtro a maniche e le scorie sono risultati i principali veicoli di uscita.



1 | linee guida per la sorveglianza degli impianti di incenerimento

Dal 2005 gli inceneritori rispondono a una normativa di settore (il D. Lgs 133/05) che si configura come una vera e propria disciplina quadro in materia di incenerimento e co-incenerimento di rifiuti pericolosi e non pericolosi. Questa è stata la principale normativa presa in considerazione nella stesura delle linee guida già pubblicate sul sito www.moniter.it e ora allegate alla presente relazione (Allegato 1)

Altra normativa del settore tenuta in considerazione nella redazione delle linee guida, ma nella quale non ricadono tutti gli impianti di incenerimento, è il D. Lgs 59/05 (IPPC).

Infine nel maggio 2006 è stato pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale il decreto legislativo 152 “Norme in materia ambientale” che non modifica la normativa cui fare riferimento nel caso specifico degli inceneritori soggetti ad AIA.

Spesso le normative di settore forniscono ampie indicazioni in merito ai limiti di emissione, ma poche indicazioni in termini di controllo inteso come pianificazione e realizzazione di azioni.

Il 133/05 si configura invece come un testo di “requisiti minimi vincolanti” per l’intera categoria degli inceneritori ed il piano di monitoraggio approvato con l’autorizzazione rilasciata all’impianto non potrà che allinearsi largamente alla

normativa specifica. In particolare il decreto contiene disposizioni che riguardano metodi di campionamento, di analisi e di valutazione degli inquinanti, indica ai soggetti incaricati dei controlli i campionamenti che sono autorizzati ad effettuare a spese del titolare della autorizzazione ed impone ai gestori degli impianti, aventi una capacità nominale di due o più tonnellate/ora, di fornire all'autorità competente tutte le informazioni relative alla gestione degli impianti stessi attraverso una relazione annuale, resa accessibile al pubblico, sull'andamento del processo di combustione e sulle emissioni in atmosfera e nei corpi idrici.

Poiché è il gestore dell'impianto a presentare, in sede di richiesta di Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA), il piano di monitoraggio e controllo, contenente l'insieme delle procedure e delle tecniche che consentono la conoscenza dell'impianto e la verifica del rispetto dei limiti emissivi autorizzati, si è pensato di produrre un documento che fungesse da guida per gli operatori coinvolti nella valutazione di tali documenti. Sono così nate sul finire del 2006 le "Linee guida per la sorveglianza degli impianti di incenerimento" frutto del lavoro di un gruppo di operatori Arpa rappresentanti quasi tutte le sezioni provinciali.

Anche il processo autorizzativo riguardante il termovalorizzatore della città di Bologna si è avvalso di tale documento.

Il documento redatto illustra un "modello condiviso" di piano di monitoraggio e controllo applicato al caso specifico di un impianto di incenerimento di rifiuti urbani esistente e soggetto ad Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA).

Il caso studio contenuto nel documento intende rappresentare un esempio di piano di monitoraggio e controllo allegato dal Gestore nella domanda di Autorizzazione Integrata Ambientale relativa ad un impianto di incenerimento dei rifiuti urbani con potenzialità maggiore di 3 t/h, dunque soggetto alla normativa sulla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento nel settore IPPC 5.2.



Si tratta di un esempio, che si ritiene possa essere sufficientemente rappresentativo delle esigenze di monitoraggio e controllo degli inceneritori di rifiuti in generale, restando comunque un modello ipotetico da testare effettivamente nel momento di redazione dell'Autorizzazione Integrata Ambientale.

Partendo da una ricognizione delle caratteristiche degli impianti di incenerimento di rifiuti urbani e speciali soggetti ad AIA presenti sul territorio della regione Emilia-Romagna e tenendo in considerazione:

- le raccomandazioni indicate nello "schema per la redazione del piano di monitoraggio e controllo" contenuto nelle "Linee guida recante i criteri per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili" (rif DM 31 Gennaio 2005 pubblicato sul supplemento ordinario n. 107 alla Gazzetta Ufficiale - serie generale 135 del 13 giugno 2005),
- il Bref Waste Inceneration (luglio 2005),
- Il D. lgs 133/05 ,

sono stati identificati e declinati gli aspetti ritenuti essenziali ai fini sia della verifica di conformità con le condizioni dell'autorizzazione, sia degli obiettivi conoscitivi richiesti dalla normativa IPPC.

Per un ulteriore approfondimento si rimanda al testo integrale allegato (Allegato 1).



2 | sviluppo della metodologia e campionamento delle emissioni

Preliminarmente alla messa a punto del campionamento (linee di prelievo e calendario di campionamento), oltre a prendere in considerazione le norme e i metodi di riferimento, è stata condotta una attenta ricerca bibliografica al fine di valutare altre esperienze di caratterizzazione di impianti di incenerimento. Si rimanda all'appendice per una sintesi degli studi ritenuti più interessanti e delle norme di riferimento (appendice 3).

Progettazione delle linee di campionamento

Tenendo conto delle norme di riferimento, degli esempi riportati in letteratura e degli obiettivi prefissati, si è proceduto alla progettazione delle linee di campionamento.

Poiché i laboratori individuati per l'attività analitica e l'obiettivo di riuscire a quantificare gli inquinanti emessi (superando il concetto di verifica del limite di legge) richiedevano la raccolta di significative quantità di materiale, si è deciso di operare con due differenti linee di campionamento: una finalizzata alla caratterizzazione chimico-fisica e una al conteggio delle particelle e alla raccolta di campioni per l'indagine morfologica.

Prima linea di campionamento

Per la raccolta di campioni destinati alla caratterizzazione chimico-fisica, si è scelto di adottare una linea di campionamento riscaldata per microinquinanti corredata di impattore da camino in testa per il frazionamento delle polveri.

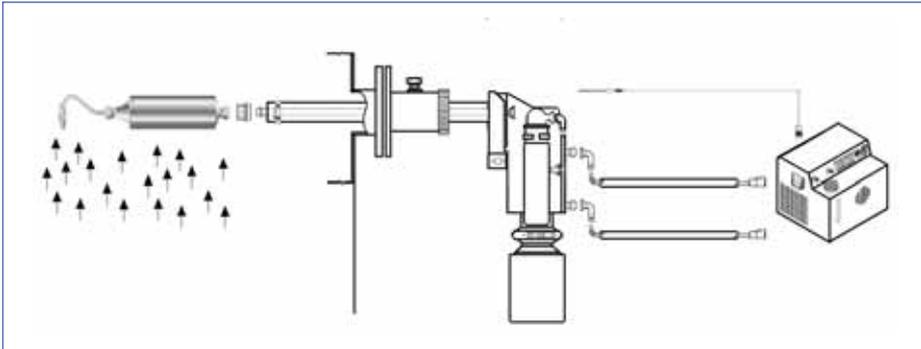


Fig. 1 schema della prima linea di campionamento

La linea (fig. 1) è risultata così configurata:

- impattore a tre stadi conforme alla norma tedesca VDI 2066 parte 10 per la raccolta del materiale particolato suddiviso nelle classi granulometriche $PM > 10\mu m$, $10\mu m > PM > 2.5\mu m$, $PM < 2.5\mu m$,
- sonda riscaldata con anima in titanio corredata di condensatore in vetro per la raccolta della condensa e raccordo in vetro per l'utilizzo di resina per la cattura di microinquinanti incondensabili,
- pompa ad alto volume per garantire il flusso di aspirazione richiesto al corretto taglio granulometrico dell'impattore,
- gruppo frigorifero per il raffreddamento dei fumi a valle della sonda riscaldata per la raccolta della condensa.

Per quanto riguarda il campionamento destinato alla ricerca dei metalli, si è deciso di affiancare a questa linea una seconda linea con i gorgogliatori (fig. 2) al fine di raccogliere metalli eventualmente presenti in fase gassosa.

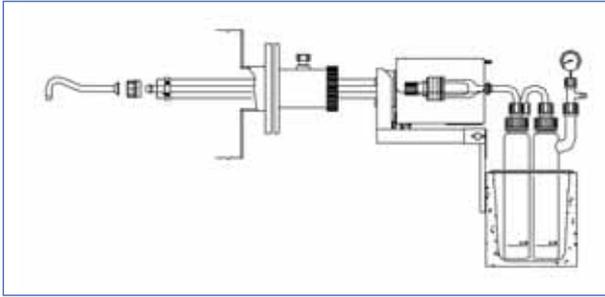


Fig. 2 schema della linea aggiuntiva per i metalli

La linea risultava composta da un portafiltra per polveri totali in testa, sonda non riscaldata, divisione in due del flusso aspirato tramite raccordo a T, serie di tre gorgogliatori per metalli totali (acido nitrico e perossido di idrogeno) e serie di tre gorgogliatori per mercurio (permanganato di potassio e acido solforico), oltre a una doppia pompa di aspirazione.

Queste linee di campionamento sono state pensate per la raccolta di campioni destinati alla ricerca di microinquinanti organici (PCDD/F, PCB, IPA), metalli totali, anioni e cationi, metalli idrosolubili, acidi carbossilici e componente carboniosa.

I campioni raccolti destinati ad analisi risultavano così composti:

- microinquinanti organici: 3 filtri + condensa + resina (totale 5 aliquote),
- metalli totali: 3 filtri + condensa + 3 gorgogliatori per metalli + 3 gorgogliatori per mercurio (totale 10 aliquote),
- metalli idrosolubili, anioni e cationi, acidi carbossilici e componente carboniosa: 3 filtri + condensa (totale 4 aliquote).

Questa linea di campionamento ha fornito anche il materiale (polveri in tre stadi e condensa) destinate alla Linea Progettuale 5 (Mutagenesi).

La fornitura di tale materiale è stata aggiudicata alla ditta Tecora TCR (e per questo di seguito denominata "Linea Tecora") e le componenti acquistate sono:

- Impattore a cascata multistadio modello MSS1 per la determinazione delle polveri fini nelle frazioni PM10 e PM2.5, disegno in accordo alla VDI 2066 parte 10 e EN 13284-1. Le parti a contatto con il gas campionato sono realizzate in titanio
- sonda isocinetica integrata in acciaio inox AISI 316 con anima in titanio,
- campionatore isocinetico isostack basic modello HV con pompa da 6 mc/h,
- gruppo refrigerante Isofrost 2.



Foto 1. prima linea di campionamento installata a camino

Foto 2. particolare della bottiglia da 5 litri utilizzata per la raccolta della condensa

Foto 3. fase di assemblaggio dell'impatto a tre stadi

Seconda linea di campionamento

Una seconda linea di campionamento è stata pensata per la raccolta di materiale particellare destinato alle indagini morfologiche e, principalmente, al conteggio delle particelle.

La linea (fig. 3) è risultata così configurata:

- sonda di prelievo riscaldata,
- stadio di diluizione dei fumi,
- impattore per la raccolta del materiale particellare,
- pompa di aspirazione.

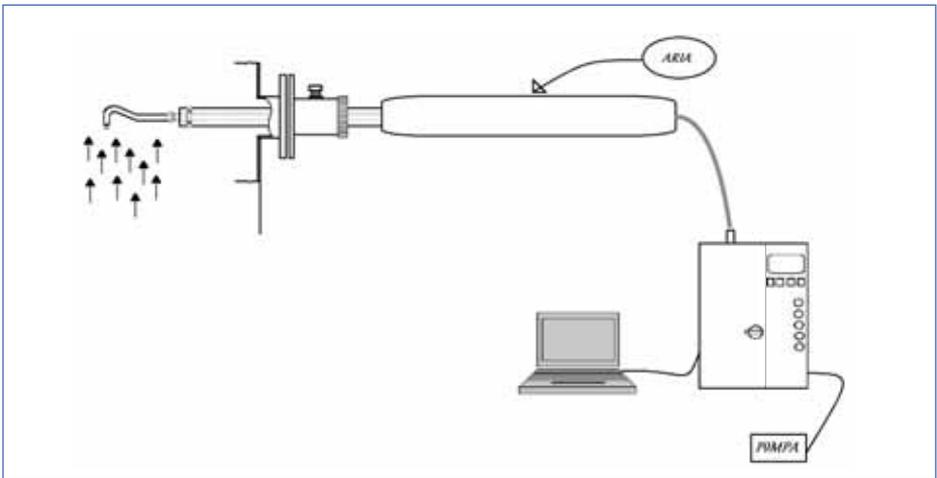


Fig. 3 schema della seconda linea di campionamento

La fornitura di tale materiale è stata aggiudicata alla ditta Dekati (e per questo di seguito denominata "Linea Dekati") e le componenti acquistate sono:

- impattore a cascata multistadio ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) corredato di filter stage con pompa a vuoto a 10 l/min,
- sistema di diluizione FPS-4000 composto da unità di controllo, unità di filtrazione e deumidificazione dell'aria compressa, camera di residenza e sonda riscaldata corredata di ciclone PM 2.5.



Foto 4 impattore a bassa pressione ELPI



Foto 5 unità di controllo del sistema di diluizione FPS-4000

Foto 6 sonda riscaldata



Foto 7 seconda linea di campionamento installata a camino



Foto 8. particolare del rack ospitante ELPI e unità di controllo FPS con protezione per gli agenti atmosferici

Prove preliminari

Al fine di definire la durata della campagna e i tempi di campionamento si è proceduto con alcune prove preliminari volte soprattutto alla verifica della quantità di materiale particolare collezionabile in un definito arco temporale.

Vengono di seguito riportati i risultati gravimetrici di due campionamenti della durata di 4 ore ciascuno (circa 6.5 Nmc aspirati) eseguiti con la prima linea di campionamento descritta e l'immagine di come si presentavano i filtri dopo il campionamento.

Tab. 1 dati gravimetrici relativi alle due prove preliminari condotte

frazione	1° test	2° test
>10 μm	<0,3 mg	<0,05 mg
10 – 2,5 μm	<0,3 mg	<0,05 mg
< 2,5 μm	<0,3 mg	<0,05 mg
condensa	900 ml	900 ml



Foto 9 filtri relativi ai tre stadi dell'impattore dopo il primo campionamento di prova

Disegno sperimentale della campagna di prelievo

Ai fini della caratterizzazione chimico-fisica dell'emissione dell'inceneritore di Bologna, sulla base dei risultati ottenuti nelle prove preliminari, tenuto conto degli obiettivi prefissati, delle richieste avanzate dai laboratori di analisi e di aspetti logistici e organizzativi, si è deciso di disegnare la campagna sperimentale sulla base dei seguenti criteri:

- campionamenti di 48 ore consecutive,
- ciascun campionamento finalizzato a una specifica indagine analitica,
- esecuzione di almeno tre campionamenti per ciascuna indagine analitica distribuiti in un arco temporale di due mesi (durata della campagna),
- campionamento di almeno 150 Nmc per i test di mutagenesi.

Seguendo i criteri sopra esposti, uniformandoci alla Linea Progettuale 2 per la scelta del periodo in cui effettuare la campagna di monitoraggio, tenendo conto della presenza del gruppo del DIIAR – Politecnico di Milano (Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale, Infrastrutture viarie e Rilevamento), per l'esecuzione di campionamenti a camino volti allo studio del numero di particelle emesse, e considerando di svolgere alcuni campionamenti con la linea Dekati per la caratterizzazione morfologica del particolato emesso e il conteggio delle particelle, il calendario di campionamenti che ne è derivato prevede:

- 4 campionamenti destinati alla determinazione di anioni e cationi, componente carboniosa e componente idrosolubile,
- 4 campionamenti destinati alla determinazione dei metalli,
- 4 campionamenti destinati alla determinazione dei microinquinanti organici,
- partecipazione di 23 operatori arpa di otto sezioni provinciali,
- presenza degli operatori del Politecnico di Milano tra la fine di giugno e la prima settimana di luglio,
- sospensione delle attività dal 25 al 27 giugno per gli autocontrolli del gestore dell'impianto,
- per il conteggio di particelle campionamenti di alcune ore consecutive ripetuti per più giornate nell'arco della campagna.

Realizzazione dei campionamenti

La campagna di campionamento ha avuto inizio il 4 giugno 2008 e si è conclusa il 25 luglio 2008. Gli operatori Arpa che si sono alternati a camino, al fine di garantire i campionamenti con la prima linea di campionamento (Tecora), sono stati organizzati in sette squadre (una per ogni sezione provinciale Arpa che ha partecipato) composte mediamente da tre operatori ciascuna.

I campionamenti con la seconda linea (Dekati) sono stati condotti da un gruppo di quattro operatori.

Il piano di campionamento realizzato, sostanzialmente in linea con quello preventivato, è quello che segue.

PIANO DI CAMPIONAMENTO REALIZZATO				
attività				
	Linea 1	Linea 2	ELPI arpa	Polimi
04 giugno 2008	componente carb + anioni-cationi-comp idrosolubile			
05 giugno 2008				
06 giugno 2008				
07 giugno 2008				
08 giugno 2008				
09 giugno 2008	metalli			
10 giugno 2008				
11 giugno 2008	fine/preparazione			
12 giugno 2008	microinquinanti organici			
13 giugno 2008				
14 giugno 2008				
15 giugno 2008				
16 giugno 2008	mutagenesi			
17 giugno 2008	mutagenesi			
18 giugno 2008	fine/preparazione			
19 giugno 2008	mutagenesi			
20 giugno 2008	mutagenesi			
21 giugno 2008				
22 giugno 2008				
23 giugno 2008	mutagenesi			
24 giugno 2008	mutagenesi			
25 giugno 2008	AUTOCONTROLLI GESTORE IMPIANTO			
26 giugno 2008				
27 giugno 2008				
28 giugno 2008	microinquinanti organici			
29 giugno 2008				
30 giugno 2008		fine/preparazione		
01 luglio 2008		componente carb+ anioni-cationi-comp idrosolubile		
02 luglio 2008				

PIANO DI CAMPIONAMENTO REALIZZATO				
attività				
	Linea 1	Linea 2	ELPI arpa	Polimi
03 luglio 2008				
04 luglio 2008				
05 luglio 2008				
06 luglio 2008				
07 luglio 2008		microinquinanti organici		
08 luglio 2008				
09 luglio 2008		fine/preparazione		
10 luglio 2008				
11 luglio 2008		metalli		
12 luglio 2008				
13 luglio 2008				
14 luglio 2008				
15 luglio 2008	metalli			
16 luglio 2008	fine/preparazione			
17 luglio 2008	microinquinanti organici			
18 luglio 2008				
19 luglio 2008				
20 luglio 2008				
21 luglio 2008				
22 luglio 2008		componente carb+ anioni-cationi-comp idrosolubile		
23 luglio 2008				
24 luglio 2008	componente carb + anioni-cationi-comp idrosolubile			
25 luglio 2008				

Tab. 2 piano di campionamento realizzato

Viene di seguito proposto uno schema riassuntivo dei campionamenti realizzati

Tab. 3a tabella riassuntiva dei campionamenti realizzati

Dal	Al	verbale MONITER/2008 n.	campionamento	linea di incenerimento	Volume campionato (Nmc)	Volume condensa (litri)
04-giu	06-giu	1	Componente carboniosa e idrosolubile (anioni e cationi)	1	73,37	11
09-giu	11-giu	2	FALLITO	1		
11-giu	13-giu	3	Microinquinanti organici	1	74,16	11
16-giu	18-giu	4	Mutagenesi	1	66,859	11
18-giu	20-giu	5	Mutagenesi	1	76,22	12
23-giu	24-giu	6	FALLITO	1		
24-giu	25-giu	7	Mutagenesi	1	28,69	5
28-giu	30-giu	8	Microinquinanti organici	1	67,62	11
30-giu	02-lug	9	Microinquinanti Organici	2	72,47	10
07-lug	09-lug	10	Componente carboniosa e idrosolubile (anioni e cationi)	2	71,649	10
09-lug	11-lug	11	Metalli e Mercurio	2	70,037	11
14-lug	16-lug	12	Metalli e Mercurio	1	67,599	11
16-lug	18-lug	13	Microinquinanti organici	1	74,29	10
21-lug	24-lug	14	Componente carboniosa e idrosolubile (anioni e cationi)	2	94,038	16
24-lug	25-lug	15	Componente carboniosa e idrosolubile (anioni e cationi)	1	37,19	5

Tab. 3b tabella riassuntiva dei campionamenti realizzati (metalli)

	CAMPIONE	
	11 MONITER/2008	12 MONITER/2008
	9-11 luglio	14-16 luglio
Volume campionato (Nmc)	70,037	67,599
Volume condensa (litri)	11	11
vol. camp: metalli (Nmc)	1,786	1,315
Vol. soluz. gorgogliatore 1 (ml)	270	500
Vol. soluz. gorgogliatore 2 (ml)	100	110
Vol. soluz. gorgogliatore 3 (ml)	80	100
vol. camp: Hg (Nmc)	1,559	1,328
Vol. soluz. gorgogliatore 1 (ml)	500	500
Vol. soluz. gorgogliatore 2 (ml)	90	110
Vol. soluz. gorgogliatore 3 (ml)	90	100

(*) il dato è stato ottenuto per somma dei dati relativi ai tre stadi

Campionamenti realizzati dagli operatori del Politecnico di Milano

Nella settimana compresa tra il 30 giugno e il 4 luglio 2008 sono stati presenti all'inceneritore gli operatori del Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale, Infrastrutture viarie, Rilevamento – sezione ambientale del Politecnico di Milano. Scopo del loro lavoro è stato quello di realizzare i campionamenti per il bilancio di massa per microinquinanti e metalli in tracce (azione 4) e i campionamenti a camino per il conteggio delle particelle emesse, suddivise in frazioni granulometriche con particolare attenzione a quelle eventualmente originate da fenomeni di condensazione.

Nel rimandare all'azione 3 e alla relazione integrale allegata (allegato 2) per l'esposizione dei risultati ottenuti, si riporta brevemente di seguito la descrizione della linea di campionamento utilizzata.

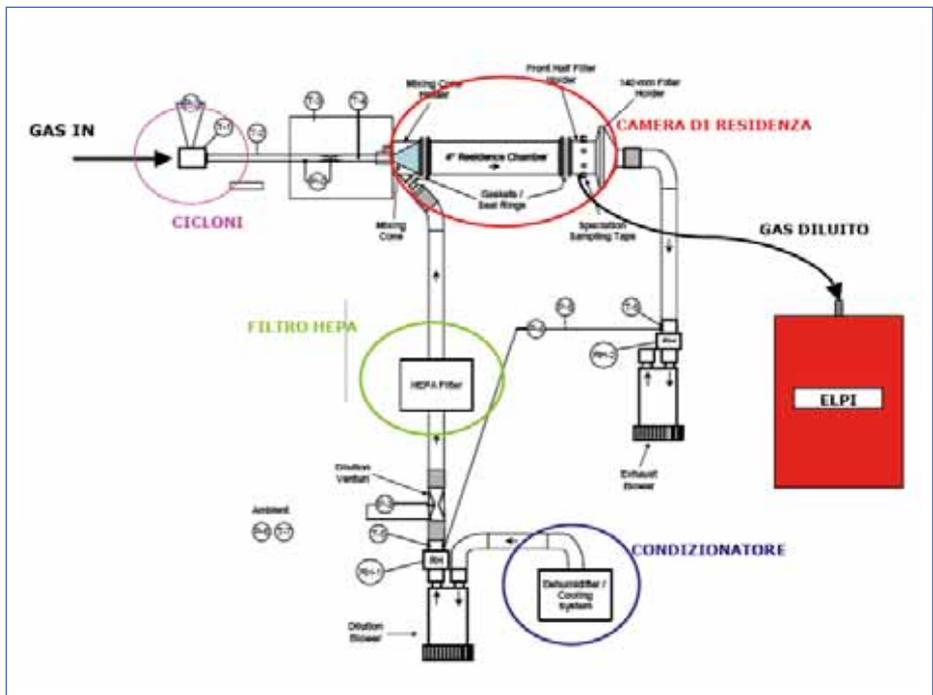


Fig. 4 schema della linea di campionamento utilizzata dal gruppo di operatori del Politecnico di Milano (DIAR)

L'indagine sperimentale è stata realizzata sulla linea 1 con tre giorni di prelievi in condizioni di regime di esercizio continuo dell'impianto alla potenzialità nominale. Le valutazioni hanno utilizzato un sistema di campionamento ed analisi non convenzionale (fig. 4), con una configurazione sviluppata per quantificare le emissioni primarie di polveri ultrafini e nanoparticelle, direttamente prodotte dalla combustione, nonché quelle di origine condensabile, derivanti da fenomeni di nuova formazione e da nucleazione eterogenea di specie volatili e semivolatili indotte dalla diluizione e dal raffreddamento dei gas all'atto dell'immissione in atmosfera e che, non valutate dai protocolli di prelievo convenzionali, possono incrementare anche significativamente le presenze emissive dell'ultrafine, oltre ad alterarne la distribuzione dimensionale.

La quantificazione delle concentrazioni e delle distribuzioni dimensionali del particolato ha utilizzato un apparecchio di conteggio costituito da un impattore elettrico a bassa pressione (ELPITM), in grado di fornire il numero di particelle in 12 classi nell'intervallo tra 7 nm e 10 µm. I risultati ottenuti dai prelievi eseguiti a diversi rapporti di diluizione sono stati analizzati comparativamente con quelli ricavati da un campionamento convenzionale a caldo, ricavando informazioni sul ruolo della componente condensabile, mentre la misura delle presenze nell'atmosfera esterna all'impianto è stata utilizzata per valutare il contributo dell'aria di combustione.



Criticità osservate

Al termine della campagna si formulano le seguenti osservazioni:

1. il primo e il secondo campionamento destinati alla raccolta di materiale per la determinazione dei metalli totali sono falliti per problemi alla linea di campionamento dei gorgogliatori, quindi il primo campione raccolto è stato eliminato mentre il secondo è stato destinato ai test di mutagenesi,
2. il gruppo frigo acquistato ha faticato a garantire temperature inferiori ai 10°C nelle giornate più calde della campagna, probabilmente dovuto anche all'elevata velocità di campionamento imposta dall'impattore,
3. effettuando prove di recupero durante i campionamenti destinati alla determinazione dei microinquinanti organici, utilizzando filtri marcati, è stato ri-

- scontrato un recupero di circa il 30% presumibilmente imputabile all'elevata velocità e ai lunghi tempi di campionamento,
4. relativamente alla prima linea di campionamento utilizzata (Tecora), si rileva che l'utilizzo dell'impattore per la separazione del particolato in frazioni è opportuno in un campionamento finalizzato alla sola determinazione gravimetrica del materiale particellare emesso, mentre non lo si ritiene adatto in testa a linee destinate a campionamenti finalizzati alla ricerca di altri analiti (microinquinati organici o metalli),
 5. il piano di campionamento preventivato è stato sostanzialmente rispettato.

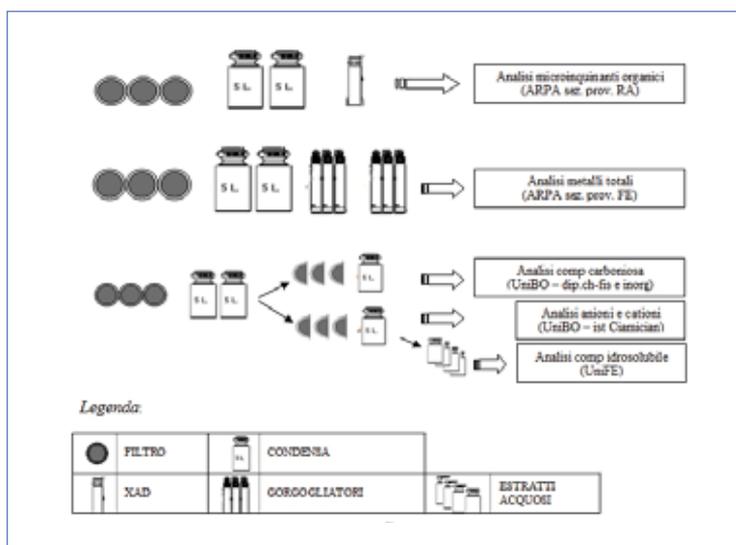


3 | caratterizzazione del particolato e della condensa

Uno degli obiettivi del progetto è la ricerca dell'impronta dell'inceneritore nell'aria ambiente, ovvero di inquinanti caratteristici, per qualità e quantità, derivanti dall'incenerimento di rifiuti urbani che possano indicare una evidente pressione dell'impianto sulle aree circostanti. Si è ritenuto importante, per confrontare i dati di speciazione ottenuti nell'ambito della linea progettuale 1 con quelli ottenuti sui campioni di aria ambiente ottenuti nell'ambito della linea progettuale 2, uniformare il gruppo di analiti ricercati e le metodologie previste per le analisi.

Per quanto riguarda la gestione dei campioni, si riporta lo schema della loro ripartizione tra i diversi centri di analisi (fig. 5)

Fig. 5 schema di ripartizione dei campioni ai diversi laboratori di analisi



Analisi gravimetrica

Vengono di seguito riportati i risultati delle quantità di polveri al camino suddivise per dimensioni.

Dal	al	verbale Monitor 2008/n°	dato gravimetrico mg			dato in concentrazione (rif. 11%O ₂) mg/Nmc			
			PM>10	PM 2,5-10	PM<2,5	PM>10	PM2,5-10	PM<2,5	PTS(*)
04-giu	06-giu	1	0,55	0,62	3,65	0,006	0,007	0,041	0,055
09-giu	11-giu	2	0,25	0,28	3,3	0,005	0,006	0,069	0,080
11-giu	13-giu	3	0,22	0,31	5,95	0,002	0,003	0,065	0,071
16-giu	18-giu	4	0,58	0,54	6,59	0,007	0,007	0,082	0,096
18-giu	20-giu	5	1,43	0,66	12,28	0,015	0,007	0,132	0,154
24-giu	25-giu	7	0,01	0,01	1,51	0,0003	0,0003	0,042	0,043
28-giu	30-giu	8	0,25	0,32	3,42	0,003	0,004	0,042	0,049
30-giu	02-lug	9	0,34	0,35	2,73	0,004	0,005	0,035	0,044
07-lug	09-lug	10	0,19	0,17	2,75	0,002	0,002	0,035	0,040
09-lug	11-lug	11	0,08	0,13	3,27	0,001	0,002	0,042	0,045
14-lug	16-lug	12	0,04	0,16	3,83	0,0005	0,002	0,045	0,048
16-lug	18-lug	13	0,22	0,2	4,28	0,002	0,002	0,045	0,049
21-lug	24-lug	14	0,46	0,3	3,75	0,004	0,003	0,037	0,044
24-lug	25-lug	15	0,28	0,16	2,29	0,006	0,003	0,049	0,058

(*) il dato è stato ottenuto per somma dei dati relativi ai tre stadi

Tab. 4a risultati complessivi

Risultati ripartiti per linea di incenerimento:

Dal	al	verbale Monitor 2008/n°	dato gravimetrico mg			dato in concentrazione (rif. 11%O ₂) mg/Nmc			
			PM>10	PM 2,5-10	PM<2,5	PM>10	PM2,5-10	PM<2,5	PTS(*)
4-giu	6-giu	1	0,55	0,62	3,65	0,006	0,007	0,042	0,055
9-giu	11-giu	2	0,25	0,28	3,3	0,005	0,006	0,069	0,080
11-giu	13-giu	3	0,22	0,31	5,95	0,002	0,003	0,065	0,071
16-giu	18-giu	4	0,58	0,54	6,59	0,007	0,007	0,082	0,096
18-giu	20-giu	5	1,43	0,66	12,28	0,015	0,007	0,132	0,154
24-giu	25-giu	7	0,01	0,01	1,51	0,0003	0,0003	0,042	0,043
28-giu	30-giu	8	0,25	0,32	3,42	0,003	0,004	0,042	0,049
14-lug	16-lug	12	0,04	0,16	3,83	0,0005	0,002	0,045	0,048
16-lug	18-lug	13	0,22	0,2	4,28	0,002	0,002	0,045	0,049
24-lug	25-lug	15	0,28	0,16	2,29	0,006	0,003	0,049	0,058

(*) il dato è stato ottenuto per somma dei dati relativi ai tre stadi

Tab. 4b risultati linea 1

Dal	al	verbale Monitor 2008/n°	dato gravimetrico mg			dato in concentrazione (rif. 11%O ₂) mg/Nmc			
			PM>10	PM 2,5-10	PM<2,5	PM>10	PM2,5-10	PM<2,5	PTS(*)
30-giu	2-lug	9	0,34	0,35	2,73	0,004	0,005	0,035	0,044
7-lug	9-lug	10	0,19	0,17	2,75	0,002	0,002	0,035	0,040
9-lug	11-lug	11	0,08	0,13	3,27	0,001	0,002	0,042	0,045
21-lug	24-lug	14	0,46	0,3	3,75	0,004	0,003	0,037	0,044

(*) il dato è stato ottenuto per somma dei dati relativi ai tre stadi

Tab. 4c risultati linea 2

In occasione del primo campionamento della campagna, al fine di verificare il corretto funzionamento dell'impianto, è stata posta in parallelo alla linea Tecora corredata di impattore VDI per il frazionamento in tre classi granulometriche del materiale particellare, una seconda sonda per il campionamento delle polveri totali. I due campionamenti differiscono per la loro durata: la linea con impattore ha campionato per circa 48 ore mentre la linea per polveri totali ha campionato per sole 24 ore.

Nei grafici che seguono viene proposto un confronto tra i dati di concentrazione, ottenuti per ciascuna linea di incenerimento rifiuti nel corso della campagna, e il dato di polveri totali ottenuto a inizio campagna come precedentemente descritto nonché un confronto con i limiti autorizzati (5 mg/Nm³) e normati (10 mg/Nm³).

Fig. 6 grafico riportante le concentrazioni di polveri totali riscontrate nel corso della campagna

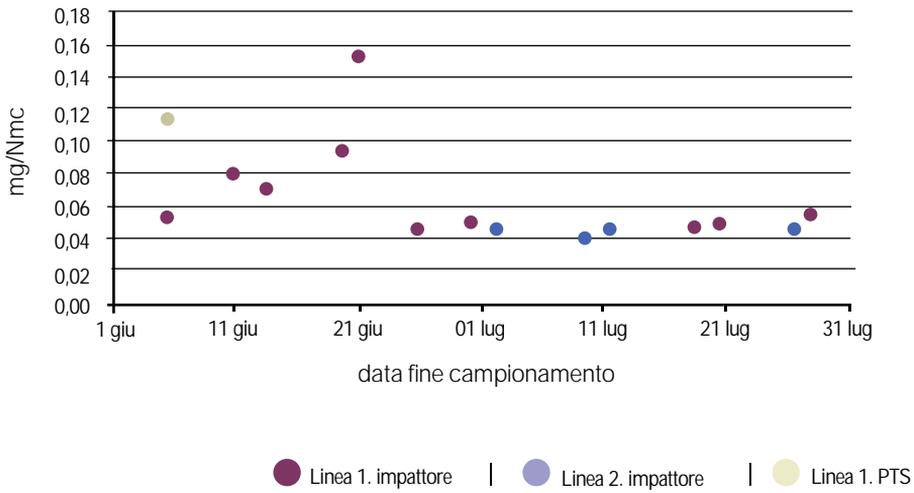
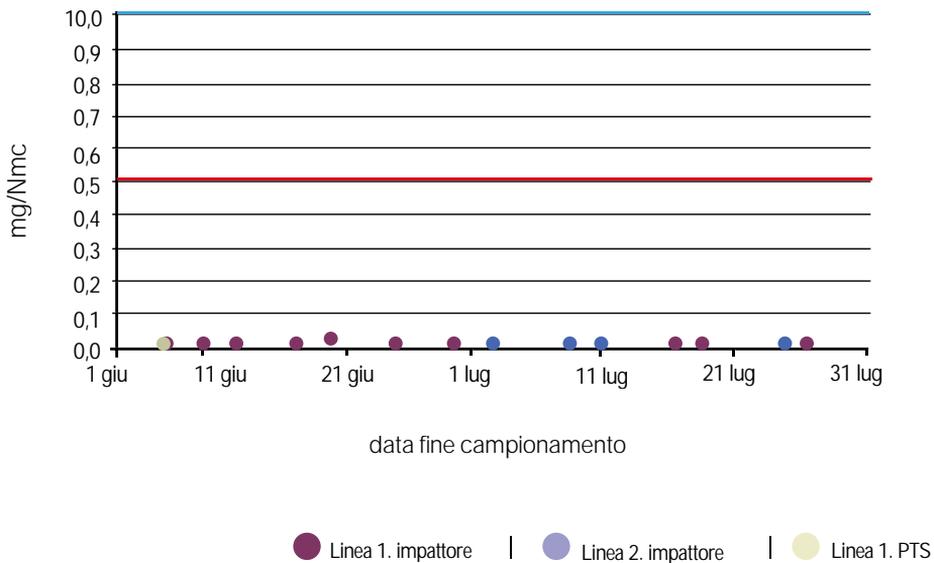


Fig. 7 grafico di confronto fra le concentrazioni di PTS riscontrate e i limiti normati e autorizzati



È possibile osservare come nel confronto con i valori limite (autorizzati o normati) i dati ottenuti si appiattiscano verso il fondo scala e questo è confermato anche dall'elaborazione dei dati di concentrazione media giornaliera di polveri forniti dallo SME nello stesso periodo e di seguito riportati.

Fig. 8 concentrazione media giornaliera di polveri emesse nel mese di giugno (dati SME)

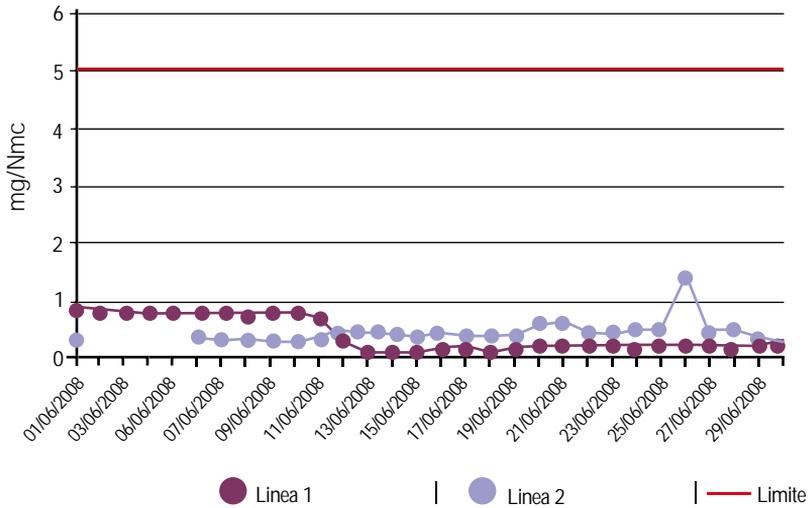
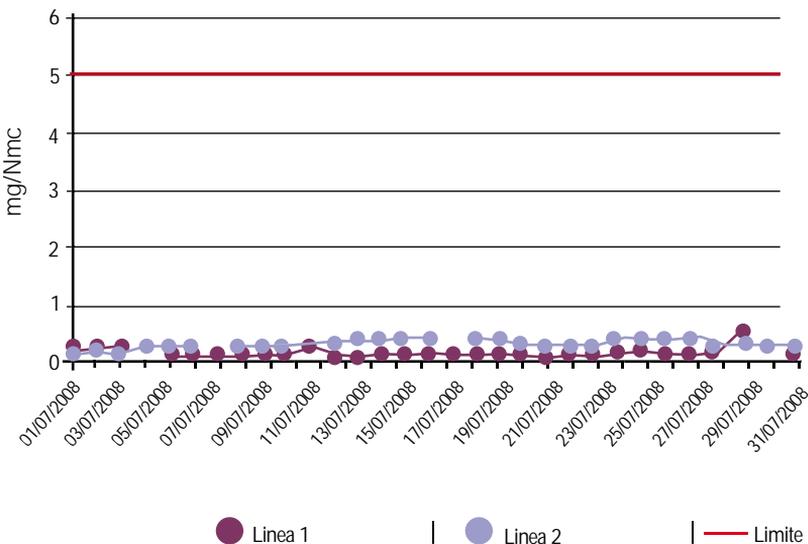


Fig. 9 concentrazione media giornaliera di polveri emesse nel mese di luglio (dati SME)



Infine si riporta la distribuzione percentuale delle polveri nelle tre classi granulometriche in cui sono state suddivise mediante l'uso dell'impattore come media di tutti i campionamenti realizzati (fig. 10) e successivamente confrontando le due linee di incenerimento (fig. 11 e 12).

Fig. 10 distribuzione percentuale delle polveri nelle tre frazioni isolate (dati gravimetrici)

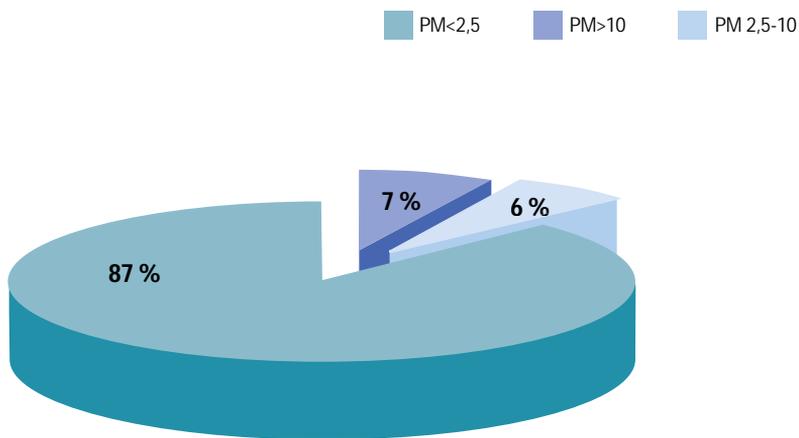


Fig. 11 distribuzione percentuale relativa alla linea 1

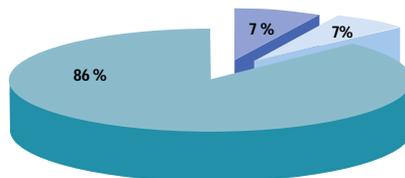
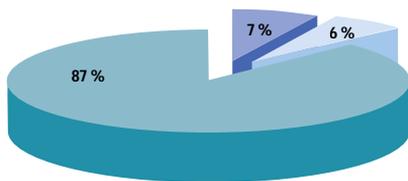


Fig. 12 distribuzione percentuale relativa alla linea 2

Osservazioni

Relativamente ai dati gravimetrici e di concentrazione ottenuti è possibile osservare che:

1. la scelta di procedere con campionamenti di 48 ore consecutive si è dimostrata necessaria: osservando, infatti, i dati gravimetrici e di concentrazione del campionamento condotto dal 24 al 25 giugno 2008 è possibile osservare che 24 ore (in questo caso legate a problemi della pompa di aspirazione durante la prima giornata di campionamento) non sono sufficienti per poter ottenere un dato gravimetrico significativo sui filtri dei primi due stadi,
2. i valori di concentrazione di polveri emesse riscontrati risultano ampiamente entro i limiti autorizzati,
3. le concentrazioni di polveri riscontrate sono in linea con i valori prestazionali degli impianti progettati e gestiti in conformità alle migliori tecnologie disponibili (Mtd) descritte nei documenti tecnici normativi nazionali ed europei e funzionanti a pieno regime in assenza di alcun tipo di anomalia tecnico-gestionale,
4. il particolato emesso risulta composto prevalentemente da polveri con diametro aerodinamico inferiore a $2.5\mu\text{m}$,
5. le due linee di incenerimento risultano, dal punto di vista qualitativo e quantitativo delle polveri emesse, uguali.

Microinquinanti organici

(diossine, furani, idrocarburi policiclici aromatici e policlorobifenili)

I risultati di seguito riportati, divisi per famiglie di analiti ricercati, sono espressi in concentrazione riferita all'11% di ossigeno. Sono state evidenziate le concentrazioni risultate superiori al limite di rilevabilità.

Diossine e furani (PCDD E PCDF)

Si riportano di seguito in tabella i risultati delle analisi di diossine e furani espressi come concentrazione "tossica equivalente" come previsto dal D. lgs 133/2005.

Tab. 5a concentrazione PCDD/PCDF rilevate nei campioni di giugno sottoposti ad analisi con ripartizione nelle cinque aliquote prelevate: polveri (>10µm, 2.5-10µm, <2.5µm), incondensabili (xad) e condensa (cond) espressa in µgI-TE/Nm³ ®

composto	3MONITER/2008 (11-13/06/08)					8MONITER/2008 (28-30/06/08)				
	PM>10	PM10-25	PM<2,5	xad	cond	PM>10	PM10-25	PM<2,5	xad	cond
2,3,7,8 T4CDD	0,0238	0,0207	0,0186	0,0294	0,0292	0,0169	0,0169	0,0187	0,0148	0,0170
1,2,3,7,8 P5CDD	0,0091	0,0091	0,0087	0,0121	0,0134	0,0084	0,0085	0,0093	0,0074	0,0085
1,2,3,4,7,8 H6CDD	0,0017	0,0016	0,0014	0,0018	0,0023	0,0014	0,0015	0,0017	0,0013	0,0013
1,2,3,6,7,8 H6CDD	0,0015	0,0016	0,0014	0,0017	0,0023	0,0014	0,0015	0,0017	0,0013	0,0013
1,2,3,7,8,9 H6CDD	0,0015	0,0016	0,0014	0,0017	0,0023	0,0014	0,0015	0,0017	0,0013	0,0013
1,2,3,4,6,7,8 H7CDD	0,0002	0,0002	0,0001	0,0014	0,0015	0,0001	0,0015	0,0002	0,0032	0,0001
OCDD	0,00002	0,00002	0,00002	0,0007	0,00002	0,00002	0,0010	0,00002	0,0011	0,00002
2,3,7,8 T4CDF	0,0024	0,0021	0,0020	0,0031	0,0029	0,0015	0,0016	0,0017	0,0013	0,0015
1,2,3,7,8 P5CDF	0,0009	0,0010	0,0009	0,0015	0,0014	0,0008	0,0008	0,0008	0,0006	0,0008
2,3,4,7,8 P5CDF	0,0085	0,0096	0,0090	0,0122	0,0138	0,0077	0,0079	0,0083	0,0063	0,0076
1,2,3,4,7,8 H6CDF	0,0018	0,0018	0,0017	0,0020	0,0025	0,0014	0,0016	0,0017	0,0075	0,0018
1,2,3,6,7,8 H6CDF	0,0016	0,0017	0,0016	0,0019	0,0026	0,0014	0,0016	0,0017	0,0130	0,0018
2,3,4,6,7,8 H6CDF	0,0017	0,0018	0,0016	0,0020	0,0025	0,0014	0,0016	0,0017	0,0209	0,0018
1,2,3,7,8,9 H6CDF	0,0015	0,0018	0,0015	0,0020	0,0025	0,0014	0,0016	0,0017	0,0014	0,0018
1,2,3,4,6,7,8 H7CDF	0,0002	0,0002	0,0001	0,0014	0,0015	0,0001	0,0002	0,0002	0,0030	0,0002
1,2,3,4,7,8,9 H7CDF	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002
OCDF	0,00002	0,00002	0,00002	0,0003	0,00002	0,00002	0,00002	0,00002	0,0001	0,00002
tot	0,057	0,055	0,050	0,076	0,081	0,046	0,049	0,051	0,085	0,047

Tab. 5b concentrazione PCDD/PCDF rilevate nei campioni di luglio sottoposti ad analisi con ripartizione nelle 5 aliquote prelevate: polveri (PM >10µm, PM 10-2.5µm, PM <2.5µm), in condensabili (xad) e condensa (cond) espressa in pgI-TE/Nm³®

composto	9MONITER/2008 (30/06-02/07/08)					13MONITER/2008 (16-18/07/08)				
	PM>10	PM10-25	PM<2,5	xad	cond	PM>10	PM10-25	PM<2,5	xad	cond
2,3,7,8 T4CDD	0,0238	0,0234	0,0359	0,0302	0,0181	0,0151	0,0251	0,0159	0,0184	0,0180
1,2,3,7,8 P5CDD	0,0091	0,0092	0,0132	0,0149	0,0090	0,0097	0,0088	0,0091	0,0082	0,0086
1,2,3,4,7,8 H6CDD	0,0017	0,0017	0,0022	0,0024	0,0017	0,0015	0,0015	0,0017	0,0016	0,0017
1,2,3,6,7,8 H6CDD	0,0015	0,0016	0,0020	0,0024	0,0015	0,0016	0,0016	0,0017	0,0016	0,0018
1,2,3,7,8,9 H6CDD	0,0015	0,0016	0,0020	0,0024	0,0015	0,0016	0,0016	0,0017	0,0016	0,0018
1,2,3,4,6,7,8 H7CDD	0,0002	0,0002	0,0002	0,0057	0,0042	0,0002	0,0001	0,0002	0,0045	0,0018
OCDD	0,00002	0,00002	0,00002	0,0022	0,0006	0,00002	0,00002	0,00002	0,0013	0,0004
2,3,7,8 T4CDF	0,0024	0,0022	0,0031	0,0031	0,0019	0,0015	0,0023	0,0015	0,0016	0,0017
1,2,3,7,8 P5CDF	0,0009	0,0008	0,0012	0,0016	0,0009	0,0011	0,0009	0,0009	0,0008	0,0008
2,3,4,7,8 P5CDF	0,0085	0,0090	0,0134	0,0148	0,0089	0,0090	0,0084	0,0088	0,0078	0,0091
1,2,3,4,7,8 H6CDF	0,0018	0,0017	0,0023	0,0026	0,0017	0,0017	0,0023	0,0017	0,0028	0,0017
1,2,3,6,7,8 H6CDF	0,0016	0,0017	0,0023	0,0024	0,0017	0,0017	0,0023	0,0016	0,0026	0,0016
2,3,4,6,7,8 H6CDF	0,0017	0,0016	0,0023	0,0026	0,0016	0,0015	0,0014	0,0016	0,0015	0,0015
1,2,3,7,8,9 H6CDF	0,0015	0,0014	0,0018	0,0026	0,0016	0,0014	0,0013	0,0016	0,0015	0,0015
1,2,3,4,6,7,8 H7CDF	0,0002	0,0002	0,0002	0,0064	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0047	0,0002
1,2,3,4,7,8,9 H7CDF	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002
OCDF	0,00002	0,00002	0,00002	0,0010	0,0001	0,00002	0,00002	0,00002	0,0002	0,0003
tot	0,057	0,056	0,082	0,097	0,055	0,048	0,058	0,049	0,061	0,053

Tab. 6 concentrazione totale PCDD/PCDF riscontrata su ciascun campione (limite normato 100 pgI-TE/Nm³®)

pgI-TE/Nm ³ ®	3MONITER/2008 (11-13/06/08)	8MONITER/2008 (28-30/06/08)	9MONITER/2008 (30/06-02/07/08)	13MONITER/2008 (16-18/07/08)
conc. Totale (*)	0,318	0,278	0,348	0,268

Policlorobifenili (PCB)

Nei grafici successivi viene mostrata la ripartizione di diossine e furani nelle tre fasi di campionamento: fase solida (filtri), condensabile (condensa) e incondensabile (xad). A differenza dei dati prima esposti, in questo caso si è tenuto conto solo degli analiti effettivamente individuati considerando nulli quelli risultati inferiori al limite di rilevabilità

Fig. 13 : ripartizione PCDD/PCDF nelle tre fasi campionate: dato per singolo campione

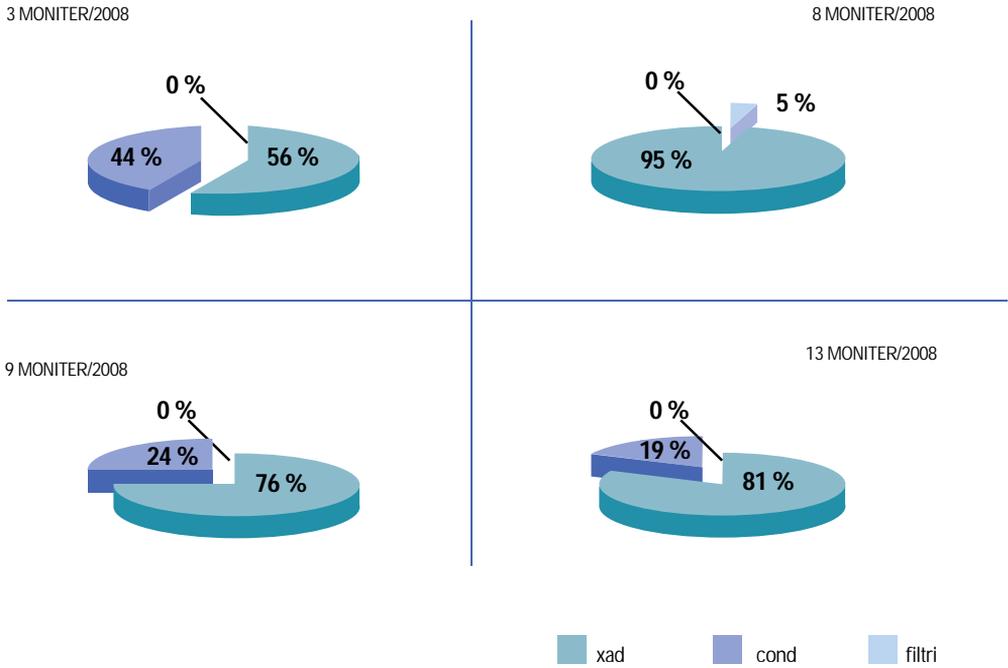
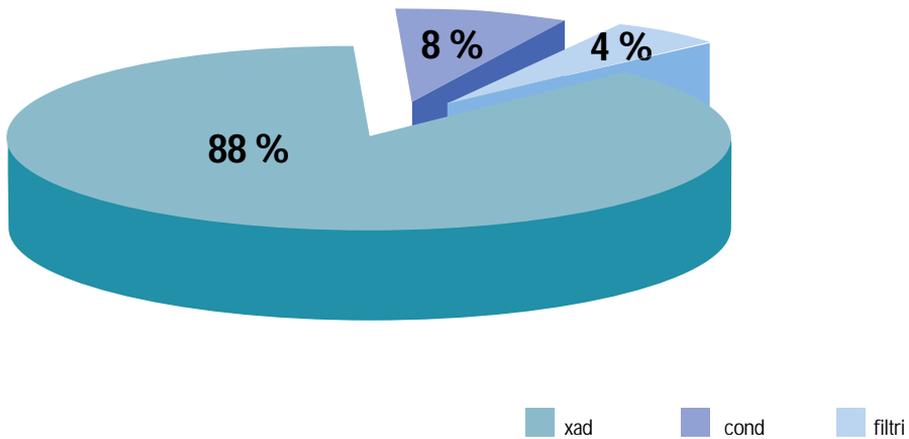


Fig. 14 ripartizione PCDD/PCDF nelle tre fasi campionate: dato per singolo campione



Tab. 7a concentrazione PCB rilevate nei campioni di giugno sottoposti ad analisi con ripartizione nelle 5 aliquote prelevate: polveri (PM >10µm, PM 10-2.5µm, PM <2.5µm), in condensabili (xad) e condensa (cond) espressa in ng/Nm³®

composto	3MONITER/2008 (11-13/06/08)					8MONITER/2008 (28-30/06/08)				
	PM>10	PM10-2,5	PM<2,5	xad	cond	PM>10	PM10-2,5	PM<2,5	xad	cond
WHO										
PCB 81	<0,00009	0,0002	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0002
PCB 77	<0,00009	<0,00009	0,0007	0,0012	0,0006	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0007	0,0002
PCB 123	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0007	0,0013	<0,00009	0,0007	0,0018	0,0010
PCB 118	0,0017	0,0048	0,0012	0,0075	0,0057	0,0030	0,0035	0,0039	0,0070	0,0130
PCB 114	<0,00009	0,0004	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0004	0,0004	0,0008	<0,00009
PCB 105	0,0004	0,0021	0,0007	0,0019	0,0033	0,0012	0,0024	0,0020	0,0022	0,0034
PCB 126	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009
PCB 167	0,0005	0,0005	0,0007	0,0033	0,0013	0,0010	0,0008	0,0011	0,0019	0,0012
PCB 156	<0,00009	0,0004	0,0005	0,0006	0,0005	0,0005	<0,00009	<0,00009	0,0014	<0,00009
PCB 157	<0,00009	0,0002	<0,00009	0,0009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0005	<0,00009
PCB 180	0,0005	0,0027	0,0014	0,0053	0,0046	0,0025	0,0033	0,0039	0,0065	0,0068
PCB169	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009
PCB 170	<0,00007	0,0010	0,0006	0,0028	0,0027	0,0019	0,0019	0,0018	0,0039	0,0035
PCB 189	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0002	<0,00009	0,0003	<0,00009	0,0002	<0,00009
tot	0,0039	0,0122	0,0058	0,0235	0,0195	0,0114	0,0127	0,0136	0,0268	0,0292
ALTRI PCB										
PCB 28	0,0011	0,0038	0,0017	0,0027	0,0070	0,0024	0,0031	0,0037	0,0065	0,0134
PCB 52	0,0002	0,0036	0,0005	0,0019	0,0050	0,0020	0,0016	0,0026	0,0048	0,0117
PCB 44	0,0003	0,0013	<0,00009	0,0048	0,0011	0,0015	0,0013	0,0016	0,0024	0,0057
PCB 95	0,0014	0,0036	0,0022	0,0039	0,0046	0,0039	0,0034	0,0041	0,0083	0,0168
PCB 101	0,0018	0,0068	0,0028	0,0059	0,0081	0,0050	0,0048	0,0059	0,0107	0,0206
PCB 99	0,0006	0,0016	0,0009	0,0037	0,0027	0,0019	0,0010	0,0022	0,0047	0,0076
PCB 110	0,0010	0,0050	0,0021	0,0113	0,0076	0,0039	0,0042	0,0053	0,0120	0,0182
PCB 151	0,0003	0,0009	0,0004	0,0020	0,0018	0,0017	0,0015	0,0013	0,0029	0,0043
PCB 149	0,0014	0,0031	0,0025	0,0086	0,0044	0,0041	0,0042	0,0043	0,0085	0,0131
PCB 146	<0,00009	0,0005	0,0002	0,0052	0,0013	0,0005	0,0010	0,0009	0,0019	0,0016
PCB 153	0,0018	0,0042	0,0020	0,0099	0,0060	0,0045	0,0041	0,0058	0,0032	0,0146
PCB 138	0,0004	0,0034	0,0016	0,0072	0,0057	0,0036	0,0031	0,0042	0,0091	0,0087
PCB 187	0,0003	0,0008	0,0006	0,0023	0,0025	0,0018	0,0016	0,0015	0,0035	0,0056
PCB 183	0,0002	0,0003	0,0003	0,0014	0,0008	0,0006	0,0010	0,0010	0,0026	0,0023
PCB 177	0,0004	0,0003	0,0003	0,0016	0,0011	0,0005	<0,00009	0,0008	0,0018	0,0015
tot	0,0110	0,0391	0,0182	0,0723	0,0595	0,0380	0,0359	0,0452	0,0829	0,1459

Tab. 7b concentrazione PCB rilevate nei campioni di luglio sottoposti ad analisi con ripartizione nelle 5 aliquote prelevate: polveri (PM >10µm, PM 10-2.5µm, PM<2.5µm), in condensabili (xad) e condensa (cond) espressa in ng/Nm³®

composto	9MONITER/2008 (11-13/06/08)					13MONITER/2008 (28-30/06/08)				
	PM>10	PM10-2.5	PM<2.5	xad	cond	PM>10	PM10-2.5	PM<2.5	xad	cond
WHO										
PCB 81	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009
PCB 77	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009
PCB 123	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0021	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0015
PCB 118	<0,0012	<0,00009	0,0010	0,0065	0,0114	<0,00009	0,0009	<0,00009	0,0052	0,0023
PCB 114	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0006	<0,00009	<0,00009	0,0004	<0,00009	0,0005	<0,00009
PCB 105	0,0025	<0,00009	0,0010	0,0028	0,0025	<0,00009	<0,00009	0,0005	0,0023	0,0020
PCB 126	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009
PCB 167	0,0005	<0,00009	<0,00009	0,0009	0,0010	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0007	0,0013
PCB 156	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0008
PCB 157	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009
PCB 180	0,0006	0,0006	0,0001	0,0057	0,0088	<0,00009	0,0005	0,0003	0,0046	0,0027
PCB169	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009
PCB 170	<0,00009	0,0018	<0,00009	0,0021	0,0033	<0,00009	0,0005	0,0003	0,0017	<0,00009
PCB 189	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0006	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0005	<0,00009
tot	0,0049	0,0024	0,0021	0,0193	0,0291	0,00009	0,0023	0,0012	0,0155	0,0106
altri PCB										
PCB 28	0,0016	<0,00009	<0,00009	0,0068	<0,00009	0,0013	0,0006	<0,00009	0,0055	0,0024
PCB 52	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0036	0,0036	0,0002	<0,00009	0,0007	0,0029	0,0013
PCB 44	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0047	0,0044	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0038	<0,00009
PCB 95	0,0025	<0,00009	<0,00009	0,0065	0,0039	<0,00009	0,0006	<0,00009	0,0052	0,0018
PCB 101	0,0022	0,0017	<0,00009	0,0097	0,0173	0,0004	<0,00009	0,0006	0,0078	0,0040
PCB 99	<0,00009	0,0002	<0,00009	0,0029	0,0031	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0024	0,0022
PCB 110	0,0011	0,0008	<0,00009	0,0066	0,0143	0,0002	0,0002	0,0007	0,0053	0,0036
PCB 151	<0,00009	<0,00009	0,0011	<0,00009	0,0031	0,0003	<0,00009	0,0009	<0,00009	0,0013
PCB 149	<0,00009	0,0007	<0,00009	0,0031	0,0126	<0,00009	0,0008	0,0005	0,0025	0,0036
PCB 146	0,0005	0,0004	0,0007	0,0008	0,0019	<0,00009	0,0003	<0,00009	0,0006	0,0011
PCB 153	0,0016	0,0015	<0,00009	0,0049	0,0128	0,0007	0,0001	0,0007	0,0039	0,0055
PCB 138	0,0006	0,0007	0,0009	0,0042	0,0087	0,0001	0,0005	0,0002	0,0034	0,0056
PCB 187	0,0005	<0,00009	<0,00009	0,0028	0,0056	0,0003	0,0001	<0,00009	0,0022	0,0024
PCB 183	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0021	0,0021	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0017	0,0007
PCB 177	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0013	<0,00009	<0,00009	<0,00009	<0,00009	0,0020
tot	0,0106	0,0060	0,0027	0,0584	0,0948	0,0035	0,0031	0,0043	0,0471	0,0374

Tab. 8 concentrazione totale PCB riscontrata in ciascun campione espressa in ng/Nm³® (non vi è un valore limite normato)

	3MONITER/2008 (11-13/06/08)	8MONITER/2008 (28-30/06/08)	9MONITER/2008 (30/06-02/07/08)	13MONITER/2008 (16-18/07/08)
PCB diossina simili (WHO)	0,065	0,094	0,058	0,032
altri PCB	0,2	0,348	0,172	0,096
totale	0,265	0,442	0,230	0,128

Nei grafici successivi viene mostrata la composizione dei PCB trovati e la loro ripartizione nelle tre fasi campionate: fase solida (filtri), condensabile (condensa) e incondensabile (xad).

Fig.15 ripartizione percentuale dei PCB tra diossina simili e altri PCB (dato medio)

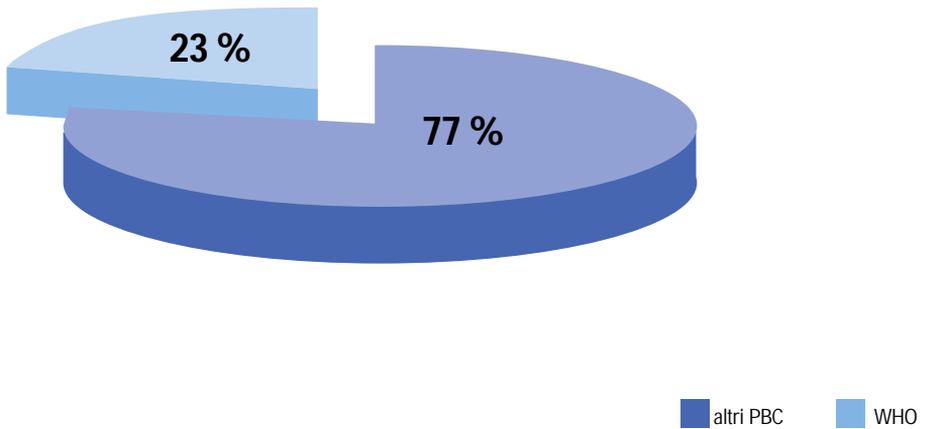


Fig.16 composizione media dei PCB riscontrati dall'analisi dei campioni

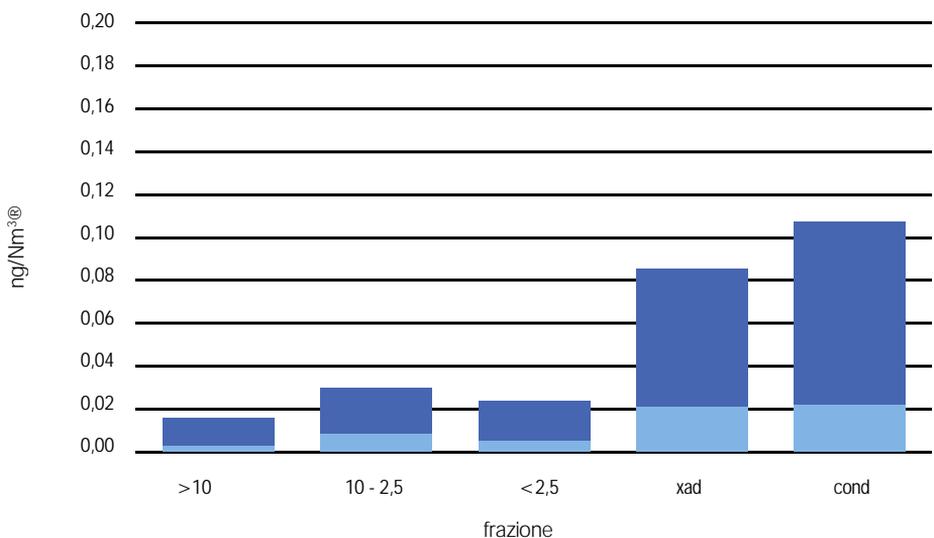


Fig.17 composizione dei PCB riscontrati dall'analisi dei campioni: dato per singolo campione

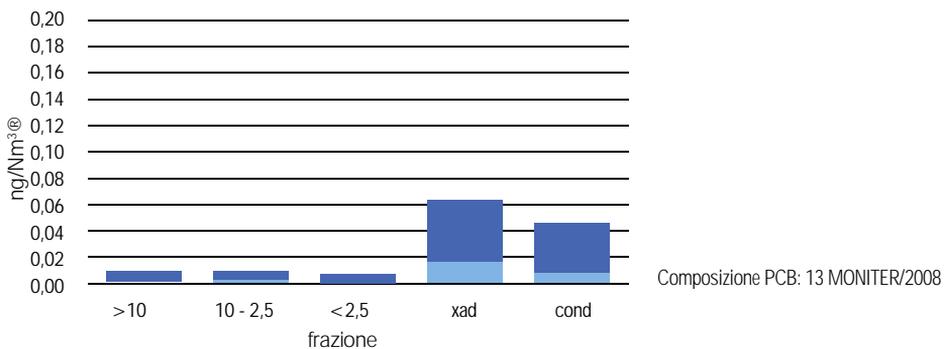
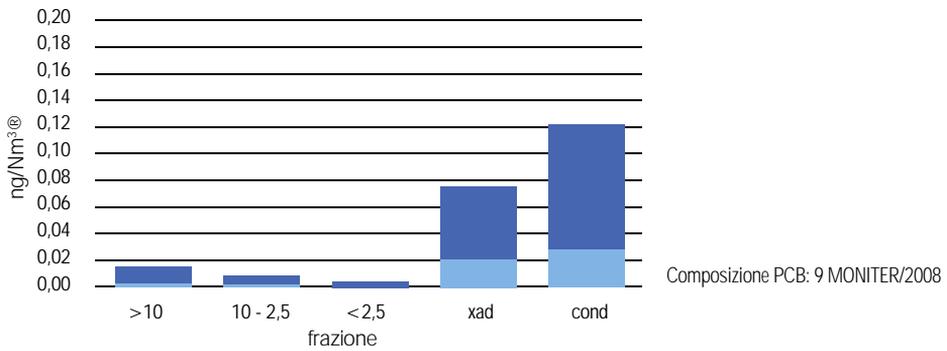
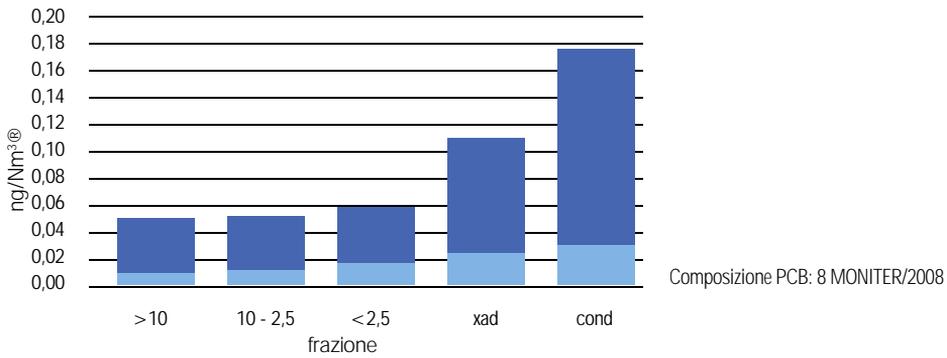
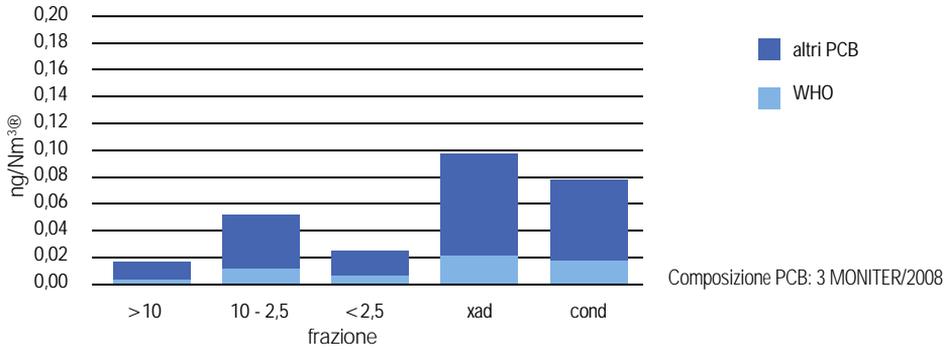


Fig.18 ripartizione PCB totali nelle tre fasi campionate

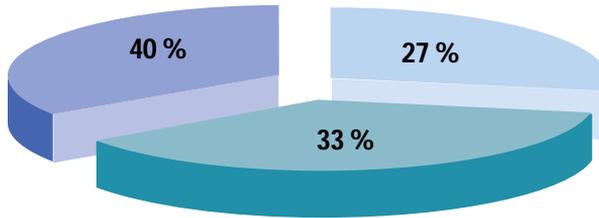


Fig.19a ripartizione PCB diossina simile (WHO) nelle tre fasi: dato medio

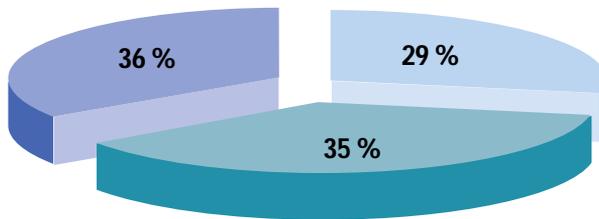
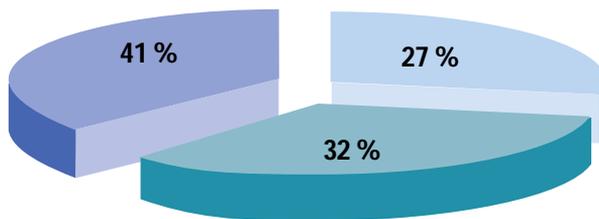


Fig.19b ripartizione altri PCB nelle tre fasi: dato medio



xad
 cond
 filtri

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Tab. 9a concentrazione IPA rilevate nei campioni di giugno sottoposti ad analisi con ripartizione nelle 5 aliquote prelevate: polveri (PM >10µm, PM 10-2.5µm PM<2.5µm), in condensabili (xad) e condensa (cond) espressa in ng/Nm³®

composto	3MONITER/2008 (11-13/06/08)					8MONITER/2008 (28-30/06/08)				
	PM >10	PM 10-2,5	PM <2,5	xad	cond	PM >10	PM 10-2,5	PM <2,5	xad	cond
naftalene	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
acenaftilene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
acenaftene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
fluorene	<0,001	<0,001	0,05	<0,001	<0,001	0,01	0,01	<0,001	<0,001	0,02
fenantrene	0,11	0,14	2,25	0,11	0,20	0,19	0,02	0,03	0,07	0,42
antracene	0,04	0,04	0,47	0,03	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,04
fluorantene	0,17	0,15	0,31	1,02	0,20	0,16	0,08	0,09	0,12	0,18
pirene	0,39	0,36	0,70	3,27	0,38	0,31	0,09	0,06	0,26	0,32
benzo(a)antracene	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	<0,001	0,01	<0,001	0,02	0,01	0,01
crisene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,02	<0,001	0,20	0,01	<0,001
benzo(b+)fluorantene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,20	<0,001	<0,001
benzo(k)fluorantene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,52	<0,001	<0,001
benzo(e)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
benzo(a)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
indeno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,96	<0,001	<0,001
dibenzo(ah)antracene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	1,42	<0,001	<0,001
benzoghiperilene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,21	<0,001	1,69	<0,001	0,13
dibenzo(a)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
dibenzo(ae)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
dibenzo(ai)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
dibenzo(ah)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
totale	0,72	0,70	3,82	4,45	0,84	0,94	0,21	5,19	0,49	1,11

Tab. 9b concentrazione IPA rilevate nei campioni di luglio sottoposti ad analisi con ripartizione nelle 5 aliquote prelevate: polveri (PM >10µm, PM 10-2.5µm PM<2.5µm), in condensabili (xad) e condensa (cond) espressa in ng/Nm³®

composto	9MONITER/2008 (30/06-02/07/08)					13MONITER/2008 (16-18/07/08)				
	PM>10	PM10-2,5	PM<2,5	xad	cond	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	xad	cond
naftalene	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	<0,001
acenaftilene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
acenaftene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
fluorene	0,05	0,03	0,02	0,09	0,02	0,02	0,03	0,02	0,06	0,02
fenantrene	0,12	0,10	0,09	0,28	0,11	0,08	0,08	0,08	0,25	0,09
antracene	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
fluorantene	0,04	0,05	0,05	0,24	0,05	0,04	0,03	0,04	0,24	0,09
pirene	0,04	0,03	0,03	0,34	0,04	0,02	0,01	0,03	0,25	0,05
benzo(a)antracene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	<0,001
crisene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	0,04	0,02
benzo(b+)fluorantene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
benzo(k)fluorantene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
benzo(e)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
benzo(a)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
indeno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
dibenzo(ah)antracene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
benzoghiperilene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
dibenzo(a)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
dibenzo(ae)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
dibenzo(ai)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
dibenzo(ah)pirene	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
totale	0,27	0,25	0,24	0,99	0,27	0,18	0,18	0,20	0,88	0,28

Tab. 10 concentrazione totale IPA riscontrata su ciascun campione e confronto con il limite normato (limite normato 10.000 ng/Nm³@)

	3MONITER/2008 (11-13/06/08)	8MONITER/2008 (28-30/06/08)	9MONITER/2008 (30/06-02/07/08)	13MONITER/2008 (16-18/07/08)
conc. totale	10,530	7,940	2,020	1,720

Nei grafici successivi viene mostrata la ripartizione degli IPA nelle tre fasi di campionamento: fase solida (filtri), condensabile (condensa) e incondensabile (xad).

Fig. 20 : ripartizione IPA nella tre fasi campionate: dato per singolo campione

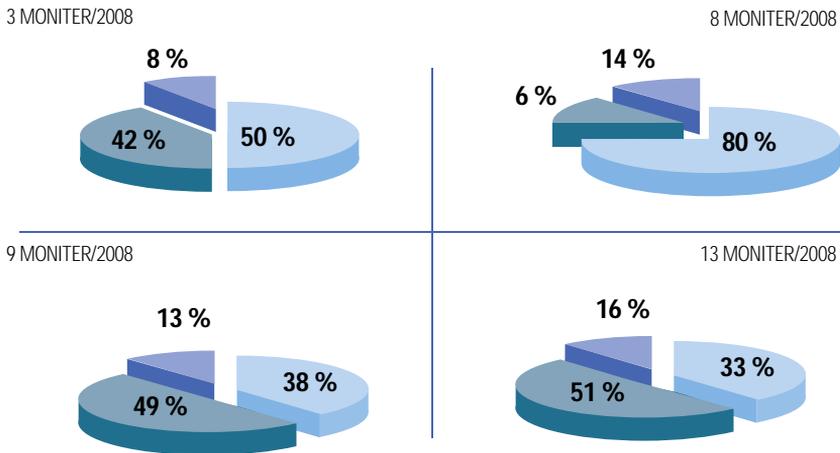
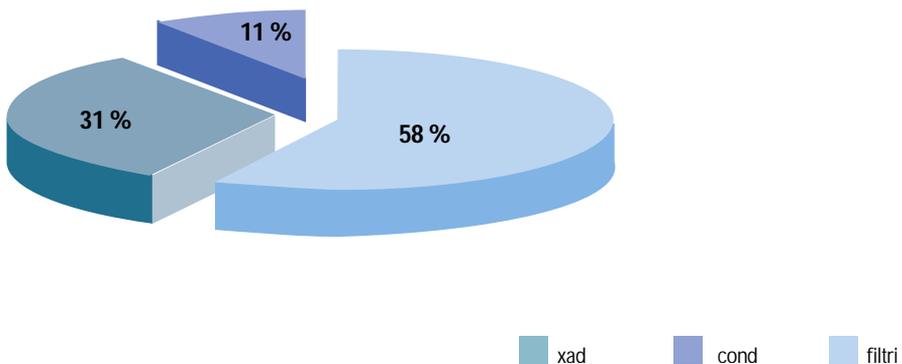


Fig. 21: ripartizione IPA nella tre fasi campionate: valore medio



Osservazioni

1. Le concentrazioni di diossine, furani e IPA risultano ampiamente al di sotto dei limiti normati e autorizzati,
2. considerando che la percentuale di recupero è stata di circa un 30% (verificata mediante la marcatura dei filtri prima del campionamento) è possibile stimare un'emissione di PCDD e PCDF dell'ordine di 1pgl-TE/Nm³, comunque ampiamente al di sotto dei limiti normati e autorizzati.
3. per quanto riguarda PCDD e PCDF le specie trovate sono principalmente i congeneri epta ed octa (H7CDD, OCDD, H7CDF e OCDF) alle quali si aggiunge la presenza degli H6CDF in un solo campionamento sui quattro effettuati.
4. la concentrazione totale di PCDD e PCDF risulta sostanzialmente costante nei quattro campionamenti effettuati,
5. PCDD e PCDF risultano presenti principalmente nella fase incondensabile e condensabile mentre paiono trascurabili nella fase solida (polveri),
6. i PCB, sia diossina simili che altri, risultano equamente distribuiti nelle tre fasi,
7. solo un 25% circa dei PCB riscontrati appartiene alla famiglia dei diossina simili,
8. gli IPA, se pur con alcune differenze tra un campionamento e l'altro, risultano presenti principalmente nella fase polverulenta e negli in condensabili,
9. per quanto riguarda gli IPA è stata riscontrata principalmente la presenza di: fenantrene, antracene, fluorantene, pirene e naftalene.

Metalli totali

Risultati

I risultati di seguito riportati sono espressi in concentrazione riferita all'11% di ossigeno. Sono state evidenziate le concentrazioni risultate superiori al limite di rilevabilità.

Tab. 11a concentrazione di metalli totali rilevate nel campione del 9-11 luglio sottoposti ad analisi con ripartizione nelle 7 aliquote prelevate: polveri (PM >10µm, PM 10-2.5µm PM<2.5µm), condensa e fase gassosa (1°, 2° e 3° gorg) espressa in µg/Nm³@

11 MONITER/2008							
analita	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa	1°gorg	2°gorg	3°gorg
berillio	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,07	<0,0675	<0,025	<0,02
alluminio	<1,3	<1,3	<1,3	<0,7	4,9	2,3	2,0
calcio	<6,4	<6,4	<6,4	---	---	---	---
vanadio	<0,0064	<0,0064	<0,0064	<0,7	<0,675	<0,25	<0,2
cromo tot	<0,13	<0,13	<0,13	<0,07	0,07	0,04	<0,02
manganese	<0,0064	<0,0064	0,01	<3,5	101,5	2,2	<1
ferro	0,28	<0,14	1,3	<14	19,0	<5	<4
cobalto	<0,00064	<0,00064	<0,00064	<0,07	<0,0675	<0,025	<0,02
nichel	<0,0064	<0,0064	<0,0064	<0,7	<0,675	<0,25	<0,2
rame	<0,013	<0,013	0,01	<1,4	<1,35	<0,5	<0,4
zinc	<0,13	<0,13	0,14	<0,7	10,7	4,3	5,3
arsenico	<0,00064	<0,00064	<0,00064	<0,07	<0,0675	<0,025	<0,02
selenio	<0,064	<0,064	<0,064	<0,7	<0,675	<0,25	<0,2
stronzio	<0,0064	<0,0064	0,02	---	---	---	---
argento	<0,0064	<0,0064	<0,0064	<0,07	<0,0675	<0,025	<0,02
cadmio	<0,00013	<0,00014	0,0008	<0,07	<0,0675	<0,025	<0,02
stagno	<0,00064	<0,00064	0,01	<7	<6,75	<2,5	<2
antimonio	<0,00013	0,0004	0,03	<0,07	<0,0675	<0,025	<0,02
bario	<0,256	<0,256	<0,256	<20	<2,7	<1	<0,8
tallio	<0,000064	<0,000064	<0,000064	<0,07	<0,0675	<0,025	<0,02
piombo	<0,0064	<0,0064	0,03	<0,07	0,45	0,15	0,07
mercurio	---	---	---	0,92	0,43	0,34	0,02
mercurio da gorgogliatori specifici					7,9	<0,1	<0,1

Tab. 11b concentrazione di metalli totali rilevate nel campione del 14-16 luglio sottoposti ad analisi con ripartizione nelle 7 aliquote prelevate: polveri (PM >10µm, PM 10-2.5µm PM<2.5µm), condensa e fase gassosa (1°, 2° e 3° gorg) espressa in µg/Nm³@

12 MONITER/2008							
analita	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa	1°gorg	2°gorg	3°gorg
berillio	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,065	<0,15	<0,034	<0,031
alluminio	<1,19	<1,19	<1,19	<0,65	5,2	6,2	0,67
calcio	<5,95	<5,95	<5,95	---	---	---	---
vanadio	<0,006	<0,006	<0,006	<0,65	<1,5	<0,34	<0,31
cromo tot	<0,119	<0,119	<0,119	<0,065	<0,15	<0,034	<0,031
manganese	<0,006	<0,006	0,01	<3,25	<7,6	<1,675	17,446
ferro	0,26	0,24	1,3	<13	<30,4	<6,7	<6,1
cobalto	<0,0006	<0,0006	<0,0006	<0,065	<0,15	<0,034	<0,031
nichel	<0,006	<0,006	0,008	<0,65	<1,5	<0,34	<0,31
rame	<0,0119	<0,0119	0,04	<1,3	<3,04	<0,72	<0,61
zinc	<0,119	<0,119	0,35	3,0	7,3	0,74	<0,31
arsenico	<0,0006	<0,0006	<0,0006	<0,065	<0,15	<0,034	<0,031
selenio	<0,06	<0,06	<0,06	<0,65	<1,5	<0,34	<0,31
stronzio	<0,006	<0,006	0,02	---	---	---	---
argento	<0,006	<0,006	<0,006	<0,065	<0,15	<0,034	<0,031
cadmio	<0,000119	<0,000119	0,003	<0,065	<0,15	<0,034	<0,031
stagno	<0,00006	0,0006	0,02	<6,5	<15	<3,4	<3,1
antimonio	0,0001	0,001	0,05	<0,065	<0,15	<0,034	<0,031
bario	<0,238	<0,238	<0,238	<2,6	<6,1	<1,36	<1,22
tallio	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,065	<0,15	<0,034	<0,031
piombo	<0,006	<0,006	0,09163	<0,065	0,2135	0,17	0,16
mercurio	---	---	---	0,68	1,7	0,09	<0,031
mercurio da gorgogliatori specifici					0,5	0,1	<0,1

Nella tabella che segue viene proposto un confronto tra i valori di concentrazione trovati e i limiti normati e autorizzati espressi come sommatorie.

Tab.12: confronto tra i valori di concentrazione riscontrati e i valori limite normati per gruppi di metalli come previsto dal D. lgs.133/05 espressi in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

	11 MONITER/ 2008($\mu\text{g}/\text{Nmc}$)	12 MONITER/ 2008 ($\mu\text{g}/\text{Nmc}$)	valore limite ($\mu\text{g}/\text{Nmc}$)
antimonio			
arsenico			
piombo			
cromo tot			
cobalto	104,5	18,2	500
rame			
manganese			
nicel			
vanadio			
cadmio	0,001	0,003	50
tallio			
mercurio da gorg. specifici	7,9	0,6	50

Poiché i limiti di rilevabilità risultano molto diversi a seconda che si prenda in considerazione l'analisi sul materiale particellare piuttosto che sulla condensa o nelle soluzioni di gorgogliamento, può risultare fuorviante proporre analisi di ripartizione di ciascun metallo tra fase solida e fase gassosa.

Considerando nulla la presenza di un dato metallo qualora l'esito dell'analisi sia inferiore al limite di rilevabilità, è possibile raggruppare i metalli ricercati sulla base della loro presenza o assenza in una data fase; ne risulta in tal modo lo schema sotto riportato:

Tab.13: quadro riassuntivo dei risultati delle analisi

Assenti	Presenti		
	solo fase solida	solo fase gassosa	entrambe le fasi
berillio	nichel	alluminio	manganese
calcio	rame	cromo tot	ferro
vanadio	stronzio	mercurio	zinco
cobalto	cadmio		piombo
arsenico	stagno		
selenio	antimonio		
argento			
bario			
tallio			

Osservazioni

1. La concentrazione di metalli riscontrata risulta entro i limiti normati,
2. i risultati delle analisi dei due campioni prodotti nell'arco della campagna, denota una certa variabilità nella concentrazione e presenza di metalli nei fumi emessi.

Metalli idrosolubili

Risultati

Nella tabella che segue viene proposto un confronto tra i valori di concentrazione trovati (espressi come sommatoria di analiti) e i limiti normati e autorizzati così come indicato dal D.Lgs 133/05.

analita	1 MONITER/2008			10 MONITER/2008		
	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5
nicel	0,27	0,37	2,12	0,59	0,53	4,31
rame	0,45	0,48	7,88	0,86	0,57	12,69
manganese	0,86	1,72	4,81	1,23	0,89	5,63
cromo	0,73	0,54	0,64	0,30	0,68	1,75
cadmio	<ldr	0,03	0,63	0,04	<ldr	0,50
piombo	<ldr	<ldr	1,42	0,35	<ldr	6,97
alluminio	1,91	1,66	5,50	3,02	1,92	14,66
ferro	3,68	2,89	5,11	5,56	5,06	179,07
antimonio	<ldr	0,20	5,29	<ldr	<ldr	3,12
vanadio	0,20	0,47	1,09	0,14	<ldr	<ldr
arsenico	<ldr	<ldr	<ldr	<ldr	<ldr	<ldr
stronzio	0,70	0,79	24,39	0,35	0,62	22,30
zinco	175,80	42,54	477,21	140,31	<ldr	627,18

Tab. 14a concentrazione di metalli idrosolubili rilevate nei campioni di polveri del 4-6 giugno e del 7-9 luglio sottoposti ad analisi ed espressa in ng/Nm³®

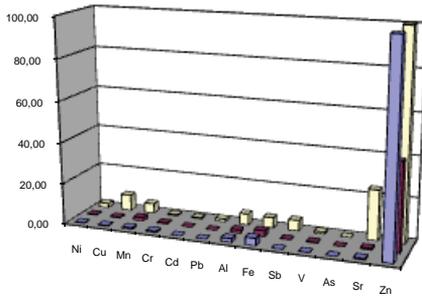
analita	14 MONITER/2008			15 MONITER/2008		
	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5
nicel	0,41	0,39	5,48	0,54	0,52	1,48
rame	1,29	0,92	16,71	0,41	1,30	4,77
manganese	0,73	0,65	3,60	0,63	0,51	2,78
cromo	0,66	0,96	1,84	<ldr	0,48	0,74
cadmio	0,05	<ldr	0,64	<ldr	<ldr	0,62
piombo	0,35	0,23	21,78	<ldr	<ldr	2,00
alluminio	2,86	3,43	11,64	1,93	<ldr	3,68
ferro	5,83	4,70	80,09	3,44	2,97	4,43
antimonio	<ldr	<ldr	2,85	<ldr	0,22	8,57
vanadio	<ldr	<ldr	0,64	<ldr	<ldr	0,58
arsenico	<ldr	<ldr	<ldr	<ldr	<ldr	<ldr
stronzio	1,09	0,66	20,23	0,43	0,67	17,08
zinco	48,31	21,31	763,88	26,02	38,36	<ldr

Tab. 14b concentrazione di metalli idrosolubili rilevate nei campioni di polveri del 21-24 luglio e del 24-25 luglio sottoposti ad analisi ed espressa in ng/Nm³®

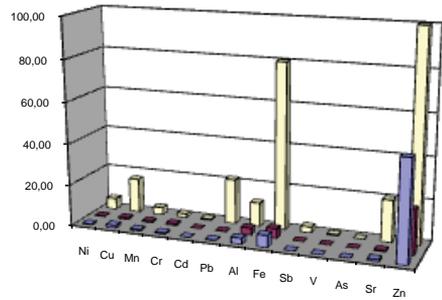


Si riportano di seguito le elaborazioni grafiche dei risultati ottenuti contenute nella specifica relazione conclusiva elaborata dal gruppo dell'Università di Ferrara (allegato 4 parti a e b). Le concentrazioni qui utilizzate non sono riferite all'11% di ossigeno.

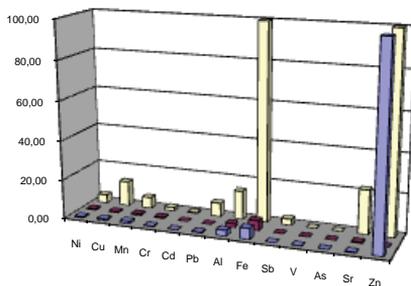
1 MONITER/2008



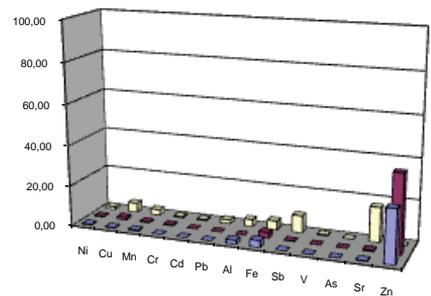
14 MONITER/2008



10 MONITER/2008



15 MONITER/2008



■ PM>10 ■ PM10-2,5 ■ PM<2,5

Fig. 22 concentrazione dei metalli ricercati nelle tre frazioni granulometriche isolate

Si propone infine un confronto tra i dati medi di concentrazione di metalli idrosolubili e metalli totali (sui soli filtri o complessivamente su entrambe le fasi solida e gassosa): si precisa che il confronto è puramente indicativo in quanto i dati sono stati ottenuti dall'analisi di campioni differenti.

Tab. 15 confronto tra metalli idrosolubili e metalli totali: valore medio espresso in ng/Nm³®

analita	IDROSOLUBILI		TOTALI
	solo filtro	solo filtro	filtro+gorg
nichel	4,25	4,17	4,17
rame	12,08	27,33	27,33
manganese	6,01	12,35	60570,35
cromo	2,47	<ldr	51,25
cadmio	0,67	0,39	0,39
piombo	8,62	59,90	665,35
alluminio	13,64	<ldr	10603,50
ferro	75,71	1648,60	11166,10
antimonio	5,17	36,90	36,90
vanadio	1,41	<ldr	<ldr
arsenico	<ldr	<ldr	<ldr
stronzio	22,33	18,99	18,99
zinco	754,43	242,95	14393,95

Acidi organici solubili

Tenuto conto della scarsa quantità di materiale a disposizione, si è deciso di procedere accorpando gli estratti acquosi ottenuti dai filtri secondo lo schema sotto riportato; le condense sono state invece analizzate singolarmente.

{
 1 MONITER/2008 PM>10µm
 10 MONITER/2008 PM>10µm
 14 MONITER/2008 PM>10µm
 15 MONITER/2008 PM>10µm
 } CAMPIONE 1

{
 1 MONITER/2008 PM 2.5-10µm
 10 MONITER/2008 PM 2.5-10µm
 14 MONITER/2008 PM 2.5-10µm
 15 MONITER/2008 PM 2.5-10µm
 } CAMPIONE 2

{
 1 MONITER/2008 PM < 2.5µm
 10 MONITER/2008 PM < 2.5 µm
 14 MONITER/2008 PM < 2.5 µm
 15 MONITER/2008 PM < 2.5 µm
 } CAMPIONE 3

Si rimanda alle specifiche relazioni per ulteriori approfondimenti (allegato 4, parti a e b).

Risultati

Si riportano integralmente, dalla relazione del gruppo che ha curato le analisi, le conclusioni sul lavoro eseguito:

“Per tutti i tre campioni analizzati, nessuno degli analiti ricercati ha presentato un segnale di risposta identificabile e quantificabile con il metodo analitico utilizzato. [...]”

L’analisi delle condense è stata eseguita singolarmente su ogni campione utilizzando il volume di 15ml a nostra disposizione. Anche in questo caso non è stato possibile individuare la presenza di nessuno degli analiti in esame”.

Componente carboniosa

Risultati

Si riportano di seguito i risultati ottenuti dall'analisi espressi come concentrazioni riferite all'11% di ossigeno. Per ulteriori approfondimenti si rimanda alla specifica relazione allegata (allegato 5 parti a e b).

analita	1 MONITER/2008				10 MONITER/2008			
	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa
C	1,16	0,79	4,31	607,70	0,43	0,41	2,64	361,41

Tab. 16a concentrazione di carbonio rilevate nei campioni (polveri e condensa) del 4-6 giugno e del 7-9 luglio sottoposti ad analisi ed espressa in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ®

analita	14 MONITER/2008				15 MONITER/2008			
	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa
C	0,46	0,72	2,33	194,63	0,66	0,55	4,49	876,12

Tab. 16b concentrazione di carbonio rilevate nei campioni (polveri e condensa) del 21-24 luglio e del 24-25 luglio sottoposti ad analisi ed espressa in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ®

VALORI MEDI				
analita	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa
C	0,68	0,62	3,45	509,97

Tab. 17 concentrazione di carbonio rilevata nei campioni: dato medio espresso in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ®

Si propone di seguito un confronto tra le concentrazioni riscontrate nei quattro campioni analizzati e il limite medio giornaliero normato (10 mg/Nmc) per la sostanza organica sottoforma di gas e vapori espressa come TOC. Si evidenzia che la metodica di analisi utilizzata per i campioni di monitor differisce da quella prevista dal D. lgs. 133/2005 e che pertanto tale confronto risulta puramente indicativo.

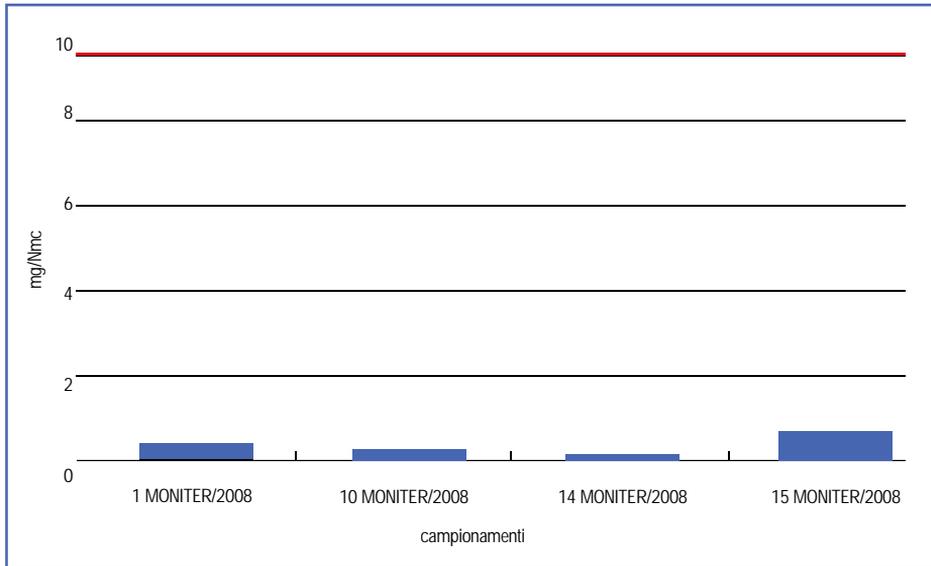


Fig. 23 confronto tra le concentrazioni di carbonio riscontrate e il valore limite normato

Anioni e Cationi

Risultati

Si riportano di seguito i risultati ottenuti dall'analisi espressi come concentrazioni riferite all'11% di ossigeno

analita	1 MONITER/2008				10 MONITER/2008			
	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa
F ⁻				1,25				2,56
Ac ⁻	-	-	-	2,50	-	-	-	3,84
Pr ⁻				n.a.				n.a.
For ⁻	-	-	-	1,25	-	-	-	n.a.
Ms ⁻	<lod	<lod	n.a.	n.a.	<lod	n.a.	0,06	n.a.
Cl ⁻	0,48	0,48	3,37	301,35	0,56	0,59	1,00	343,47
NO ₂ ⁻				58,77				25,63
Br ⁻	0,03	<lod	<lod	13,75	0,06	<lod	<lod	30,76
NO ₃ ⁻				30,01				41,01
Su ²⁻	-	-	-	2,50	-	-	-	14,10
SO ₄ ²⁻	0,18	0,48	11,17	1743,08	1,40	0,87	16,01	4451,03
Os ²⁻	-	-	-	36,26	-	-	-	28,20
PO ₄ ³⁻	-	-	-	32,51	-	-	-	84,59
Na ⁺	n.a.	n.a.	3,88	6,25	n.a.	n.a.	4,11	5,13
NH ₄ ⁺	0,02	0,03	0,10	1489,25	0,29	0,17	0,50	1863,46
K ⁺	n.a.	n.a.	0,28	18,76	n.a.	n.a.	0,19	6,41
Mg ²⁺	n.a.	n.a.	0,51	1,25	n.a.	n.a.	0,39	3,84
Ca ²⁺	n.a.	n.a.	2,05	223,82	n.a.	n.a.	1,51	442,16

Tab. 18a concentrazione di anioni e cationi rilevate nei campioni (polveri e condensa) del 4-6 giugno e del 7-9 luglio sottoposti ad analisi ed espressa in µg/Nm³®



analita	14 MONITER/2008				15 MONITER/2008			
	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa	PM>10	PM 10-2,5	PM<2,5	condensa
F ⁻				1,46				2,12
Ac	-	-	-	4,39	-	-	-	n.a.
Pr			-	n.a.			-	n.a.
Fo ⁻	-	-	-	n.a.	-	-	-	n.a.
Ms	<lod	n.a.	0,08	n.a.	<lod	<lod	0,02	n.a.
Cl ⁻	0,39	0,49	0,59	289,75	0,71	0,85	3,90	334,52
NO ₂ ⁻	-	-	-	81,95	-	-	-	1,06
Br	0,02	<lod	<lod	19,02	0,02	<lod	<lod	13,81
NO ₃ ⁻	-	-	-	30,73	-	-	-	38,23
Su ²⁻				23,41				n.a.
SO ₄ ²⁻	1,17	1,07	15,58	2746,73	0,70	0,62	15,65	3612,80
Os ²⁻				32,19				12,74
PO ₄ ³⁻	-	-	-	106,83	-	-	-	8,50
Na ⁺	n.a.	n.a.	3,34	51,22	n.a.	n.a.	5,34	25,49
NH ₄ ⁺	0,21	0,22	0,63	2152,61	0,05	0,04	0,06	1043,91
K ⁺	n.a.	n.a.	0,20	24,88	n.a.	n.a.	0,46	22,30
Mg ²⁺	n.a.	n.a.	0,43	4,39	n.a.	n.a.	0,57	40,35
Ca ²⁺	n.a.	n.a.	1,42	613,15	n.a.	n.a.	1,94	1484,63

Tab. 18b concentrazione di anioni e cationi rilevate nei campioni (polveri e condensa) del 21-24 luglio e del 24-25 luglio sottoposti ad analisi ed espressa in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ®

VALORI MEDI				
analita	filtro 1	filtro 2	filtro 3	condensa
F ⁻	-	-	-	1,85
Ac	-	-	-	3,58
Pr	-	-	-	
Fo ⁻	-	-	-	1,25
Ms	-	-	0,05	
Cl ⁻	0,54	0,60	2,21	317,27
NO ₂ ⁻	-	-	-	41,85
Br	0,03			19,34
NO ₃ ⁻	-	-	-	35,00
Su ²⁻	-	-	-	13,34
SO ₄ ²⁻	0,86	0,76	14,60	3138,41
Os ²⁻	-	-	-	27,35
PO ₄ ³⁻	-	-	-	58,10
Na ⁺			4,17	22,02
NH ₄ ⁺	0,14	0,12	0,32	1637,31
K ⁺			0,28	18,09
Mg ²⁺	-	-	0,47	12,46
Ca ²⁺			1,73	690,94

Tab. 18c concentrazione di anioni e cationi: dato medio espresso in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ®

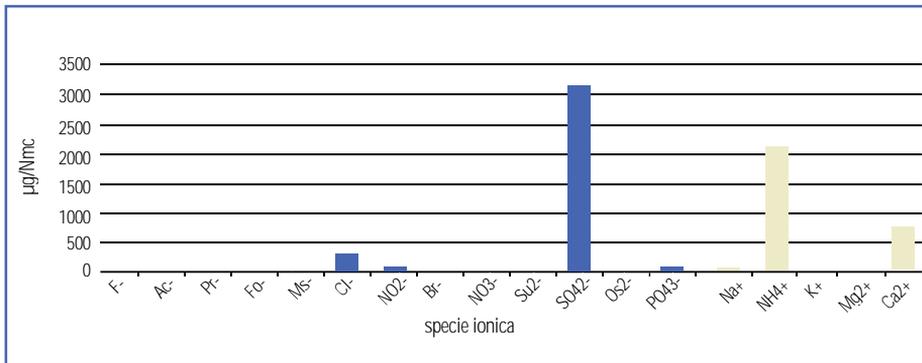


Fig. 24 concentrazione media di anioni e cationi nei campioni analizzati

Osservazioni

Le specie ioniche maggiormente presenti risultano essere:

- lone ammonio
- lone calcio
- lone cloruro
- lone solfato



Mentre per i primi due (i cationi) è possibile ipotizzarne un'origine nei reagenti utilizzati nell'impianto di abbattimento degli inquinanti presenti nei fumi, per gli altri due (anioni) l'origine è imputabile alla composizione e combustione del rifiuto stesso.

Per ogni osservazione in merito alle analisi e ad eventuali criticità riscontrate, si rimanda alla specifica relazione conclusiva (Allegato 6 parti a e b).

Caratterizzazione chimico-morfologica

Nel processo di analisi morfologica del particolato emesso, sono stati sottoposti ad analisi due campioni, composti da nove filtri in policarbonato ciascuno, ottenuti mediante campionamento con le linee (una di Arpa e l'altra del politecnico di Milano già descritte in precedenza) corredate di ELPI: valutare eventuali differenze tra i due campioni diviene importante per poter descrivere le particelle di nuova formazione (particolato secondario) derivanti da fenomeni di condensazione e nucleazione indotti dal sistema di campionamento adottato dal DIIAR.

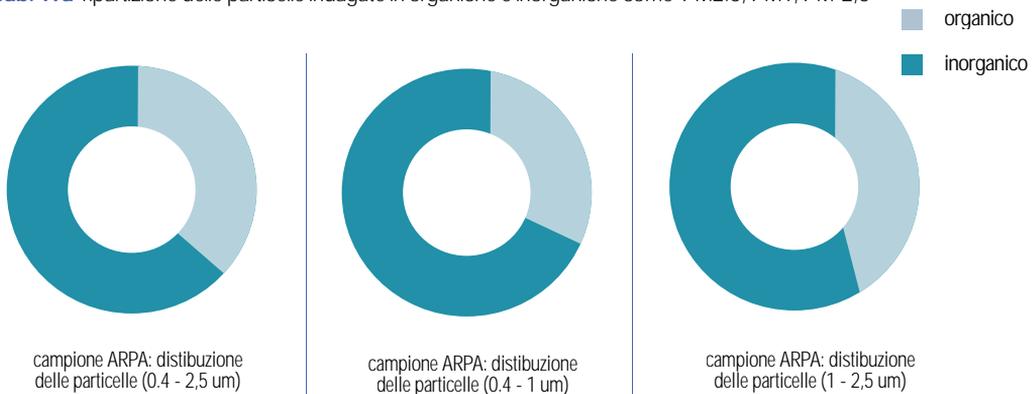
I filtri sono stati suddivisi tra il laboratorio ARPA di Reggio Emilia, per le analisi in SEM (microscopia elettronica a scansione) e il laboratorio dell'Università di Venezia dip. di Chimica-Fisica, per le analisi al TEM (microscopia elettronica a trasmissione). In particolare in SEM sono stati analizzati gli stadi dal 4 al 9 ovvero particelle con diametro aerodinamico compreso tra 0.170 e 2.5 μm mentre al TEM sono stati analizzati i primi sette stadi ovvero particelle con diametro aerodinamico compreso tra 30 nm e 1.0 μm .

Analisi al SEM

L'analisi al SEM dei campioni ARPA mostra una sostanziale omogeneità fra particelle di natura organica e le particelle di origine inorganica.

SUDDIVISIONE PARTICELLE				
	stadio 6	stadio 7	stadio 8	stadio 9
organico	55	12	13	76
inorganico	45	88	87	24

Tab. 19a ripartizione delle particelle indagate in organiche e inorganiche come PM2.5, PM1, PM-2,5



L'analisi EDX mostra una prevalenza di elementi quali zolfo, sodio, silicio e calcio la cui presenza è riscontrabile, se pur con percentuali differenti, in ogni stadio dimensionale.

Distribuzione percentuale degli elementi chimici riscontrati (ARPA)

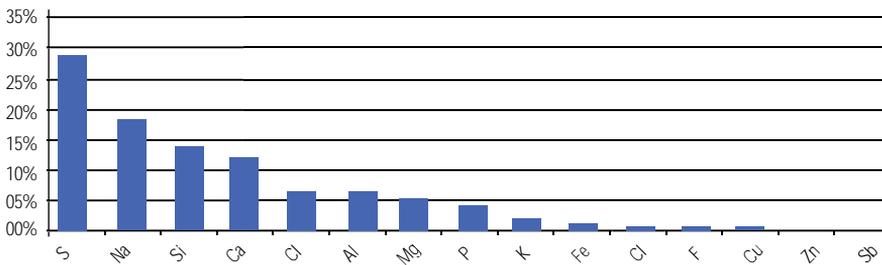
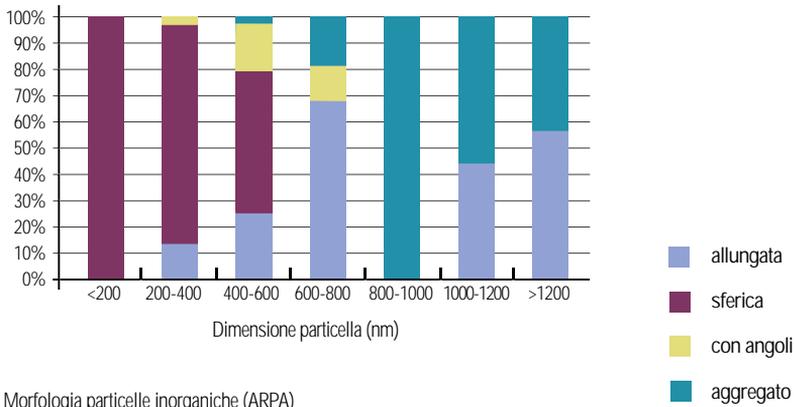


Fig. 26 composizione elementare percentuale dei campioni analizzati

Concentrandosi poi sulla morfologia delle particelle esaminate, è possibile notare come per le particelle organiche prevalga l'aspetto sferico in quelle più piccole mentre le particelle di maggiori dimensioni si presentano sotto forma di aggregati o particelle allungate (presumibilmente bacchette di solfato). Per quanto riguarda le particelle inorganiche, risulta non trascurabile la presenza di particelle anche di piccole dimensioni con aspetto sfaccettato e la presenza di angoli. Anche in questo caso, l'aspetto sferico prevale in particelle di piccole dimensioni mentre gli aggregati sono riscontrabili in frazioni di maggiori dimensioni.

Morfologia particelle organiche (ARPA)



Morfologia particelle inorganiche (ARPA)

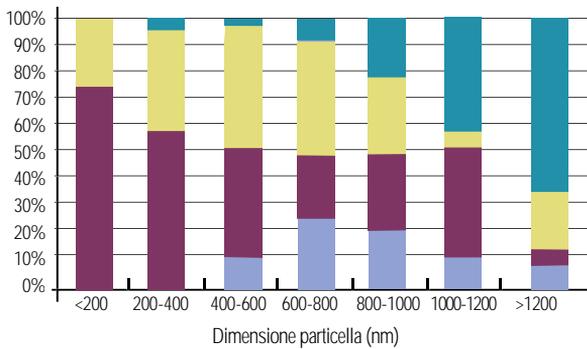


Fig. 27 analisi della morfologia delle particelle indagate suddivise tra organiche e inorganiche

Analogamente si è proceduto nell'analisi delle diverse frazioni del campione denominato POLIMI.

Anche in questo caso l'analisi mostra una sostanziale omogeneità fra particelle di natura organica e le particelle di origine inorganica.

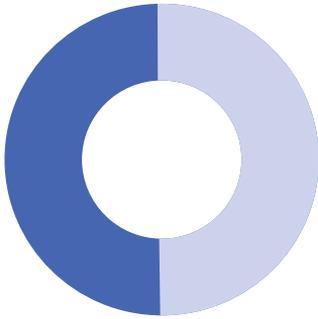
SUDDIVISIONE PARTICELLE						
	stadio 4	stadio 5	stadio 6	stadio 7	stadio 8	stadio 9
organico	31	76	60	32	12	53
inorganico	69	24	40	68	88	47

Tab. 20 ripartizione delle particelle analizzate tra natura organica e inorganica

Campione POLIMI: Distribuzione Particelle (0,17 - 2,5 μm)



Campione POLIMI: distribuzione particelle (0,17 - 1 μm)



Campione POLIMI: distribuzione particelle (1,0 - 2,5 μm)

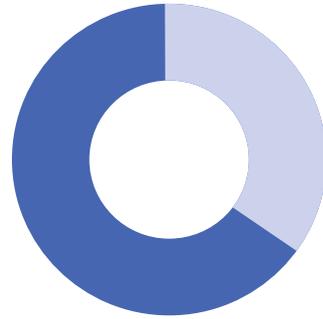


Fig. 28 ripartizione delle particelle indagate in organiche e inorganiche come PM2.5, PM1 e PM1-2.5

Gli elementi risultati più presenti all'analisi EDX sono stati come per il campione precedente sodio, zolfo, calcio e silicio.

Distribuzione percentuale degli elementi chimici riscontrati (POLIMI)

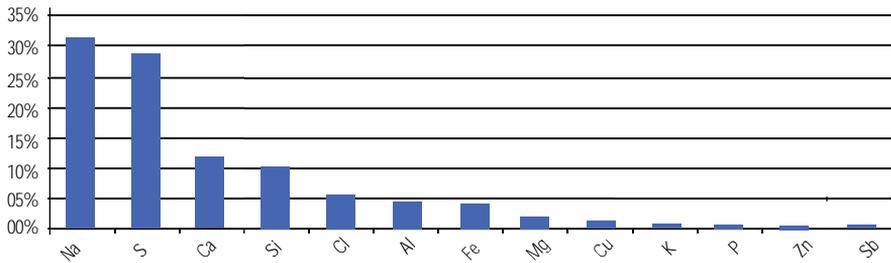
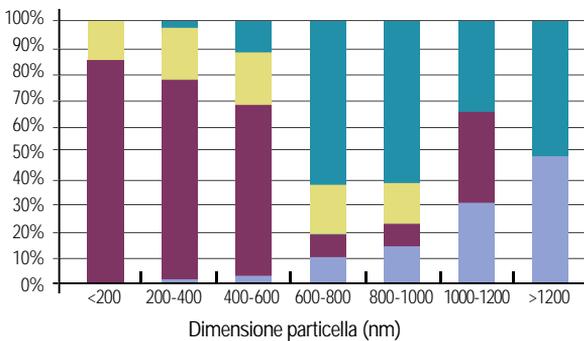


Fig. 29 composizione elementare percentuale dei campioni analizzati

Come per il campione ARPA, è possibile notare come le particelle aventi aspetto sferico prevalgano tra le dimensioni minori mentre l'aspetto allungato o di aggregato caratterizza particelle più grandi. In questo caso però è stata riscontrata una più consistente presenza di particelle con aspetto sfaccettato e la presenza di angoli.

Morfologia particelle organiche (POLIMI)



Morfologia particelle inorganiche (POLIMI)

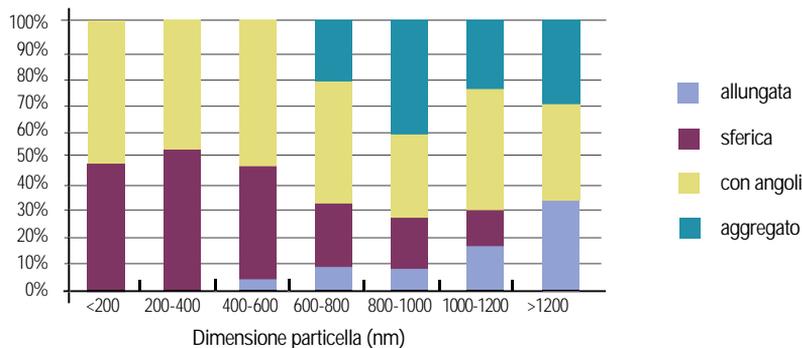
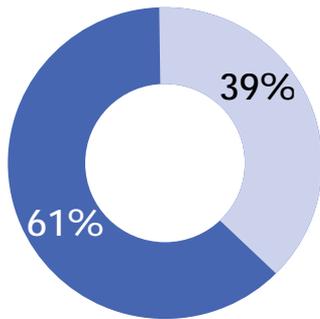


Fig. 30 analisi della morfologia delle particelle indagate suddivise tra organiche e inorganiche

Infine confrontando i due campioni è possibile notare che entrambi presentano la stessa composizione percentuale di particelle di natura organica e inorganica.

ARPA: distribuzione particelle (0,4 - 2,5 μm)



POLIMI: distribuzione particelle (0,4 - 2,5 μm)

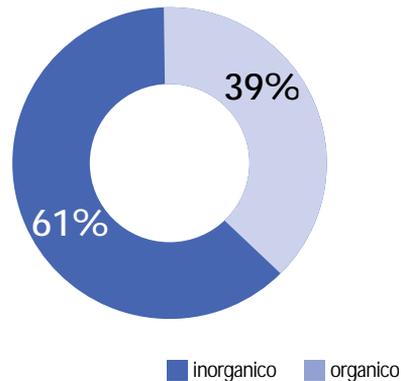


Fig. 31 confronto nella ripartizione tra particelle organiche e inorganiche dei campioni ARPA e POLIMI (0,4 μm < da < 2,5 μm)

Nel campione POLIMI sembrano prevalere leggermente particelle di piccolissime dimensioni e particelle con dimensione principale superiore a 1 μm mentre il campione ARPA pare più ricco di particelle con dimensioni intermedie.

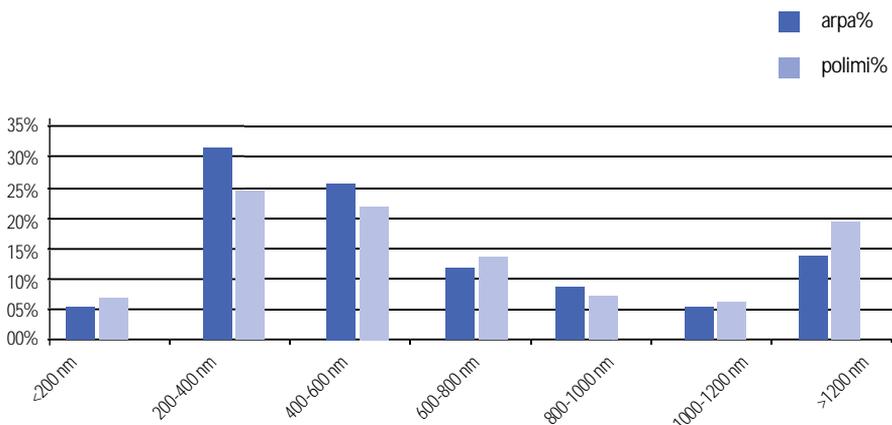


Fig. 32 confronto numerosità particelle in ciascuna classe dimensionale tra i campioni analizzati



Dal punto di vista della composizione chimica, entrambi i campioni risultano caratterizzati dalla presenza di zolfo, sodio, calcio e cloro. Altri elementi, quali silicio, rame e ferro, risultano presenti in percentuali differenti; infine fosforo, potassio, cromo e fluoro sono risultati presenti solo nel campione ARPA mentre zinco e antimonio solo nel campione POLIMI. Le differenze riscontrate possono essere legate alla non contemporaneità dei due campionamenti e ai limiti dell'indagine al SEM che prende in considerazione un numero di particelle difficilmente rappresentativo dell'intero campione.

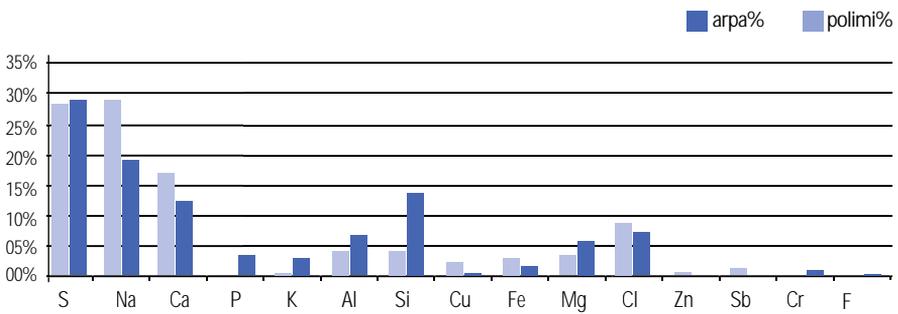


Fig. 33 confronto composizione elementare tra i campioni analizzati

Dal punto di vista morfologico nel campione ARPA sembrano prevalere particelle di aspetto sferico sia nella frazione organica che inorganica mentre il campione POLIMI pare presentare un numero maggiore di particelle sfaccettate caratterizzate dalla presenza di angoli nonché una quantità lievemente superiore di aggregati.

Morfologia delle particelle (0.4-2.5 μm)

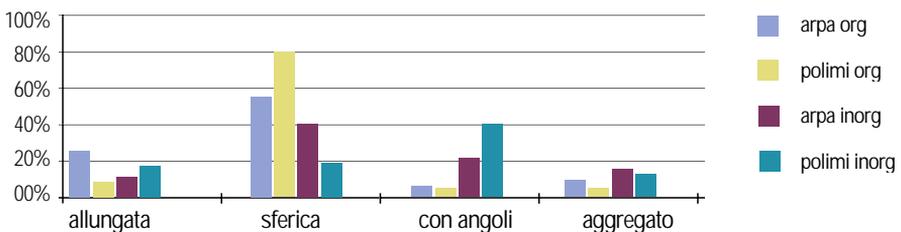
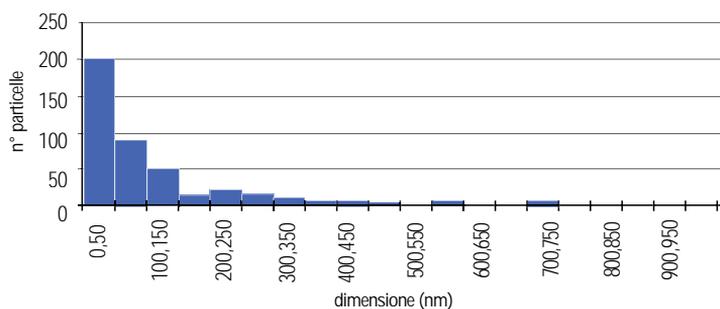


Fig. 34 confronto tra morfologia e natura delle particelle tra i campioni analizzati

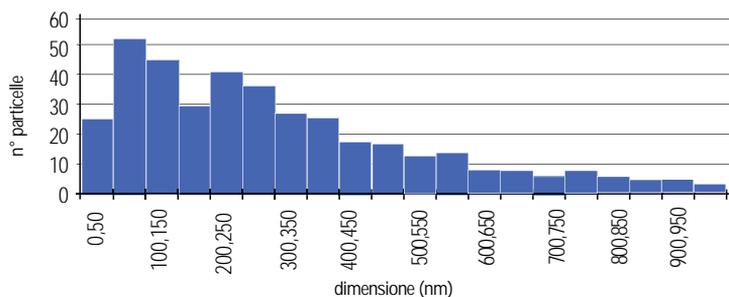
Analisi al TEM

Nelle figure che seguono sono riportate le distribuzioni delle dimensioni delle particelle. Il numero totale di particelle contate è 839, di cui 275 "organiche" (come è evidente dalla nota metodologica 1 riportata nell'allegato 7, la proporzione tra il numero di particelle organiche e inorganiche non ha alcun significato statistico). Di queste 449 (di cui 148 organiche) sono relative al campionamento ELPI (equivalente al campione ARPA visto nelle analisi al SEM) e 396 (di cui 126 organiche) a quello POLIMI. In fig. 35 si vede come il numero di particelle misurate decresca in modo piuttosto regolare con la dimensione. Dal confronto tra il campionamento ELPI e quello POLIMI è evidente che le distribuzioni ottenuti con ELPI sono molto più concentrate a valori dimensionali piccoli, mentre quelle POLIMI sono distribuite più omogeneamente su tutto il range dimensionale, evidentemente a causa del particolato secondario.

ELPI - totale



POLIMI - totale



Anche separando le particelle organiche da quelle inorganiche si vede che le particelle organiche del campionamento ELPI presentano un massimo nell'intervallo 100–150 nm, mentre quelle del campionamento POLIMI sono più distribuite.

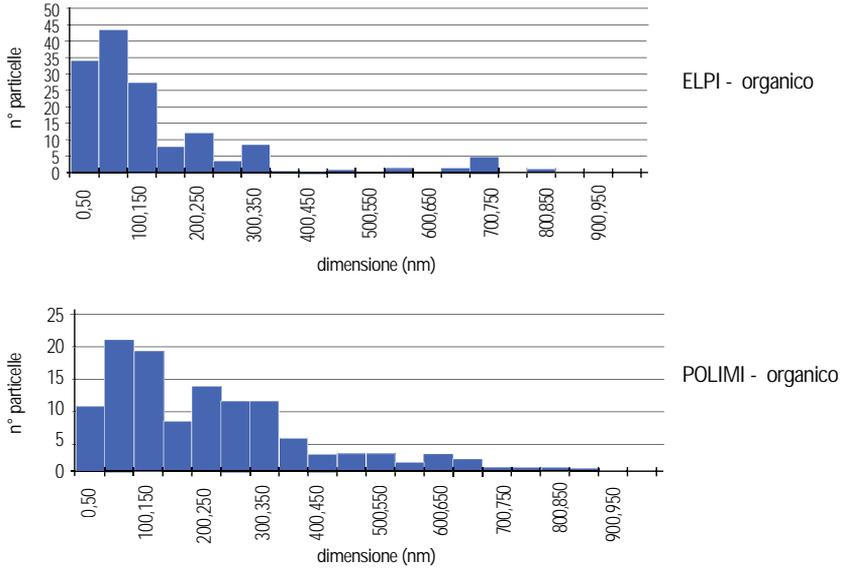


fig. 36 confronto del numero di particelle organiche in funzione della loro dimensione tra i campioni analizzati

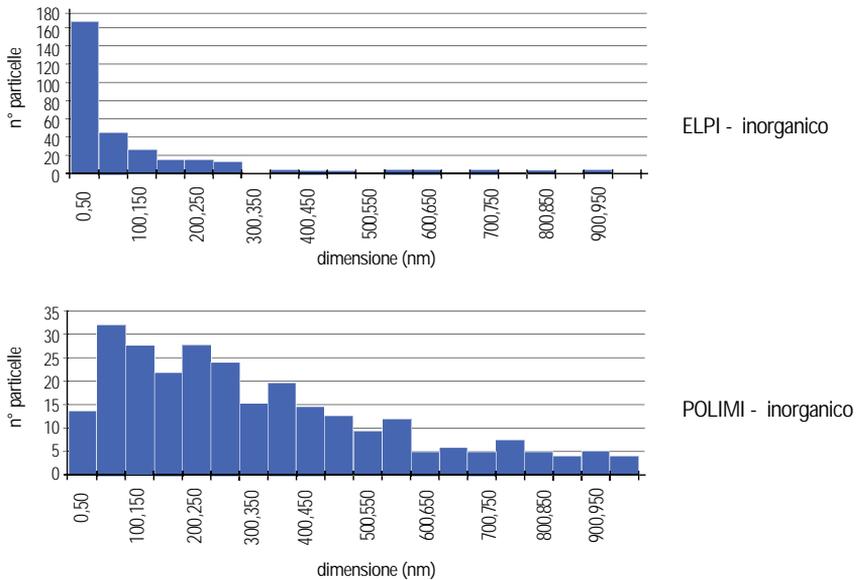
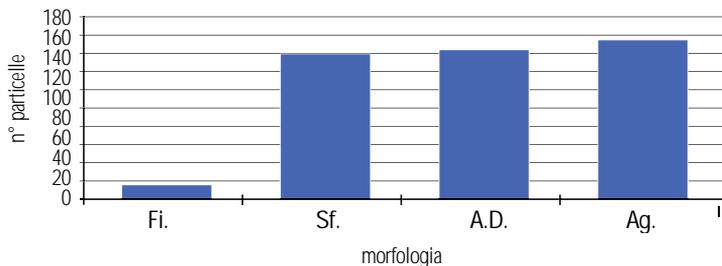


Fig. 37 confronto del numero di particelle inorganiche in funzione della loro dimensione tra i campioni analizzati

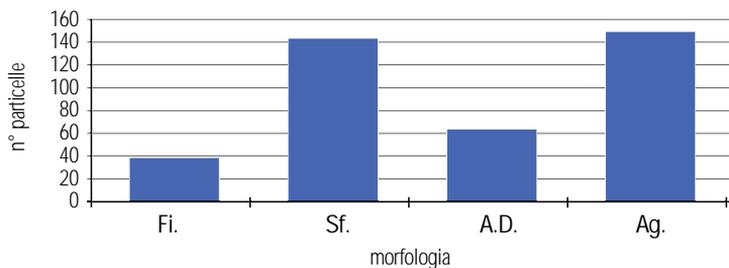
Per le particelle inorganiche la differenza tra ELPI e POLIMI risulta ancora più evidente. Qui l'elevato numero di particelle inorganiche nell'intervallo 0–50 nm nel campionamento ELPI è in gran parte dovuto (72%) alle nanoparticelle di cerio, concentrate quasi tutte in un unico campione, quello relativo allo stadio 7.

Nelle figure sono riportate le frequenze delle quattro classi morfologiche, sia per il totale, che per organiche e inorganiche separatamente. Confrontando i totali si nota come per entrambi i campionamenti le particelle fibrose siano piuttosto scarse. Per l'ELPI le altre tre classi hanno presenza simile, mentre per il POLIMI quelle angolose sono notevolmente inferiori.

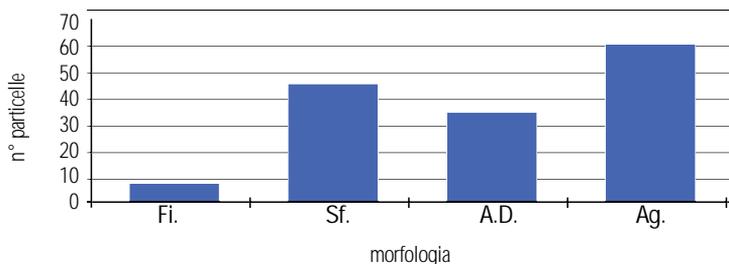
ELPI - totale



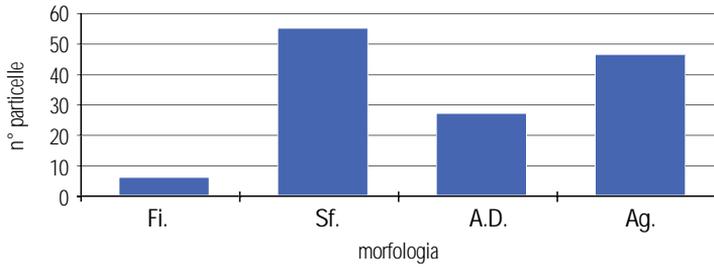
POLIMI - totale



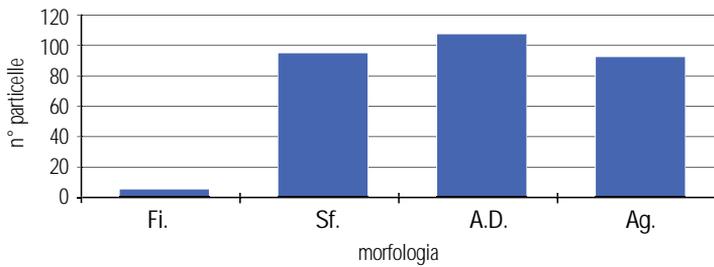
ELPI - organico



POLIMI - organico



ELPI - inorganico



POLIMI - inorganico

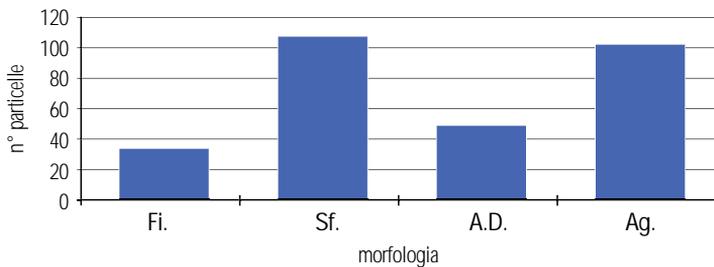


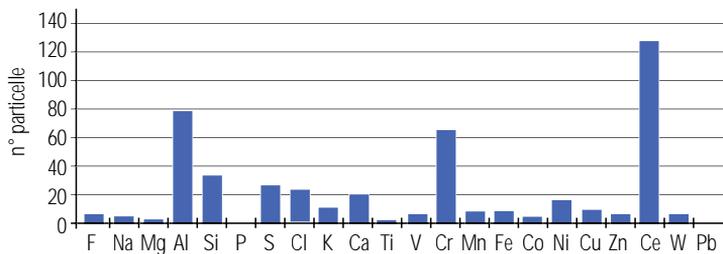
Fig. 38 confronto tra il numero di particelle totali, organiche e inorganiche in funzione della morfologia nei campioni analizzati

Si nota come tra le particelle organiche prevalgano gli aggregati e si conferma di nuovo la minor presenza di particelle angolose con il campionamento POLIMI.

Tra le particelle inorganiche campionate con ELPI si osserva un sostanziale equilibrio tra particelle sferiche, angolose e aggregati, con una leggera prevalenza di particelle angolose. Mentre per il campionamento POLIMI le particelle angolose sono sempre molto meno presenti

Nella fig. 39 sono riportate le distribuzioni degli elementi chimici nelle particelle classificate come inorganiche, cioè quante volte i singoli elementi chimici sono comparsi nella composizione di queste particelle. Nei grafici non sono riportati gli elementi trovati in meno di quattro particelle, corrispondente a meno dell'1% rispetto ai conteggi totali sia per ELPI che per POLIMI. Gli elementi non riportati sono: N(1), Sc(2), Se(1), Sn(1), Ba(1), Gd(1) (tra parentesi il numero di particelle contate). Non è inoltre riportato il carbonio, visto che è presente praticamente in tutte le particelle, essendo l'elemento di cui è costituito il film della replica estrattiva usata per preparare il campione (vedi nota metodologica 1 della relazione specifica allegata). Anche l'ossigeno è praticamente ubiquitario, fuorché nelle particelle di grafite (le cosiddette cipolle) e in alcune particelle metalliche (es. tutte quelle di cerio) o nelle zone contenenti zolfo come elemento principale.

ELPI - inorganico



POLIMI - inorganico

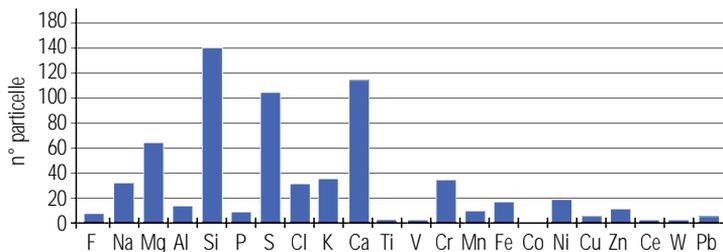
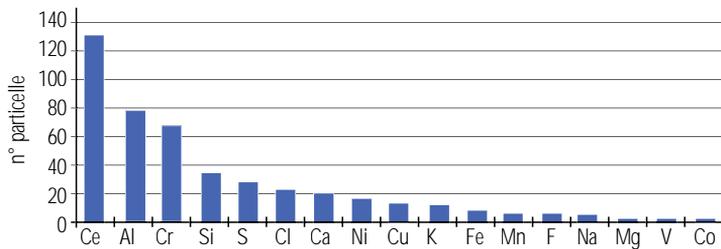


Fig. 39 confronto della distribuzione dei principali elementi chimici riscontrati nella componente inorganica dei campioni analizzati

La distribuzione è riportata prima in funzione di Z crescente (fig. 39), poi in ordine decrescente di numerosità (fig. 40). Dal confronto tra i dati ELPI e POLIMI si notano differenze notevoli, soprattutto riguardo alla maggiore presenza di metalli e minore presenza di silicio, zolfo e calcio nel campionamento ELPI. Si nota come nel POLIMI il silicio sia l'elemento maggioritario. Questo elemento è spesso associato a uno o più degli elementi seguenti: Al, Mg, Fe, Mn. Si tratta quindi in questi casi di silicati di varia natura. Sempre nel POLIMI, lo zolfo è presente in moltissime particelle come fase minoritaria e in un certo numero di casi come componente principale. Nel campionamento ELPI l'alta presenza di cerio è dovuta al grande numero di queste nanoparticelle, riscontrate però solo in uno dei campioni analizzati.

ELPI - inorganico



POLIMI - inorganico

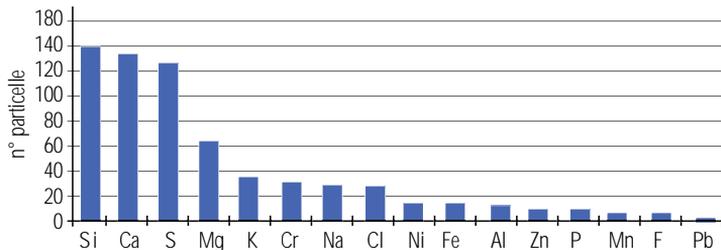


Fig. 40 confronto, in ordine decrescente di numerosità, della distribuzione dei principali elementi chimici riscontrati nella componente inorganica dei campioni analizzati

Per quanto riguarda infine il campione ottenuto dalla condensa, pur considerando il basso numero di particelle contate, la distribuzione degli elementi (fig. 41) sembra essere più simile a quella osservata nel campionamento POLIMI.

Inorganico

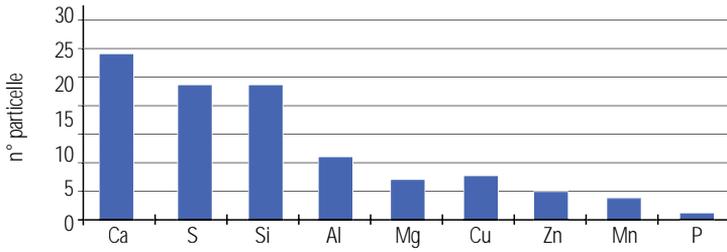


Fig. 41 distribuzione dei principali elementi chimici delle particelle riscontrate nel campione di condensa

Valutazione del numero e delle dimensioni delle particelle emesse

L'indagine inerente la valutazione del numero di particelle emesse dall'inceneritore di Bologna ha visto affiancarsi al gruppo di tecnici ARPA il gruppo di lavoro del Politecnico di Milano – DIIAR.

Gli obiettivi di questa indagine possono essere così brevemente riassunti:

- definire quantità e dimensione del particolato primario emesso seguendo l'impianto per alcuni giorni consecutivi (gruppo ARPA),
- indagare la formazione di nuove particelle da fenomeni di condensazione e nucleazione definendo concentrazione numerica e distribuzione dimensionale a diversi rapporti di diluizione (gruppo POLIMI).

Quantità e dimensione del particolato primario

Si è proceduto campionando con la linea riscaldata Dekati corredata di impattore ELPI per diversi giorni consecutivi al fine di osservare il funzionamento dell'impianto dal punto di vista del numero di particelle emesse. Si riportano di seguito due tabelle riassuntive con i dati relativi ai campionamenti e alle concentrazioni riscontrate.

Data	Campione di	Tempo di campionamento	Diluizione
16/07/2008	Emissione	210' (3h 30')	16
17/07/2008 mattina	Emissione	88' (1h 28')	20
17/07/2008 pomeriggio	Emissione	109' (1h 49')	20 – 15
21/07/2008	Emissione	205' (3h 25')	20 – 17
25/07/2008	Emissione	96' (1h 36')	20 – 17
25/07/2008	Aria ambiente	8'	Nessuna

Tab. 21 quadro riassuntivo delle modalità e tempi di campionamento

	aria amb	1607	1707 - matt	1707 - pom	2107	25-07-08	25/07 <10.50	25/07 >10.50
25°	26346	27499	21493	22594	110346	60297	130572	36178
min	25413	8492	5006	8796	48047	18316	65852	18316
max	30301	148382	142570	538810	535927	281385	281385	138000
75°	28301	58189	52215	115692	161877	143520	186530	84056
mediana	27123	40323	34279	55207	137925	119201	142112	55816
media	27388	45731	41086	83165	139910	111706	153321	61017

Tab. 22 concentrazione numerica riscontrata nei campionamenti effettuati

Dai dati riportati e dall'elaborazione grafica è possibile notare come la concentrazione numerica di particelle totali (e la sua variabilità) sia aumentata nei giorni centrali dello studio per poi ritornare sui valori iniziali nella seconda parte della mattinata del 25 luglio 2008, giornata in cui, osservando la concentrazione numerica di particelle totali emesse, si nota una decisa discontinuità tra quanto avvenuto fino alle 10.50 della mattina rispetto a quanto avvenuto successivamente.

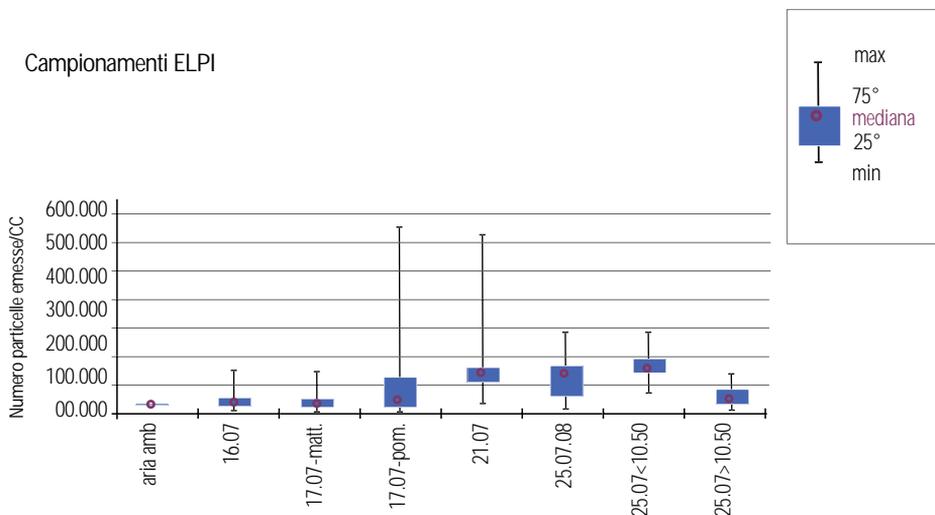


Fig. 42 : concentrazione numerica media delle particelle emesse nei giorni di campionamenti



Nel grafico sotto riportato infatti è possibile vedere come, fino alle 10.50, circa i valori di numero totale di particelle siano superiori al valore medio della mattinata mentre, dopo tale ora, si ritrovano tutti valori al di sotto del valore medio.

Numero particelle del 25 luglio 2008

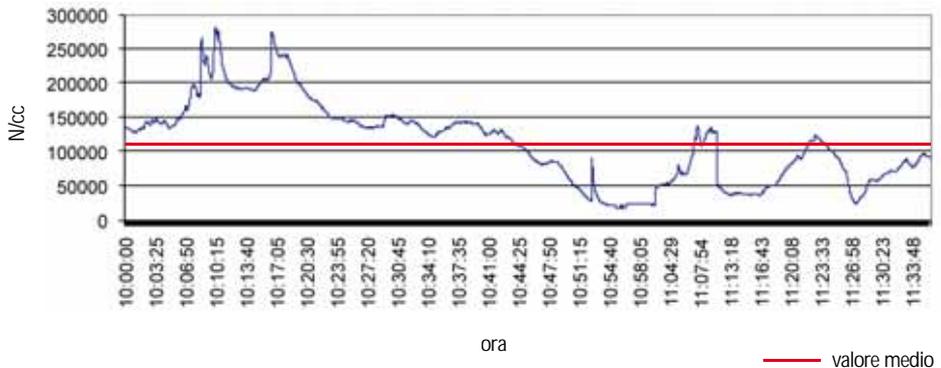


Fig. 43 grafico della concentrazione di particelle emesse nella mattinata del 25 luglio 2008

Il campione di aria ambiente è stato ottenuto campionando senza diluizione e con l'impattore a bocca libera a fianco del punto di campionamento a camino, quindi a un'altezza di circa 50m dal suolo. Si tratta di un campionamento di PM10, mentre tutti i campionamenti eseguiti a camino riguardano il PM2.5 poiché la sonda era corredata di ciclone separatore in testa; tale differenza, ai fini della nostra indagine, si ritiene essere trascurabile: lo studio della composizione granulometrica del particolato atmosferico della città di Bologna effettuato con il progetto Polvere (ARPA ER - anno 2005) ha difatti evidenziato che il PM10 è formato per un 75% circa da PM2.5.

Così a fronte di concentrazioni di circa 30mila particelle/cc dell'aria ambiente, è stata osservata un'emissione media di 40-45mila particelle/cc nella giornata del 16 luglio e nella prima parte della giornata del 17 luglio per poi raggiungere il picco di 140mila particelle/cc, quale valore medio emesso il 21 luglio, quindi ridiscendere a circa 60mila particelle /cc nella seconda parte della mattinata del 25 luglio 2008.

Per quanto riguarda l'andamento dell'emissione, è possibile notare come non si tratti di un'emissione costante ma presenti momenti di emissione più intensa (picchi) alternati a una significativa riduzione della concentrazione numerica di particelle (valli).

La giornata di campionamento che meglio ha evidenziato questo fenomeno è stato il 16 luglio.

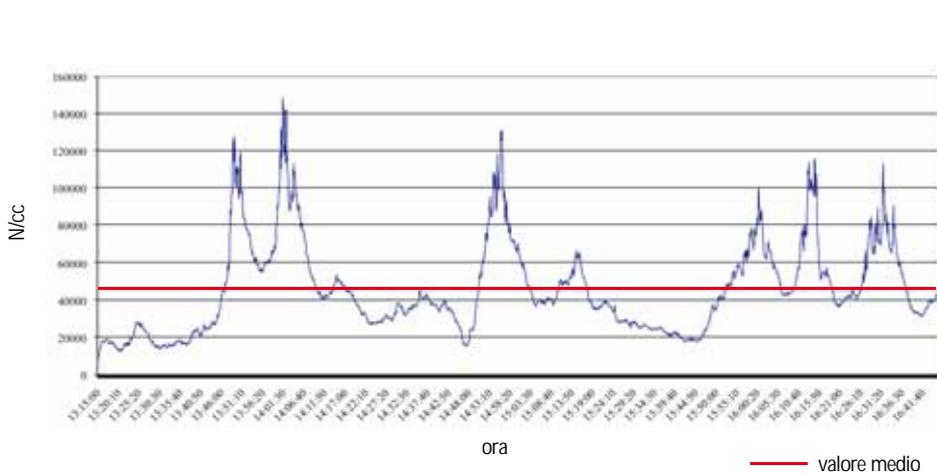


Fig. 44 grafico della concentrazione di particelle emesse il 16 luglio 2008

Analizzando poi la distribuzione dimensionale delle particelle emesse, è risultata anche qui evidente una differenza tra la distribuzione media del periodo di campionamento, quella riscontrata nei picchi e quella caratterizzante gli avallamenti.

Fig. 45 distribuzione dimensionale delle particelle emesse (rispettivamente media, in corrispondenza di un picco, in corrispondenza di un avvallamenti) riscontrata il 16 luglio 2008

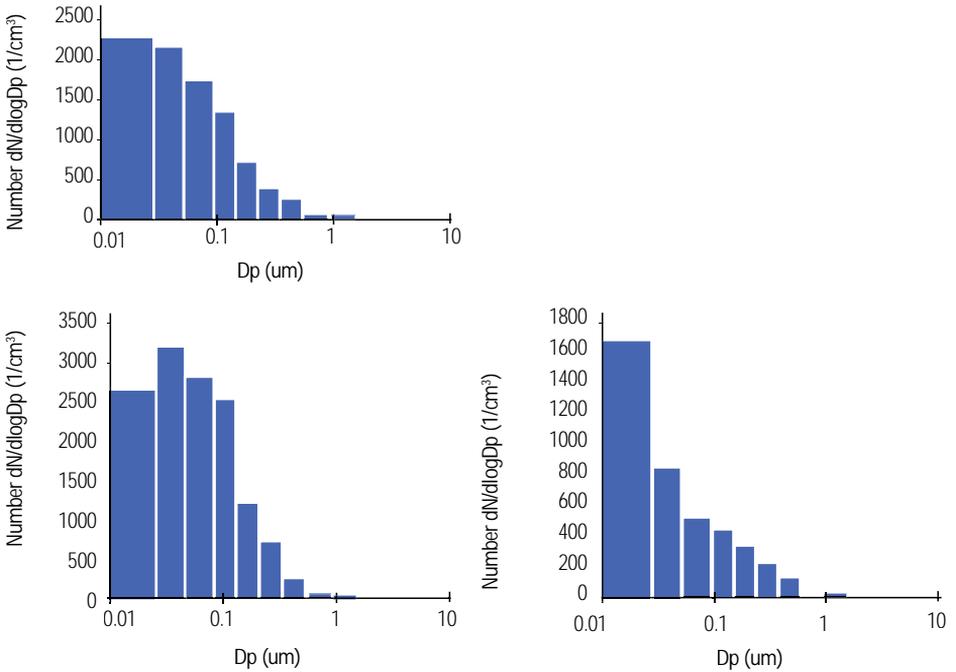
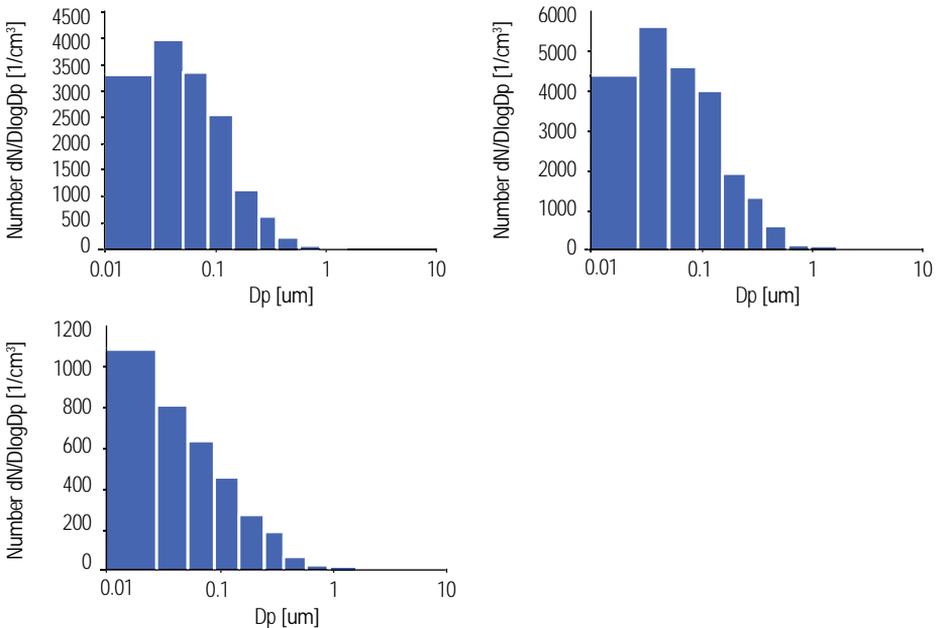


Fig. 46 distribuzione dimensionale delle particelle emesse (rispettivamente media, in corrispondenza di un picco, in corrispondenza di un avvallamenti) riscontrata il 17 luglio 2008



Nella distribuzione media giornaliera, le prime due classi granulometriche (7-30nm e 30-60nm) sembrano equivalersi, mentre risulta evidente come gli avvallamenti siano caratterizzati dalla prevalenza della classe 7-30nm mentre i picchi paiono legati all'emissione di particelle di dimensioni leggermente superiori (30-60nm e 60-108nm).

Concludendo possiamo affermare che, nelle giornate di studio dell'impianto dal punto di vista del numero delle particelle emesse, è risultato evidente come non si tratti di una concentrazione costante nel tempo ma soggetta a variazioni, anche di un ordine di grandezza (dalle decine di migliaia alle centinaia di migliaia di particelle per centimetro cubico di gas emesso), e con un andamento che pare ciclico con la presenza di diversi picchi. I picchi paiono essere legati all'emissione di particelle di dimensioni leggermente superiori alla media ma comunque con diametro aerodinamico inferiore a 100 nm.

Non è stato possibile rintracciare una causa certa di tale variabilità: nel considerare questi dati si tenga presente che il ciclo produttivo dell'impianto è costituito da tanti passaggi che possono contribuire ognuno a generare tale variabilità.

Indagine sulla formazione di nuove particelle da fenomeni di condensazione e nucleazione

L'indagine sperimentale è stata realizzata sulla linea 1 con tre giorni di prelievi in condizioni di regime di esercizio continuo dell'impianto alla potenzialità nominale. Le valutazioni hanno utilizzato un sistema di campionamento ed analisi non convenzionale, con una configurazione sviluppata per quantificare le emissioni primarie di UF ed NP, direttamente prodotte dalla combustione, nonché quelle di origine condensabile, derivanti da fenomeni di nuova formazione e da nucleazione eterogenea di specie volatili e semivolatili indotte dalla diluizione e dal raffreddamento dei gas all'atto dell'immissione in atmosfera e che, non valutate dai protocolli di prelievo convenzionali, possono incrementare anche significativamente le presenze emissive dell'ultrafine, oltre ad alterarne la distribuzione dimensionale. La quantificazione delle concentrazioni e delle distribuzioni dimensionali del particolato ha utilizzato un apparecchio di conteggio costituito da un impattore elettrico a bassa pressione (ELPI™), in grado di fornire il numero di particelle in 12 classi nell'intervallo tra 7 nm e 10 µm. I risultati ottenuti dai prelievi eseguiti a diversi rapporti di diluizione sono stati analizzati comparativamente con quelli ricavati da un campionamento convenzionale a caldo, ricavando informazioni sul ruolo della componente condensabile, mentre la misura delle presenze nell'atmosfera esterna all'impianto è stata utilizzata per valutare il contributo dell'aria di combustione.

Le principali acquisizioni dello studio, illustrate nelle Tabella 23 e Tabella 24, sono così sintetizzabili:

- le concentrazioni medie di PU rilevate con prelievi a caldo, pari a circa 25mila particelle cm⁻³, appaiono sistematicamente inferiori a quelle derivanti dai prelievi a freddo con diluizione, collocate su livelli medi compresi nell'intervallo tra 53mila e 76mila particelle cm⁻³. Le componenti di origine condensabile confermano in tal modo il loro ruolo sulle presenze emissive dell'ultrafine, con un progressivo incremento dei livelli di concentrazione misurati osservabile all'aumento dei rapporti di diluizione e con i valori più elevati misurati per le diluizioni maggiori,



- in tutte le condizioni di prelievo, le distribuzioni dimensionali del numero di particelle appaiono fortemente caratterizzate dalla frazione delle nanopolveri (fig. 47), con la moda dei diametri sistematicamente collocata in corrispondenza della classe dimensionale più ridotta ($0,02 \mu\text{m}$, fig. 48). I campionamenti a freddo mostrano un apprezzabile incremento nella frazione delle nanopolveri: tale acquisizione, oltre che confermare il ruolo della diluizione osservato per le concentrazioni, sembra indicare nella nucleazione omogenea di nuove particelle, più che in quella eterogenea su particelle già esistenti, il meccanismo prevalente nell'innescare l'aumento dei livelli emissivi,
- in tutte le condizioni di prelievo, le concentrazioni misurate all'emissione dall'impianto si collocano su livelli leggermente superiori, quando non confrontabili, con quelli misurati nell'aria di combustione, che presenta valori pari a circa 20mila particelle cm^{-3} ,
- nel contesto delle limitate informazioni disponibili al riguardo per altre sorgenti di combustione fissa (Tabella 24), i livelli di concentrazione ricavati per l'impianto oggetto dell'indagine appaiono da 100 a 10mila volte inferiori rispetto ai valori misurati, con identico approccio, all'emissione di caldaie per il riscaldamento civile alimentate a pellet di legna e gasolio, e solo circa dieci volte superiori a quelle di analoghe utenze a gas naturale. L'analogo confronto con altri impianti di termodistruzione mostra risultati che appaiono sostanzialmente allineati con l'intervallo dei valori documentati; in tale contesto, i dati prospettano inoltre differenze riconducibili alla configurazione della linea di depurazione dei gas, con la presenza di processi ad umido che, incrementando il vapore acqueo nei fumi, sembrano favorire maggiormente tanto la presenza di PU di origine primaria che la formazione di nuove particelle di origine condensabile.

Tipologia di prelievo	Concentrazione (particelle cm ⁻³)	Frazione ≤ 0,1 µm (%) / frazione ≤ 0,05 µm (%)	Moda (µm)
A caldo	25.000	96 / 78	0,021
A freddo (basse diluizioni)	53.000	96 / 87	0,021
A freddo (medie diluizioni)	69.000	98 / 90	0,021
A freddo (alte diluizioni)	76.000	96 / 88	0,021
Aria di combustione	20.000	92 / 72	0,021

Tab. 23 concentrazioni in numero, frazioni e distribuzioni dimensionali rilevate nell'indagine sperimentale.

Sorgente	Concentrazione (particelle cm ⁻³)	
	Prelievo a caldo	Prelievo a freddo con diluizione
Presente indagine	25.000	53.000 – 76.000
TV - impianto 1*	3.000	11.000 – 17.000
TV - impianto 2*	n.d.	3.900 – 7.000
TV - impianto 3**	100.000 – 200.000	n.d.
Caldaia a pellet*	> 6 x 10 ⁷	4,5 x 10 ⁷ – 5,2 x 10 ⁷
Caldaia a gasolio*	1,3 x 10 ⁶	9 x 10 ⁶ – 7 x 10 ⁷
Caldaia a gas naturale*	n.d.	≤ 4,5 x 10 ³

Tab. 24 Analisi comparativa dei risultati dello studio con dati disponibili per sorgenti di combustione fissa e termovalorizzatori (TV).

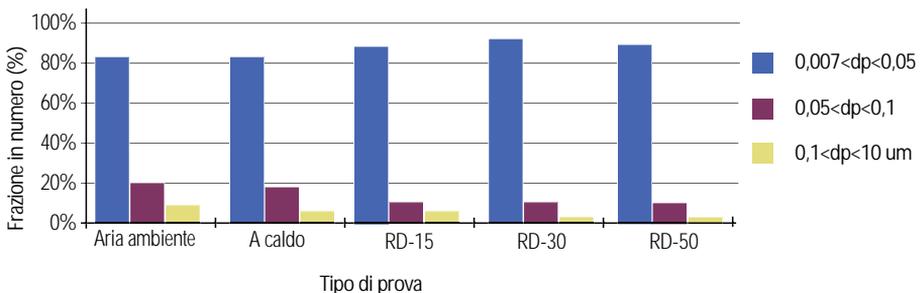
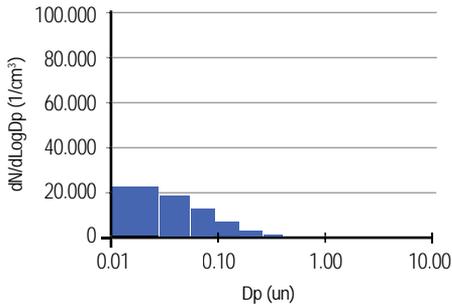
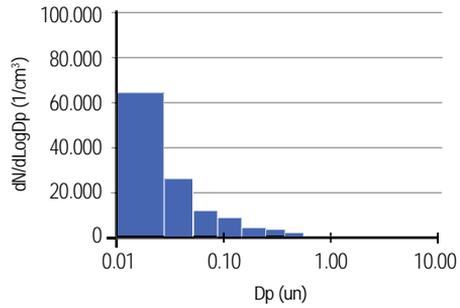


Fig. 47 Frazioni in numero di particelle (%) nelle diverse condizioni di campionamento e nell'aria di combustione

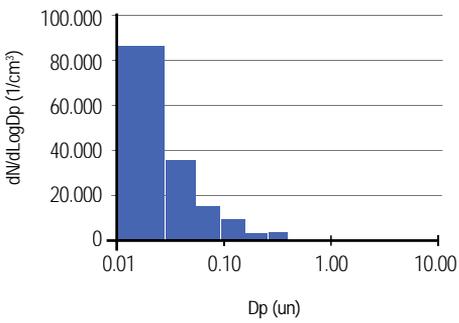
Prova a caldo



Prova con diluizione, rd=15



Prova con diluizione, rd=30



Prova con diluizione, rd=50

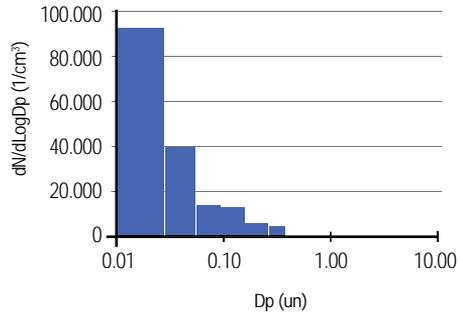


Fig. 48 Distribuzioni dimensionali del numero di particelle rilevate nelle diverse condizioni di campionamento



4 | bilanci di massa di PCDD/F e metalli in traccia

Lo studio è stato condotto durante una settimana di esercizio continuo dell'impianto alla potenzialità nominale, con una campagna di prelievo che ha interessato tutti i flussi di materiale in ingresso (rifiuti, liquidi di alimentazione allo *scrubber*) ed uscita (scorie, polveri del *quencher*, polveri di caldaia, polveri captate dal filtro a tessuto, emissioni atmosferiche, spurghi liquidi della torre di lavaggio, scarichi liquidi in ingresso ed uscita e fanghi dall'impianto di depurazione acque).

Il bilancio di materia delle diossine e dei composti correlati, sintetizzato in fig. 49, mostra un rilascio complessivo nell'ambiente di circa $34 \mu\text{gWHO-TEQ}_{\text{tRSU}}^{-1}$ a fronte di un ingresso di $43,2 \mu\text{gWHO-TEQ}_{\text{tRSU}}^{-1}$, con una riduzione del 22%: durante il periodo di indagine l'impianto appare così in grado di ridurre il carico ambientale dei microinquinanti organici rispetto all'alimentazione, comportandosi come un distruttore di diossine piuttosto che come una sorgente aggiuntiva. Allo stato attuale, tale comportamento viene considerato relativamente ricorrente nel settore dei moderni impianti di termostruzione di rifiuti ove, anche in assenza di indagini estese alla quantificazione contemporanea ed esaustiva del complesso dei flussi entranti ed uscenti, i bilanci di materia disponibili confermano rilasci inferiori all'apporto in ingresso, con le oscillazioni osservate rispetto alla generale sistematicità dei risultati sostanzialmente riconducibili alle presenze di PCDD/F e PCB attese nel rifiuto, che ne costituiscono il principale elemento di variabilità ed incertezza. Gli aspetti impiantistici e di processo di maggior significato al riguardo, ampiamente documentati in letteratura, sono evidenziabili dall'inquadramento dei risultati ottenuti nell'indagine con le acquisizioni di analoghi studi disponibili per alcuni impianti italiani, che confermano le potenzialità delle unità di rimozione catalitica SCR (fig. 50 - impianti 3, 4 e presente studio) nell'ottenere rilasci di diossine inferiori rispetto a quelli rilevati in termovalorizzatori dota-

ti dell'alternativa non catalitica (SNCR - impianti 2, 5 e 6/L3 in fig. 50), grazie alle capacità di conversione simultanea del catalizzatore nei confronti di NOx ed organici in fase vapore. Per l'impianto oggetto dell'indagine, un ulteriore effetto di riduzione è inoltre riconducibile al rapido raffreddamento dei fumi nel "quencher" al di sotto dei livelli di temperatura che favoriscono la sintesi "de-novo" degli organoclorurati (200°C - 450°C). La ripartizione ottenuta nei flussi evidenzia infine nei residui solidi il veicolo più consistente nel convogliare il rilascio complessivo, con il contributo largamente preponderante delle polveri del filtro a maniche (75% circa del totale) ed un ruolo assolutamente irrilevante dell'emissione in atmosfera, del tutto coerenti con la configurazione e le prestazioni depurative della linea di trattamento dei gas.

Bilancio di materia PCDD/Fs e PCB

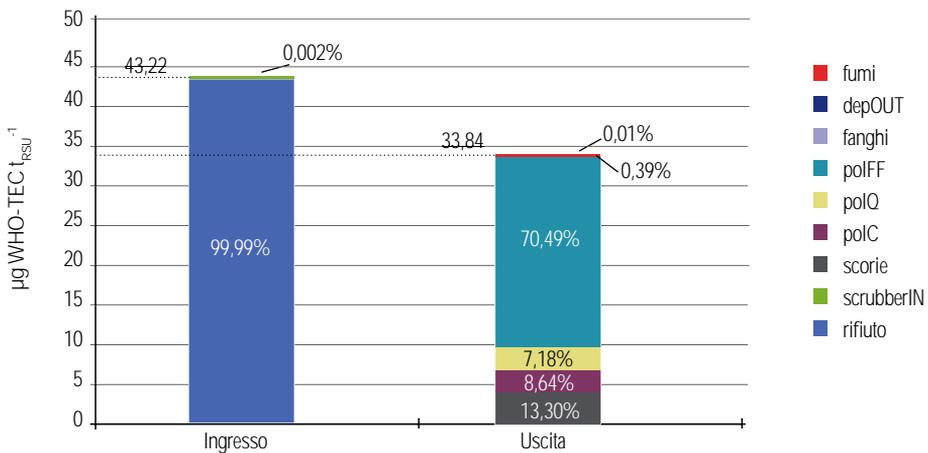


Fig. 49 Bilancio di materia degli inquinanti in traccia organoclorurati

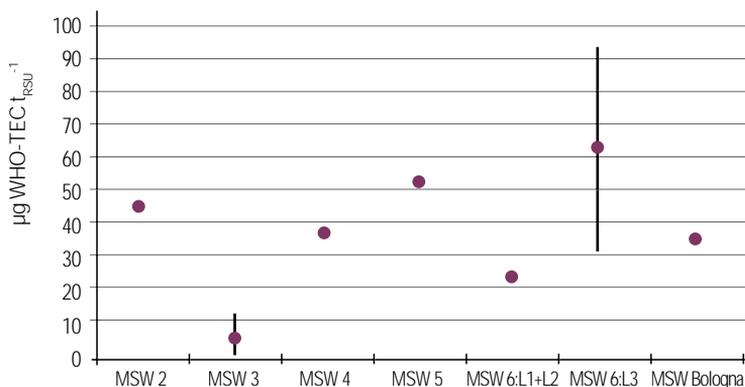


Fig. 50 Confronto tra il rilascio totale di inquinanti in traccia organoclorurati acquisito nell'indagine con i valori disponibili per alcuni impianti italiani.

La ripartizione nei flussi di residui osservata per i metalli in traccia (fig. 51) appare allineata, in termini generali, con le dipendenze attese dalla volatilità delle specie e dalla configurazione tecnologica dell'impianto e della linea di trattamento dei gas. Le polveri del filtro maniche e le scorie risultano così il veicolo principale dell'immissione in ambiente dei metalli, con i restanti flussi che ne rappresentano un contributo poco significativo se non del tutto irrilevante, come nel caso delle emissioni atmosferiche, dei fanghi e dello scarico liquido dall'impianto di depurazione. Il comportamento osservato è riconducibile da un lato alla volatilità di gran parte dei metalli tossici in traccia, che ne determina un prevalente trasferimento per rimozione nelle polveri del filtro, e dall'altro dalla consistenza relativa delle scorie prodotte, che rappresentano oltre il 95% della massa totale dei residui prodotti dall'impianto. Sui rilasci di alcuni elementi volatili nelle scorie stesse, giocano altresì un ruolo alcuni fenomeni concomitanti quali il passaggio attraverso la griglia di materiale fine e/o parzialmente fuso, l'assorbimento di specie gassose ad opera dei residui carboniosi incombusti, la formazione di composti stabili per l'intervento di reazioni delle specie volatili, con alcuni macrocomponenti delle scorie, e gli interventi di pulizia periodica delle incrostazioni e depositi accumulati all'interno del forno e della caldaia ed allontanati con i corrispondenti residui.

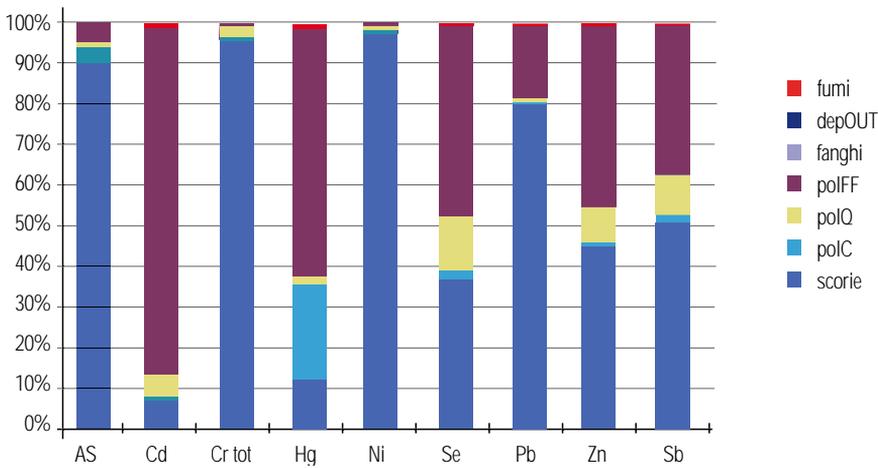


Fig. 51 Ripartizione percentuale dei metalli nei residui dell'impianto

I risultati del bilancio di materia (fig. 52a) mostrano una generale tendenza alla sovrastima dei flussi complessivi uscenti dall'impianto rispetto a quanto ricavabile dall'analisi di quelli in ingresso, con le differenze più consistenti registrate per nichel, piombo e zinco. La chiusura del bilancio dei metalli nelle attività di combustione che utilizzano rifiuti appare particolarmente problematica per l'eterogeneità del materiale alimentato, che rende molto difficoltosa l'esecuzione di un campionamento rappresentativo del flusso in ingresso, soprattutto quando sono trattate contemporaneamente tipologie di rifiuti molto diverse. A tale proposito, considerando per l'impianto oggetto dell'indagine lo smaltimento del 10% di car-fluff, caratterizzato da concentrazioni di metalli in traccia decisamente superiori rispetto a quelle tipiche del rifiuto urbano, le sovrastime si attenuano sensibilmente (fig. 52b) soprattutto per quegli elementi, come nichel, piombo e zinco, che mostrano le differenze di chiusura del bilancio più marcate e che risultano presenti nel car-fluff in concentrazioni particolarmente consistenti rispetto a quelle rilevate nel campione di materiale in ingresso all'impianto.

Bilancio di massa con 100% RSU

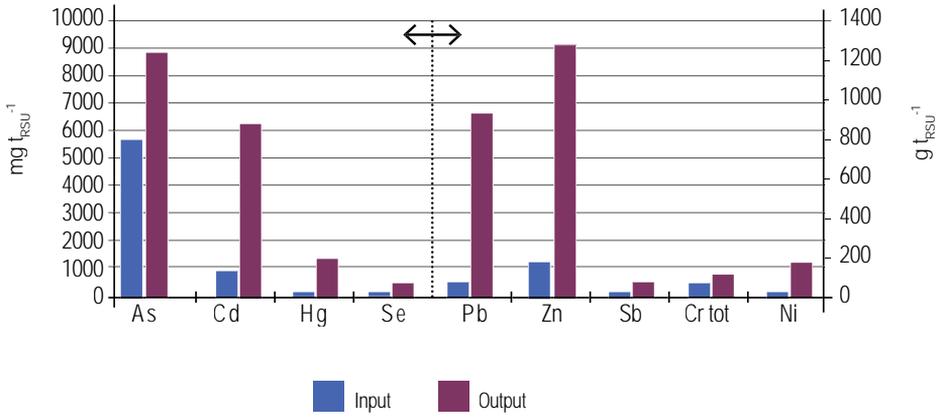


Fig. 52a bilancio di materia dei metalli in traccia

Bilancio di massa con 90% RSU e 10% car-fluff

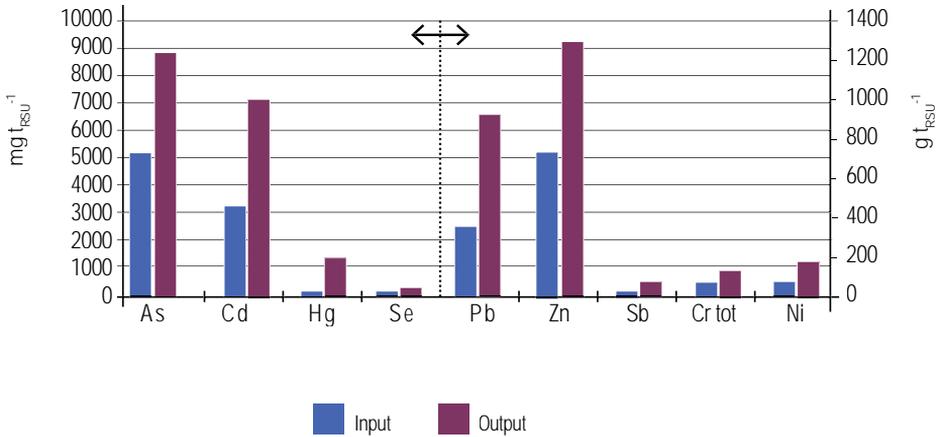


Fig. 52b bilancio di materia dei metalli in traccia



Appendice | 1

Descrizione
dell'inceneritore
di Bologna

L'impianto di incenerimento rifiuti di Bologna

L'inceneritore di via del Frullo è un impianto finalizzato allo smaltimento dei rifiuti e al recupero dell'energia prodotta (elettrica e termica) durante il processo di combustione.

L'impianto, che serve la città di Bologna e i Comuni limitrofi, è nato nel 1971 e completamente ristrutturato e ammodernato nel 2005 con la sostituzione completa delle linee di incenerimento, il potenziamento della capacità di recupero energetico e un più efficace sistema di depurazione dei fumi.

Il nuovo impianto è in grado di gestire un totale di 600-700 t/giorno di rifiuti.

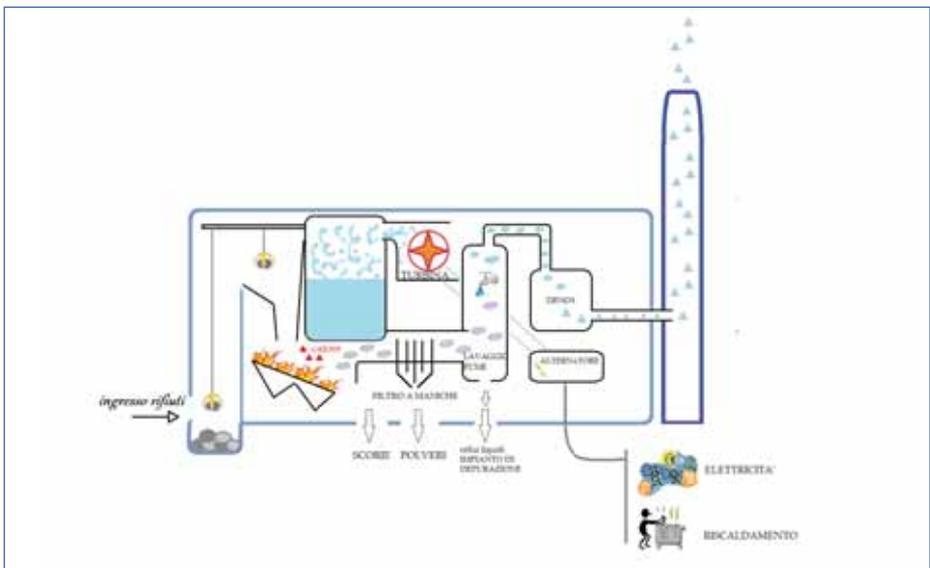
L'impianto è localizzato nel Comune di Granarolo dell'Emilia in via del Frullo 5.

I dati dell'impianto

- 2 linee di incenerimento
- 12.5 t/h capacità di smaltimento oraria a regime nominale per linea
(pci rifiuto = 2800 Kcal/Kg)
- 600-700 t capacità di smaltimento giornaliera complessiva a regime nominale
- 22 MWh produzione elettrica nominale oraria massima
- 65mila famiglie servite con energia elettrica in un anno
- 24 GCal/h potenza termica massima cedibile per teleriscaldamento
- 1850 Famiglie servite con il teleriscaldamento all'anno

Descrizione dell'impianto

I rifiuti conferiti all'impianto vengono stoccati in una fossa per i rifiuti dalla capacità di circa 5400 mc. Gli operatori addetti alla gestione della fossa prelevano il rifiuto con un braccio meccanico (benna) e provvedono all'alimentazione dei forni attraverso le tramogge di alimentazione. Le camere di combustione (forni) sono dotate di griglie mobili che con il loro movimento spingono il rifiuto, in fase di incenerimento, dall'imbocco all'uscita: in tale percorso il rifiuto, incendiandosi per autocombustione a seguito dell'elevata temperatura presente nella camera e dell'elevato potere calorifico del rifiuto stesso, viene incenerito e ridotto di volume. Di norma tale processo si auto-



alimenta, ovvero il calore prodotto dalla combustione del rifiuto è sufficiente a mantenere un'adeguata temperatura nel forno evitando quindi l'utilizzo di combustibili fossili.

I gas prodotti dalla combustione sono inviati nella camera di post-combustione; qui sono tenuti ad una temperatura maggiore di 850°C per almeno due secondi ad un tenore di ossigeno nei fumi pari o superiore al 4% v/v. All'interno della camera di post-combustione sono installati due bruciatori

a metano con il compito di mantenere la temperatura al di sopra del valore consentito (850°C, temperatura indispensabile al controllo della produzione di diossine), in particolare nei momenti di avviamento del forno, di spegnimento e nel caso della combustione di rifiuti con basso potere calorifico.

Il calore posseduto dai fumi è utilizzato per la produzione di vapore surriscaldato che alimenta un impianto di cogenerazione (generatore di vapore) per la produzione combinata di elettricità e calore. L'energia elettrica prodotta è immessa sulla rete nazionale, mentre il calore prodotto alimenta una rete di teleriscaldamento ad acqua surriscaldata a servizio di utenze civili ed industriali.

A valle del generatore di vapore inizia la sezione di trattamento e depurazione dei gas articolata nei seguenti stadi:

- torre di condizionamento: composta da un ciclone per la separazione delle polveri grossolane e da una sezione di raffreddamento; a valle della torre di condizionamento viene iniettata una miscela di calce idrata e carbone attivo, per l'abbattimento degli inquinanti acidi presenti nei fumi e degli inquinanti organici,
- filtro a maniche per l'abbattimento delle polveri presenti nei fumi e dei reagenti aggiunti (calce idrata e carbone attivo),
- torre di lavaggio fumi (colonna scrubber con sistema a piatti per il contatto fumi/liquido) per l'abbattimento degli inquinanti acidi presenti nei fumi: divisa in due stadi, uno stadio acido a pH libero e uno neutro per aggiunta di una soluzione di soda caustica. È inoltre iniettato un agente organico di precipitazione per migliorare l'abbattimento dei metalli pesanti,
- catalizzatore (DENOX- DEDIOX SCR con utilizzo di una soluzione di ammoniaca) per la riduzione degli ossidi di azoto e l'ossidazione delle diossine.

L'autorizzazione integrata ambientale e limiti emissivi

L'impianto di termovalorizzazione del Frullo è attualmente autorizzato con Autorizzazione Integrata Ambientale (ai sensi del D. lgs. 59/2005 "Attuazione integrale della Direttiva IPPC"), rilasciata in data 31/03/2008.

Sulla base di tale autorizzazione e del Decreto legislativo 11 maggio 2005 n°133 sull'incenerimento dei rifiuti, i limiti emissivi ai quali l'impianto di via del Frullo è soggetto sono i seguenti:

Inquinante		Limite media giornaliera (mg/Nm ³)*	Limite media giornaliera (mg/Nm ³)**	Limite media semioraria 100% (A) mg/Nm ^{3**}	Limite media semioraria 97% (B) mg/Nm ^{3**}
Polveri	PTS	5	10	30	10
Ossidi di azoto	NOx	150	200	400	200
Ossidi di zolfo	SOx	25	50	200	50
Ossido di carbonio	CO	35	50 ^(a)	100 ^(a)	(a)
Carbonio organico tot	COT	10	10	20	10
Acido cloridrico	HCL	5	10	60	10
Acido fluoridrico	HF	1	1	4	2

* limiti previsti dall'autorizzazione vigente

** limiti previsti dal decreto 133/05

^(a) Per quanto concerne l'ossido di carbonio, il decreto riporta quanto segue: *"I seguenti valori limite di emissione per le concentrazioni di monossido di carbonio (CO) non devono essere superati nei gas di combustione (escluse le fasi di avviamento ed arresto).*

- 50 mg/m³ come valore medio giornaliero,
- 100 mg/m³ come valore medio su 30 minuti, in un periodo di 24 ore oppure, in caso di non totale rispetto di tale limite, il 95% dei valori medi su 10 minuti non supera il valore di 150 mg/Nm³.

L'autorità competente può concedere deroghe per gli impianti di inceneri-

mento che utilizzano la tecnologia del letto fluido, purché l'autorizzazione preveda un valore limite di emissione per il monossido di carbonio (CO) non superiore a 100 mg/m³ come valore medio orario."

Sempre il D. lgs. 133/05 fissa poi limiti emissivi per quanto concerne inquinanti per i quali è previsto un monitoraggio discontinuo quali i metalli (periodo di campionamento di un'ora), microinquinanti organici quali diossine, furani e IPA (periodo di campionamento di otto ore).

Metalli (limiti D.lgs. 133/05)

a) Cadmio e i suoi composti, espressi come cadmio (Cd)

b) Tallio e i suoi composti, espressi come tallio (Tl)

a) + b) = 0,05 mg/m³ in totale

c) Mercurio e i suoi composti, espressi come mercurio (Hg)

c) = 0,05 mg/m³ in totale

d) Antimonio e suoi composti, espressi come antimonio (Sb)

e) Arsenico e suoi composti, espressi come arsenico (As)

f) Piombo e suoi composti, espressi come piombo (Pb)

g) Cromo e suoi composti, espressi come cromo (Cr)

h) Cobalto e suoi composti, espressi come cobalto (Co)

i) Rame e suoi composti, espressi come rame (Cu)

j) Manganese e suoi composti, espressi come manganese (Mn)

k) Nichel e suoi composti, espressi come nichel (Ni)

l) Vanadio e suoi composti, espressi come vanadio (V)

d) + e) + f) + g) + h) + i) + j) + k) + l) = 0, 5 mg/m³ in totale

Microinquinanti organici (limiti D.lgs. 133/05)

- a) Diossine e furani (PCDD + PCDF)(1) **0,1 ng/m³**
 b) Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) **0,01 mg/m³**

(1) I valori limite di emissione si riferiscono alla concentrazione totale di diossine e furani, calcolata come concentrazione "tossica equivalente".

Lo SME (il sistema di monitoraggio in continuo)

I parametri controllati in continuo sono:

- CO (monossido di carbonio)
- CO₂ (anidride carbonica)
- PTS (polveri)
- SO_x (ossidi di zolfo)
- NO_x (ossidi di azoto)
- NH₃ (ammoniaca)
- HF (acido fluoridrico)
- HCl (acido cloridrico)
- COT (carbonio organico totale)
- O₂ (ossigeno)
- Temperatura dei fumi
- Umidità dei fumi
- Pressione dei fumi



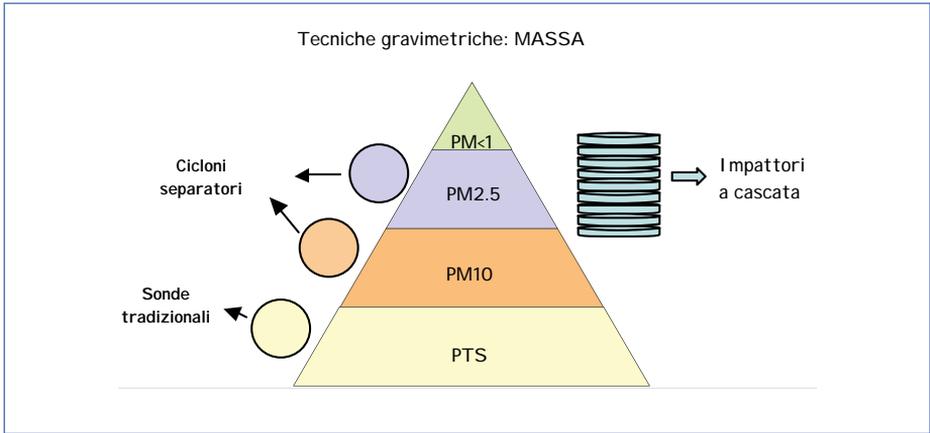
Appendice| 2

Sistemi di
campionamento:
sintesi bibliografica

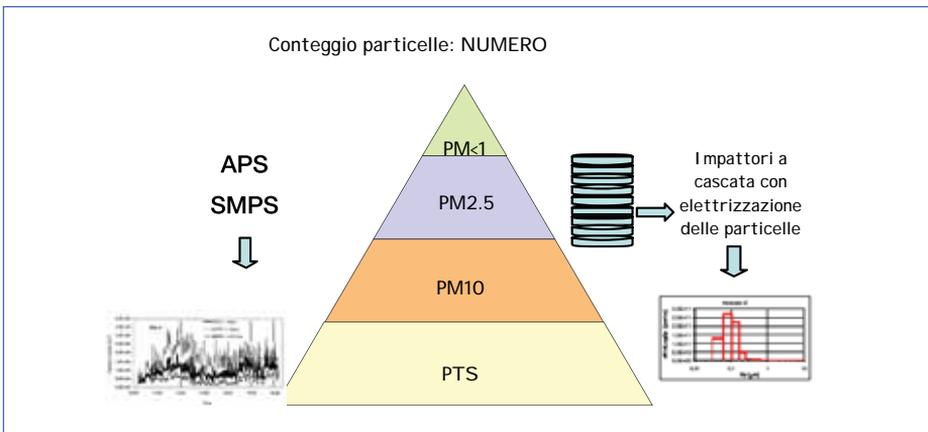
La letteratura scientifica riporta alcuni esempi di indagini condotte presso impianti di incenerimento rifiuti al fine di caratterizzare alcuni particolari composti emessi con i fumi o definire il numero di particelle emesse da tali impianti, eventualmente cercando una relazione con i sistemi di abbattimento installati.

Tra gli articoli più interessanti possiamo citare la review proposta da Mitra et al. (Mitra et al., 2002) nella quale vengono prese in considerazione ed elencate varie metodologie per la caratterizzazione di sorgenti da processi di combustione e per la quantificazione delle loro emissioni. Nel mettere in risalto alcuni nodi cruciali del campionamento e della comparazione dei dati, si delineano due strade alla caratterizzazione di un'emissione a seconda che questa riguardi un dato in massa o in numero. Per quanto riguarda poi la determinazione del materiale particolato viene evidenziato come per la valutazione della qualità dell'aria e quella di una sorgente emissiva vi siano standard di riferimento differenti che generano qualche difficoltà nel ricercare relazione tra i dati e nella costruzione di un unico scenario: così mentre per la qualità dell'aria lo standard del PM10 si è già spostato verso il PM 2.5, alle sorgenti emissive il riferimento sono ancora le polveri totali e solo di recente viene considerato un loro frazionamento.

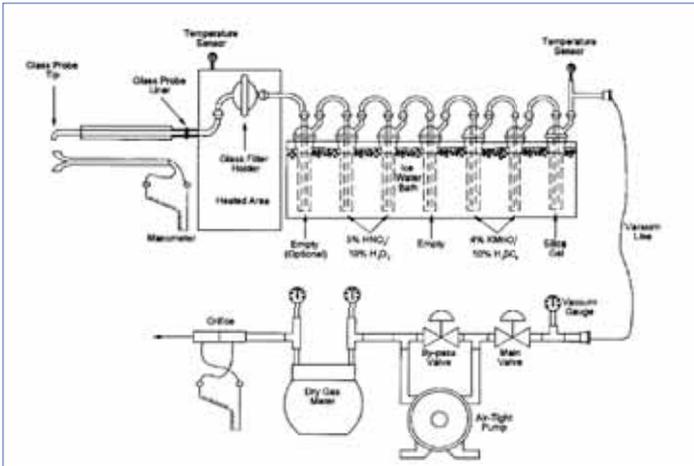
Per quanto concerne la caratterizzazione fisica del particolato emesso, vengono elencate tecniche gravimetriche per la classificazione in massa di polveri campionate con sonde per particolato totale o mediante impattori a cascata per la sua suddivisione in stadi granulometrici. Tra gli impattori a cascata ne viene citata una versione avanzata, fornita dalla famiglia degli impattori a bassa pressione elettrificati che, oltre a una caratterizzazione in massa del particolato, ne consentono anche una numerica contando le particelle che impattano su ogni singolo piattello. Infine viene citata la famiglia dei campionatori automatici tipo il TEOM, diffusi nel monitoraggio continuo della qualità dell'aria e delle polveri aerodisperse, che forniscono in automatico un dato gravimetrico.



Assimilabili agli impattori elettrici per il loro utilizzo, ma fondati su principi di mobilità elettrica delle particelle più che su una ripartizione per stadi in base al diametro aerodinamico, è la famiglia dei contatori di particelle a condensazione (CPC) e degli analizzatori di mobilità (SMPS) che, accoppiati, consentono il conteggio del numero delle particelle presenti in un dato volume di gas, suddivise in base alla loro mobilità elettrica quindi alla loro dimensione.

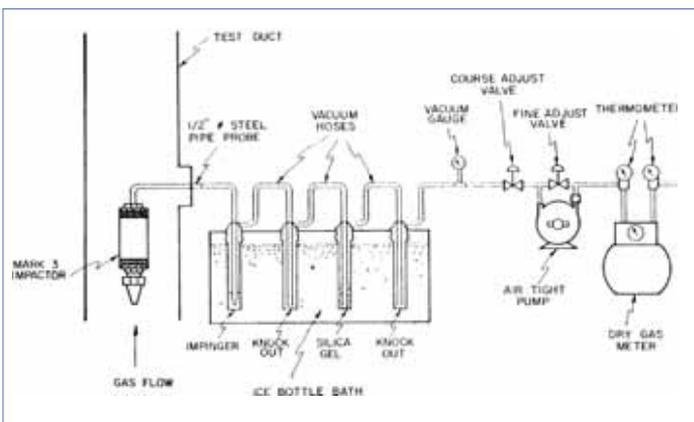


Per quanto riguarda poi la caratterizzazione chimica all'esempio di valutazione di microinquinanti utilizzando per il campionamento il metodo EPA 0010 proposto da Mitra, affianchiamo l'esempio fornito dallo studio di Yuan et al. (Yuan et al., 2003) nel quale è stata determinata la ripartizione di metalli pesanti tra la fase gassosa e la fase solida dei fumi di sei inceneritori per rifiuti ur-

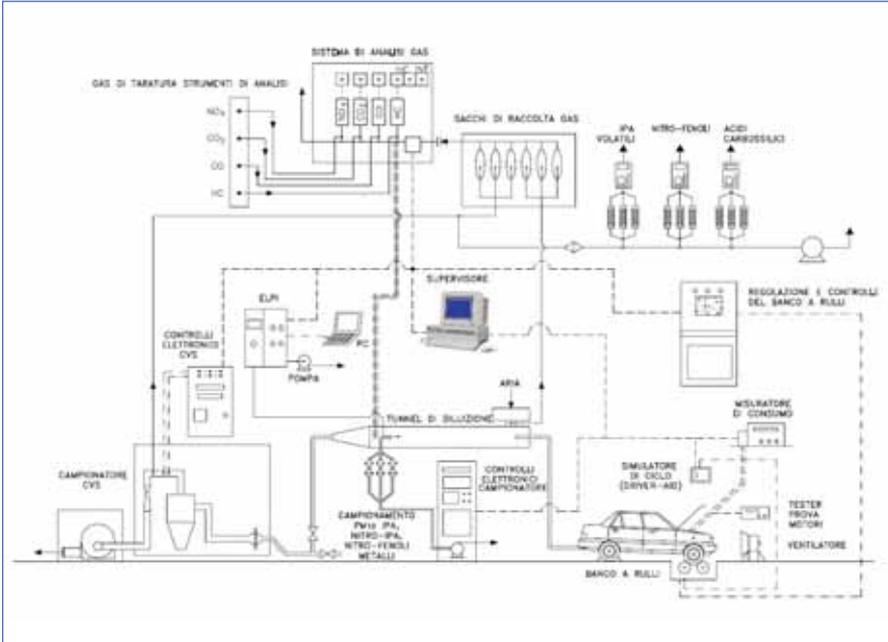


banì della città di Taiwan. Per il campionamento hanno fatto riferimento al metodo USEPA n29, che prevede la raccolta del materiale particolato su una membrana

filtrante quindi il gorgogliamento dei gas in una serie di gorgogliatori riempiti con acido nitrico e perossido di idrogeno, per intrappolare genericamente i metalli in fase gassosa, e a seguire con permanganato di potassio e acido solforico per la specifica cattura del mercurio. Sempre la letteratura riporta esempi di caratterizzazioni di sorgenti emmissive in cui si è tentato di affiancare alla caratterizzazione chimica quella fisica, come nell'esperienza di Gomez-Moreno et al. (Gomez-Moreno et al., 2003) sulla caratterizzazione del particolato emesso da processi di pirolisi e incenerimento. In questa esperienza si è proceduto con una raccolta frazionata delle polveri, mediante l'uso di un impattore da camino (Mark-III) e il conteggio delle particelle mediante spettrometro (SMPS).



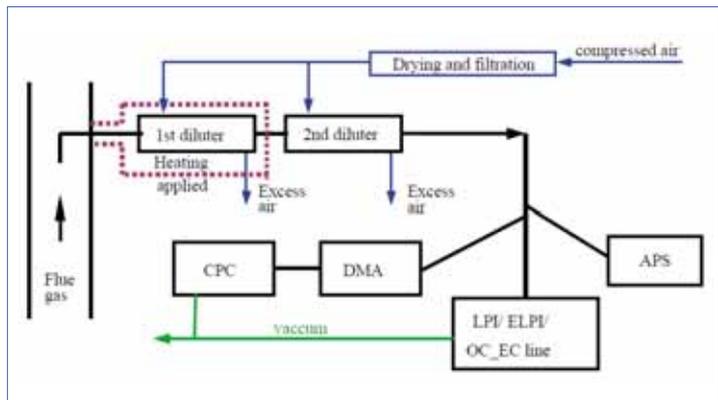
Altro esempio dalla letteratura è lo studio italiano condotto in Lombardia sulle emissioni da autoveicoli (Progetto PUMI, 2002) ove, me-



dante l'utilizzo di un ELPI (Electrical Low Pressure Impactor), è stata ottenuta la distribuzione gravimetrica e dimensionale del materiale particellare emesso. I gas di scarico sono stati analizzati ai fini della caratterizzazione chimica.

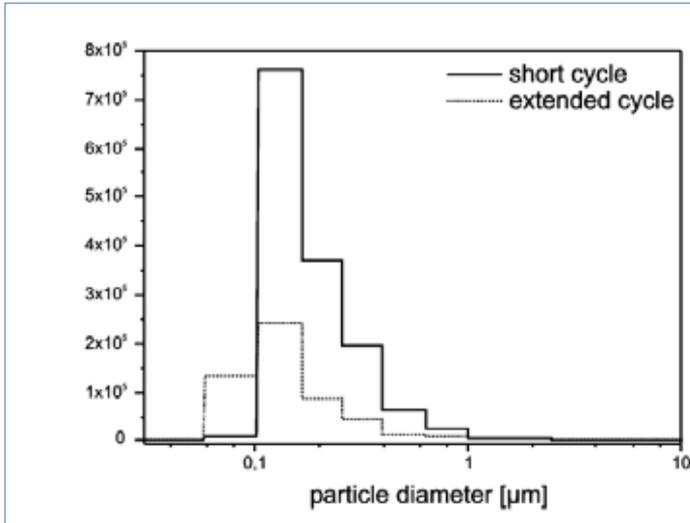
Più numerosi risultano invece gli esempi di studi condotti per la sola determinazione del

numero di particelle, eventualmente affiancata da una caratterizzazione chimica elementare mediante tecniche per l'analisi di ele-



Sampling set up

menti in traccia quali la microscopia elettronica a scansione (SEM) o a trasmissione (TEM) e la PIXE. Troviamo tra questi l'esperienza svedese (Wierzbicka



et al., 2005) sulla caratterizzazione delle emissioni da impianti di riscaldamento ove a contatti di particelle è stato affiancato un impattore DLPI.

Un ulteriore esempio di letteratura

che andiamo a citare, al fine di mettere in evidenza possibili utilizzi pratici di tali attrezzature e linee di campionamento, riguarda la valutazione di differenti cicli di pulizia di un precipitatore elettrostatico in un impianto di incenerimento di fanghi di depurazione (Ferge et al., 2004).

In questo lavoro, avvalendosi di un impattore ELPI e di un APS, è stato evidenziato che cicli estesi di pulizia, intervallati da significative pause, producono particelle di dimensioni inferiori rispetto a cicli brevi e ravvicinati.



Infine, a conclusione di questa introduzione e rimandando alla bibliografia per ulteriori esemplificazioni, ricordiamo lo studio condotto presso l'impianto di termodistruzione per rifiuti solidi urbani di Bolzano. In questo caso, come in tutti gli altri già citati, il campionamento a camino è stato realizzato mediante prelievo isocinetico, con successiva diluizione dei fumi e conteggio delle particelle con lo strumento laser GRIMM 1.108 (Antonacci et al, 2007).

Norme e metodi di riferimento

Nella progettazione della campagna di campionamento all'emissione del camino dell'inceneritore della città di Bologna, si è partiti dalle norme e dai metodi di campionamento adottati durante i controlli ufficiali di tali impianti.

Le principali norme seguite sono:

- UNI EN 1948 (del 2006) 1° parte "Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili",
- UNI EN 13211 (del 2003) "Emissioni da sorgente fissa. Metodo manuale per la determinazione della concentrazione di mercurio totale",
- UNI EN 13284-1 (del 2003) "Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni. Metodo manuale gravimetrico",
- EPA metodo 29 "Determinazione di metalli emessi da sorgenti stazionarie",
- EPA metodo 5 "Determinazione di materiale particolato emesso da sorgenti stazionarie",
- EPA metodo 101a "Determinazione di mercurio particolato e gassoso emesso da inceneritori di fanghi di depurazione",
- EPA metodi 201 e 201a "Determinazione dell'emissione di pM10",

Al fine di perseguire gli obiettivi prefissati, le indicazioni contenute in tali norme sono state in parte modificate.



Appendice | 3

Caratterizzazione
chimico-fisica: sintesi
dei metodi di analisi

Analisi gravimetrica

Metodo

I metodi di riferimento adottati per le determinazioni gravimetriche delle polveri sono il metodo di prova ARPA ER M/C/AR/003/LM e la norma UNI EN 13284-1.

I mezzi filtranti impiegati per il campionamento sono stati condizionati e pesati in laboratorio prima e dopo il campionamento, pertanto il principio si basa sulla differenza di pesata in condizioni controllate.

Durante le fasi di condizionamento e pesata i filtri devono essere maneggiati con cura, utilizzando pinzette a punta piatta nel caso di membrane filtranti, ed impiegando il minor tempo possibile nel trasferimento dalla stufa all'essiccatore e dall'essiccatore alla bilancia.

I mezzi filtranti condizionati e pesati prima dell'utilizzo sono poi riposti in recipienti singoli contrassegnati da un codice identificativo univoco.

Procedimento

I filtri in fibra di quarzo sono stati tagliati, con l'apposita fustella in teflon fornita dalla ditta costruttrice, per adattarli all'impattore ricavando così un foro centrale per il passaggio del flusso gassoso. Per ogni campionamento sono stati preparati set di tre filtri: due con foro centrale per i primi due stadi ($>10\mu\text{m}$ e $2.5-10\mu\text{m}$) e uno intero per l'ultimo stadio ($<2.5\mu\text{m}$).

Ciascun filtro è stato condizionato in stufa a 130°C per un'ora, quindi trasferito per un'altra ora in essiccatore prima della pesata. Il filtro relativo all'ultimo stadio è stato condizionato e pesato direttamente nel portafiltra, per evitare rotture del supporto filtrante dopo il campionamento con conseguente perdita di massa.

Ciascun filtro è stato identificato in modo univoco mediante codice a barre e consegnato per il campionamento.

Dopo il campionamento, il filtro ha subito lo stesso procedimento di condizionamento quindi di pesatura.

Entrambi i pesi sono stati registrati su apposito registro con l'indicazione dell'operatore e della data di esecuzione della prova.

Solo per i filtri destinati a campionamenti per la determinazione dei microinquinanti organici, al fine di evitare una eventuale perdita del campione), si è preferito evitare il condizionamento in stufa dopo il campionamento. Pertanto si è proceduto ponendo i filtri vergini in stufa a 130°C per un'ora, in modo da evitare successive perdite di peso dovute alla temperatura del camino, conservati nella scatola originale quindi condizionati esclusivamente in essiccatore prima di ciascuna pesata.

Al fine di preservare i campioni da possibili contaminazioni (in particolare di metalli), sono state utilizzate pinzette rivestite in teflon e un supporto plastico monouso per evitare il contatto con il piatto metallico della bilancia.

E' stata utilizzata una bilancia analitica Mettler con risoluzione 0.01 mg.

Microinquinanti organici (diossine, furani, IPA e PCB)

Metodo

Per la determinazione di diossine, furani (PCDD/DF) e policlorobifenili (PCB), si è fatto riferimento alla norma UNI EN 1948 del luglio 2006, mentre per gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono state seguite le indicazioni fornite dal Decreto Ministeriale del 25 agosto 2000.

In entrambi i casi, i metodi sono stati modificati estraendo e analizzando separatamente ogni singolo componente della linea di campionamento.

Procedimento

Il campione (filtri e XAD2) viene estratto in Soxhlet (300 cicli) con miscela 1:1 diclorometano/esano e filtrato su sodio solfato anidro; la condensazione viene stretta invece in diclorometano. Gli estratti ottenuti vengono evaporati a piccolo volume e sottoposti separatamente a due purificazioni successive attraverso colonna multistrato e allumina. Le due frazioni



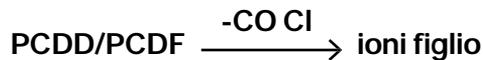
raccolte, che contengono rispettivamente PCB la prima e PCDD/DF la seconda, vengono analizzate indipendentemente in spettrometria di massa.

Il campione prima della fase di estrazione viene addizionato di una quantità nota di standard contenente una miscela di composti marcati al ^{13}C di PCDD/DF e composti marcati al ^{13}C PCB.

La determinazione quantitativa di PCDD/PCDF viene effettuata utilizzando

un gascromatografo interfacciato a spettrometro di massa con triplo quadrupolo (HRGC/MS/MS).

Il principio di funzionamento del HRGC/MS/MS è il seguente: gli ioni prodotti in sorgente, dopo aver attraversato un esapolo, entrano nel sistema spettrometrico dove incontrano il primo analizzatore a quadrupolo Q1, che ha la funzione di isolare gli ioni precursori (M, M+2 per TCDD/TCDF e M+2 e M+4 per gli altri congeneri). Successivamente gli ioni precursori isolati passano in una cella (quadrupolo Q2) dove avviene la reazione di collisione con Argon. I frammenti prodotti entrano infine nell'analizzatore a quadrupolo Q3 che seleziona gli ioni figlio (perdita del frammento COCl) che saranno rivelati dal detector. La reazione di collisione, che avviene nella cella, è la seguente:



Il dosaggio dei policlorobifenili viene effettuato anch'esso con spettrometro di massa con triplo quadrupolo (HRGC/MS/MS) acquisendo gli ioni M, M+2 o M+2, M+4 per i diversi congeneri nell'intervallo tri-octa.



L'identificazione e il riconoscimento di tutti i congeneri PCDD/DF e PCB si basa sulla verifica dei tempi di ritenzione e dei rapporti di intensità delle masse dei frammenti stessi. Il valore di concentrazione è ottenuto mediante curva di taratura a più livelli, utilizzando il metodo della diluizione isotopica associato al fattore di risposta.

Nell'ambito del progetto, relativamente a PCDD/F, si è deciso di procedere a una marcatura dei filtri prima del campionamento in modo da poter valutare

la percentuale di recupero e stimare una eventuale perdita di campione dovuta ai lunghi tempi di campionamento.

Per quanto concerne gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), il metodo prevede che l'estratto venga purificato su colonna di gel di silice. L'identificazione e il dosaggio dei singoli IPA vengono effettuati mediante gascromatografo interfacciato ad uno spettrometro di massa a bassa risoluzione acquisendo le masse M e M+1. Il valore di concentrazione è ottenuto mediante curva di taratura a più livelli.

Calcolo dell'errore

Per il calcolo dell'incertezza, si è ritenuto che gli approcci più indicati siano l'approccio di Horwitz o quello modificato di Thompson.

L'equazione fornisce una stima del coefficiente di variazione percentuale di riproducibilità in funzione della concentrazione C:

$$CV\% = 2^{(1-0,5\log C)}$$

C è espressa come frazione di massa, cioè con la stessa unità di misura al numeratore e al denominatore.

Dal valore di CV% si ottiene lo scarto tipo di riproducibilità σ_R con le seguenti relazioni:

$$\sigma_R = CV\% \times \frac{C}{100}$$

Per concentrazioni comprese tra 120 ppb e 13.8%, l'equazione di Horwitz sopra riportata può essere approssimata a:

$$\sigma_R = 0,02 \times C^{0,8495}$$

Per concentrazioni inferiori a 120 ppb l'equazione di Horwitz fornirebbe valori eccessivamente elevati, per cui l'incertezza viene calcolata secondo la correzione di Thompson, cioè:

$$\sigma_R = 0,22 \times C$$

dove C è la concentrazione effettiva, espressa in frazione di massa.

σ_R può essere assunta come incertezza tipo composta del metodo, pertanto l'incertezza estesa U_e a livello di probabilità del 95% ($\alpha = 0.05$) sarà data da

$$U_e = k \cdot U_c$$

dove U_c è l'incertezza tipo composta che sarà $= \sigma_R$ e k è un fattore di copertura posto normalmente =2

quindi il dato sarà espresso con **concentrazione $\pm 2 \sigma_R$**

Utilizzando questo approccio se ne ricava che l'errore stimato è di circa il 23% per PCDD e PCDF, il 17% per i PCB e di circa il 27% per gli IPA, comprensivi del contributo dovuto al campionamento.



Metalli totali

Metodo

Per la determinazione dei metalli totali si è scelto di seguire il metodo UNI EN 14902 dell'ottobre 2005 applicato di norma all'analisi dei campioni di particolato atmosferico per la ricerca di piombo, cadmio, arsenico e nichel. La scelta è stata dettata dalla necessità di poter confrontare i dati ottenuti nell'ambito della linea progettuale 1 con quelli della linea progettuale 2.

Tale metodo è stato però adattato all'analisi non solo di materiale particellare ma anche di soluzioni di gorgogliamento e della condensa; inoltre è stato ampliato il set di metalli ricercati.

Procedimento

Per quanto riguarda l'analisi del materiale particellare, la preparazione del campione prevede una digestione del supporto di campionamento (filtro) mediante digestore a microonde con acido nitrico e perossido di idrogeno. La soluzione così ottenuta viene filtrata, se necessario, con materiale monouso, quindi trasferita quantitativamente in matracci tarati, addizionata con l'acqua di lavaggio del contenitore utilizzato per la digestione e portata a volume con acqua ultrapura.

La condensa e le soluzioni di gorgogliamento sono state analizzate tal quali previa acidificazione della prima con acido nitrico.

La concentrazione dei singoli metalli è stata determinata con ICP-MS e ricavata utilizzando i fattori di risposta relativi a ciascun metallo precedentemente ottenuti da curve di calibrazione.

Calcolo dell'errore

Lo stesso metodo UNI EN 14902 fornisce una stima dell'incertezza estesa al paragrafo 13.5 per i quattro metalli a cui fa riferimento. Nello specifico sono previste le seguenti incertezze: piombo 12%, cadmio 17%, arsenico 14% e nichel 9%. Per quanto riguarda gli altri metalli ricercati e non considerati dal metodo, è possibile considerare la massima incertezza proposta dal metodo stesso, ovvero un 17% di errore.

Metalli idrosolubili

Metodo

Gli elementi sono stati determinati per iniezione diretta dei campioni nel fornetto di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza, alla lunghezza d'onda caratteristica di ciascuno, è stata ricavata la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

Procedura

La preparazione del campione

- a) Il filtro è stato posto a sonicare con 5 ml di acqua milli-Q in un pesafiltri con coperchio. La sonicazione, della durata di 15 minuti, è stata ripetuta tre volte. Si è quindi proceduto al lavaggio del filtro con 1 ml di acqua milli-Q e al lavaggio del pesafiltri con un altro ml di acqua. Si è così ottenuto un campione del volume di 7 ml,
- b) preparazione del bianco:
il bianco è stato ottenuto sottoponendo un filtro nuovo allo stesso procedimento di estrazione descritto al punto a).

E' bene precisare che, per ragioni organizzative, le preparazioni delle soluzioni derivanti dai campioni non sono state preparate da questo gruppo di lavoro ma inviate dall'Università di Bologna – Istituto "Ciamician", che ha adottato una analoga procedura di preparazione per l'analisi di anioni e cationi.

Procedura di analisi mediante spettroscopia di assorbimento atomico in fornello di grafite (GF-AAS)

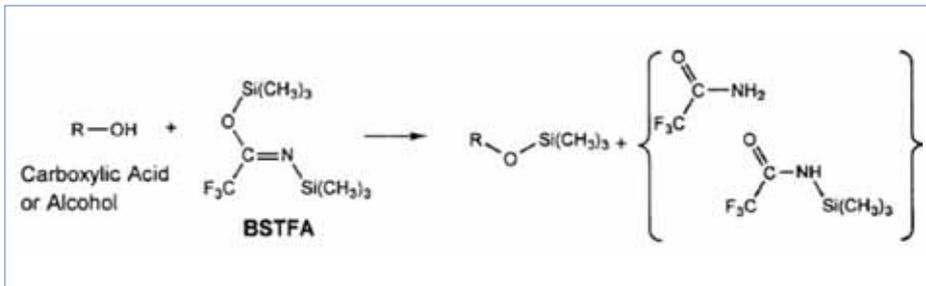
Sulla soluzione ottenuta come descritto in precedenza si è proceduto all'analisi dei metalli mediante la tecnica di assorbimento atomico in fornello di grafite. Le misure sono state eseguite mediante spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di fornello di grafite e dispositivo tipo Zeeman per la correzione degli assorbimenti aspecifici, modello Analyst 800 della Perkin Elmer equipaggiato con autocampionatore modello AS 800 Perkin Elmer. Il Limite di Rivelabilità (LR) relativo ad ogni elemento è stato stimato, in queste prove preliminari, moltiplicando per 3 la deviazione standard ottenuta per 10 letture del bianco. Per le analisi dei campioni reali LR verrà invece calcolato col più accurato metodo statistico descritto in dettaglio al termine del presente rapporto.

Si rimanda alle specifiche relazioni in allegato per la descrizione della procedura operativa seguita per la determinazione di ciascun elemento e per la stima, della validazione del metodo e per la definizione dei limiti di confidenza. La sonicazione, della durata di 15 minuti, è stata ripetuta tre volte. Si è quindi proceduto al lavaggio del filtro con 1 ml di acqua milli-Q e al lavaggio del pesafiltri con un altro ml di acqua. Si è così ottenuto un campione del volume di 7 ml.

Acidi organici solubili

Metodo

La tecnica prevede l'utilizzo di N,O-bis (trimetilsilil) trifluoacetamide (BSTFA), catalizzato da una piccola percentuale di trimetilclorosilano (TMCS), come agente siliante. La reazione di derivatizzazione avviene secondo il seguente schema:



Il campione di PM è sciolto in acqua deionizzata (milliQ) secondo la procedura seguita dal Gruppo di Bologna (Prof. Tositti) e successivamente filtrato su filtro PTFE (0.45 μm). Poi la soluzione acquosa viene portata a secchezza a temperatura ambiente sotto atmosfera di azoto: in seguito viene aggiunto il derivatizzante (BSTFA, 20 μl) e un solvente inerte e basso-bollente (i-Ottano) per arrivare ad un volume totale di 100 μl ; la soluzione viene quindi lasciata reagire per 90 minuti a 75°C.

Nella miscela sono anche presenti anche due standard interni, alla concentrazione di 20 $\mu\text{g/ml}$: l'Esadecano (C₁₆H₃₄) e l'Acido Tridecanoico (C₁₃H₂₆O₂). Il primo serve come standard interno per l'analisi quantitativa dell'analita, il secondo come composto di controllo del processo derivativo. Il metodo è stato messo a punto utilizzando soluzioni standard di acidi carbossilici: in particolare, si è studiata la serie omologa degli acidi di carbossilici lineari (C₂-C₉) e alcuni acidi di interesse ambientale, come l'Acido Ftalico. I prodotti standard sono stati scolti in metanolo per ottenere soluzioni stan-

dard ad una concentrazione 20 µg/ml.

Il sistema GC-MS utilizzato è Scientific Focus-GC (Thermo-Fisher Scientific Milan, Italy) accoppiato con PolarisQ Ion Trap Mass Spectrometer (Thermo-Fisher, Scientific, Milan, Italy).

Si è utilizzata una colonna DB-5 (L = 30m, I.D. 0.25 mm, df 0.25_µm) (J&W Scientific, Rancho Cordova, CA, USA). Il gas carrier è elio ad una velocità di flusso di 1.5 ml min⁻¹. Per l'iniezione si sono utilizzate condizioni split/splitless (60" splitless; 1:50 split ratio). La temperatura dell'iniettore è 250°C.

Lo spettrometro di massa opera in EI mode (positive ion, 70 eV): gli spettri di massa sono acquisiti in modalità full scan in un intervallo tra 40 to 400 m/z. La sorgente opera ad una temperatura di 270°C e l'interfaccia GC-MS è mantenuta ad una temperatura di 280°C

Si sono studiate diverse condizioni di temperatura programmata per ottimizzare la separazione GC dei composti target.

Componente carboniosa

Metodo

Nel rimandare alla specifica relazione per approfondimenti relativi al metodo di analisi utilizzato, alla procedura di preparazione del campione e ai controlli di qualità previsti, si richiama brevemente la descrizione della strumentazione e del procedimento utilizzati.

Si evidenzia che, a seguito di prove sperimentali, il metodo di preparazione dei filtri è stato modificato rispetto a quanto riportato nella specifica relazione del dicembre 2008, eliminando il pre-trattamento in muffola poiché apparso ininfluenza sul tenore di carbonio dei filtri bianchi.

Analisi per TC, OC ed EC

Lo strumento utilizzato è l'analizzatore elementare CHN Flash Combustion (Termoquest, Milano), equipaggiato con una microbilancia (Mettler-Toledo), sensibile al μg .

Il sistema cromatografico, per la separazione e rivelazione dei gas prodotti nella combustione catalitica (CO_2 , N_2 , H_2O), consiste in una colonna impaccata con Carbopack mantenuta a $T = 40^\circ\text{C}$; gas di trasporto Elio e rivelatore a termoconducibilità. Per la preparazione degli standard di calibrazione si è fatto uso di acido aspartico (Termo) e sodio solfato anidro (Baker). Per la preparazione dei tubi dei reattori del CHN si utilizza ossido di cromo, ossido di cobalto argentato e rame ridotto. A monte della colonna di separazione è inserita una cartuccia di magnesio perclorato anidro (Anidrone) per la rimozione dell'acqua. Il campione e lo standard sono introdotti in apposite capsule di stagno (Termo).

Il procedimento di analisi prevede il prelievo di una porzione di filtro e l'analisi strumentale tal quale per la determinazione del carbonio totale, il suo tratta-

mento in muffola previa analisi per la determinazione di carbonio organico ed elementare.

Analisi per WSOC

La superficie restante dopo la determinazione del TC viene utilizzata per l'estrazione previa eliminazione del bordo esterno sul quale non é avvenuto il campionamento.

Si procede con un'estrazione acquosa con un volume esatto di acqua milliQ, quindi con la filtrazione dell'estratto ottenuto. Infine una porzione di tale estratto viene sottoposta ad analisi.

Anioni e Cationi

Metodo

Nel rimandare alla specifica relazione per approfondimenti relativi al metodo di analisi utilizzato, alla procedura di preparazione del campione e ai controlli di qualità previsti, si richiama brevemente la descrizione della strumentazione e del procedimento utilizzati.

Preparazione campioni

I filtri utilizzati per il campionamento del particolato, nel corso del progetto Monitor, sono filtri in quarzo prodotti da Whatman (size 4.7 cm, CAT n° 1851 – 047). Le aliquote di filtro destinate al Dipartimento di Chimica “G. Ciamician” sono stati conservati in congelatore ad una temperatura di -8°C fino al momento dell’analisi. L’estrazione e la successiva analisi è stata poi eseguita su 2/4 di filtro. Per quanto riguarda la stazione Supersito, ogni analisi corrisponde ad un campionamento giornaliero, ma le due aliquote utilizzate provengono da due campionatori diversi utilizzati simultaneamente, posizionati entrambi in prossimità dell’inceneritore, mentre per tutte le altre stazioni ogni analisi si riferisce ad un campionamento bigiornaliero (48 ore consecutive).

L’estrazione della parte solubile è stata eseguita utilizzando 11 ml di acqua ultrapura, a differenza dei 10 ml generalmente utilizzati da questo laboratorio, per le esigenze del progetto. I campioni sono stati poi sottoposti a sonicazione per 20 minuti, filtrati con trottolo in PTFE a porosità 0,2 μm e raccolti in fiale in PET: 6 ml della soluzione finale sono stati prelevati e consegnati all’Università di Ferrara, i restanti 5 ml sono stati da noi utilizzati per l’analisi ionica (NB è stato riscontrato che, a seguito delle operazioni descritte, il volume effettivamente recuperato risulta leggermente inferiore, indicativamente intorno ai 9 - 10 ml).

I campioni sono stati successivamente stoccati in frigo ad una temperatura di 2°C fino al momento dell’analisi.

Strumentazione

Sono stati utilizzati, per l'analisi di tutti i campioni, due cromatografi ionici: ICS90 (Dionex) per l'eluizione isocratica dei cationi e ICS2000 (Dionex) per l'eluizione in gradiente degli anioni organici e inorganici.

Calibrazione

Entrambi gli strumenti sono stati calibrati con standard ottenuti per diluizione di una soluzione madre per ciascun analita di interesse. Sono state costruite due rette di taratura e la validità della calibrazione è stata verificata giornalmente analizzando come incogniti le soluzioni standard. Gli anioni analizzati sono: Fluoruro (F^-), Acetato (Ac^-), Propionato (Pr^-), Formiato (For^-), Metansolfonato (Ms^-), Cloruro (Cl^-), Nitrito (NO_2^-), Bromuro (Br^-), Nitrato (NO_3^-), Succinato (Su^{2-}), Solfato (SO_4^{2-}), Ossalato (Os^{2-}), Fosfato (PO_4^{3-}).

I cationi analizzati sono: Litio (Li^+), Sodio (Na^+), Ammonio (NH_4^+), Potassio (K^+), Magnesio (Mg^{2+}), Calcio (Ca^{2+}), Stronzio (Sr^{2+}), Bario (Ba^{2+}).

Prove preliminari

E' stata effettuata l'analisi cromatografica di alcuni campioni preliminari di emissione all'inceneritore costituiti da una condensa e tre filtri.

I tre filtri sono stati ripresi con acqua ultrapura allo stesso modo dei filtri ambientali. Sia la condensa che i filtri sono stati prima di tutto analizzati preventivamente per via conduttimetrica allo scopo di individuare l'intervallo di concentrazione ionica presente. In tutti i casi sono stati registrati valori di conducibilità compatibili con gli intervalli relativi alle curve di calibrazione per la cromatografia ionica. Sia l'analisi cationica che l'anionica hanno messo in luce come già con quattro ore di campionamento (circa 1/10 del tempo di prelievo previsto nelle campagne vere e proprie) la lettura cromatografica è positiva e non richiede diluizioni, operazione che invece potrà rendersi necessaria con i campioni effettivi

Analisi in Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)

Nel SEM la superficie del campione è esplorata da un fascio elettronico di poche decine di nanometri di diametro che trasporta una corrente dell'ordine del centinaio di microampere; solitamente gli elettroni hanno energie comprese fra i 1.0 e 30 Kev.

L'immagine è prodotta utilizzando il segnale costituito dagli elettroni secondari emessi dalla zona del campione illuminata dal fascio incidente. Per la formazione dell'immagine sono utilizzati i cosiddetti elettroni secondari (e con energie fino ad alcune decine di eV) e gli elettroni retrodiffusi o Backscattered, con energia che può arrivare fino a quella del fascio incidente.

Nel microscopio elettronico a scansione è presente una sorgente continua di elettroni, parte dei quali sono accelerati e concentrati in un fascio di elettroni indirizzato sulla superficie del campione posto sul porta campione. La scansione del fascio elettronico sulla superficie desiderata è ottenuta per mezzo di bobine magnetiche. Durante la scansione il fascio di elettroni colpendo il campione fa sì che questo assorba, nel punto di incidenza la loro energia.

Gli atomi degli elementi caratteristici del materiale colpito passano ad uno stato eccitato e successivamente ritornano allo stato fondamentale di equilibrio, emettendo una serie di radiazioni, tra cui anche di tipo X tipiche del materiale eccitato. I segnali che si ottengono dall'irraggiamento del campione danno origine a diversi tipi di informazione. I microscopi elettronici a scansione maggiormente diffusi hanno due rivelatori: uno per gli elettroni secondari e l'altro per raggi X.

L'immagine tridimensionale della superficie del campione esaminata è ricostruita elaborando i segnali degli elettroni secondari emessi durante la scansione, captati dal rivelatore (detector Si-Li o Ge), trasformati in segnali elettrici, quindi amplificati e trasmessi al dispositivo d'immagazzinamento dell'immagine (cd, fotografia, stampa...). Per seguire l'analisi degli elementi che costituiscono il campione si utilizza un rivelatore di raggi X. Come già accennato, nel materiale eccitato gli elettroni interni degli atomi subiscono dei salti quantici per ritornare a livelli energetici inferiori o di partenza, emettendo energia sotto for-

ma di onde elettromagnetiche. Essendo le energie dei livelli elettronici quantizzate per ogni elemento chimico, i raggi X generati permettono di identificare le specie atomiche presenti nel materiale eccitato. Esistono due metodi di analisi dei raggi X:

- spettrometro con energia dispersiva (EDS),
- spettrometro a raggi X con lunghezza d'onda dispersiva (WDS).

L'EDS è il metodo che permette un'analisi qualitativa più semplice e veloce. Mediante l'analisi EDS l'altezza del picco è proporzionale alla quantità di raggi X emessi e di conseguenza alla quantità di atomi di quell'elemento. L'energia dell'emissione è caratteristica del livello elettronico e quindi della specie eccitata presente nel campione. In base a quanto riportato, l'analisi EDS permette sia l'identificazione della specie chimica eccitata sia, in base all'altezza del picco, una analisi quantitativa. Una caratteristica del SEM è il sistema da vuoto utilizzato per ridurre i rumori di fondo ed aumentare la risoluzione dell'immagine; l'alto vuoto protegge la sorgente termoionica dal pericolo d'ossidazione (combinazione ad alta temperatura con gas ossidanti, H₂O, CO₂, O₂) che ridurrebbe drasticamente la vita del filamento. La presenza di vuoto riduce inoltre l'entità del rumore di fondo, aumentando la risoluzione dell'immagine.

Lo strumento utilizzato aveva le seguenti caratteristiche tecniche

- Modello EVO 40 con ottica ZEISS,
- Sorgente LAB 6,
- Software Microanalisi INCA di OXFORD Instruments.

Metodo di misura

Si sono presi in esame per il primo campionamento, soltanto nove stadi (su 12 totali) in quanto nei primi tre stadi l'indagine SEM non dava risultati significativi in quanto la risoluzione del SEM è di circa 100 nm, mentre per il secondo cam-

pionamento si sono esaminati quattro stadi (6,7,8,9).

I filtri in policarbonato di ogni singolo stadio, sono stati ritagliati nella giusta dimensione ed applicati su appositi supporti (Stub); sono stati in seguito ricoperti da un sottile film (coating) di grafite per poter essere analizzati al microscopio SEM.

Le condizioni di lavoro settate al SEM per questa analisi sono state:

- Vuoto = Alto vuoto ($1,8 \cdot 10^{-3}$ Pa)
- Ingrandimento = 30000x
- Work Distance (WD) = 8.5 nm
- IProbe = 150
- Tensione Colonna = 25 Kv

Sono state contate 100 particelle per ogni stadio, le quali sono state misurate lungo i due assi principali, sono state valutate visivamente nella loro forma e morfologia, ed infine sono state caratterizzate con analisi EDS.

Analisi in Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM)

Metodo

Le osservazioni al TEM sono finalizzate ad analizzare morfologia e composizione chimica delle particelle più fini, al di sotto dei 500nm.

Il metodo prevede che le membrane fornite siano depositate mediante replica estrattiva su griglietta standard (rame, diametro 3mm con aperture quadrate di circa 130 μ m di lato). Vengono osservate almeno due aperture della griglietta, scelte a caso in posizioni distanti tra loro. Le aperture vengono scansionate a "bassi" ingrandimenti (10.000x), ingrandendo poi i dettagli di ogni singola area scansionata a ingrandimenti adatti alla particella da osservare. A seconda della quantità di materiale presente sulla griglia si deciderà il tipo di scansione (lungo la diagonale per densità elevate, a matrice per basse densità).

Le particelle vengono classificate in sferiche, non sferiche, fibrose e se ne esegue la microanalisi con il rivelatore di raggi X a dispersione di energia (EDX).

Per ogni area scansionata si prevede la conservazione dell'immagine a 10.000x e quelle delle singole particelle con relativo spettro EDX.

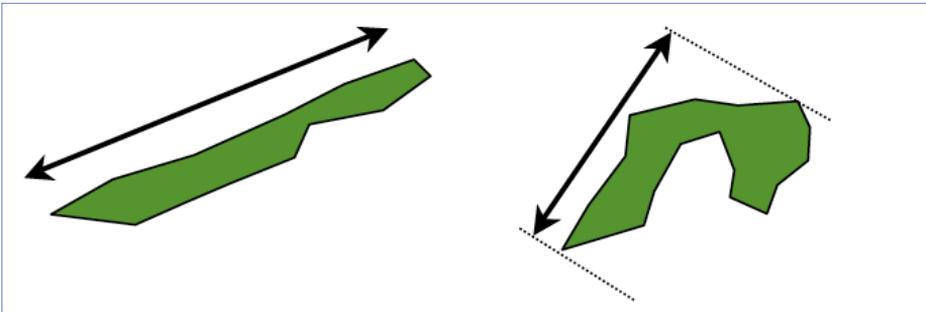
Data la scarsissima sensibilità analitica della tecnica, dovuta alla dimensione molto piccola dell'area analizzata, non verrà fornito un dato di concentrazione di particelle.

Procedura utilizzata e relative osservazioni

1) Durante l'analisi del primo campione ci si è resi conto che non era possibile, e aveva poco significato, eseguire una scansione sistematica delle aperture delle griglie, come previsto nella procedura sopra citata. Ogni campo da 10.000x presentava infatti un buon numero di "particelle" con forme irregolari che alla microanalisi risultavano costituite prevalentemente da carbonio. Particelle analoghe, anche se in numero minore, erano state osservate anche nel "bianco" e sono quindi in parte il risultato della preparazione del campione, che prevede, in una delle sue fasi, il deposito di un film di carbo-

nio necessario a inglobare le particelle da analizzare. Dal momento che lo scopo dell'analisi al TEM non è la determinazione della densità di particelle, bensì l'identificazione delle nanoparticelle più piccole che possono sfuggire al SEM e altre analisi, si è ritenuto più utile andare alla ricerca di particelle la cui morfologia e il cui contrasto suggerivano una composizione diversa.

- 2) L'analisi riporta i dati aggregati delle osservazioni dei sette stadi, rispettivamente del campionamento ELPI e POLIMI. Non si è notata infatti una correlazione stretta tra stadio e dimensioni delle particelle e si è quindi preferito dare una informazione globale del particolato presente con una qualità statistica maggiore.
- 3) La dimensione delle particelle indicata nei risultati rappresenta la dimensione maggiore caratteristica nel senso indicato nella figura sotto: sono state misurate particelle con dimensioni al di sotto del micron.



Esempi di determinazione delle dimensioni di particelle o aggregati di particelle

- 4) Le particelle sono state divise in due classi: organiche e inorganiche. Come particelle organiche sono state considerate quelle a preponderanza carboniosa con eventuali contenuti minori di N, O, F, P, S o Cl. E' chiaro che, a causa della deposizione di un film di carbonio durante la preparazione del campione, il picco del carbonio è presente praticamente sempre negli spettri. Le particelle carboniose contate presentavano tuttavia una intensità del picco del carbonio significativamente maggiore rispetto alla matrice cir-

costante. Le particelle sono state classificate come inorganiche in tutti i casi in cui il carbonio non è preponderante. Per il rame, sempre presente negli spettri a causa della griglietta, appunto di rame, si è confrontata l'intensità del picco del rame dentro e fuori la particella. E' chiaro tuttavia che la determinazione di questo elemento chimico è molto imprecisa.

- 5) Per uniformarsi alla classificazione adottata per il SEM, le particelle sono state separate in quattro classi morfologiche, invece delle tre previste. Le quattro classi sono: fibrose, sferiche, angolose, aggregati.
- 6) Per ogni particella sono stati determinati gli elementi chimici tramite microanalisi EDX. Per alcuni casi in cui una serie di particelle presentava caratteristiche evidentemente uguali (p. es. nanoparticelle di cerio) la microanalisi è stata fatta solo su una o due particelle ed estesa alle altre per analogia. Per presentare i risultati si è contata la frequenza della presenza di ciascun elemento chimico indipendentemente dalle particelle di appartenenza. In questo modo si perde naturalmente la informazione sulla composizione delle singole particelle. Essendo questa informazione difficile da rappresentare, nella sezione sui risultati vengono indicate alcune composizioni tipiche più ricorrenti.
- 7) Il campione di condensa è stato ottenuto facendo evaporare completamente sotto cappa in un beaker 200 mL di condensa, ridispersando il deposito in 20 mL di acqua distillata, prelevando 50 μL di dispersione e depositando su griglietta per TEM di rame con film di carbone amorfo da 300 mesh. Il bianco è stato ottenuto con la stessa procedura con un beaker contenete la stessa quantità di acqua distillata posizionato a fianco del beaker con la condensa. Purtroppo il metodo non si è rivelato molto adatto. Infatti in questo bianco è stato trovato un numero non trascurabile di particelle, anche inorganiche.

Bibliografia

D.Lgs. Governo n° 133 del 11/05/2005: *“Attuazione della direttiva 2000/76/CE, in materia di incenerimento dei rifiuti”*.

D.Lgs. Governo n° 59 del 18/02/2005: *“Attuazione integrale della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento”*

De Laurentis, Pantaloni, Taurino, *“Emissioni in atmosfera di PCB e HCB in Italia dal 1990 al 2006”*, ISPRA

Bozzoli L., Maugeri U., *“Igiene industriale”*, ed. La Goliardica Pavese, maggio 1986

P. Mitra et al., *“Chapter two: methodologies for characterisation of combustion sources and for quantification of their emission”*, Chemosphere 49 (2002) 903-922

Chiung-Wen Hu et al., *“Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of municipal waste incinerator in Taiwan”*, Atmospheric Environment 37 (2003) 2845-2852

F.J. Gómez-Moreno et al., *“Characterization of particulate emission during pyrolysis and incineration of refuse derived fuel”*, Aerosol Science 34 (2003) 1267-1275

Chung-Shin Yuan et al., *“Partition and size distribution of heavy metals in the flue gas from municipal solid waste incinerators in Taiwan”*, Chemosphere 59 (2005) 135-145

J. Maguhn et al., *“On-line analysis of the size distribution of fine and ultrafine aerosol particles in flue and stack gas of a municipal waste incineration plant: effect of dynamic process control measures and emission reduction devices”*, Environmental Science & Technology 2003, 37, 4761-4770

Wierzbicka et al., *“Particle emission from district heating units operating on three commonly used bio-fuels”*, Atmospheric Environment 39 (2005) 139-150

Min Li et al., *“Characterization of fly ashes from two chinese municipal solid waste incinerators”*, energy & fuels 2003, 17, 1487-1491

T. Ferge et al., *“Particle collection efficiency and particle re-entrainment of an electrostatic precipitator in a sewage sludge incineration plant”*, Environmental Science & Technology 2004, 38, 1545-1553

Antonacci, Angelucci, Tirlor et al., *“Monitoraggio delle polveri fini a camino”*, atti 13° convegno AIID, Corsara 2007

Fondazione Lombardia per l'Ambiente, *“Progetto PUMI – il Particolato Fine nell'Atmosfera Urbana Milanese”*, programma di lavoro PLG1 *“Determinazione delle emissioni e raccolta del particolato atmosferico dalle sorgenti di combustione”*, relazione finale dicembre 2002

- Arpa Emilia-Romagna, Università degli Studi di Bologna**, "Caratterizzazione chimico-fisica del particolato atmosferico nelle classi dimensionali tra 10 e 0.4 μm (2° FASE) – relazione finale"
- Grosso M., Cernuschi S., Palini E., Lodi M., Mariani G.**, (2007). "Environmental release and mass flux partitioning of PCDD/Fs during normal and transient operation of a full scale waste to energy plant" *Chemosphere*, 67, S118-S124
- Lonati G. Cernuschi S. Giugliano M., Pennati A.**, (2007). "Health risk analysis of PCDD/F emissions from MSW incineration: comparison of probabilistic and deterministic approaches". *Chemosphere*, 67, S334 - S343.
- Giugliano M., Cernuschi S., Grosso M.**, (2006). "Da 20 anni ad oggi: sviluppi e prospettive nel settore delle emissioni da incenerimento di RSU e della depurazione. *Rifiuti Solidi*", XX, 223- 233.
- Grosso M., Cernuschi S., Palini E., Lodi M., Mariani G.**, (2004). "PCDD/Fs release during normal and transient operation of a full scale MSW plant". *Organohalogen Compounds*, 66, 1227-1232.
- Cernuschi S., Giugliano M., Grosso M., Palini E.**, (2004). "Release of toxic trace contaminants from MSW incineration". ISWA World Environment Congress and Exhibition, Roma, 17 - 21 ottobre.
- Lonati G., Ozgen S., Giugliano M., Cernuschi S.**, (2007). "Atmospheric mercury in Milan area (Italy)". Proc. 14th IUAPPA World Conference, 9 - 13 settembre, Brisbane (Australia), paper n. 404.
- Feldpausch et al.**, "Measurement of ultrafine aerosol size distribution by a combination of diffusion screen separators and condensation particle counters", *aerosol Science*, 37 (2006) 577-597
- STA Source Testing Association.**, "Standards and methods for emission monitoring in the UK", STA Annual Guide 2007
- Guoriou et al.**, "On-road measurements of particle number concentrations and size distributions in urban and tunnel environments", *Atmospheric Environment* 38 (2004) 2831-2840
- Marjamaki et al.**, "Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor (ELPI)", *J. Aerosol Sci.* vol.31 n.2 (2000) 249-261
- Ji Ping Shi et al.**, "Measurements of ultrafine particle concentration and size distribution in the urban atmosphere". *The science of the total environment* 235 (1999) 51-64

Acronimi e sigle

AIA: autorizzazione integrata ambientale

BAT: best available techniques

DeNOx: processo per la riduzione dell'emissione degli ossidi di azoto, può essere sia catalitico che non catalitico

IPPC: integrated pollution prevention and control

LP: linea progettuale

PU: polveri ultrafini

NP: nanoparticelle

RU: rifiuto urbano

XAD: resina adsorbente per il campionamento di microinquinanti organici in forma gassosa

Campionamenti:

N MONITER/2008: numero di verbale indicante uno specifico campionamento e i campioni derivanti

<2.5: particelle aventi dimensioni inferiori a 2.5µm

2.5-10: particelle aventi dimensioni comprese tra 2.5µm e 10µm

>10: particelle aventi dimensioni superiori a 10µm

Composti chimici:

HCl: acido cloridrico

CO: monossido di carbonio

NOx: ossidi di azoto

SOx: ossidi di zolfo

HF: acido fluoridrico

COT: carbonio organico totale

IPA: idrocarburi policiclici aromatici

PCDD: policloro-dibenzo-diossine

PCDF: policloro-dibenzo-furani

PCB: policloro-bifenili

NH₃: ammoniaca

Hg: mercurio**Cd:** cadmio**Tl:** tallio**Pb:** piombo**Cu:** rame**Mn:** manganese**V:** vanadio**Cr:** cromo**Co:** cobalto**Ni:** nichel**As:** arsenico**Sb:** antimonio

Unità di misura

				LUNGHEZZA		PESO	
10 ⁿ	prefisso	simbolo	nome				
10 ³	kilo	k	mille	km	1000 metri	kg	1000 grammi
10 ²	etto	h	cento	hm	100 metri	hg	100 grammi
10	deca	da	dieci	dam	10 metri	dag	10 grammi
				m	metro	g	grammo
10 ⁻¹	deci	d	decimo	dm	0.1 metri	dg	0.1 grammi
10 ⁻²	centi	c	centesimo	cm	0.01 metri	cg	0.01 grammi
10 ⁻³	milli	m	millesimo	mm	0.001 metri	mg	0.001 grammi
10 ⁻⁶	micro	μ	milionesimo	μm	0.000001 metri	μg	0.000001 grammi
10 ⁻⁹	nano	n	miliardesimo	nm	0.000000001 metri	ng	0.000000001 grammi
10 ⁻¹²	pico	p	bilionesimo	pm	0.000000000001 metri	pg	0.000000000001 grammi
10 ⁻¹⁵	femto	f	biliardesimo	fm	0.000000000000001 metri	fg	0.000000000000001 grammi

Progetto Monitor: monitoraggio degli inceneritori nel territorio dell'Emilia-Romagna

Organizzazione del progetto

Comitato di progetto

Il Comitato di progetto ha compiti di coordinamento operativo e obbligo di sottomettere periodicamente i risultati al Comitato scientifico. Ciascun referente di linea progettuale è responsabile della progettazione e conduzione dello studio. Qualora agisse in modo difforme da quanto proposto dal Comitato scientifico lo farà in maniera motivata e anche queste considerazioni saranno rese pubbliche. Il Comitato di progetto è responsabile della relazione finale del progetto.

Composizione del Comitato di progetto

Il Comitato di progetto, coordinato da Vanes Poluzzi per Arpa Emilia-Romagna e da Alba Carola Finarelli per il Servizio regionale di Sanità pubblica, è composto da: Pierluigi Macini, Responsabile del Servizio regionale di Sanità pubblica; Eugenio Lanzi, Responsabile del Servizio regionale Risanamento atmosferico, acustico, elettromagnetico; Stefano Tibaldi, Direttore generale Arpa; Vito Belladonna, Direttore tecnico Arpa e dai responsabili delle singole linee progettuali.

Linea progettuale n. 1 - Caratterizzazione delle emissioni degli inceneritori in esercizio nelle aree di indagine. Responsabile: Valeria Biancolini, Arpa Emilia-Romagna

Linea progettuale n. 2 - Organizzazione e realizzazione della sorveglianza ambientale nelle aree di indagine. Responsabile: Mauro Rossi, Arpa Emilia-Romagna

Linea progettuale n. 3 - Valutazione dell'esposizione umana e implementazione sistema informativo integrato. Responsabile: Paolo Lauriola, Arpa Emilia-Romagna, Paola Angelini, Regione Emilia-Romagna





Linea progettuale n. 4 - Valutazione degli effetti sulla salute nella popolazione oggetto di indagine. Responsabile: Silvia Candela, Asl Reggio Emilia

Linea Progettuale n. 5 - Valutazione degli effetti tossicologici dell'aria prelevata in prossimità degli impianti di incenerimento. Responsabile: Annamaria Colacci, Arpa Emilia-Romagna

Linea progettuale n. 6 - Definizione di un protocollo per la valutazione di impatto sanitario. Responsabile: Marinella Natali, Regione Emilia-Romagna

Linea progettuale n. 7 - Comunicazione: sviluppo di un sistema per la comunicazione e gestione dei rischi e conflitti ambientali. Responsabile: Paolo Tamburini, Regione Emilia-Romagna.

Comitato scientifico

Il Comitato scientifico è garante nei confronti dei cittadini e del committente (Regione Emilia-Romagna) con compiti di valutazione indipendente della metodologia impiegata e delle tappe di realizzazione del progetto. Il Comitato scientifico esprime periodiche valutazioni sull'andamento del progetto e tali pareri sono resi pubblici. Il Comitato scientifico opera a titolo gratuito e i suoi componenti dichiarano formalmente l'assenza di ogni conflitto di interesse nei confronti dei committenti e dell'oggetto dell'attività.

Composizione del Comitato scientifico:

Benedetto Terracini, direttore della rivista Epidemiologia & prevenzione (Coordinatore);

Pietro Comba, Dirigente di ricerca presso l'Istituto Superiore di Sanità;

Pier Franco Conte, Direttore Dipartimento di oncologia AOSP Modena;

Antonius Kettrup, Prof., Inst. Of Ecological Chemistry, University of Munich (Germany);

Marco Martuzzi, OMS (Roma);

Giancarlo Pizza, Federazione regionale degli Ordini dei Medici Chirurghi e Odontoiatri dell' Emilia-Romagna;

Ferruccio Trifirò, Preside della Facoltà di Chimica Industriale Università di Bologna;

Francesco Violante, Professore I fascia Medicina del Lavoro Università di Bologna - Direttore U.O Medicina del Lavoro Policlinico S.Orsola-Malpighi;

Mario Cirillo, Dirigente Servizio Valutazioni ambientali di Ispra.



Le emissioni degli inceneritori di ultima generazione

Analisi dell'impianto del Frullo di Bologna

A cura di Valeria Biancolini, Marco Canè, Stefano Fornaciari, Stefano Forti

Valeria Biancolini, chimico, in Arpa dal 2002 attualmente ricopre il ruolo di tecnico laureato presso il Laboratorio Integrato della Sezione Provinciale di Reggio Emilia. Precedentemente all'interno dell'eccellenza "amianto polveri e fibre" si è occupata di analisi in microscopia elettronica a scansione e in diffrattometria a raggi x di fibre e materiali particellari. Ha seguito il Progetto PolveRE sulla caratterizzazione del particolato atmosferico della città di Bologna; in seguito ha coordinato il gruppo di lavoro sulle emissioni (linea progettuale 1) del progetto Monitor.

Marco Canè, chimico industriale specializzato in chimica analitica, in Arpa dalla sua fondazione e attualmente Responsabile del Servizio Operativo "Distretto Industriale" presso la Sezione Provinciale di Ravenna. Precedentemente ha ricoperto gli incarichi di responsabile di matrice chimica dell'inquinamento atmosferico e successivamente dell'eccellenza "industria chimica II".

Stefano Fornaciari, tecnico ambientale, in Arpa dalla sua fondazione, dal 1979 si occupa di emissioni in atmosfera eseguendo sia campionamenti che analisi di laboratorio quindi attualmente esegue campionamenti e procedure autorizzative presso il Servizio Territoriale della Sezione Provinciale di Reggio Emilia

Stefano Forti, chimico, in Arpa dalla sua fondazione e attualmente responsabile del Centro Tematico Regionale "Inceneritori e Impianti di Produzione Energia" presso la Sezione Provinciale di Modena. Dopo essersi occupato di metodologie e determinazioni analitiche su pesticidi e microinquinanti in aria, è da anni referente chimico dell'aria in relazione a problematiche di olfattometria ed emissioni in atmosfera.

Si ringraziano sentitamente tutti gli operatori che, con professionalità e spirito collaborativo, si sono alternati per due mesi in faticose e complesse attività sul campo, effettuate in ogni condizione climatica, per garantire i campionamenti necessari a questa indagine.




monitor

Monitoraggio degli incendi nel territorio dell'Emilia-Romagna



Le emissioni degli inceneritori di ultima generazione

Analisi dell'impianto del Frullo di Bologna

Questo "quaderno di Monitor" presenta i risultati della Linea progettuale 1 riguardante la "caratterizzazione" delle emissioni dell'inceneritore del Frullo di Bologna, scelto come impianto oggetto delle analisi e degli studi, con gli obiettivi fondamentali di definire uno standard operativo per il controllo delle emissioni e di progettare al meglio i protocolli per la loro caratterizzazione, nonché di quantificare il rilascio dei diversi inquinanti in ambiente da parte di un impianto di recente realizzazione dotato delle migliori tecnologie disponibili.

Il progetto monitor

Lo smaltimento dei rifiuti è uno dei temi più critici delle società avanzate, legate al loro intenso processo di produzione e di consumo. La quantità dei rifiuti prodotti è in costante aumento e la gestione dei problemi ecologici, tossicologici, di compatibilità con il territorio che si presentano è sempre più complessa.

L'incenerimento (quasi sempre associato alla produzione di energia elettrica) è una delle più universalmente diffuse forme di smaltimento di quella parte dei rifiuti urbani raccolta in maniera indifferenziata, e dunque non riutilizzabile o riciclabile. L'evoluzione tecnologica degli impianti è stata enorme e sono stati introdotti sofisticati sistemi di controllo interni ed esterni, delle emissioni e delle loro ricadute nell'ambiente.

Il progetto Monitor (Organizzazione di un sistema di sorveglianza ambientale e valutazione epidemiologica nelle aree circostanti gli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna), promosso dagli Assessorati Politiche per la salute e Ambiente e sviluppo sostenibile della Regione Emilia-Romagna, in collaborazione con Arpa Emilia-

Romagna, si prefigge di approfondire ulteriormente le conoscenze scientifiche sulla qualità e quantità delle sostanze emesse, di indagare gli effetti sulla salute umana dell'esposizione agli impianti negli anni e nei decenni trascorsi, di valutare la possibile tossicità delle emissioni degli impianti attualmente funzionanti.

L'indagine si occupa anche delle diffuse preoccupazioni in settori dell'opinione pubblica, studiando le diverse modalità di comunicazione e di partecipazione attuate per l'assunzione di decisioni condivise e rispettose della salute e dell'ambiente.

monitor

quaderni

www.monitor.it


Monitoraggio degli inceneritori nel territorio dell'Emilia-Romagna