

ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

MONITORAGGIO DELLE AREE GEOTERMICHE



RAPPORTO FINALE ANNO 2004



**ARPAT- DIREZIONE GENERALE
DIPARTIMENTO PROVINCIALE ARPAT DI SIENA**

Maggio 2005

ARPAT

**MONITORAGGIO DELLE AREE
GEOTERMICHE**

CONTROLLO EMISSIONI

QUALITA' DELL'ARIA

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO AVANZATO

Relazione di sintesi anno 2004



ARPAT

Dipartimento Provinciale di Siena

Maura Ceccanti

Luigi Valli

Simone Lucarotti

Sauro Maoggi

Serena gallo



ARPAT

INDICE

1 PREMESSA

2 CONTROLLO DELLE EMISSIONI

2.1 CONVENZIONI E ATTI RELATIVI AL CONTROLLO

2.2 QUADRO DI SINTESI DEGLI IMPIANTI CONTROLLATI

2.3 RISULTATI

3 MONITORAGGIO QUALITA' DELL'ARIA

3.1 VALORI DI RIFERIMENTO E QUADRO COMPLESSIVO

4. BIOMONITORAGGIO

Allegato A: controllo emissioni

Allegato B: qualità dell'aria

Allegato C: biomonitoraggio integrato avanzato



1 PREMESSA

Il presente rapporto illustra le attività di controllo e monitoraggio nelle aree geotermiche svolte da ARPAT.

L'attività di ARPAT è iniziata nel 1996, a seguito delle convenzioni stipulate con la Regione Toscana, rispettivamente in data 16.10.1996 ed in data 27.12.1996, per la realizzazione della I e II fase esecutiva del **“progetto di monitoraggio delle aree geotermiche toscane”**, e successivamente nel 2000, a seguito di incarico del Dirigente dell'Area Energia del Dipartimento delle Politiche Territoriali e Ambientali della Regione Toscana.

Negli anni 2001-2002 ARPAT ha sviluppato con proprie risorse l'attività di monitoraggio già iniziata, incrementandola con la realizzazione ex nova di un'indagine lichenologica nell'area Amiatina, svolta in collaborazione con l'Università di Siena, e predisponendo l'organizzazione per l'effettuazione dei controlli alle emissioni delle centrali geotermoelettriche, mai effettuati a livello nazionale, attraverso la formazione di un gruppo di operatori appositamente addetto a tale attività.

Dal Giugno 2002 si è quindi affiancata all'attività di monitoraggio della qualità dell'aria nelle aree geotermiche anche l'attività di controllo delle emissioni degli impianti geotermoelettrici.

Il lavoro svolto da ARPAT, che ha portato al raggiungimento dei risultati di seguito indicati, sicuramente costituisce un significativo strumento di conoscenza dell'impatto ambientale che la geotermia esercita sul territorio toscano.



ARPAT

- predisposizione di un *”archivio tematico della geotermia”* ed alla pubblicazione di un libro che sintetizza in forma accessibile al grande pubblico gli aspetti, le implicazioni ambientali e la minimizzazione degli impatti connessi all’energia geotermica ed al suo sfruttamento, redatto dal Prof. Eros Bacci, Docente presso il Dipartimento di Biologia Ambientale dell’Università degli Studi di Siena;
- realizzazione dello *“studio- valutazione paesistico-territoriale nell’ambito del territorio amiatino”* da parte dell’Arch. Lorenzo Vallerini, che ha curato anche la redazione di una pubblicazione che sintetizza i risultati dello studio;
- *“progettazione e realizzazione di una rete di monitoraggio biologico integrato-avanzato nell’area dell’Amiata”* da parte della Società STRATEGIE AMBIENTALI s.r.l.;
- esecuzione di *“verifiche sul campo relativamente alle matrici acqua ed aria”* effettuate direttamente da ARPAT, attraverso controlli della matrice acqua, (corpi idrici superficiali ritenuti maggiormente significativi e sorgenti per uso potabile) e della matrice aria, (con campagne di monitoraggio della concentrazione aerodispersa di acido solfidrico e mercurio in postazioni dislocate sulle aree geotermiche regionali), con pubblicazione periodica dei risultati,
- realizzazione di una *“indagine lichenologica”* nell’aria Amiatina;
- apertura di uno *“sportello informativo”* nel Comune di Piancastagnaio nel periodo 2001-2003;
- effettuazione del *“controllo delle emissioni degli impianti geotermoelettrici”* con *“valutazione dell’efficienza degli impianti di*



ARPAT

abbattimento dell'Acido Solfidrico e del Mercurio (AMIS) finora installati",

- proposta di procedura per il controllo delle emissioni degli impianti geotermoelettrici adottata dalla Regione con decreto n° 2750 del 12 Maggio 2003 del Dirigente responsabile dell'Area Qualità dell'aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento, ha formalizzato l' "Adozione della procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici"

2 CONTROLLO DELLE EMISSIONI

A seguito di trasferimento dallo Stato alle Regioni delle competenze in materia di concessioni per la coltivazione dei fluidi geotermici, la Regione Toscana ha avviato un percorso di conoscenza riguardo all'impatto ambientale della Geotermia nell'ambito del quale ha approvato uno specifico progetto, scheda n° 18 "Avvio del sistema di monitoraggio delle emissioni nelle aree geotermiche nelle province di Pisa, Grosseto e Siena", nel Programma di Tutela ambientale 2002-2003, approvato con delibera del C.R. n° 24 del 30.01.2001.

La G.R. ha affidato nel 2002 ad ARPAT l'incarico di attuazione del progetto e con la Decisione n° 55 del 30 settembre 2002 ha individuato il Piano di Interventi, che in particolare ai punti 4 e 8 prevede rispettivamente il controllo delle emissioni degli impianti geotermoelettrici ed il monitoraggio della qualità dell'aria.

Il Consiglio Regionale, con comunicazione n° 70 del luglio 2003, ha illustrato lo stato di avanzamento della Decisione n° 55 sopra richiamata e con la Deliberazione n° 29 del 2 marzo 2004 ha approvato il "Piano



ARPAT

regionale di azione ambientale 2004-2006” ed in particolare la scheda di progetto A 6 “Progetto Regionale PM 10 e Monitoraggio delle emissioni”, nella quale si propone di proseguire il controllo delle emissioni delle centrali geotermiche ubicate nelle province di Pisa, Siena e Grosseto, già avviato in base alla precedente scheda progetto n° 18 del Programma regionale di tutela ambientale 2002-2003.

2.1 CONVENZIONI E ATTI RELATIVI AL CONTROLLO

La G.R. con la Deliberazione n° 265 del 18 marzo 2002 ha affidato ad ARPAT l'esecuzione del progetto di ricerca per l'avvio del sistema di monitoraggio delle emissioni nelle aree geotermiche delle province di Pisa, Grosseto e Siena.

Il Dirigente del Settore “Qualità dell'aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento” della Direzione Generale delle Politiche Territoriali ed Ambientali della Regione Toscana, con decreto dirigenziale n° 2021 del 29 aprile 2002, ha approvato lo schema di convenzione sul progetto di ricerca “Avvio del sistema di monitoraggio delle emissioni in aree geotermiche”. La convenzione è stata stipulata in data 14 giugno 2002. Il lavoro svolto ha permesso ad ARPAT di elaborare la proposta di procedura che supera le carenze normative nazionali ed individua le modalità, le condizioni operative ed i criteri da adottare durante le misure e i campionamenti alle emissioni.

Il Dirigente del Settore “Qualità dell'aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento”, con decreto dirigenziale n° 2750 del 12 maggio 2003, ha adottato la procedura di riferimento per il controllo delle emissioni degli impianti geotermici.



ARPAT

La Giunta Regionale con Deliberazione n° 314 del 5 aprile 2004 ha affidato ad ARPAT la prosecuzione del monitoraggio delle emissioni delle centrali geotermiche e pertanto il Dirigente del Settore “Qualità dell’aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell’inquinamento”, con decreto dirigenziale 3154 del 21 maggio 2004, ha approvato lo schema di convenzione al fine di continuare il controllo delle emissioni delle centrali geotermiche. La convenzione è stata stipulata in data 14 luglio 2004 con scadenza a fine 2004.

2.2 QUADRO DI SINTESI DEGLI IMPIANTI CONTROLLATI

In adempimento all’incarico affidato dalla G.R. dal maggio 2002 al dicembre 2004 ARPAT ha controllato complessivamente 17 centrali delle attuali 29 in esercizio (*allegato A*). Su 4 centrali delle 17 i controlli sono stati ripetuti in relazione a elementi di criticità territoriale della zona Amiatina o in quanto dotate di impianto AMIS (PC2, PC3, Bagnore 3 e Travale 4).

Il controllo finora effettuato ha riguardato ~ il 60 % degli impianti, che complessivamente risultano 32 gruppi in esercizio, con una potenza installata pari a ~ il 50 % del totale, ovvero 764,5 MW. Le priorità stabilite per il controllo sono riconducibili ad alcune variabili che caratterizzano gli impianti tra cui la vetustà, la potenzialità, la vicinanza con centri abitati, la presenza/messa in esercizio/funzionamento di impianto di abbattimento, la previsione di programmi di sostituzioni/dismissione del gestore, la presenza di criticità territoriale e di area critica ai sensi del PRAA.



ARPAT

La metodologia di controllo ha tenuto conto della normativa vigente, degli obiettivi di conoscenza e della particolare tipologia degli impianti geotermoelettrici.

1-la normativa di riferimento è costituita dal DPR 203/88, ed in particolare dall'art. 17, per gli aspetti amministrativi sul rilascio delle autorizzazioni alle emissioni degli impianti per la coltivazione dei fluidi geotermici, e dal DM 12.07.90, per gli aspetti riguardanti le prescrizioni e la fissazione dei valori limite di emissione per gli impianti esistenti. Il Decreto al comma 4 dell'art. 2 stabilisce "...e per gli impianti per la coltivazione di idrocarburi e dei fluidi geotermici, si applicano esclusivamente i valori di emissione e le prescrizioni riportati nell'allegato 3. Per i nuovi impianti le prescrizioni e la fissazione dei valori limite di emissione sono stabiliti dagli Atti Autorizzativi". Tale normativa prevede la determinazione di Acido Solfidrico nonché quella di Arsenico e Mercurio, questi ultimi analizzati come sali disciolti nell'acqua trascinata (drift). Pertanto la stessa non prende in considerazione il Mercurio in fase gassosa, che costituisce invece la specie più attesa e significativa sotto il profilo tossicologico insieme ad altri elementi chimici pericolosi.

I controlli alle emissioni sono stati quindi opportunamente allargati ai parametri significativi ed effettuati nelle condizioni di esercizio più gravose, valutate secondo la potenza generata, il sistema di alimentazione, la quantità di fluido d'alimentazione ed il rendimento delle apparecchiature della centrale.

2-gli impianti geotermoelettrici costituiscono una "tipologia impiantistica" specifica e complessa, di cui alcuni elementi caratterizzanti sono:



ARPAT

- la natura chimico-fisica delle emissioni, formate sia da gas incondensabili, sia da composti che si solubilizzano in acqua e vengono dispersi con il drift;
- le dimensioni fisiche e la geometria dei punti di emissione, che prevedono l'impiego di strumentazione specifica e talvolta appositamente sviluppata;
- variabilità delle caratteristiche dei fluidi in ingresso in relazione al campo geotermico e al sistema di alimentazione della centrale .
- potenza della centrale

La complessità e specificità della situazione oggetto di controllo ha richiesto risorse qualificate e addestrate, ha imposto scelte tecniche ed analitiche ed ha comportato talvolta slittamenti e/o allungamenti dei tempi rispetto alla programmazione.

I controlli hanno riguardato quindi gli inquinanti normati e non, di seguito indicati, secondo quanto previsto dalla procedura adottata con decreto n° 2750 del 12 Maggio 2003 del Dirigente responsabile del Settore Qualità dell'aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento a cui si rimanda per la descrizione dettagliata dei criteri e delle modalità operative adottate:

- inquinanti individuati dal DM 12.07.1990 per gli impianti di coltivazione dei fluidi geotermici esistenti (allegato 3, lettera c), ossia Acido Solfidrico allo stato fisico gassoso, Arsenico e Mercurio come sali disciolti nell'acqua trascinata, cioè associati al drift;
- Arsenico, Mercurio, Antimonio, Selenio ed Ammoniaca allo stato fisico gassoso;



ARPAT

- Boro, Alluminio, Antimonio, Cadmio, Cobalto, Cromo totale, Ferro, Manganese, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Selenio, Vanadio, Zinco, Cloruri, Nitrati, Fosfati e Solfati disciolti nel drift;
- composizione del gas incondensabile, con ricerca quali - quantitativa dei parametri seguenti: Biossido di Carbonio, Monossido di Carbonio, Ossigeno, Argon, Azoto, Metano, Idrogeno, Elio, Umidità e, nel caso di centrali dotate di impianti d'abbattimento, Ossidi di Zolfo a valle di quest'ultimo;
- Arsenico, Mercurio, Boro, Alluminio, Antimonio, Cadmio, Cobalto, Cromo totale, Ferro, Manganese, Nichel, Piombo, Rame, Selenio, Vanadio e Zinco, Cloruri, Nitrati, Fosfati e Solfati nelle acque in ingresso ed uscita dalla torre.

Di seguito si riporta lo schema da cui sono visibili i flussi e gli inquinanti campionati nelle due configurazioni di impianto, senza e con AMIS.



ARPAT

SCHEMA RIEPILOGATIVO PUNTI DI CAMPIONAMENTO E DEI PRINCIPALI PARAMETRI RILEVATI ALLE CENTRALI SENZA IMPIANTO DI ABBATTIMENTO

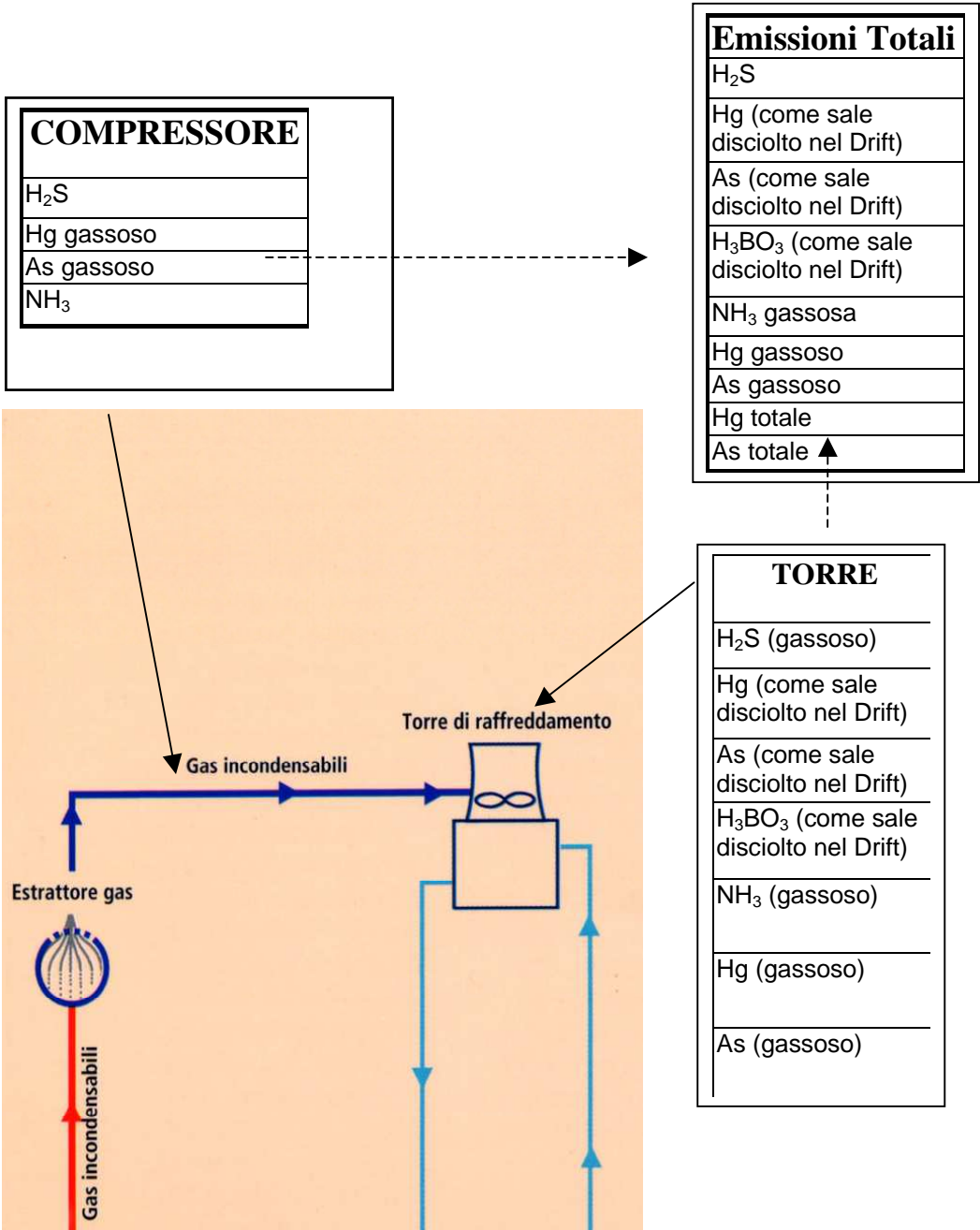


Figura 2: Punti di campionamento alle centrali PC3, PC4 e PC5



ARPAT

SCHEMA RIEPILOGATIVO PUNTI DI CAMPIONAMENTO E DEI PRINCIPALI PARAMETRI RILEVATI ALLA CENTRALE CON IMPIANTO DI ABBATTIMENTO

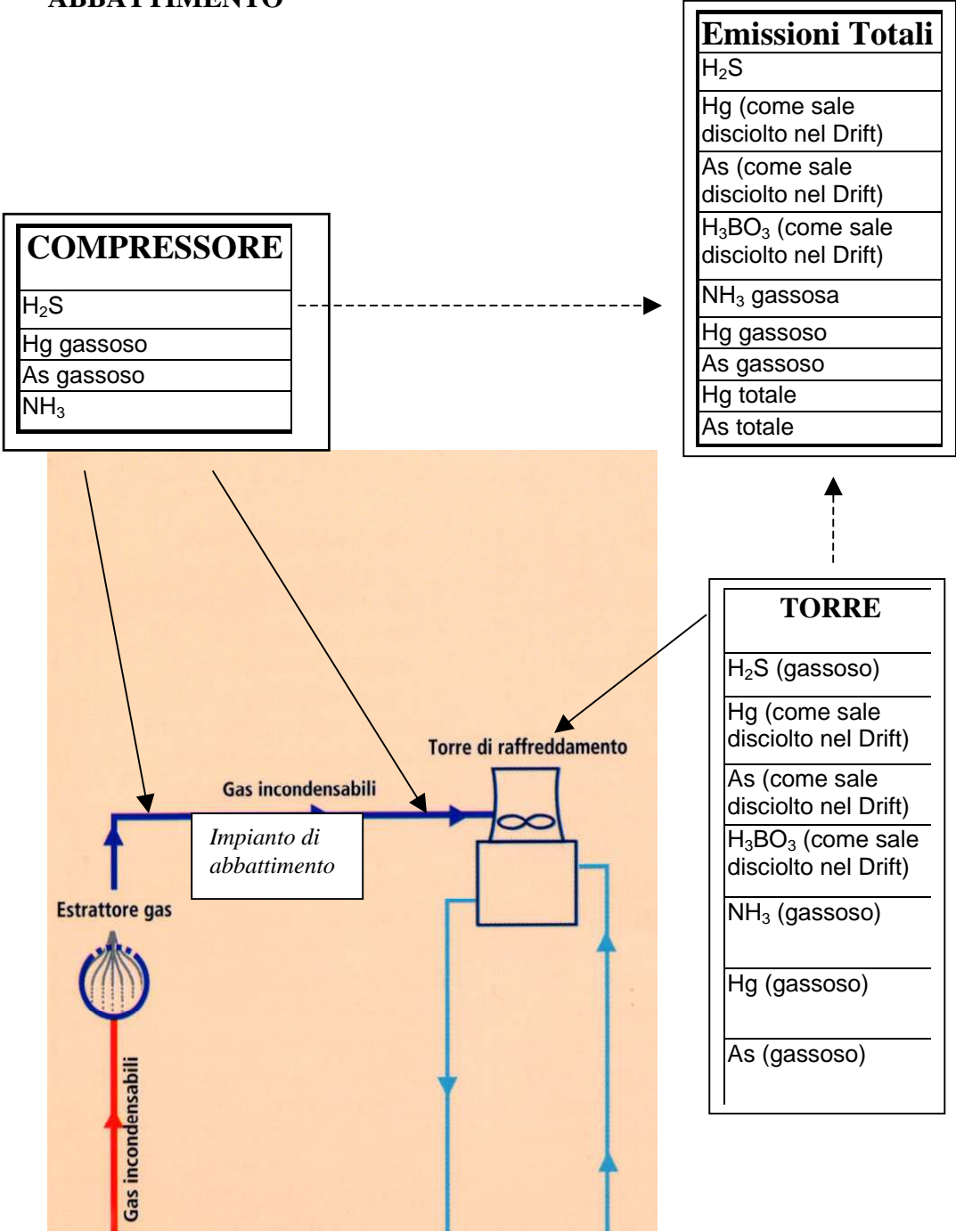


Figura 2: Punti di campionamento alla centrale Bagnore 3



ARPAT

In riferimento alla convenzione stipulata in data 14 giugno 2002, nel 2002-2003 sono stati controllati i seguenti impianti:

- PC3, PC4, PC5 e PC2 (sia in assetto invernale, sia in assetto ridotto), nel Comune di Piancastagnaio (SI);
- Bagnore 3 (con AMIS), nel Comune di Santa Fiora (GR);
- Travale 4 (senza AMIS), nel Comune di Montieri (GR);
- Monteverdi 1 e Carboli 1 nel Comune di Monteverdi Marittimo (PI);
- Selva 1 e Nuova Castelnuovo nel Comune di Castelnuovo Val di Cecina (PI);
- Nuova Serrazzano nel comune di Pomarance (PI),

Stati effettuati 12 impianti, 790 campioni e 4.800 determinazioni analitiche, alle quali vanno aggiunte le misure fisiche effettuate direttamente sugli impianti.

Nel 2004, in relazione alla convenzione stipulata in data 14 luglio 2004, sono stati controllati i seguenti impianti:

- PC3 e PC5, (quest'ultima per l'approfondimento sul mercurio) nel Comune di Piancastagnaio (SI);
- Sesta 1, nel Comune di Radicondoli (SI);
- Bagnore 3 (AMIS), nel Comune di Santa Fiora (GR);
- Travale 3-Travale 4 (con AMIS in comune), nel Comune di Montieri (GR);
- San Martino 2, nel Comune di Monterotondo Marittimo (GR);
- Cornia 2, Nuova Molinetto e Le Prata, nel Comune di Castelnuovo Val di Cecina.(PI)



2.3 RISULTATI

I risultati della campagna 2002-2003 hanno evidenziato la regolarità per gli inquinanti normati e il buon rendimento dell'abbattimento dell'Acido solfidrico e del Mercurio nella centrale Bagnore 3 di Santa Fiora provvista di impianto di abbattimento AMIS. Tuttavia per alcune centrali si è riscontrata un'elevata concentrazione di acido solfidrico, in particolare per quelle ubicate a Piancastagnaio, e in generale la necessità di particolare attenzione ad alcuni parametri (come ammoniaca, arsenico e acido borico) non previsti dall'allegato 3, lettera C, punto C del D. M. 12.07.1990.

Con riferimento alla convenzione stipulata in data 14.07.2004 in attuazione della Delibera della Giunta Regionale n. 314 del 05.04.2004 e secondo il Decreto n.3154 del 21.05.2004 del Dirigente responsabile dell'Area è stata svolta l'attività di controllo organizzata su due aree territoriali: l'area critica 20 e le zone fuori area critica. Per l'area critica è stata effettuata la ripetizione di una centrale con AMIS, in provincia di Grosseto, e una centrale, in provincia di Siena, su cui si è proceduto alla conferma / approfondimento delle modalità di rilevamento del mercurio. Contestualmente il lavoro si è articolato sulle seguenti macroattività:

- 1- controllo delle emissioni a otto centrali con le modalità e determinazioni dei parametri di cui alla “procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici” approvata con Decreto n.2750 del 12 maggio 2003 e conferma / approfondimento del rilevamento per il mercurio;
- 2- controllo degli atti autorizzativi per tutte le centrali di cui al punto precedente;



ARPAT

3- verifica e valutazione degli esiti dell'attività di cui ai punti precedenti.

1. Controllo delle emissioni a otto centrali con le modalità e determinazioni dei parametri di cui alla “procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici” approvata con Decreto n.2750 del 12 maggio 2003 e conferma / approfondimento del rilevamento per il mercurio.

L'attività di controllo ha riguardato n° 9 centrali, rispetto alle 8 previste, ed i 2 impianti di abbattimento AMIS attualmente in esercizio. L'incremento di una centrale si è reso necessario perché entrambe le centrali TRAVALE 3 e TRAVALE 4 sono servite da un unico impianto di abbattimento AMIS. La potenza installata delle centrali controllate è pari a 200 MW, corrispondente a circa il 26 % di quella complessiva regionale (764,5 MW) fornita dalle 29 centrali in esercizio al settembre 2004, il cui elenco è riportato in *allegato A.*

L'attività complessiva è consistita nel prelevamento e la successiva analisi di 336 campioni per complessive 1068 determinazioni analitiche alle quali si aggiungono anche 71 misure dei parametri fisici del fluido eseguite direttamente sugli impianti (T, P, V e Q, U).

Rilevamento mercurio

Presso le centrali PC 3, SAN MARTINO 2 e LE PRATA sono state effettuate prove per confermare / approfondire le modalità di campionamento del mercurio in forma gassosa a livello delle torri. La considerevole superficie del condotto di emissione delle celle, circa 60 m²,



ARPAT

ed i bassi livelli di concentrazione rilevabili in questa componente impiantistica hanno imposto il ricorso a strumentazione predisposta ad hoc e a condizioni operative specifiche. Ciò affinché il campionamento rispondesse ai requisiti di accuratezza / precisione e consentisse di collezionare una massa di mercurio misurabile strumentalmente, mantenendo minima la possibilità di contaminazioni secondarie.

Le condizioni operative risultate più idonee sono state adottate, adattandole, anche sui restanti impianti controllati. Trattandosi di condizioni operative di dettaglio non si è ritenuto necessaria l'integrazione alla Procedura approvata a Maggio 2003.

2. Controllo degli atti autorizzativi

Per tutte le centrali sopra indicate sono state acquisite le autorizzazioni il cui elenco con i relativi limiti alle emissioni è riportato *nell'allegato A* alla presente. In data 22÷23.11.2004 presso la Sede di Larderello della Società ENEL, si è conclusa la verifica amministrativa effettuata per ogni centrale ad eccezione di Travale 3 non prevista nel programma annuale. L'attività è stata onerosa sia per la difficoltà di rintracciare presso il gestore i provvedimenti di autorizzazione e le successive integrazioni e modifiche sia per la mancanza di stabilità del referente del gestore per le emissioni in atmosfera. Ulteriore elemento di difficoltà che è emerso nell'istruttoria è sorto dalla disomogeneità degli atti autorizzativi vigenti che risentono del contesto progettuale e procedurale cui si riferiscono e rispecchiano da un lato il livello di conoscenza riguardo agli inquinanti nelle emissioni in atmosfera e dall'altro la sensibilità ambientale del contesto territoriale del periodo in cui sono stati emessi. Si rileva, infatti, che:



ARPAT

- gli atti del MICA di intesa con i LL.PP. antecedenti il 1990, che possono essere stati emanati per la costruzione della singola centrale o per la concessione mineraria con interventi più o meno complessi, prevedono prescrizioni generiche, con rispetto della normativa ambientale, o rimandano al DPR 203/88, come nel caso di PC2 e PC3;
- gli atti dei primi anni '90 recepiscono le condizioni dei pareri regionali se il progetto è stato sottoposto a VIA pertanto cominciano a prescrivere limiti alle emissioni e condizioni di registrazione degli esiti degli autocontrolli;
- con l'autorizzazione della centrale di Bagnore 3 (1996) cambia la tipologia dell'autorizzazione poiché si richiede al gestore di provvedere all'abbattimento dei flussi di massa inquinanti presenti negli incondensabili con particolare riferimento all'acido solfidrico e mercurio e di realizzare una rete di controllo ambientale per la qualità dell'aria;
- le nuove modalità autorizzative si consolidano e si sviluppano, recependo i pareri formulati dal Nucleo di Valutazione regionale, sugli aspetti ambientali alla fine degli anni 90 e negli atti del 2000, quando le autorizzazioni sono ancora rilasciate dal Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA, come risulta dall'autorizzazione di SESTA 1;
- successivamente gli atti emanati dalla Regione Toscana riguardano tutti gli aspetti ambientali e per le emissioni in atmosfera relativamente all'impianto AMIS è disciplinata anche la percentuale di abbattimento per i due inquinanti coinvolti, acido solfidrico e



ARPAT

mercurio. Sono inoltre dettate condizioni per limitare le emissioni diffuse, per monitorare la qualità dell'aria e le ricadute, per rendicontare e comunicare gli esiti alle autorità competenti. Esempi di autorizzazione con articolate prescrizioni sono quelle di Nuova Mulinetto e Travale 4;

- negli anni più recenti, infine, i limiti per i parametri arsenico e mercurio sono riferiti a tutte le forme, anziché ai sali disciolti nel drift come precedentemente previsto;
- in nessun atto autorizzativo sono stati finora disciplinati i transitori e i fuori esercizio delle varie sezioni impiantistiche.

Si constata infine che, sebbene il livello di attenzione sugli aspetti ambientali sia andato continuamente crescendo nell'arco dell'ultimo ventennio e che tale situazione abbia avuto riscontro anche negli atti, non è ancora stato dichiarato dal gestore e/o imposto dalle autorità competenti un pacchetto standard o Linee Guida, valido per tutte le centrali, di condizioni minime di autocontrollo / controllo riguardanti gli aspetti ambientali, fondamentali per verificare la compatibilità territoriale locale dell'attività geotermica. Tra questi risultano rilevanti le emissioni in atmosfera, le emissioni diffuse e conseguentemente la qualità dell'aria. Risulta inoltre carente la restituzione dei dati, derivanti dagli autocontrolli e dai monitoraggi, alle autorità competenti e la diffusione delle informazioni alla popolazione.

3. Verifica e valutazione degli esiti dell'attività di controllo

I risultati dei controlli effettuati ad ogni centrale sono riassunti in un report specifico per centrale che permette di riunificare tutte le informazioni



ARPAT

disponibili e prodotte dagli accertamenti. I report delle 9 centrali sono riportati in *allegato A* alla presente.

3.1 Accertamenti analitici alle emissioni

Dalla valutazione dell'insieme dei risultati, riassunti nelle tabelle di cui *all'allegato A*, si possono esprimere le seguenti considerazioni:

- il flusso di massa dell'acido solfidrico emesso da alcune centrali risulta elevato, in particolare quelle ubicate a Piancastagnaio. In considerazione di ciò sarebbe opportuno che le Amministrazioni concertassero con il gestore un programma generale per la messa in esercizio degli impianti di abbattimento;
- la forma prevalente in emissione del mercurio è quella allo stato gassoso, che costituisce pressoché l'intero flusso di massa di tale inquinante. Diversamente la forma di sale disciolto nel drift, prevista dall'allegato 3, lettera C, punto C del D. M. 12.07.1990, è trascurabile e poco significativa;
- l'arsenico mostra una maggiore variabilità rispetto al mercurio e può ritrovarsi in entrambe le forme (gassoso e sale disciolto). Il flusso di massa complessivo dell'arsenico, ossia relativo ad entrambe le forme, è comunque sensibilmente inferiore a quello del mercurio di circa un ordine di grandezza. Il maggior flusso di massa, pari a 2 g/h, è stato misurato nella centrale di TRAVALE 4;
- alcuni parametri con caratteristiche tossicologiche ed ecotossicologiche significative come ammoniaca e acido borico, attualmente non normati, sono invece presenti nelle emissioni delle centrali geotermoelettriche



ARPAT

con flussi di massa significativi (dell'ordine dei kg/h), pertanto riteniamo opportuno che siano definiti dalla Regione i limiti di emissione per tali inquinanti;

- AMIS: in accordo con le percentuali di abbattimento previste per Travale 4, pari almeno al 70 % per l'idrogeno solforato e all'85% per il mercurio, si verifica il buon rendimento di abbattimento dell'Acido solfidrico e del Mercurio, sia sull'estrattore gas sia per la centrale, per Bagnore 3 di Santa Fiora nonché per l'Acido solfidrico a TRAVALE 3 e 4;
- Per l'AMIS a servizio delle centrali di Travale è da confermare il basso rendimento complessivo di centrale per il Mercurio, pari al 16 %;
- Non risultano superamenti dei limiti imposti alle emissioni per ogni centrale.

3.2 Verifica delle altre prescrizioni contenute negli atti autorizzativi

Gli aspetti salienti che emergono dalla verifica degli atti autorizzativi sono:

- 3.2.1. Le prescrizioni imposte dagli atti autorizzativi delle centrali soggette a controllo sono sempre rispettate con le limitate eccezioni, da approfondire e confermare con i soggetti competenti, indicate nel report per Nuova Mulinetto, Comune di Castelnuovo Val di Cecina (PI) e nel report per Travale 4, Comune di Montieri (GR);
- 3.2.2. La Società ENEL, per la gestione dei dati e delle informazioni riguardanti le emissioni degli impianti geotermoelettrici, adotta un protocollo che prevede:



ARPAT

- un archivio generale, in forma cartacea ed informatica, suddiviso per singolo impianto con funzioni di registro. L'archivio, che ha sede a Larderello, è aggiornato continuamente con i risultati degli autocontrolli ed altre informazioni riguardanti le centrali;
- l'effettuazione degli autocontrolli su tutti gli impianti in esercizio, anche quando non esplicitamente richiesto dall'autorizzazione. La periodicità degli autocontrolli è generalmente annuale, salvo indicazione diversa del provvedimento di autorizzazione. Attualmente i risultati degli autocontrolli non sono inviati agli Enti, Regione, Provincia e Comune, mentre per tutti gli impianti in esercizio sono trasmesse annualmente alla Regione le tabelle per la predisposizione dell'IRSE;
- la comunicazione preventiva agli Enti territoriali ed ad ARPAT degli interventi e/o delle operazioni a seguito delle quali possono verificarsi emissioni di fluido da silenziatori di postazione e/o di centrale;
- nei casi in cui il provvedimento di autorizzazione lo prescrive, sono inviate anche le comunicazioni ai sensi dell'art. 8, commi 1 e 2, del DPR 203/88;

3.2.3 sull'intero territorio interessato dalla coltivazione dei fluidi geotermici, ENEL ha in esercizio reti di monitoraggio della qualità dell'aria di proprietà e con propria gestione delle centraline fisse. Le reti pertinenti all'attività di controllo effettuata da ARPAT risultano tre e misurano tutte l'acido solfidrico ed alcune anche il radon:

- Amiata, zona Bagnore (tre stazioni);
- Travale, Montalcinello e Belforte (tre stazioni)
- Castelnuovo – Larderello (due stazioni)



ARPAT

Per la rilevazione del mercurio in aria ENEL utilizza un mezzo mobile di proprietà e propria gestione.

E' stata consegnata ad ARPAT copia cartacea dei risultati del monitoraggio della rete relativi l'anno 2003;

3.2.4 in occasione di fatti specifici sono inoltre realizzate in proprio e/o commissionate a soggetti istituzionali (AUSL e/o ARPAT) campagne di monitoraggio ambientale che oltre all'aria riguardano il biomonitoraggio con licheni e il biomonitoraggio delle acque superficiali. Copia dei risultati di alcune campagne di monitoraggio ambientale sono state consegnate ad ARPAT e/o allegate a procedimenti di SIA presentati in Regione;

3.2.5 sono state adottate misure per il contenimento delle emissioni diffuse prodotte dall'esercizio dei pozzi di alimentazione installando opere/impianti, quali teste di pozzo, vapordotti ed acquedotti in pressione, prive di punti d'interfaccia con l'atmosfera;

3.2.6 sono stati installati su tre centrali due impianti AMIS per l'abbattimento dei flussi di massa dell'acido solfidrico e del mercurio. L'AMIS è in corso di installazione alla centrale di Sesta 1 ed è previsto a breve l'inizio di installazione a PC3;

3.2.7 non risulta finora disciplinato da specifico atto l'impianto AMIS in costruzione a PC3.



ARPAT

Valutazioni conclusive

Sulla base dell'attività svolta in sintesi si rileva una sostanziale regolarità, fermo restando gli approfondimenti segnalati al punto 3.2.1.

Si confermano alcune valutazioni conclusive già espresse nel rapporto presentato a Novembre 2003. Emergono nuovi elementi tecnici, normativi e metodologici di competenza sia del Gestore sia degli Enti preposti al rilascio ed al controllo degli atti autorizzativi.

Si ricordano gli aspetti già segnalati che trovano conferma a seguito dell'estensione del controllo:

- il buon rendimento dell'abbattimento dell'acido solfidrico e del mercurio nella centrale Bagnore 3 di Santa Fiora provvista di impianto di abbattimento AMIS;
- sebbene i limiti relativi al flusso di massa e, ove questo sia superato, alle concentrazioni siano rispettati si ha tuttavia un'elevata emissione di acido solfidrico per alcune centrali, in particolare per quelle ubicate a Piancastagnaio;
- emerge la necessità di riconsiderare i limiti previsti dalla normativa vigente per gli inquinanti normati, tenendo conto del flusso di massa complessivo emesso dall'insieme delle centrali ubicate in uno stesso territorio, delle tecnologie di abbattimento attualmente disponibili e della stima della qualità dell'aria e degli effetti su alcuni recettori sensibili;
- emerge altresì la necessità da parte della Regione di rendere omogenei gli atti autorizzativi, sia per i nuovi impianti che per gli esistenti, e prendere in esame anche alcuni parametri con caratteristiche tossicologiche ed ecotossicologiche significative,



ARPAT

come ammoniaca e acido borico, attualmente non normati dall'allegato 3, lettera C, punto C del D. M. 12.07.1990.

Gli elementi nuovi che si evidenziano sono:

- a breve e medio periodo saranno realizzati altri impianti AMIS la cui efficienza potrà essere ulteriormente verificata;
- regolarmente il Gestore effettua un consistente e sistematico autocontrollo. Gli esiti dell'autocontrollo non sono comunicati alle competenti autorità in quanto non prescritto espressamente negli specifici atti autorizzativi;
- il Gestore, mediante reti estese di monitoraggio della qualità dell'aria, effettua regolarmente la misurazione dell'acido solfidrico e per alcune stazioni del radon. I risultati del monitoraggio non vengono comunicati alle competenti autorità in quanto non previsto da specifici atti;
- la mancata specificazione nell'autorizzazione di Travale 4 del riferimento su cui deve essere valutata la percentuale di abbattimento dell'acido solfidrico e del mercurio, non chiarisce se è rispetto allo scarico compressore o a quello della centrale nel suo complesso;
- per quanto attiene il mercurio, una bassa percentuale di abbattimento complessivo di centrale per l'AMIS a servizio di Travale 3 e 4, comunque da confermare;
- la mancata regolamentazione, anche nei più articolati atti autorizzativi, dei transitori e dei fuori esercizio di impianto che, specialmente con l'introduzione dell'AMIS, possono divenire una fonte significativa di rilascio di inquinanti nell'ambiente;

Pertanto, fermo restando che è auspicabile l'ulteriore installazione di impianti AMIS, al fine di razionalizzare e di ottimizzare le risorse di



ARPAT

autocontrollo e controllo, nonché per dare qualità e forza agli atti autorizzativi degli impianti, sarebbe opportuno promuovere azioni per:

1. disciplinare, in fase progettuale e di esercizio, con specifici atti anche impianti, quali gli AMIS, che, pur non intervenendo direttamente sulla coltivazione geotermica, hanno rilevanza sull'ambiente;
2. adottare atti per condizionare l'esercizio delle centrali attualmente in funzione al rispetto della "procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici" approvata con Decreto n.2750 del 12 maggio 2003;
3. stabilire un pacchetto di prescrizioni base per tutte le centrali che riguardi almeno i seguenti aspetti: limiti alle emissioni con e senza AMIS, percentuale di abbattimento AMIS per l'acido solfidrico e per il mercurio riferita all'estrattore gas ed alla centrale, protocollo per autocontrollo, registrazione e modalità dei transitori e fuori impianto, emissioni diffuse, monitoraggio della qualità dell'aria, modalità di registrazione e di restituzione alle autorità competenti dei dati inerenti il funzionamento dell'impianto, l'autocontrollo ed il monitoraggio, modalità di comunicazioni di eventi particolari.
4. concordare tra Enti competenti ed il Gestore le modalità con cui mettere in uso comune le risultanze dell'attività del monitoraggio della qualità dell'aria.



ARPAT

3 MONITORAGGIO DELLA QUALITA' DELL'ARIA

3.1 VALORI DI RIFERIMENTO E QUADRO COMPLESSIVO

Sin dal 1997 ARPAT si è dotata di un mezzo mobile per il rilevamento delle inquinanti emessi dalle centrali geotermiche, in particolare per il Mercurio (metallico) e l'Acido Solfidrico (H_2S).

I valori di riferimento in aria per tali elementi, riportati di seguito, sono stati argomentati nel rapporto 2000-2002 a cui si rimanda per consultare in dettaglio quanto indicato dall'OMS <http://www.who.dk/document/e71922.pdf> .e dalla guida “*Air quality guidelines for Europe ; second edition*” (WHO regional publications. European series ; No. 91- Copenhagen) del 2000.

Acido solfidrico:

- $7 \mu g/m^3$ come media su 30 minuti per l'inquinamento olfattivo;
- $150 \mu g/m^3$ come media giornaliera per prevenire l'irritazione degli occhi.

Mercurio: $1 \mu g/m^3$ come media annuale

In *allegato B* sono riportati i risultati del monitoraggio 2000-2004 e le analisi per singola postazione. Per il 2004 i valori di mercurio possono non essere indicati nei casi in cui vi sono state avarie di strumentazione.

In sintesi, considerati anche i dati pregressi rilevati, emerge che:



ARPAT

- a) in tutte le postazioni monitorate, eccetto quella di Piancastagnaio 2004 (vecchio mattatoio) le concentrazioni dell'Acido solfidrico e del Mercurio sono risultate inferiori, e per alcune anche in misura significativa, ai rispettivi valori di riferimento indicati dall'OMS per la tutela sanitaria alle esposizioni a lungo termine negli ambienti di vita. Per Piancastagnaio 2004 il valore dell'acido solfidrico ha superato i $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- b) i risultati confermano che l'attività di coltivazione dei fluidi geotermici costituisce una generatrice d'impatto in grado d'indurre modificazioni dello stato di qualità dell'aria. Nell'area tradizionale di Larderello tali modificazioni riguardano, in definitiva, esclusivamente l'Acido solfidrico, perché i fluidi geotermici appartenenti a tale campo sono caratterizzati da bassi contenuti di Mercurio, com'è possibile verificare sulla base dei dati relativi a tali postazioni. Diversamente per l'area dell'Amiata, l'apporto dovuto all'attività di coltivazione dei fluidi geotermici comporta emissioni sia di Acido solfidrico, sia di Mercurio;
- c) ai livelli di concentrazione atmosferica di Acido solfidrico nelle due aree è associabile un fenomeno d'inquinamento "olfattivo". I risultati delle misure, recenti e passate, dimostrano che l'inquinamento olfattivo, tenuto anche conto del basso valore della soglia olfattiva di tale inquinante, è un fenomeno che assume particolare rilievo per quanto attiene gli aspetti legati alla qualità della vita (disturbi sensoriali). A tale fenomeno concorrono sia le sorgenti naturali, sia l'attività di coltivazione dei fluidi geotermici, che ha contribuito ad



ARPAT

innalzare sensibilmente i livelli del fondo naturale. In particolare l'area tradizionale di Larderello è caratterizzata da periodi di durata del fenomeno più lunghi rispetto a quelli dell'area amiatina, dove, per contro, si registrano invece i più alti valori di concentrazione oraria di Acido solfidrico.

d) in entrambe le due aree di studio, ulteriori sorgenti, in parte naturali in parte antropiche, concorrono unitamente all'attività di coltivazione dei fluidi geotermici ad indurre modificazioni dello stato di qualità dell'aria relativamente ai due inquinanti. Nell'area tradizionale di Larderello il contributo è riconducibile quasi esclusivamente alle sorgenti naturali (emergenze spontanee di gas), che, anche in questo caso, esercitano la loro azione essenzialmente a carico dell'Acido solfidrico. Nell'area Amiatina sono invece presenti sorgenti sia naturali (emergenze spontanee di gas e d'acque termali calde), sia antropiche, alle quali sono associabili, ovviamente con apporti diversificati, rilasci sia di Acido solfidrico, sia di Mercurio. Anche nello scenario amiatino l'attività di coltivazione dei fluidi geotermici sembra costituire la sorgente più significativa in termini di flusso di massa dei due inquinanti. Gli impianti della passata attività minero-metallurgica del cinabro, in particolari condizioni climatiche (forte irraggiamento ed alte temperature del suolo), possono contribuire ad un inquinamento significativo, anche se localizzato, da Mercurio nei bassi strati dell'atmosfera.



4. BIOMONITORAGGIO

Per il BIOMONITORAGGIO CON LICHENI riguardante le aree geotermiche amiatine di Piancastagnaio e Bagnore si rimanda al precedente rapporto 2001-2003 rintracciabile sul sito web <http://www.arpat.toscana.it>.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO AVANZATO

Dal 97 è attivo il programma di biomonitoraggio avanzato sul territorio dell'Amiata:

- nel periodo ottobre 1999/settembre 2000 è stata progettata, realizzata una rete di biomonitoraggio integrato avanzato sul territorio dell'Amiata, operazioni già avviate fin dal 1997 a seguito dei decreti n° 120 del 20.03.97 e n°122 del 24.02.98 e conseguenti rapporti,
 - una seconda campagna è stata svolta nell'estate 2001 (decreto n° 570 del 17.07.01),
 - una terza campagna si è svolta nel 2002 (decreto n° 94 del 13.02.02);
- che ha fornito interessanti e preziose informazioni sull'andamento, sia nel tempo che nello spazio, della qualità dell'aria del territorio circostante le centrali geotermoelettriche. L'elaborazione dei dati analitici per i campioni prelevati, nei punti indicati nella planimetria che segue, è consultabile sul sito web nel precedente rapporto 2001-2003.

Nel 2004 è stato assegnato da ARPAT un nuovo incarico per la prosecuzione del biomonitoraggio e gli esiti sono riportati in *allegato C*.



ALLEGATO A

ALLEGATO 2 - Centrali Geotermoelettriche, situazione degli impianti al 30.09.2004

Centrale	Gruppi	Potenza installata (MW)	Tipologia torri	Comune	Data Avviamento	Stato Impianto	Impianto di abbattimento emissioni (AMIS)
Farinello	1	60	8 celle - F	Pomarance (PI)	28/6/95	In Esercizio	-
Vallesecolo	1	60	8 celle - F	Pomarance (PI)	16/7/91	In Esercizio	-
	2	60	8 celle - F		23/4/92	In Esercizio	-
Nuova Gabbro	1	20	1 torre - N	Pomarance (PI)	3/10/02	In Esercizio	-
Nuova Castelnuovo	1	14,5	1 torre - N	Castelnuovo V.C. (PI)	4/7/00	In Esercizio	-
Selva 1	1	20	3 celle - F	Castelnuovo V.C. (PI)	15/9/99	In Esercizio	-
Leccia	1	8	2 celle - F	Castelnuovo V.C. (PI)	16/12/83	Fuori Servizio	-
Nuova Molinetto	1	20	3 celle - F	Castelnuovo V.C. (PI)	21/10/02	In Esercizio	-
Pianacce	1	18	3 celle - F	Radicondoli (SI)	5/8/87	In Esercizio	-
Rancia 1	1	18	3 celle - F	Radicondoli (SI)	17/12/86	In Esercizio	-
Rancia 2	1	18	3 celle - F	Radicondoli (SI)	6/12/88	In Esercizio	-
Nuova Radicondoli	1	40	6 celle - F	Radicondoli (SI)	5/7/02	In Esercizio	-
Sesta 1	1	20	3 celle - F	Radicondoli (SI)	19/4/02	In Esercizio	-
Travale 3	1	20	3 celle - F	Montieri (GR)	14/3/00	In Esercizio	AMIS (impianto in comune)
Travale 4	1	40	4 celle - F	Montieri (GR)	9/8/02	In Esercizio	
Nuova Lago	1	10	2 celle - F	Monterotondo M. (GR)	29/5/02	In Esercizio	-
Nuova Monterotondo	1	10	1 torre - N	Monterotondo M. (GR)	27/8/02	In Esercizio	-
Le Prata	1	20	3 celle - F	Castelnuovo V.C. (PI)	20/6/96	In Esercizio	-
Nuova Sasso	1	20	3 celle - F	Castelnuovo V.C. (PI)	6/3/96	In Esercizio	-
Cornia 2	1	20	3 celle - F	Castelnuovo V.C. (PI)	16/2/94	In Esercizio	-
Nuova Serrazzano	1	60	2 torri - N	Pomarance (PI)	5/2/02	In Esercizio	-
Monteverdi 1	1	20	3 celle - F	Monteverdi M. (PI)	8/7/97	In Esercizio	-
Monteverdi 2	1	20	3 celle - F	Monteverdi M. (PI)	27/6/97	In Esercizio	-
Carboli 1	1	20	3 celle - F	Monterotondo M. (GR)	13/5/98	In Esercizio	-
Carboli 2	1	20	3 celle - F	Monterotondo M. (GR)	18/12/97	In Esercizio	-
S. Martino	2	20	3 celle - F	Monterotondo M. (GR)	13/12/85	In Esercizio	-
	3	20	3 celle - F		30/11/88	Fuori Servizio	-
Lagoni Rossi 3	1	8	2 celle - F	Pomarance (PI)	22/12/81	In Esercizio	-
Bagnore 3	1	20	3 celle - F	Santa Fiora (GR)	17/12/98	In Esercizio	AMIS
Piancastagnaio 2	1	8	condensatore atmosferico con camino	Piancastagnaio (SI)	1/2/69	In Esercizio	-
Piancastagnaio 3	1	20	3 celle - F	Piancastagnaio (SI)	4/5/90	In Esercizio	-
Bellavista	1	20	3 celle - F	Piancastagnaio (SI)	18/12/87	Fuori Servizio	-
Piancastagnaio 4	1	20	3 celle - F	Piancastagnaio (SI)	28/11/91	In Esercizio	-
Piancastagnaio 5	1	20	3 celle - F	Piancastagnaio (SI)	2/2/96	In Esercizio	-
Gruppi totali :	n° 34, di cui : - n° 31 <u>in esercizio</u> ; - n° 3 <u>fuori servizio</u> (gruppo centrale <i>Leccia</i> , gruppo centrale <i>S. Martino 3</i> e gruppo centrale <i>Bellavista</i>)						
Centrali Complessive:	n° 32, di cui: - n° 29 <u>in esercizio</u> , aventi localizzazione territoriale *** n° 13 in provincia di Pisa (5 nel comune di Pom arance, 6 nel comune di Castenuovo Val di Cecine e 2 nel comune di Monteverdi Marittimo) *** n° 9 in provincia di Siena (5 nel comune di Rad icondoli e 4 nel comune di Piancastagnaio) *** n° 7 in provincia di Grosseto (1 nel comune di S anta Fiora, 2 nel comune di Montieri e 4 nel comune di Monterotondo Marittimo) - n° 3 <u>fuori esercizio</u> , ubicate rispettivamente nei comuni di Castelnuovo Val di Cecina, PI (centrale <i>Leccia</i>), Monterotondo Marittimo, GR (centrale <i>S. Martino 3</i>) e di Piancastagnaio, SI (centrale <i>Bellavista</i>)						
Potenza installata	764,5 MW totali , al netto delle tre centrali fuori servizio, di cui: - 422,5 MW in provincia di Pisa (268 nel comune di Pomarance, 114,5 nel comune di Castelnuovo Val di Cecina e 40 nel comune di Monteverdi Marittimo) - 182 MW in provincia di Siena (114 nel comune di Radicondoli e 68 nel comune di Piancastagnaio) - 160 MW in provincia di Grosseto (80 nel comune di Monterotondo Marittimo, 60 nel comune di Montieri e 20 nel comune di Santa Fiora)						
AMIS in esercizio	n° 2, installati rispettivamente sulla centrale di <i>Bagnore 3</i> e sulle centrali di <i>Travale 3</i> e <i>Travale 4</i> (servite da impianto comune)						

Note:

Simbolismi per Tipologia torri	F = tiraggio forzato N = tiraggio naturale
	Centrali controllate da ARPAT nel 2002-2003
	Centrali controllate da ARPAT nel 2004. Alle centrali PC3, Bagnore 3 e Travale 4 i controlli erano già stati effettuati anche nel 2002-2003

ALLEGATO 3 - Autorizzazioni

Centrale	Autorizzazione	Parametri normati	Valore limite in flusso di massa (g/h)	Valore limite in concentrazione (mg/Nm ³)
PC3	Decreto MICA 27/10/1988 . (Autorizzati 40 MW, realizzato modulo da 20 MW)	H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift)	170000 1 5	70 0,2 1
Bagnore 3	Decreto MICA del 13/08/1996	Portata = 4800000 Nm ³ /h H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift) Anidride carbonica	90000 0,8 3,36 8,8 E+06	56,3 Tracce Tracce 5500
Travale 3	Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 29/01/1999 (relativamente ai valori limite di emissione ed alle prescrizioni rinvia alla Delibera della GRT n°151 del 23.02.1998)	H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift)	160000* ¹ 14,5 4	- - -
Travale 4	Decreto Dirigenziale Area Energia R.T. n°5314 del 1.10.2001, integrato per l'esercizio transitorio dal Decreto Dirigenziale Area Energia .R.T. n°4090 del 06/08/2002	H ₂ S Hg As	400000* ¹ 25* 10	53,2 3,3E-03 0,00131
Cornia 2	Decreto Interministeriale del MICA e Ministero dei lavori Pubblici del 10/05/1985 , integrato dal Decreto Interministeriale del MICA e Ministero dei lavori Pubblici del 21.01.1994 .	H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift)	170000 1 5	70 0,2 1
San Martino 2	Decreto Interministeriale del MICA e Ministero dei lavori Pubblici del 9/01/1980 , integrato dal Decreto Interministeriale del MICA e Ministero dei lavori Pubblici del 27.10.1988 .	H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift)	170000 1 5	70 0,2 1
Sesta 1	Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 28/01/2000	Non definiti* ²		
Nuova Molinetto	Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 29/03/2000	H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift)	74000 1 5	*** *** ***
Le Prata	Decreto Interministeriale del MICA e Ministero dei lavori Pubblici del 11/10/1994	H ₂ S Hg As Anidride carbonica	120000 0,6 1,92 4,88 E+06	75 Tracce Tracce 3050

*Note:

1

In attesa della ridefinizione dei Valori Limite di emissione da parte della R.T., l'AMIS deve garantire un'efficienza pari ad almeno il 70% per H₂S e 85% per Hg



ALLEGATO A3

REPORT per le centrali:

PC3

BAGNORE 3

SESTA 1

CORNIA 2

NUOVA MOLINETTO

LE PRATA

S. MARTINO 2

TRA VALE 3

TRA VALE 4



CENTRALE PC 3, Comune di Piancastagnaio (SI)

Potenza installata: 20MW

Tipologia centrale: Con condensatore barometrico e torre a 3 celle a tiraggio indotto

Autorizzazioni: Decreto MICA del 27.10.1988 (autorizzava 40 MW, realizzato solo un gruppo da 20 MW)

Date dei controlli delle emissioni / atti autorizzativi: 18÷20.05.2004 e 22.11.2004

Risultati:

verifiche analitiche

parametri normati

CENTRALE PC 3	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	18-19-20-05.2004		Decreto MICA 27/10/1988	
Carico al momento dei controlli	18,35 MW			
Portata fluido di alimentazione	125,08 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	138,3 E+03	37,8	170 E+03	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,29	7,9 E-05	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,064	1,8 E-05	1	0,2



parametri non normati

Centrale PC 3	torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹	
Date campionamenti	18-19-20 maggio 2004			
Carico al momento dei controlli	18,35 MW			
Portata fluido di alimentazione	125,08 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	66,3 E+03	18,1	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,49	1,3 E-04	5	1
Antimonio e suoi composti	<0,16	<4,4 E-05	25	5
Selenio e suoi composti	<0,16	<4,4 E-05	5	1
Mercurio e suoi composti	33,5	9,1 E-03	1	0,2
Acido Borico	841,1	2,0 E-01	-	-

altri parametri: CO₂, CH₄ e CO

Centrale PC 3	torre	
Date campionamenti	18-19-20 maggio 2004	
Carico al momento dei controlli	18,35 MW	
Portata fluido di alimentazione	125,08 t/h	
parametro	Flusso di massa (g/h)	Conc. (mg/Nm³)
CO₂	8,35 E+06	729,3
CH₄	94,1 E+03	18,1
CO	126,1	3,4 E-02

I valori riscontrati per i parametri normati e non confermano l'ordine di grandezza dei valori già rilevati in data 22-23.05.2002 e riportati nella relazione di sintesi del Novembre 2003 a cui si rimanda.

Allegato a: Rapporto di Prova

¹ Inseriti al solo scopo di confronto



verifiche amministrative

L'autorizzazione rilasciata con **Decreto del MICA del 27.10.1988**, di concerto con il Ministro dei lavori Pubblici, riguarda la costruzione e l'esercizio della centrale geotermoelettrica, nell'ambito della concessione mineraria "Piancastagnaio" (SI) accordata con DM 28.02.1983, richiama genericamente all'osservanza delle norme sulla tutela delle acque dall'inquinamento e sulla tutela dell'ambiente per cui non prevede prescrizioni specifiche per le emissioni in atmosfera per le quali si applica il DPR 203/88. I limiti di riferimento sono quindi quelli di cui al DM 12.07.90, allegato 3 C – impianti esistenti.

Si precisa che gli accertamenti hanno riguardato le emissioni della centrale, con l'esclusione del sistema / opere di alimentazione, e non hanno riguardato le fasi di cantiere.

Essendo un impianto esistente non è soggetto alle comunicazioni di cui all'art. 8, commi 1 e 2 dell'ex DPR 203/88.

Dagli accertamenti analitici i limiti previsti risultano rispettati.

Si fa presente che il Gestore segue un protocollo di autocontrollo che prevede:

- uno specifico registro, rappresentato da una sezione appositamente dedicata dell'archivio generale delle centrali;
- lo svolgimento degli autocontrolli alle emissioni con periodicità annuale. In occasione degli autocontrolli sono effettuate al collettore di centrale misure di H_2S , e degli altri inquinanti. I risultati degli autocontrolli aggiornano il registro d'impianto dell'archivio generale, ma non avviene la loro trasmissione agli Enti. Alla Regione sono invece inviate annualmente le tabelle per la predisposizione dell'IRSE;
- l'invio agli Enti ed Amministrazioni delle comunicazioni inerenti interventi, operazioni, manutenzioni e/o malfunzionamenti che provocano emissioni di fluido dai silenziatori di postazione e/o di centrale;
- l'adozione di misure per il contenimento delle emissioni diffuse, utilizzando teste di pozzo, vapordotti ed acquedotti in pressione privi di punti d'interfaccia con l'atmosfera;

In occasione dello S.I.A. per il riassetto dell'area geotermica di Piancastagnaio, sono state effettuate campagne di monitoraggio ambientale.

Sono stati acquisite copie dei risultati degli autocontrolli e delle tabelle per la predisposizione dell'IRSE relative all'anno 2003.



Sulla centrale è prevista l'installazione dell'AMIS, in relazione al progetto di dismissione della centrale PC 2 e di fornitura calore per l'insediamento di serricoltura di Floramiata con un gruppo di scambio termico a PC3. I lavori logistici per l'installazione dell'AMIS sono iniziati nel 2004, mentre l'installazione effettiva è prevista per il 2005.



CENTRALE BAGNORE 3, Comune di Santa Fiora (GR)

Potenza installata: 20MW

Tipologia centrale: Con condensatore barometrico e torre a 3 celle a tiraggio indotto. Impianto abbattimento AMIS

Autorizzazioni: Decreto MICA del 13.08.1996

Date dei controlli delle emissioni / atti autorizzativi: 7÷10.06.2004 e 22.11.2004

Risultati

verifiche analitiche

parametri normati (con AMIS)

CENTRALE BAGNORE 3	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	7-8-9-10.06.2004		Decreto MICA 13/08/1996	
Carico al momento dei controlli	19,2 MW			
Portata fluido di alimentazione	126,62 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	18,9 E+03	3,0	90 E+03	56,3
Arsenico (sale disciolto)	0,011	1,7 E-06	3,36	tracce
Mercurio (sale disciolto)	0,0015	2,3 E-07	0,8	tracce
Anidride carbonica	4,7 E+06	729,3	8,8 E+06	5500



parametri non normati (con AMIS)

Centrale BAGNORE 3	Risultati dei controlli torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹	
Date campionamenti	7-8-9-10 giugno 2004			
Carico al momento dei controlli	19,2 MW			
Portata fluido di alimentazione	126,62 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	242,9 E+03	38	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,89	1,4 E-04	5	1
Antimonio e suoi composti	<0,22	<3,4 E-05	25	5
Selenio e suoi composti	0,22	3,4 E-05	5	1
Mercurio e suoi composti	1,7	2,6 E-04	1	0,2
Cadmio e suoi composti	<0,0004	5,7 E-08	1	0,2
Cromo totale e suoi composti	<0,0007	<1,1 E-07	5	1
Manganese e suoi composti	0,006	9,1 E-07	25	5
Nichel e suoi composti	0,02	3,2 E-06	5	1
Piombo e suoi composti	0,004	6,9 E-07	25	5
Rame e suoi composti	0,005	9,1 E-07	25	5
Vanadio e suoi composti	0,0004	5,7 E-08	25	5
Acido Borico	166,6	2,6 E-02	-	

altri parametri: CO₂, CH₄ e CO (con AMIS)

Centrale BAGNORE 3		Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti		7-8-10 giugno 2004	
Carico al momento dei controlli		19,2 MW	
Portata fluido di alimentazione		126,62 t/h	
parametro	Flusso di massa (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	
CO ₂ ²	4,7 E+06	729,3	
CH ₄	113,34 E+03	17,7	
CO	315,9	4,9 E-02	

¹ Inseriti al solo scopo di confronto

² valori limiti dell'Atto di autorizzazione 8800 Kg/h e 5500 mg/Nm³



AMIS

Centrale BAGNORE 3	Emissione senza AMIS	Rendimento dell'impianto di abbattimento AMIS		Emissione complessiva di centrale dopo abbattimento
parametro	Risultati dei controlli	% abb. sullo scarico estrattore gas incondensabili	% abb. complessivo di centrale	Risultati dei controlli
	2004	2004	2004	2004
Hg (g/h)	29,1	98,6	94,2	1,7
H2S (kg/h)	112,0	98,7	83,1	18,9
NH3 Kg/h	242,9	65,7	trascurabile	242,8

I valori riscontrati confermano l'ordine di grandezza dei valori già rilevati in data 24-26.092002 già riportati nella relazione di sintesi del Novembre 2003

Allegato b: Rapporto di Prova



verifiche amministrative

L'autorizzazione alla costruzione ed esercizio della centrale Bagnore 3, rilasciata il **21.08.1996** con **Decreto del MICA di concerto con il Ministero dei lavori Pubblici**, recepisce il parere della Regione Toscana di cui alla Deliberazione n° 10953 del 29.11.1993, trasmesso con nota del 9.12.1993 e espresso ai sensi dell'art.17 del DPR 203/88, e prescrive all'art.3 i limiti alle emissioni per l'acido solfidrico, l'anidride carbonica, l'arsenico e il mercurio.

Di seguito si riferisce puntualmente in merito alle prescrizioni pertinenti in questa sede, ovvero emissioni in atmosfera e qualità dell'aria.

Si precisa che gli accertamenti hanno riguardato le emissioni della centrale, con l'esclusione del sistema / opere di alimentazione, e non hanno riguardato le fasi di cantiere.

Dal Febbraio 2002 è in esercizio definitivo l'impianto AMIS per l'abbattimento dell'acido solfidrico e del mercurio e i limiti imposti, sulla base degli accertamenti effettuati, risultano rispettati.

Il Decreto MICA all'art.4 indica inoltre due condizioni che sono riferite direttamente alle emissioni in atmosfera ovvero che:

- *l'impianto deve essere predisposto per consentire il controllo nei modi e tempi che saranno definite dalla Regione*
- *durante la realizzazione del progetto il gestore dovrà proporre e concordare con una serie di soggetti una rete di controllo ambientale nonché i relativi modi e tempi di attivazione.*

L'impianto è stato predisposto per poter effettuare i controlli in sicurezza. Non ci risulta che la Regione Toscana abbia dettato per il controllo norme specifiche per questo impianto. In ogni caso non si rilevano problematiche connesse con il Protocollo approvato a Maggio 2003. Per quanto riguarda la realizzazione di una rete di monitoraggio ambientale è stata consegnata dal Gestore la relazione nell'anno 2003 per la realizzazione della rete costituita da tre stazioni fisse poste ad Arcidosso (avviata in data 11.12.1997), Santa Fiora (avviata in data 27.05.2002) e Bagnare (avviata in data 1.12.2001). Tutte le stazioni misurano l'acido solfidrico e quella di Arcidosso anche il Radon. La stessa prevede che, in occasione di fatti specifici, vengano effettuate campagne di monitoraggio della qualità dell'aria. E' stata effettuata, ed è stata consegnata la relazione relativa ad una campagna di misura con il mezzo mobile per la mappatura della qualità dell'aria all'esterno del perimetro della centrale nel periodo 27.09.+06.11.2002.



Il MICA con la nota prot.n. 884567 del 22.08.1996, di trasmissione del Decreto di autorizzazione, raccomanda infine al Gestore la *comunicazione al Sindaco e alla Regione di cui all'art. 8, commi 1 e 2 dell'ex DPR 203/88*.

Le comunicazioni di cui all'art. 8, commi 1 e 2 dell'ex DPR 203/88 sono state inviate alla Regione rispettivamente nell'Ottobre 1998 ed il 29.12.2000, mentre i risultati dell'autocontrollo di cui al comma 2 il 31.05. 2001.

La Delibera regionale prevede inoltre il *rispetto dell'Allegato 3 al DM 12.07.1990 per quanto riguarda la periodicità degli autocontrolli*.

Gli autocontrolli sono svolti regolarmente, con periodicità annuale e riguardano misure di H₂S e degli altri inquinanti al collettore di centrale. I risultati degli autocontrolli aggiornano il registro d'impianto dell'archivio generale, ma non avviene la loro trasmissione agli Enti. Alla Regione sono invece inviate annualmente le tabelle per la predisposizione dell'IRSE.

Il Gestore segue un protocollo che prevede:

- uno specifico registro, rappresentato da una sezione appositamente dedicata dell'archivio generale delle centrali;
- l'invio agli Enti ed Amministrazioni delle comunicazioni inerenti interventi, operazioni, manutenzioni e/o malfunzionamenti che provocano emissioni di fluido dai silenziatori di postazione e/o di centrale;
- l'adozione di misure per il contenimento delle emissioni diffuse, utilizzando teste di pozzo, vapordotti ed acquedotti in pressione privi di punti d'interfaccia con l'atmosfera;

Sono stati acquisite copie dei risultati degli autocontrolli e delle tabelle per la predisposizione dell'IRSE relative all'anno 2003.



CENTRALE SESTA 1, Comune di Radicondoli (SI)

Potenza installata: 20MW

Tipologia centrale: Con condensatore barometrico e torre a 3 celle a tiraggio indotto

Autorizzazioni: Decreto Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 28.01.2000.

Date dei controllo delle emissioni / atti autorizzativi: 7÷9.07.2004 e 23.11.2004

Risultati

verifiche analitiche

parametri normati

L'autorizzazione (Decreto Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 28.01.2000) e gli atti in essa richiamati non definiscono valori limite di emissione



parametri non normati

Centrale SESTA 1		Risultati del controllo torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹	
Date campionamenti		7-8-9 luglio 2004			
Carico al momento dei controlli		12,5 MW			
Portata fluido di alimentazione		91,5 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	
Acido Solfidrico ²	128,1 E+03	18,2	50	5	
Ammoniaca	26,7 E+03	3,8	2,0 E+03	250	
Arsenico e suoi composti	1,3	1,8 E-04	5	1	
Antimonio e suoi composti	<0,28	<4,0 E-05	25	5	
Selenio e suoi composti	<0,28	<4,0 E-05	5	1	
Mercurio e suoi composti	5,4	7,7 E-04	1	0,2	
Cadmio e suoi composti	<0,0003	5,6 E-08	1	0,2	
Cromo totale e suoi composti	<0,0008	<1,1 E-07	5	1	
Manganese e suoi composti	0,023	3,3 E-06	25	5	
Nichel e suoi composti	0,004	5,5 E-07	5	1	
Piombo e suoi composti	<0,003	<4,4 E-07	25	5	
Rame e suoi composti	0,004	5,5 E-07	25	5	
Vanadio e suoi composti	0,0003	5,5 E-08	25	5	
Acido Borico	156,0	2,2 E-02	-	-	

altri parametri: CO₂, CH₄ e CO

Centrale Sesta 1		Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti		7-8-9- luglio 2004	
Carico al momento dei controlli		12,5 MW	
Portata fluido di alimentazione		91,5 t/h	
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	
CO ₂	6,2 E+06	885,9	
CH ₄	28,6 E+03	4,1	
CO	52,0	7,4 E-03	

Allegato c: Rapporto di Prova

¹ Inseriti al solo scopo di confronto

² Il D.M. 12.07.1990, per gli impianti per la coltivazione dei fluidi geotermici individua per l'Acido Solfidrico i seguenti valori limite di emissione:

- flusso di massa ≤ 170 kg/h;
- concentrazione = 70 mg/Nm³



verifiche amministrative

Il **Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 28.01.2000** approva, nell'ambito della concessione "Travale" e del programma geotermico convenzionalmente denominato "Sesta", che interessa esclusivamente il territorio del Comune di Radicandoli (SI), le modifiche al programma dei lavori, e autorizza alla costruzione ed esercizio la centrale SESTA, recependo la Delibera della Regione Toscana n° 629 del 31.05.1999. Il Decreto impone all'art.2 il rispetto dei limiti indicati dalla Regione e all'art.4 varie prescrizioni ambientali.

Di seguito si riferisce puntualmente in merito alle prescrizioni pertinenti in questa sede, ovvero emissioni in atmosfera e qualità dell'aria.

Si precisa che gli accertamenti hanno riguardato le emissioni della centrale, con l'esclusione del sistema / opere di alimentazione, e non hanno riguardato le fasi di cantiere.

Art.2

"i limiti delle emissioni in atmosfera della centrale sono quelli indicati nella delibera regionale 629 del 31.05.1999 (ovvero quelli indicati dal Nucleo di valutazione dell'impatto ambientale nel parere n 33/99 del 9.4.1999)"

Nel parere citato non sono indicati i limiti

Art.4 punto b)

"Sia data attuazione al contenimento delle emissioni diffuse secondo quanto stabilito dal DM 12.07.90 e dalla Delibera CRT 19.12.1991 n.33"

Fermo restando che durante gli accertamenti non abbiamo verificato situazioni di emissioni diffuse dalla centrale, ma invece transitori dovuti a fuori servizio, facciamo presente che tale prescrizione dovrebbe essere meglio specificata per ogni tipologia di impianto geotermico (pozzo, centrale, ..) per poter essere verificata in fase progettuale, di realizzazione e di funzionamento degli impianti. Abbiamo comunque verificato che per il rispetto di tale prescrizione vengono utilizzate teste di pozzo, vapordotti ed acquedotti in pressione e separatori di centrale privi di punti d'interfaccia con l'atmosfera;



“l’assetto impiantistico dei bocca pozzo sia dotato di separatori a pressione atmosferica in centrale e non direttamente sul bocca pozzo, in modo da eliminare le emissioni dirette di vapore in situ, tutto il fluido dovrà essere trasportato in centrale ...”

vedi punto precedente

“siano adottati provvedimenti per l’abbattimento dei flussi di massa inquinanti presenti negli incondensabili ...con particolare riferimento all’acido solfidrico e mercurio”

Nel 2004 sono stati iniziati i lavori per l’installazione dell’AMIS ed in data 26.11.2004 il Gestore ha comunicato che è tuttora in corso l’attività costruttiva di pozzi che alimentano l’impianto la cui conclusione è prevista nel primo semestre 2005.

“sia predisposto un adeguato sistema di monitoraggio che dovrà essere posizionato nell’area da concordarsi con il Comune e la Provincia..”

E’ stata realizzata una rete di monitoraggio della qualità dell’aria con la determinazione dell’acido solfidrico con stazioni a Belforte, Montalcinello e Travale e Radon a Belforte. Quest’ultima stazione è attiva dal 2000 mentre le altre dal 2002. Non è stato possibile verificare gli accordi con gli Enti locali. Ci è stata consegnata la relazione relativa all’anno 2003 e gli esiti saranno considerati nell’ambito della valutazione complessiva del monitoraggio della qualità dell’area effettuato anche da ARPAT.

“comunicazioni di cui all’art. 8, commi 1 e 2 dell’ex DPR 203/88”

la comunicazione di cui all’art. 8, comma 1 dell’ex DPR 203/88 è stata inviata alla Regione nel Marzo 2002. Deve ancora essere completato il programma di perforazione dei pozzi di alimentazione, pertanto l’impianto attualmente non è a regime e, conseguentemente, non sussistono le condizioni per la comunicazione ai sensi del comma 2;

“comunichi ad ARPAT, con congruo anticipo, la data di inizio delle prove di produzione dei pozzi.....”

le comunicazioni vengono effettuate ad ARPAT regolarmente anche in occasione di operazioni di manutenzioni e/o malfunzionamenti che provocano emissioni di fluido dai silenziatori di postazione e/o di centrale.

altro:

- esecuzione degli autocontrolli



gli autoscontrolli sono svolti regolarmente, con periodicità annuale, anche durante la fase di messa in esercizio. I risultati degli autocontrolli aggiornano il registro d'impianto, costituito da una sezione specifica dell'archivio generale, predisposto sia in formato elettronico che cartaceo. In occasione degli autocontrolli sono effettuate misure di H₂S, e degli altri inquinanti, al collettore di centrale;

- trasmissione agli Enti degli autocontrolli

attualmente i risultati degli autocontrolli non sono trasmessi agli Enti perché non rappresentativi della condizione a regime. Sono invece trasmesse annualmente alla Regione le tabelle per la predisposizione dell'IRSE;

- I risultati del monitoraggio della rete di rilevamento della qualità dell'aria non sono trasmessi agli Enti

Sono stati acquisite copie dei risultati degli autocontrolli e delle tabelle per la predisposizione dell'IRSE relative all'anno 2003.



CENTRALE CORNIA 2, Comune di Castelnovo Val di Cecina (PI)

Potenza installata: 20MW

Tipologia centrale: Con condensatore barometrico e torre a 3 celle a tiraggio indotto

Autorizzazioni: Decreto interministeriale MICA e LLPP del 10.05.1985, integrato dal Decreto interministeriale MICA e LLPP del 21.01.1994.

Date dei controlli delle emissioni / atti autorizzativi: 22÷23.07.2004 e 23.11.2004

Risultati

verifiche analitiche

parametri normati

CENTRALE CORNIA 2	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	22-23.07.2004		Decreto interministeriale MICA e LLPP del 10.05.1985, integrato dal Decreto interministeriale MICA e LLPP del 21.01.1994	
Carico al momento dei controlli	11,5 MW			
Portata fluido di alimentazione	103,34 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	67,9 E+03	14,8	170 E+03	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,027	5,8 E-06	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,0011	2,3 E-07	1	0,2



parametri non normati

Centrale CORNIA 2	Risultati dei controlli torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹	
Date campionamenti	22-23 luglio 2004			
Carico al momento dei controlli	11,5 MW			
Portata fluido di alimentazione	103,34 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	22,5 E+03	4,9	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,092	2,0 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti	<0,14	<3,0 E-04	25	5
Selenio e suoi composti	<0,14	<3,0 E-04	5	1
Mercurio e suoi composti	2,2	4,7 E-04	1	0,2
Cadmio e suoi composti	<0,0005	<1,0 E-07	1	0,2
Cromo totale e suoi composti	<0,0009	<2,0 E-07	5	1
Manganese e suoi composti	0,005	1,0 E-06	25	5
Nichel e suoi composti	0,0009	2,0 E-07	5	1
Piombo e suoi composti	<0,004	<8,0 E-06	25	5
Rame e suoi composti	<0,0009	<2,0 E-07	25	5
Vanadio e suoi composti	<0,0005	<1,0 E-07	25	5
Acido Borico	99,5	2,6 E-02	-	-

altri parametri: CO₂, CH₄ e CO

Centrale CORNIA 2		Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti		22-23 luglio 2004	
Carico al momento dei controlli		11,55 MW	
Portata fluido di alimentazione		103,34 t/h	
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	
CO ₂	1,9 E+06	415,9	
CH ₄	11,0 E+03	2,4	
CO	7,9	1,7 E-03	

Allegato d: Rapporto di Prova

¹ Inseriti al solo scopo di confronto



verifiche amministrative

Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 10.05.1985** autorizza, nell'ambito della concessione "Lustignano" la costruzione e l'esercizio della centrale CORNIA in località "Puntoni", della potenzialità massima di 30 MW, nel rispetto della normativa vigente sulla tutela delle acque dall'inquinamento e sulla tutela dell'ambiente. Successivamente con **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 21.01.1994**, con la quale si proroga il termine per l'ultimazione dei lavori della centrale, si autorizzano due unità da 20 MW.

Di seguito si riferisce puntualmente in merito ai temi pertinenti in questa sede, ovvero emissioni in atmosfera e qualità dell'aria.

Si precisa che gli accertamenti hanno riguardato le emissioni della centrale, con l'esclusione del sistema / opere di alimentazione, e non hanno riguardato le fasi di cantiere.

Dagli accertamenti effettuati risultano rispettati i limiti per gli inquinanti normati previsti dal DM 12.07.1990 allegato C.

Considerato che l'autorizzazione non richiama prescrizioni specifiche e che l'impianto è esistente e quindi non è soggetto alle comunicazioni di cui all'art. 8, commi 1 e 2 dell'ex DPR 203/88 non si ritiene di procedere ad ulteriori verifiche specifiche ma si fa comunque presente che il Gestore segue un protocollo di autocontrollo che prevede:

- uno specifico registro, rappresentato da una sezione appositamente dedicata dell'archivio generale delle centrali;
- lo svolgimento degli autoscontrolli, con periodicità annuale. In occasione degli autoscontrolli sono effettuate misure di H_2S , e degli altri inquinanti, al collettore di centrale. I risultati degli autoscontrolli aggiornano il registro d'impianto dell'archivio generale, ma non avviene la loro trasmissione agli Enti. Alla Regione sono invece inviate annualmente le tabelle per la predisposizione dell'IRSE;
- l'invio agli Enti ed Amministrazioni delle comunicazioni inerenti interventi, operazioni, manutenzioni e/o malfunzionamenti che provocano emissioni di fluido dai silenziatori di postazione e/o di centrale;
- l'adozione di misure per il contenimento delle emissioni diffuse, utilizzando teste di pozzo, vapordotti ed acquedotti in pressione privi di punti d'interfaccia con l'atmosfera;



E' in esercizio una rete di monitoraggio della qualità dell'aria, stazione di Castenuovo Val di Cecina. I risultati del monitoraggio della rete non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

Sono stati acquisite copie dei risultati degli autocontrolli e delle tabelle per la predisposizione dell'IRSE relative all'anno 2003.



CENTRALE NUOVA MOLINETTO, Comune di Castelnuovo Val di Cecina (PI)

Potenza installata: 20MW

Tipologia centrale: Con condensatore barometrico e torre a 3 celle a tiraggio indotto

Autorizzazioni: Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 29.03.2000.

Date dei controlli delle emissioni / atti autorizzativi: 28.09÷1.10.2004 e 23.11.2004

Risultati
verifiche analitiche

parametri normati

CENTRALE NUOVA MOLINETTO	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	3-4-5 agosto 2004		Decreto del Direttore Generale dell’Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 29.03.2000	
Carico al momento dei controlli	15,3 MW			
Portata fluido di alimentazione	112,98 t/h			
parametri	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	72,9 E+03	15,5	74 E+03	-
Arsenico (sale disciolto)	0,24	5,0 E-05	5	-
Mercurio (sale disciolto)	0.0003	6.4 E-08	1	-



parametri non normati

CENTRALE NUOVA MOLINETTO		Risultati dei controlli torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹	
Date campionamenti		3-4-5 agosto 2004			
Carico al momento dei controlli		15,3 MW			
Portata fluido di alimentazione		112,98 t/h			
parametri		Flusso di massa g/h	Conc.mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca		90,5 E+03	19,2	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti		0,24	5,0 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti		<0,14	<3,0 E-05	25	5
Selenio e suoi composti		<0,14	<3,0 E-05	5	1
Mercurio e suoi composti		5,7	1,2 E-03	1	0,2
Cadmio e suoi composti		<0,0002	<5,0 E-08	1	0,2
Cromo totale e suoi composti		<0,0005	<9,9 E-08	5	1
Manganese e suoi composti		0,003	7,0 E-07	25	5
Nichel e suoi composti		<0,0005	<9,9 E-08	5	1
Piombo e suoi composti		<0,002	<4,0 E-07	25	5
Rame e suoi composti		0,002	3,0 E-07	25	5
Vanadio e suoi composti		<0,0002	<4,0 E-08	25	5
Acido Borico		133,8	2,8 E-02	-	-

altri parametri: CO₂, CH₄ e CO

CENTRALE NUOVA MOLINETTO	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	3-4-5 agosto 2004	
Carico al momento dei controlli	15,3 MW	
Portata fluido di alimentazione	112,98 t/h	
parametri	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
CO ₂	5,2 E+06	1104,0
CH ₄	17,0 E+03	3,6
CO	11,6	2,5 E-03

Allegato e: Rapporto di Prova

¹ Inseriti al solo scopo di confronto



verifiche amministrative

Il **Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 29.03.2000** approva, nell'ambito della concessione "Lustignano" ricadente nelle provincie di Pisa e Siena, le modifiche dei programmi e dei lavori a due centrali, tra cui Nuova Molinetto e autorizza alla costruzione ed esercizio recependo la Delibera della Regione Toscana n° 320 del 14.03.2000 e imponendo all'art.3 varie prescrizioni ambientali.

Di seguito si riferisce puntualmente in merito alle prescrizioni pertinenti in questa sede in questa sede, ovvero emissioni in atmosfera e qualità dell'aria.

Si precisa che gli accertamenti hanno riguardato le emissioni della centrale, con l'esclusione del sistema / opere di alimentazione, e non hanno riguardato le fasi di cantiere.

Art.4 punto b)

"dovranno essere rispettati i limiti di cui alla Tabella 1"..... ovvero 74 kg/h per acido solfidrico, 5 g/h per l'arsenico (come sale disciolto) e 1 g/h per il mercurio (come sale disciolto)"

Dall'accertamento effettuato da ARPAT risultano rispettati tali limiti come riportato nella tabella degli inquinanti normati.

"il campionamento, l'analisi e le valutazioni dovranno essere effettuati utilizzando i metodi di cui all'art.4 del DM 12.7.90 senza detrarre il tenore di vapore acqueo"

In merito il Gestore non ha mai riferito formalmente, ARPAT ha potuto verificare, quando i controlli sono stati contestuali, che i metodi di campionamento sono in accordo con quanto previsto dalla Deliberazione del Maggio 2003.

"le misure dovranno essere semestrali per gli inquinanti normati e rilevati all'interfaccia con l'atmosfera"

Gli autoscontrolli sono svolti regolarmente, con periodicità semestrale

"nei primi tre anni di esercizio, l'acido solfidrico dovrà essere rilevato trimestralmente al collettore centrale"

Da Luglio 2002, quando è avvenuta la messa in esercizio dell'impianto, la rilevazione dell'acido solfidrico è trimestrale.



“al termine dei primi tre anni dovrà essere presentato alla Regione ed agli Enti territoriali competenti un rapporto contenente i risultati del rilevamento trimestrale dell’acido solfidrico con i risultati espressi in termini di emissioni annue”

In merito rileviamo che non sono ancora a termine i tre anni dall’avvio dell’impianto comunque il rapporto con i risultati finora conseguiti è stato inviato alla Regione contestualmente all’inizio delle tabelle per la predisposizione dell’IRSE

“dovrà essere individuato, d’intesa con la regione, un piano operativo da attuare in caso di condizioni meteorologiche sfavorevoli nelle quali sia prevedibile un incremento significativo delle immissioni di acido solfidrico sui centri abitati limitrofi”

Non risulta che il piano sia stato predisposto.

“i prelievi dei campioni ...dovranno essere effettuati nelle condizioni di funzionamento più gravose dell’impianto”

In merito il Gestore non ha mai riferito formalmente, ARPAT ha potuto verificare, quando i controlli sono stati contestuali, che sono rispettate le condizioni previste dalla Deliberazione del Maggio 2003.

“dovrà essere adottato un registro delle analisi periodiche alle emissioni dove saranno annotati i risultati delle analisi periodiche ed allegati i relativi certificati analitici”

“il registro dovrà essere conforme al punto 5 del documento del Comitato di Coordinamento ex LR 33/94 ed ogni pagina dovrà essere numerata e vidimata dalla Provincia competente”

E’ stato predisposto uno specifico registro, **non vidimato dalla Provincia** aggiornato con i risultati degli autocontrolli **mentre non risultano allegati i certificati analitici**;

inoltre:

- comunicazioni di cui all’art. 8, commi 1 e 2 dell’ex DPR 203/88

la comunicazione di cui all’art. 8, comma 1 e 2 dell’ex DPR 203/88 è stata inviata alla Regione nel Luglio 2002. Nella comunicazione è precisato che trattandosi di riammodernamento non sussistono variazioni qualitative della composizione del fluido;

- E’ in esercizio una rete di monitoraggio della qualità dell’aria, stazione di Castenuovo Val di Cecina.



- I risultati del monitoraggio della rete, i risultati degli autocontrolli, nonché delle indagini ambientali eventualmente effettuate non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

Sono stati acquisite copie dei risultati degli autocontrolli semestrali e delle tabelle per la predisposizione dell'IRSE relative all'anno 2003.



CENTRALE LE PRATA, Comune di Castelnuovo Val di Cecina (PI)

Potenza installata: 20MW

Tipologia centrale: Con condensatore barometrico e torre a 3 celle a tiraggio indotto

Autorizzazioni: Decreto interministeriale MICA e LLPP del 11.10.1994.

Date dei controlli delle emissioni / atti autorizzativi: 16÷18.09.2004 e 23.11.2004

Risultati

verifiche analitiche

parametri normati

CENTRALE LE PRATA	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	16-17-18.09.2004		Decreto interministeriale MICA e LLPP del 11.10.1994	
Carico al momento dei controlli	16,1 MW			
Portata fluido di alimentazione	135,88 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	60,1 E+03	14,0	120 E+03	75
Arsenico (in tutte le forme)	0,3	7,0 E-05	1,92	Tracce
Mercurio (in tutte le forme)	2,9	6,7 E-04	0,6	Tracce
Anidride carbonica	3,3 E+06	765,3	4,88 E+06	3050



parametri non normati

Centrale LE PRATA	torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹	
Date campionamenti	16-17-18 settembre 2004			
Carico al momento dei controlli	16,1 MW			
Portata fluido di alimentazione	135,88 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	8,0 E+03	1,8	2,0 E+03	250
Antimonio e suoi composti	0,13	3,0 E-05	25	5
Selenio e suoi composti	0,13	3,0 E-05	5	1
Cadmio e suoi composti	<0,0003	<6,6 E-08	1	0,2
Cromo totale e suoi composti	0,004	8,0 E-07	5	1
Manganese e suoi composti	<0,006	1,3 E-06	25	5
Nichel e suoi composti	0,025	5,6 E-06	5	1
Piombo e suoi composti	<0,002	<3,3 E-07	25	5
Rame e suoi composti	<0,002	<3,3 E-07	25	5
Vanadio e suoi composti	<0,002	<3,3 E-07	25	5
Acido Borico	79,2	1,8 E-02	-	-

altri parametri: CO₂, CH₄ e CO

Centrale LE PRATA		torre	
Date campionamenti		16-17-18 settembre 2004	
Carico al momento dei controlli		16,1 MW	
Portata fluido di alimentazione		135,9 t/h	
parametro	Flusso di massa (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	
CO ₂	3,3 E+06	765,3	
CH ₄	21,8 E+03	5,1	
CO	16,1	3,7 E-03	

Allegato f: Rapporto di Prova

¹ Inseriti al solo scopo di confronto



verifiche amministrative

Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 11.10.1994** autorizza alla costruzione ed esercizio la centrale LE PRATA, imponendo all'art.3 il rispetto dei limiti relativi ai nuovi impianti industriali di cui all'art.3 del DPR 203/88 e nelle more dell'emanazione del decreto previsto indica i flussi di massa e le concentrazioni di acido solfidrico, anidride carbonica, arsenico, e mercurio per ciascun modulo da 20 MW.

Di seguito si riferisce puntualmente in merito alle prescrizioni pertinenti in questa sede, ovvero emissioni in atmosfera e qualità dell'aria.

Si precisa che gli accertamenti hanno riguardato le emissioni della centrale, con l'esclusione del sistema / opere di alimentazione, e non hanno riguardato le fasi di cantiere.

Dagli accertamenti effettuati risultano rispettati i limiti per gli inquinanti normati come risulta dal prospetto soprariportato

Considerato che l'autorizzazione non richiama prescrizioni specifiche e che l'impianto è esistente e quindi non è soggetto alle comunicazioni di cui all'art. 8, commi 1 e 2 dell'ex DPR 203/88 non si ritiene di procedere ad ulteriori verifiche specifiche ma si fa comunque presente che il Gestore segue un protocollo di autocontrollo che prevede:

- uno specifico registro, rappresentato da una sezione appositamente dedicata dell'archivio generale delle centrali;
- lo svolgimento degli autoscontrolli, con periodicità annuale. In occasione degli autocontrolli sono effettuate misure di H_2S , e degli altri inquinanti, al collettore di centrale. I risultati degli autocontrolli aggiornano il registro d'impianto dell'archivio generale, ma non avviene la loro trasmissione agli Enti. Alla Regione sono invece inviate annualmente le tabelle per la predisposizione dell'IRSE;
- l'invio agli Enti ed Amministrazioni delle comunicazioni inerenti interventi, operazioni, manutenzioni e/o malfunzionamenti che provocano emissioni di fluido dai silenziatori di postazione e/o di centrale;
- l'adozione di misure per il contenimento delle emissioni diffuse, utilizzando teste di pozzo, vapordotti ed acquedotti in pressione privi di punti d'interfaccia con l'atmosfera;



- E' in esercizio una rete di monitoraggio della qualità dell'aria, stazione di Castelnuovo Val di Cecina. I risultati del monitoraggio della rete non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

Sono stati acquisite copie dei risultati degli autocontrolli e delle tabelle per la predisposizione dell'IRSE relative all'anno 2003.



CENTRALE SAN MARTINO 2, Comune di Monterotondo Marittimo (GR)

Potenza installata: 20MW

Tipologia centrale: Con condensatore barometrico e torre a 3 celle a tiraggio indotto

Autorizzazioni: Decreto interministeriale MICA e LLPP del 9.01.1980, integrato dal Decreto interministeriale MICA e LLPP del 27.10.1988

Date dei controlli delle emissioni / atti autorizzativi: 22÷24..09.2004 e 22.11.2004

Risultati
verifiche analitiche

parametri normati

CENTRALE SAN MARTINO 2	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	22-23-24 settembre 2004		Decreto interministeriale MICA e LLPP del 9.01.1980, integrato dal Decreto interministeriale MICA e LLPP del 27.10.1988	
Carico al momento dei controlli	16,2 MW			
Portata fluido di alimentazione	119,9 t/h			
parametri	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	32,6 E+03	6,0	170 E+03	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,61	1,1 E-04	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,0082	1,3 E-06	1	0,2



parametri non normati

Centrale SAN MARTINO 2	Risultati dei controlli torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹	
Date campionamenti	22-23-24 settembre 2004			
Carico al momento dei controlli	16,2 MW			
Portata fluido di alimentazione	119,9 t/h			
parametri	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	-	<1,8	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,61	1,1 E-04	5	1
Antimonio e suoi composti	< 0,11	< 2,0 E-05	25	5
Selenio e suoi composti	<0,015	<2,5 E-06	5	1
Mercurio e suoi composti	0,86	1,6 E-04	1	0,2
Cadmio e suoi composti	<0,003	<5,0 E-07	1	0,2
Cromo totale e suoi composti	0,014	2,5 E-06	5	1
Manganese e suoi composti	0,014	2,5 E-06	25	5
Nichel e suoi composti	0,014	2,5 E-06	5	1
Piombo e suoi composti	0,014	2,5 E-06	25	5
Rame e suoi composti	0,014	2,5 E-06	25	5
Vanadio e suoi composti	0,014	2,5 E-06	25	5
Acido Borico	1,1 E+03	2,1 E-01	-	

Altri parametri CO₂, CH₄ e CO

Centrale SAN MARTINO 2		Risultati dei controlli Torre	
Date campionamenti		22-23-24 settembre 2004	
Carico al momento dei controlli		16,2 MW	
Portata fluido di alimentazione		119,9 t/h	
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	
CO₂	2,0 E+06	378,4	
CH₄	37,5 E+03	7,0	
CO	6,3	1,2 E-03	

Allegato o: Rapporto di Prova

¹ Inseriti al solo scopo di confronto



verifiche amministrative

Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 9.01.1980** autorizza la costruzione e l'esercizio della centrale SAN MARTINO mentre il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 27.10.1988** proroga il termine di ultimazione dei lavori di costruzione.

Di seguito si riferisce puntualmente in merito ai temi pertinenti in questa sede, ovvero emissioni in atmosfera e qualità dell'aria.

Si precisa che gli accertamenti hanno riguardato le emissioni della centrale, con l'esclusione del sistema / opere di alimentazione, e non hanno riguardato le fasi di cantiere.

Dagli accertamenti effettuati risultano rispettati i limiti per gli inquinanti normati previsti dal DM 12.07.1990 allegato C.

Considerato che l'autorizzazione non richiama prescrizioni specifiche e che l'impianto è esistente e quindi non è soggetto alle comunicazioni di cui all'art. 8, commi 1 e 2 dell'ex DPR 203/88 non si ritiene di procedere ad ulteriori verifiche specifiche ma si fa comunque presente che il Gestore segue un protocollo di autocontrollo che prevede:

- uno specifico registro, rappresentato da una sezione appositamente dedicata dell'archivio generale delle centrali;
- lo svolgimento degli autoscontrolli, con periodicità annuale. In occasione degli autocontrolli sono effettuate misure di H_2S , e degli altri inquinanti, al collettore di centrale. I risultati degli autocontrolli aggiornano il registro d'impianto dell'archivio generale, ma non avviene la loro trasmissione agli Enti. Alla Regione sono invece inviate annualmente le tabelle per la predisposizione dell'IRSE;
- l'invio agli Enti ed Amministrazioni delle comunicazioni inerenti interventi, operazioni, manutenzioni e/o malfunzionamenti che provocano emissioni di fluido dai silenziatori di postazione e/o di centrale;
- l'adozione di misure per il contenimento delle emissioni diffuse, utilizzando teste di pozzo, vapordotti ed acquedotti in pressione privi di punti d'interfaccia con l'atmosfera;

La centrale è stata posta fuori servizio nel mese di Novembre 2004. E' prevista la sua ristrutturazione.



Sono stati acquisite copie dei risultati degli autocontrolli e delle tabelle per la predisposizione dell'IRSE relative all'anno 2003.



CENTRALE TRAVALE 3, Comune di Montieri (GR)

Potenza installata: 20MW

Tipologia centrale: Con condensatore barometrico e torre a 3 celle a tiraggio indotto

Autorizzazioni: Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 29.01.1999 (con riferimento per i valori limite di emissione alla Delibera della Giunta Regionale Toscana n° 151 del 23.02.1998) e Decreto Dirigenziale n° 5314 del 01.10.2001 punto E)

Date dei controllo delle emissioni / atti autorizzativi: 6-7.10.2004

Risultati
verifiche analitiche
parametri normati (senza AMIS)

CENTRALE TRA VALE 3	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	6-7 ottobre 2004		Decreto Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 29.01.1999 (con riferimento alla Delibera della Giunta Regionale Toscana n° 151 del 23.02.1998) e Decreto Dirigenziale n° 5314 del 01.10.2001 punto E)	
Carico al momento dei controlli	20 MW			
Portata fluido di alimentazione	121,2 t/h			
parametri	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	65,5 E+03	10,9	160 E+03	-
Arsenico (sale disciolto)	0,2	4,0 E-05	4	-
Mercurio (sale disciolto)	8,0 E-04	1,4 E-07	14,5	-



parametri non normati (senza AMIS)

Centrale TRAVALE 3	Risultati dei controlli torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹	
Date campionamenti	6-7 ottobre 2004			
Carico al momento dei controlli	20 MW			
Portata fluido di alimentazione	121,2 t/h			
parametri	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	21,1 E+03	3,5	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,5	8,3 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti	< 0,13	2,2 E-05	25	5
Selenio e suoi composti	<0,13	<2,2 E-05	5	1
Mercurio e suoi composti	10,2	1,7 E-03	1	0,2
Acido Borico	755,9	1,3 E-01	-	-

altri parametri CO₂, CH₄ e CO

Centrale TRAVALE 3		Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti		6-7 ottobre 2004	
Carico al momento dei controlli		20 MW	
Portata fluido di alimentazione		121,2 t/h	
parametri		Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
CO ₂		6,2 E+06	1032,5
CH ₄		76,6 E+03	12,8
CO		11,0	1,8 E-03

AMIS (in comune con la centrale Travale 4)

Centrale TRAVALE 3	Emissione senza AMIS	Rendimento dell'impianto di abbattimento AMIS		Emissione complessiva di centrale dopo abbattimento
parametri	Risultati dei controlli	% abb. sullo scarico estrattore gas incondensabili	% abb. complessivo di centrale	
	2004	2004	2004	2004
Hg (g/h)	37,4	91,9	15,8	31,5
H ₂ S (kg/h)	193,8	99,6	86,4	26,3
NH ₃ Kg/h	21,4	trascurabile	trascurabile	21,4

Allegato h: Rapporto di Prova

¹ Inseriti al solo scopo di confronto



CENTRALE TRAVALE 4, Comune di Montieri (GR)

Potenza installata: 40MW

Tipologia centrale: Con condensatore barometrico e torre a 4 celle a tiraggio indotto

Autorizzazioni: Decreto Dirigenziale Area Energia della Regione Toscana n° 5314 del 1.10.2001, integrato per l'esercizio transitorio dal Decreto Dirigenziale AE della RT n° 4090 del 6.08.2002.

Date dei controlli delle emissioni / atti autorizzativi: 28.09÷1.10.2004 e 22.11.2004

**Risultati
verifiche analitiche**

parametri normati (senza AMIS)

CENTRALE TRAVALLE 4	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	28-29-30 settembre e 1 ottobre 2004		Decreto Dirigenziale AE della RT n° 5314 del 1.10.2001, integrato per l'esercizio transitorio dal Decreto Dirigenziale Area Energia della Regione Toscana n° 4090 del 6.08.2002	
Carico al momento dei controlli	39,25 MW			
Portata fluido di alimentazione	234,5 t/h			
parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazio ne mg/Nm ³
Acido Solfidrico	128,2 E+03	11,3	400 E+03	53,2
Arsenico (in tutte le forme)	2	1,8 E-04	10	1,31 E-03
Mercurio (in tutte le forme)	27,3	2,4 E-03	25	3,3 E-03



parametri non normati (senza AMIS)

Centrale TRAVALE 4	Risultai dei controlli torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹	
Date campionamenti	28-29-30 settembre e 1 ottobre 2004			
Carico al momento dei controlli	39,25 MW			
Portata fluido di alimentazione	234,5 t/h			
parametri	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	-	<1,4	2,0 E+03	250
Antimonio e suoi composti	<0,45	<4,0 E-05	25	5
Selenio e suoi composti	0,93	8,2 E-05	5	1
Acido Borico	4,6 E+03	4,0 E-01	-	

altri parametri: CO₂, CH₄ e CO

Centrale TRAVALE 4	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	28-29-30 settembre e 1 ottobre 2004	
Carico al momento dei controlli	39,25 MW	
Portata fluido di alimentazione	234,5 t/h	
parametri	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm³
CO₂	10,8 E+06	956,3
CH₄	87,5 E+03	7,7
CO	18,4	1,6 E-03

I valori riscontrati presentano alcune variazioni, anche di ordine di grandezza, rispetto ai valori già rilevati in data 26-28.11.2002 già riportati nella relazione di sintesi del Novembre 2003

¹ Inseriti al solo scopo di confronto



AMIS (in comune con la centrale TRAVALE 3)

Centrale TRAVALE 4	Emissione AMIS	Rendimento dell'impianto di abbattimento AMIS		Emissione complessiva di centrale dopo abbattimento
parametri	Risultati dei controlli	% abb. sullo scarico estrattore gas incondensabili	% abb. complessivo di centrale	
	2004	2004	2004	2004
Hg (g/h)	37,4	91,9	15,8	31,5
H₂S (kg/h)	193,8	99,6	86,4	26,3
NH₃ Kg/h	21,4	trascurabile	trascurabile	21,4

Si evidenziano per l'acido solfidrico e il mercurio % di abbattimento molto elevate per lo scarico del compressore.

Poiché il contributo di mercurio in torre è elevato la % di abbattimento complessivo di centrale si abbassa considerevolmente. Considerata la rilevanza del dato in questione riteniamo opportuno confermare con successivi accertamenti.

Allegati i, 1: Rapporti di Prova



verifiche amministrative

Con il **Decreto Dirigenziale Area Energia della Regione Toscana n° 5314 del 1.10.2001** viene approvata la “Modifica al programma dei lavori nell’ambito della concessione di coltivazione per le risorse geotermiche “Chiusdino” e viene rilasciata l’autorizzazione alla costruzione ed esercizio della centrale Travale 4. Il Dispositivo è assai articolato e tocca vari temi ambientali e sanitari. Per quanto riguarda il tema delle emissioni e della qualità dell’aria il Decreto dopo aver citato il Decreto Dirigenziale n° 1667 del 26.03.2001, che recepisce il contributo istruttorio in sede di VIA del CRIA, all’art. 4 punti B) e E) impartisce varie e consistenti prescrizioni. A tali prescrizioni si aggiungono quelle impartite successivamente con l’autorizzazione alla messa in esercizio della centrale, **Decreto Dirigenziale Area Energia della Regione Toscana n° 4090 del 6.08.2002** che prevede anche la definizione da parte degli uffici regionali dei limiti di emissione per l’idrogeno solforato e mercurio, che ad oggi non risulta effettuata.

Di seguito si riferisce puntualmente in merito alle prescrizioni pertinenti in questa sede, ovvero emissioni in atmosfera e qualità dell’aria.

Si precisa che gli accertamenti hanno riguardato le emissioni della centrale, con l’esclusione del sistema / opere di alimentazione, e non hanno riguardato le fasi di cantiere.

Decreto Dirigenziale n° 1667 del 26.03.2001

Punto B)

“entro la fine del 2001 siano installate e funzionanti le postazioni per il rilevamento in continuo della concentrazione di idrogeno solforato e radon nell’aria a Travale, Montalcinello e Belforte”

E’ stata realizzata una rete di monitoraggio della qualità dell’aria con la determinazione dell’acido solfidrico con stazioni a Belforte, Montalcinello e Travale e Radon a Belforte. Quest’ultima stazione è attiva dal 2000 mentre le altre dal 2002. Non è stato possibile verificare gli accordi con gli Enti locali. Ci è stata consegnata la relazione relativa all’anno 2003 e gli esiti saranno considerati nell’ambito della valutazione complessiva del monitoraggio della qualità dell’area effettuato anche da ARPAT.

“siano effettuate campagne mirate con stazione mobile per il rilevamento della concentrazione di mercurio e arsenico in aria, almeno nell’abitato di Travale”

“la periodicità delle campagne dovrà essere concordata con il Dipartimento ARPAT di GR”



“i risultati dei suddetti monitoraggi devono essere tempestivamente inviati ai Dipartimenti ARPAT di GR e SI.....”

Nel periodo giugno –agosto 2002 e giugno 2003 con un’unità mobile è stato effettuato un monitoraggio dell’acido solfidrico e mercurio nella postazione di Travale paese e Montieri Podere Casali ripetuto a dicembre 2003 e marzo. I risultati sono stati inviati ai soggetti previsti e a noi consegnati integrati dai risultati delle stazioni fisse esistenti a Travale, Montalcinello e Belforte. **Non risulta al momento rilevato l’arsenico.**

“proseguimento del biomonitoraggio con licheni epifiti dell’area entro un raggio di 600 m dalla centrale, in accordo con il Dipartimento ARPAT di GR”

“i risultati del biomonitoraggio dovranno essere inviati al Dipartimento ARPAT di GR ed al Comune di Montieri”

“si provveda a campionare le colture agrarie presenti in un raggio di 500 m attorno alle torri di raffreddamento e a determinare la concentrazione di Hg, As e Sb. ...I risultati devono essere tempestivamente inviati al dipartimento ARPAT di GR e...”

Tali attività sono state assegnate agli organi di controllo ed in merito si rimanda al Dipartimento di Grosseto.

Punto C)

Arpat verificherà la rispondenza dei dati di monitoraggio del proponente con la vigente normativa ed eventualmente a standard stabiliti da organismi tecnico scientifici nazionali ed internazionali e quindi comunicheranno al Comune competente la necessità di adozione di misure cautelative”

Tale attività è in corso

Punto E)

“la Società ERGA installi presso le centrali Travale 3 e Travale 4 l’AMIS”

Nel mese di Aprile è stato completato l’impianto di abbattimento e a Maggio 2003 è iniziato l’esercizio sperimentale dell’AMIS, che tratta la frazione degli incondensabili delle due centrali TRAVALE 3 e TRAVALE 4.

“per l’esercizio transitorio della centrale Travale 4 devono essere rispettati i seguenti limiti

<i>Agente inquinante</i>	<i>Flusso di massa</i>	<i>concentrazione</i>
<i>Idrogeno solforato</i>	<i>400 kg/h</i>	<i>53,2 mg/m³</i>
<i>mercurio</i>	<i>25 gr/h</i>	<i>3,3 µ/m³</i>
<i>arsenico</i>	<i>10 gr/h</i>	<i>1,31 µ/h</i>



Dalla tabella soprariportata per gli inquinanti normati senza AMIS si può verificare che i valori limiti sono rispettati.

“comunicazioni di cui all’art. 8, commi 1 e 2 dell’ex DPR 203/88”

La comunicazione di cui all’art. 8, comma 1 dell’ex DPR 203/88 è stata inviata alla Regione nel Luglio 2002. La messa a regime dell’impianto è prevista nel 2005 e, conseguentemente, anche la relativa comunicazione ai sensi del comma 2;

“esecuzione degli autocontrolli”

Gli autoscontrolli sono svolti regolarmente, con periodicità annuale, anche durante la fase di messa in esercizio. I risultati degli autocontrolli aggiornano il registro d’impianto, costituito da una sezione specifica dell’archivio generale, predisposto sia in formato elettronico che cartaceo. In occasione degli autocontrolli sono effettuate misure di H_2S , e degli altri inquinanti, al collettore di centrale;

“trasmissione agli Enti degli autocontrolli”

Attualmente i risultati degli autocontrolli non sono trasmessi agli Enti perché non rappresentativi della condizione a regime. Sono invece trasmesse annualmente alla Regione le tabelle per la predisposizione dell’IRSE;

Decreto Dirigenziale n° 4090 del 6.08.2002

“i lavori di costruzione dell’AMIS dovranno essere completati entro il mese di aprile 2003”

“da Aprile 2003 dovrà iniziare l’esercizio sperimentale dell’AMIS”

vedi punto E)

“in attesa della fissazione dei limiti, durante l’esercizio sperimentale l’AMIS dovrà consentire l’abbattimento di almeno il 70 % per l’idrogeno solforato e l’85% per il mercurio”

Nella tabella sopra riportata si può verificare che tali condizioni sono rispettate per l’idrogeno solforato e per il mercurio nel caso si faccia riferimento allo scarico dell’estrattore.

Se invece si considera lo stabilimento nel suo complesso, costituito dalle due centrali e dall’unico impianto AMIS, l’abbattimento del mercurio scende al 16 %. Fermo restando che le misurazioni dovranno essere confermate da successivi accertamenti, si evidenzia la necessità di specificare da parte dell’autorità competente il riferimento per l’abbattimento (compressore o centrale) al fine anche di valutare eventuali irregolarità.



“che ARPAT predisponga gli opportuni accertamenti al fine di verificare nei vari regimi gli abbattimenti realizzati”

Gli accertamenti sono stati effettuati alle emissioni a Novembre 2002 e Settembre-Ottobre 2004 non rilevando irregolarità salvo definizione del riferimento a cui riportare la percentuale di abbattimento.

Sono stati acquisite copie dei risultati degli autocontrolli e delle tabelle per la predisposizione dell'IRSE relative all'anno 2003.

ALLEGATO 5 - Risultati controlli analitici delle emissioni 2004

Centrale	PC3		SAN MARTINO 2		CORNIA 2		BAGNORE 3 (con AMIS)		TRAVALE 3 (senza AMIS)		TRAVALE 4 (senza AMIS)		TRAVALE 3 - 4 (con AMIS)		LE PRATA		SESTA 1		NUOVA MOLINETTO	
Carico al momento dei controlli	18,4 MW		15,8 MW		11,6 MW		19,2 MW		18,5 MW		39,25 MW				15,9 MW		12,5 MW		15,3 MW	
Portata fluido di alimentazione	125,08 t/h		136,85 t/h		103,34 t/h		126,62 t/h		121,2 t/h		224,5 t/h				136,8 t/h		91,5 t/h		112,98 t/h	
parametri	torre		torre		torre		torre		torre		torre				torre		torre		torre	
	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Acido Solfidrico	138300	37,8	32600	6	67900	14,8	18950	3,0	65500	10,9	128230	11,3	26300	60100	14,0	128100	18,2	72900	15,5	
Arsenico (come sale neldrift)	0,29	7,9 E-05	0,61	1,1 E-04	0,027	5,8 E-06	0,011	1,7 E-06	0,2	4,0 E-05	0,71	6,2 E-05	0,71	0,011	2,5 E-06	0,041	5,9 E-06	0,24	5,0 E-05	
Mercurio (come sale nel drift)	0,064	1,8 E-05	0,0082	1,3 E-06	0,0011	2,3 E-07	0,0015	2,3 E-07	0,0008	1,4 E-07	0,011	9,8 E-07	0,011	0,0006	1,3 E-07	0,0016	2,2 E-07	0,0003	6,4 E-08	
Anidride Carbonica							4,7 E+06	729,3						3,3 E +06	765,3	6,2 E +06	885,9			
Ammoniaca	66300	18,1	-	<1,8	22500	4,9	242900	38	21100	3,5	-	< 1,5	21400	8000	1,8	26700	3,8	90500	19,2	
Arsenico e suoi composti	0,5	1,3 E-04	0,61	1,1 E-04	0,092	2,0 E-05	0,89	1,4 E-04	0,5	8,3 E-05	2,0	1,8 E-04	1,9	0,3	7,5 E-05	1,3	1,8 E-04	0,24	5,0 E-05	
Antimonio e suoi composti	< 0,16	<4,4 E-05	< 0,11	< 2,0 E-05	< 0,14	< 3,0 E-04	< 0,22	<3,4 E-05	< 0,13	< 2,2 E-05	< 0,45	< 4,0 E-05	< 0,5	0,13	3,5 E-05	< 0,28	< 4,0 E-05	< 0,14	< 3,0 E-05	
Selenio e suoi composti	< 0,16	4,4 E-05	< 0,015	< 2,8 E-06	< 0,14	< 3,0 E-04	0,22	3,4 E-05	< 0,13	< 2,2 E-05	0,93	8,2 E-05	1,5	0,13	3,3 E-08	< 0,28	< 4,0 E-05	< 0,14	< 3,0 E-05	
Mercurio e suoi composti	33,5	9,1 E-03	0,86	0,00016	2,2	4,7 E-04	1,7	2,6 E-04	10,19	1,7 E-03	27,25	2,4 E-03	31,5	2,9	6,7 E-04	5,37	7,7 E-04	5,7	1,2 E-03	
Cadmio e suoi composti	-		< 0,0027	<5 E-07	< 0,0005	< 1E-07	0,0004	5,7 E-08	-		-		-	< 0,0003	< 6,6 E-08	< 0,0003	<5,6 E-08	< 0,0002	<5 E-08	
Cromo totale e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	<0,0009	< 2 E-07	<0,0007	<1,1 E-07	-		-		-	0,004	8 E-07	< 0,0008	< 1,1 E-07	<0,0005	<9,9 E-08	
Manganese e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	0,0046	1 E-06	0,006	9,1 E-07	-		-		-	< 0,006	< 1,3 E-06	0,023	3,3 E-06	0,003	7 E-07	
Nichel e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	0,0009	2 E-07	0,02	3,2 E-06	-		-		-	0,025	5,6 E-06	0,004	5,5 E-07	< 0,0005	<9,9 E-08	
Piombo e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	< 0,004	< 8 E-06	0,004	6,9 E-07	-		-		-	< 0,002	< 3,3 E-07	< 0,003	< 4,4 E-07	< 0,002	< 4 E-07	
Rame e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	< 0,0009	< 2 E-07	0,005	9,1 E-07	-		-		-	< 0,002	< 3,3 E-07	0,004	5,5 E-07	0,001	3 E-07	
Vanadio e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	< 0,0005	< 1 E-07	0,0004	5,7 E-08	-		-		-	< 0,002	< 3,3 E-07	< 0,0003	< 5,5 E-08	< 0,0002	< 5 E-08	
Acido Borico	841,1	0,2	1111,3	0,21	99,5	2,2 E-02	166,6	2,6 E-02	755,9	0,13	4551,7	0,41	5307,6	79,2	0,02	156	0,022	133,8	0,028	
anidride carbonica	8,35 E 06	729,3	2 E 06	378,4	1,9 E 06	415,9			6,2 E 06	1032,5	10,8 E 06	956,3						5,2 E 06	1104	
metano	94,1 E 03	18,1	37,5 E 03	7	11 E 03	2,4	113,3 E 03	17,7	76,6 E 03	12,81	87,5 E 03	7,7		21,8 E 03	5,1	28, E 03	4,1	17 E 03	3,6	
ossido di carbonio	126,1	3,4 E -02	6,3	1,2 E -03	7,9	1,7 E -03	315,9	4,9 E -02	11	1,8 E -03	18,4	1,6 E -03		16,1	3,7 E -03	52	7,4 E -03	11,6	2,5 E -03	

ALLEGATO 4 a - Risultati controlli

CENTRALE	PC3		SAN MARTINO 2		CORNIA 2		BAGNORE 3 (con AMIS)		TRAVALE 3 (senza AMIS)	
	18-19-20.05.2004		21-25.09.2003 e 22-23.09.2004		22-23.07.2004		7-8-9-10.06.2004		6-7.10.2004	
Autorizzazione	Decreto MICA 27/10/1988		Decreto MICA e MLLPP 9/01/1980, integrato dal Decreto MICA e MLLPP 27.10.1988		Decreto MICA e MLLPP 10/05/1985, integrato dal Decreto MICA e MLLPP 21.01.1994		Decreto MICA 13/08/1996		Decreto del DG dell'EeRM del MICA 29/01/1999 (con riferimento per i V.L. di emissione alla DGRT n° 151 del 23.02.1998)	
parametri	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	138300	37,8	32600	6	67900	14,8	18950	3,0	65500	10,9
Arsenico (come sale neldrift)	0,29	7,9 E-05	0,61	1,1 E-04	0,027	5,8 E-06	0,011	1,7 E-06	0,2	4,0 E-05
Mercurio (come sale nel drift)	0,064	1,8 E-05	0,0082	1,3 E-06	0,0011	2,3 E-07	0,0015	2,3 E-07	0,0008	1,4 E-07
Anidride Carbonica							4,7 E+06	729,3		

TRAVALE 4 (senza AMIS)		TRAVALE 3 TRAVALE 4 (con AMIS)		LE PRATA		SESTA 1		NUOVA MOLINETTO	
28-29-30.09.2004				26-27.08.2003 e 16-17.09.2004		24-26.02.2003		4-5.08.2004	
D.G.R.T. N° 4090 del 6/08/2002				Decreto MICA e MLLPP 11.10.1994		Decreto del DG dell'EeRM del MICA 28/01/2000		Decreto del DG dell'EeRM del MICA 29/03/2000	
Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
128230	11,3	26300		60100	14,0	128100	18,2	72900	15,5
0,71	6,2 E-05	0,71		0,011	2,5 E-06	0,041	5,9 E-06	0,24	5,0 E-05
0,011	9,8 E-07	0,011		0,0006	1,3 E-07	0,0016	2,2 E-07	0,0003	6,4-08
				3,3 E +06	765,3	6,2 E +06	885,9		

ALLEGATO 4 b - Risultati controlli

Centrale	PC3		SAN MARTINO 2		CORNIA 2		BAGNORE 3 (con AMIS)		TRAVALE 3 (senza AMIS)		Travale 4 (senza AMIS)		TRAVALE 3 TRAVALE 4 (con AMIS)	LE PRATA		SESTA 1		NUOVA MOLINETTO	
Carico al momento dei controlli	18,4 MW		15,8 MW		11,6 MW		19,2 MW		18,5 MW		39,25 MW		29-30.09 e 6-7.10.2004	15,9 MW		12,5 MW		15,3 MW	
Portata fluido di alimentazione	125,08 t/h		136,85 t/h		103,34 t/h		126,62 t/h		121,2 t/h		224,5 t/h			136,8 t/h		91,5 t/h		112,98 t/h	
Date campionamenti	18-20- maggio 2004		26-27 agosto 2003 e 16-17 settembre 2004		22,23 luglio 2004		7-8-10 giugno 2004		6-7.10.2004		28-29-30 settembre 2004			16-17 settembre 2004		7-9 luglio 2004		4-5 agosto 2004	
	torre		torre		torre		torre		torre		torre			camino		torre		torre	
parametri	Flusso di (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	Flusso di (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	Flusso di (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	Flusso di (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	Flusso di (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	Flusso di (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	Flusso di (g/h)	Flusso di (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	Flusso di (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)	Flusso di (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)
Ammoniaca	66300	18,1	-	<1,8	22500	4,9	242900	38	21100	3,5	-	< 1,5	21400	8000	1,8	26700	3,8	90500	19,2
Arsenico e suoi composti	0,5	1,3 E-04	0,61	1,1 E-04	0,092	2,0 E-05	0,89	1,4 E-04	0,5	8,3 E-05	2,0	1,8 E-04	1,9	0,3	7,5 E-05	1,3	1,8 E-04	0,24	5,0 E-05
Antimonio e suoi composti	< 0,16	<4,4 E-05	< 0,11	< 2,0 E-05	<0,14	< 3,0 E-04	<0,22	<3,4 E-05	< 0,13	< 2,2 E-05	< 0,45	< 4,0 E-05	< 0,5	0,13	3,5 E-05	< 0,28	< 4,0 E-05	< 0,14	< 3,0 E-05
Selenio e suoi composti	< 0,16	4,4 E-05	< 0,015	< 2,8 E-06	<0,14	< 3,0 E-04	0,22	3,4 E-05	< 0,13	< 2,2 E-05	0,93	8,2 E-05	1,5	0,13	3,3 E-08	< 0,28	< 4,0 E-05	< 0,14	< 3,0 E-05
Mercurio e suoi composti	33,5	9,1 E-03	0,86	0,00016	2,2	4,7 E-04	1,7	2,6 E-04	10,19	1,7 E-03	27,25	2,4 E-03	31,5	2,9	6,7 E-04	5,37	7,7 E-04	5,7	1,2 E-03
Cadmio e suoi composti	-		< 0,0027	<5 E-07	< 0,0005	< 1E-07	0,0004	5,7 E-08	-		-		-	< 0,0003	< 6,6 E-08	<0,0003	<5,6 E-08	<0,0002	<5 E-08
Cromo totale e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	<0,0009	< 2 E-07	<0,0007	<1,1 E-07	-		-		-	0,004	8 E-07	< 0,0008	< 1,1 E-07	<0,0005	<9,9 E-08
Manganese e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	0,0046	1 E-06	0,006	9,1 E-07	-		-		-	< 0,006	< 1,3 E-06	0,023	3,3 E-06	0,003	7 E-07
Nichel e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	0,0009	2 E-07	0,02	3,2 E-06	-		-		-	0,025	5,6 E-06	0,004	5,5 E-07	<0,0005	<9,9 E-08
Piombo e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	< 0,004	< 8 E-06	0,004	6,9 E-07	-		-		-	< 0,002	< 3,3 E-07	< 0,003	< 4,4 E-07	<0,002	<4 E-07
Rame e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	< 0,0009	< 2 E-07	0,005	9,1 E-07	-		-		-	< 0,002	< 3,3 E-07	0,004	5,5 E-07	0,001	3 E-07
Vanadio e suoi composti	-		0,014	2,5 E-06	< 0,0005	< 1 E-07	0,0004	5,7 E-08	-		-		-	< 0,002	< 3,3 E-07	< 0,0003	< 5,5 E-08	<0,0002	<5 E-08
Acido Borico	841,1	0,2	1111,3	0,21	99,5	2,2 E-02	166,6	2,6 E-02	755,9	0,13	4551,7	0,41	5307,6	79,2	0,02	156	0,022	133,8	0,028

ALLEGATO 4 c - Risultati controlli

Centrale	PC3		SAN MARTINO 2		CORNIA 2		BAGNORE 3 (con AMIS)		TRAVALE 3 (senza AMIS)		Travale 4 (senza AMIS)		LE PRATA		SESTA 1		NUOVA MOLINETTO	
Carico al momento dei controlli	18,4 MW		15,8 MW		11,6 MW		19,2 MW		18,5 MW		39,25 MW		15,9 MW		12,5 MW		15,3 MW	
Portata fluido di alimentazione	125,08 t/h		136,85 t/h		103,34 t/h		126,62 t/h		121,2 t/h		224,5 t/h		136,8 t/h		91,5 t/h		112,98 t/h	
Date campionamenti	18-20- maggio 2004		26-27 agosto 2003 e 16-		22,23 luglio 2004		7-8-10 giugno 2004		6-7.10.2004		28-29-30 settembre 2004		16-17 settembre 2004		7-9 luglio 2004		4-5 agosto 2004	
	torre		torre		torre		torre		torre		torre		torre		torre		torre	
parametri	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.
	(g/h)	(mg/Nm ³)	(g/h)	(mg/Nm ³)	(g/h)	(mg/Nm ³)	(g/h)	(mg/Nm ³)	(g/h)	(mg/Nm ³)	(g/h)	(mg/Nm ³)	(g/h)	(mg/Nm ³)	(g/h)	(mg/Nm ³)	(g/h)	(mg/Nm ³)
CO ²	8,35 E 06	729,3	2 E 06	378,4	1,9 E 06	415,9	4,7 E 06	729,3	6,2 E 06	1032,5	10,8 E 06	956,3	3,3 E 06	765,3	6,2 E 06	885,9	5,2 E 06	1104
CH ₄	94,1 E 03	18,1	37,5 E 03	7	11 E 03	2,4	113,3 E 03	17,7	76,6 E 03	12,81	87,5 E 03	7,7	21,8 E 03	5,1	28, E 03	4,1	17 E 03	3,6
CO	126,1	3,4 E -02	6,3	1,2 E -03	7,9	1,7 E -03	315,9	4,9 E -02	11	1,8 E -03	18,4	1,6 E -03	16,1	3,7 E -03	52	7,4 E -03	11,6	2,5 E -03

ALLEGATO B

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazione giornaliera ¹			%	%
			gg	ore		Max media	Media delle medie.	Max oraria	Media die. >7 µg/m ³	Oraria >7 µg/m ³
Piancastagnaio (SI)	Podere Marchese 21.09.00 – 27.11.00	Aperta campagna ¹	67	1556	H ₂ S	40,9	9,2	311,4	37,3	22,6
					Hg					
	Fonte Natali 18.12.00 – 9.04.01	Sud ovest periferia centro abitato ²	110	2546	H ₂ S	54,1	11,3	344,0	47,3	26,7
					Hg	15,0	6,4	78,8	-	-
	Via Grossetana 21.08.01 – 13.09.02	Centro urbano	52	1243	H ₂ S	74,1	16,9	373,3	40,3	76,9
					Hg	10,2	2,9	57,7	-	-
	Via Grossetana 1.10.02 – 19.02.03		142	3408	H ₂ S	58,4	8,9	305,0	39,4	21,7
					Hg					
	Lavinacci 16.5.02 – 1.7.02	Aperta campagna, sud ovest del centro urbano ³	41	1243	H ₂ S	104,2	31,0	587,9	83	43,6
					Hg				-	-
	Vecchio Mattatoio 14.10.04–20.12.04	Periferia Sud-Est centro abitato, vicinanza centrali PC4 e PC5	66	1597	H ₂ S	173,5	27,0	534,4	78,8	43,5
			37	886	Hg	24,6	5,1	87,5	-	-
Abbadia San Salvatore (SI)	Via Remedi 18.03.03 – 12.05.03	Periferia sud del centro abitato	45	1072	H ₂ S	49,3	11,3	341,3	53,3	26,3
					Hg	19,7	7,3	78,42		
Montalcinello, Chiusino (SI)	23.12.03–3.08.04	piazzale campo sportivo a ca 200 metri dalla stazione di monitoraggio ENEL	188	4309	H ₂ S	22,6	6,6	94,9	42,0	35,2

¹ Nella zona contermina è avvenuta la fuoriuscita di vapore geotermico, centrale più vicina PC2 a circa 700 m

² è la postazione più vicina a PC2, possibili interferenze nella rilevazione dei parametri meteo per rilievo altimetrico

³ vicino a un pozzo geotermico (PC3) in chiusura mineraria, avvenuta fuoriuscita di gas geotermico. Centrali più vicine: PC2 e PC3

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazione giornaliera ¹			%	%
			gg	ore		Max media	Media delle medie.	Max oraria	Media die. >7 µg/m ³	Oraria >7 µg/m ³

PROVINCIA DI PISA

Pomarance (PI)	Montecerboli 11.04.01 – 25.04.01	Centro abitato	13	320	H ₂ S	33,5	18,2	181,1	92	68,1
					Hg	2,1	1,0	24,2	-	-
	1.01.03 – 31.12.03 1.01.04 – 31.12.04	Postazione fissa, presso il cimitero ⁴ .	344	7994	H ₂ S	166	30	469	-	57,5
			351	8169	H ₂ S	156	30	737	-	57,5
	Larderello, poliambulatorio 1.6.01 – 21.6.01 ⁵	Centro abitato ⁶	6	148	H ₂ S	39,2	26,2	160,6	100	98,7
					Hg	0,7	0,4	8,0		

Castelnuovo Val di Cecina (PI)	Sasso Pisano 26.4.01 – 10.5.01	Zona periferica del centro abitato in vicinanza di impianti e emergenze naturali	13	320	H ₂ S	37,1	24,3	94,1	100	88,8
					Hg	0,6	0,8	3,0	-	-
	cortile scuola materna 24.09.03– 3.12.03	vicinanza del centro abitato e della centrale Nuova Castelnuovo	92	2070	H ₂ S	22	5,8	141,1	31,5	28,8
					Hg	-	-	-	-	-
	cortile scuola materna 3.08.04– 13.10.04		70	1631	H ₂ S	16,5	5,3	134,7	25,7	22,3
					Hg	-	-	-	-	-

⁴ in vicinanza di una stazione di teleriscaldamento. E' pertanto possibile che nei mesi invernali (Ottobre-Aprile), in concomitanza con il funzionamento del teleriscaldamento, i fumi di scarico in uscita dal camino della stazione possano interferire, influenzando sui valori di acido solfidrico misurati.

⁵ continue interruzioni sulla linea elettrica che forniva la corrente al mezzo mobile hanno costretto ad invalidare i dati acquisiti nel periodo 9-21 giugno 2001

⁶ in prossimità della postazione è presente una emergenza naturale di gas geotermico

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazione giornaliera ¹			%	%
			gg	ore		Max media	Media delle medie.	Max oraria	Media die. >7 µg/m ³	Oraria >7 µg/m ³

PROVINCIA DI GROSSETO

S.Fiora (GR)	Bagnore, Via dei Prati 19.4.00 – 14.3.02	Zona urbana in vicinanza di impianti geotermoelettrici e emergenze naturali	72	1632	H ₂ S	13,1	2,9	104,5	5,6	13,4
	Bagnore Via dei Prati 20.5.04 – 6.6.04 17.12.04 -31.12.04		30	733	H ₂ S	6,1	2,1	31,8	0	5,3
Arcidosso (GR)	Via S.Filippo 5.5.00 – 27.9.00	Periferia del paese ⁷	29	665	H ₂ S	28,1	6,5	87,4	31	32
Montieri (GR)	Travale, 25.06.03-06.07.03	Zona periferica del centro abitato Campo Sportivo	13	299	H ₂ S	11,9	6,5	49,1	46,2	29,1
					Hg			19,7		
	Travale, 30.04.04-18.05.04 1.12.04 –15.12.04	Giardini pubblici	33	814	H ₂ S	16,9	6,0	83,1	39,4	28,7
					Hg	-	-	-	-	-

⁷ in corrispondenza di una vallata comunicante nella zona a monte con l'area circostante la centrale di Bagnore 3

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

Periodo 2000-2002: I risultati del monitoraggio di seguito riportati sono quelli del rapporto di sintesi alla convenzione con la Regione Toscana del 2002.

PIANCASTAGNAIO, postazione Podere Marchese

– periodo di osservazione 21/09/2000 ÷ 27/11/2000.

La postazione è localizzata in aperta campagna, a sud ovest del paese. Nel mese di Settembre 2000 presso la postazione, e nelle zone contermini, è avvenuta la fuoriuscita di vapore geotermico, che ha determinato danni strutturali anche all'abitazione. La centrale più vicina alla postazione è PC2, situata a circa 700 metri in direzione est.

La elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è $40.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa i 1/3 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo d'osservazione è $311.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 25 giorni su complessivi 67, pari quindi al 37,3 %, il valore della concentrazione media giornaliera di acido Solfidrico è risultato superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 351 ore su 1556 complessive, pari quindi al 22.6% del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, inducendo nella postazione condizioni di palese percezione del caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo.

In merito all'andamento temporale dei valori le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico sono tipiche delle ore del mattino.

Mercurio. Un guasto alla strumentazione non ha reso possibile l'effettuazione del controllo.

PIANCASTAGNAIO, postazione di Fonte Natali

– periodo di osservazione 18.12.2000 ÷ 9/04/2001.

La postazione è localizzata alla periferia sud ovest del centro abitato. E' la postazione più vicina alla centrale PC2. La presenza del rilievo altimetrico lungo tutta la fascia nord della postazione, anche se a distanza maggiore di 10 m dal sistema di misura, può aver prodotto interferenza nel rilevamento dei parametri meteo D.V. e V.V. limitatamente alle componenti da nord e nord ovest.

La elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è $54.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa i 1/3 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $11.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è $344.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 52 giorni su complessivi 110 di monitoraggio, pari al 47,3%, la concentrazione media giornaliera di acido Solfidrico è risultato superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

- per ben 681 ore su 2546 complessive, pari al 26.7%, di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La postazione monitorata ha condizioni di palese esposizione al caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

In merito all'andamento temporale si rileva che le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico sono tipiche delle ore del mattino e notturne.

Mercurio. Il periodo di osservazione è stato 22.03.2001 ÷ 9.04.2001. La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $6.4 \text{ ng}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/150 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S. ed inferiore alla concentrazione media rilevata in aree urbane pari a $10 \text{ ng}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è $15.0 \text{ ng}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è $78.8 \text{ ng}/\text{m}^3$.

In merito all'andamento temporale dei valori, anche in questa postazione il Mercurio assume un andamento sovrapponibile a quello dell'acido Solfidrico, con accentrimento dei valori più elevati nelle ore del mattino e notturne.

Il confronto con le precedenti campagne di misura non evidenzia differenze significative.

Per l'acido Solfidrico la *massima concentrazione media giornaliera*, ossia il termine statistico di confronto con il riferimento consigliato dall'O.M.S. per la tutela sanitaria alle esposizioni a lungo termine, è in linea con quello della precedente campagna ($54.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contro $50.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Anche la *media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo* ($11.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contro $12.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e la *massima concentrazione oraria relativa al periodo* ($334.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contro $339.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sono in linea con i precedenti rilevamenti.

Per il Mercurio il valore della *media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo*, ossia il termine statistico di confronto con il riferimento consigliato dalla O.M.S. per la tutela sanitaria alle esposizioni a lungo termine, risulta praticamente uguale rispetto a quello della precedente campagna (dai $6.4 \text{ ng}/\text{m}^3$ contro $6.8 \text{ ng}/\text{m}^3$), mentre la *massima concentrazione media giornaliera* è inferiore, passando dai $18.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ della precedente campagna ai $15.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ dell'attuale. Significativa è invece la diminuzione del valore relativo alla *massima concentrazione oraria del periodo* che passa da $126.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ della precedente campagna a $78.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ dell'attuale.

PIANCASTAGNAIO (Siena), postazione di Via Grossetana

– periodo di osservazione 21/08/2001 ÷ 13/09/2002.

La postazione è localizzata nel centro urbano, in zona nord dell'abitato di Piancastagnaio, in corrispondenza della sede della Comunità Montana.

Per quanto attiene le “condizioni espositive”, i risultati dei controlli eseguiti nella postazione evidenziano il sostanziale rispetto dei valori di riferimento di tutela sanitaria, raccomandati dalla O.M.S. per gli inquinanti monitorati.

L'elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è $74.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/2 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $16.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è $373.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 40 giorni su complessivi 52 di monitoraggio, pari al 40.3%, la concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è stata superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 501 ore su 1243 complessive monitorate, pari al 76.9%, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nell'area della postazione monitorata si hanno condizioni di palese esposizione al caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

In merito all'andamento temporale dei valori le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico sono tipiche delle ore del mattino, nella fascia oraria 9÷13, e delle ore serali e notturne.

Mercurio. La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo di osservazione è $2.9 \text{ ng}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/350 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è $10.2 \text{ ng}/\text{m}^3$.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è $57.7 \text{ ng}/\text{m}^3$.

In merito alla distribuzione temporale dei valori, il Mercurio assume un andamento sovrapponibile a quello dell'ac. Solfidrico (fenomeno del parallelismo), con accentrimento dei valori più elevati nelle ore del mattino e nelle ore serali e notturne.

PIANCASTAGNAIO (Siena), postazione località Lavinacci

– periodo di osservazione 16/05/2002 ÷ 1/07/2002.

La postazione è localizzata in aperta campagna, a ovest sud ovest del paese. Il 22 Aprile del c.a. presso la postazione si è verificata la fuoriuscita di gas geotermico, che ha coinvolto anche le abitazioni, provocando anche danni strutturali agli edifici. In prossimità della postazione (a distanza di ~ 100 in direzione est) era presente un pozzo geotermico (PC3) mai entrato in esercizio. Sul pozzo da diversi mesi si stavano svolgendo interventi per la chiusura mineraria, chiusura completata agli inizi del mese di Luglio c.a.. Le centrali geotermoelettriche più vicine alla postazione sono PC2 e PC3.

Per quanto attiene le “condizioni espositive”, i risultati dei controlli eseguiti nella postazione evidenziano il sostanziale rispetto dei valori di riferimento di tutela sanitaria, raccomandati dalla O.M.S. per l'inquinante monitorato.

L'elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è $104.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa i 2/3 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo di osservazione è $31.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è $587.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 34 giorni su complessivi 41 di monitoraggio, pari al 83.0%, la concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è stata superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 501 ore su 1243 complessive monitorate, pari al 43.6%, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nell'area della postazione monitorata si hanno condizioni di palese esposizione al caratteristico odore

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazione	
			gg	ore		Max media	Media media

dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti. Si sono avuti anche situazioni, transitorie e momentanee, di elevati livelli espositivi durante la i lavori di chiusura mineraria del pozzo PC3.

In merito all'andamento temporale dei valori le concentrazione più elevate di ac. Solfidrico sono tipiche delle ore della fascia oraria 8÷15 e delle ore serali-notturne.

Mercurio. Le misure non sono state effettuate in quanto inizialmente lo strumento era in riparazione. Dopo la riparazione, lo strumento è stato volutamente tenuto spento per evitare danni derivanti dalle continue interruzioni sulla linea elettrica che forniva la corrente al mezzo mobile. I pochi dati disponibili evidenziano comunque un andamento temporale sovrapponibile a quello dell'ac. Solfidrico.

MONTECERBOLI (Pomaranze), postazione di Via S. Giovanni Bosco

– periodo di osservazione 11/04/2001 ÷ 25/04/2001.

La postazione è localizzata nel centro abitato.

La elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è $33.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/5 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $18.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è $181.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 12 giorni su complessivi 13 di monitoraggio, pari al 92%, il valore della concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è risultato superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 218 ore, su 320 complessive, pari quindi al 68.1% del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, inducendo nella postazione condizioni di palese percezione del caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

In merito all'andamento temporale dei valori, le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico si osservano prevalentemente nelle ore del mattino e in quelle serali e notturne, mentre nelle ore pomeridiane si ha, generalmente, una tendenza alla diminuzione.

Mercurio. La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $1.0 \text{ ng}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/1000 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è $2.1 \text{ ng}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è $24.2 \text{ ng}/\text{m}^3$.

Nella postazione il Mercurio assume un andamento perfettamente sovrapponibile a quello dell'acido Solfidrico, lasciando presupporre una loro origine comune. I valori di tale inquinante misurati nella postazione sono in linea con quelli indicati in letteratura per il fondo naturale.

SASSO PISANO (Castelnuovo Val di Cecina), postazione S.P. 49 della Leccia

– periodo di osservazione 26/04/2001 ÷ 10/05/2001.

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

La postazione è localizzata in zona periferica del centro abitato, in vicinanza d'impianti geotermoelettrici e di emergenze naturali di gas geotermico.

La elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è $37.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/5 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $24.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è $94.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 13 giorni su complessivi 13 di monitoraggio, pari al 100%, il valore della concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è risultato superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 284 ore, su 320 complessive, pari quindi al 88.8% del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, inducendo nella postazione condizioni di palese percezione del caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

In merito all'andamento temporale dei valori, le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico si osservano prevalentemente nelle ore del mattino e, più raramente, in quelle serali e notturne; generalmente nelle ore pomeridiane si verifica una tendenza alla diminuzione.

Mercurio. La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $0.6 \text{ ng}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/1700 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è $0.8 \text{ ng}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è $3.0 \text{ ng}/\text{m}^3$.

Anche in questa postazione Mercurio ed acido Solfidrico assumono un andamento perfettamente sovrapponibile tra loro, lasciando così presupporre un'origine comune. I valori di tale inquinante misurati nella postazione risultano in linea con quelli indicati dalla letteratura come "valori del fondo naturale".

LARDERELLO (Pomarance, Pisa), postazione presso Poliambulatorio

– periodo di osservazione 1/06/2001 ÷ 21/06/2001.

La postazione è localizzata nel centro urbano, in corrispondenza della sede del Poliambulatorio. In vicinanza della postazione è presente una emergenza naturale di gas geotermico, situata all'interno dello stabilimento Enel GreenPower.

Continue interruzioni sulla linea elettrica che forniva la corrente al mezzo mobile, iniziate a partire dal 9.06.2001, hanno determinato un funzionamento saltuario della strumentazione, con conseguente decisione di invalidare i dati acquisiti nel periodo 9.06. ÷ 21.06.2001.

Per quanto attiene le "condizioni espositive", i risultati dei controlli eseguiti nella postazione evidenziano il sostanziale rispetto dei valori di riferimento di tutela sanitaria, raccomandati dalla O.M.S. per gli inquinanti monitorati.

L'elaborazione statistica dei dati analitici valicati disponibili, riferiti al periodo 2.06. ÷ 8.06.2002, evidenzia quanto segue:

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è $39.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/4 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo di osservazione è $26.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è $160.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 6 giorni su complessivi 6 di monitoraggio, pari al 100%, la concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è stata superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 146 ore su 148 complessive monitorate, pari al 98.7%, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nell'area della postazione monitorata si hanno condizioni di palese esposizione al caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

In merito all'andamento temporale dei valori, le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico si distribuiscono prevalentemente nelle ore del mattino e nelle ore serali e notturne.

Mercurio. La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo di osservazione è $0.4 \text{ ng}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/2500 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è $0.7 \text{ ng}/\text{m}^3$.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è $8.0 \text{ ng}/\text{m}^3$.

In merito alla distribuzione temporale dei valori, il Mercurio assume un andamento sovrapponibile a quello dell'ac. Solfidrico (massimi coincidenti), con accentramento dei valori più elevati prevalentemente nelle ore notturne.

BAGNORE (S. Fiora, Grosseto), postazione di Via dei Prati

– periodo di osservazione 19/04/2000 ÷ 14/03/2002.

La postazione è localizzata in zona urbana, in vicinanza d'impianti geotermoelettrici e di emergenze naturali di gas geotermico.

Per quanto attiene le “condizioni espositive”, i risultati dei controlli eseguiti nella postazione in oggetto evidenziano il sostanziale rispetto dei valori di riferimento di tutela sanitaria raccomandati dalla O.M.S. per l'inquinante monitorato.

La elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è $13.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/10 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo d'osservazione è $2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è $104.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 4 giorni su complessivi 72 di monitoraggio, pari al 5.6%, il valore della concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è risultato superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 219 ore, su 1632 complessive, pari quindi al 13.4% del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, inducendo nella postazione condizioni di palese percezione del caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media giornaliera

ARCIDOSO (Grosseto), postazione di Via S. Filippo

– periodo di osservazione 05/05/2000 ÷ 27/09/2000.

La postazione è localizzata in zona periferica del paese, in corrispondenza di una vallata comunicante nella zona a monte con l'area circostante la zona d'installazione della centrale geotermoelettrica Bagnore 3.

Per quanto attiene le “condizioni espositive”, i risultati dei controlli eseguiti nella postazione in oggetto evidenziano il sostanziale rispetto dei valori di riferimento di tutela sanitaria raccomandati dalla O.M.S. per l'inquinante monitorato.

La elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è $28.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/5 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è $87.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 9 giorni su complessivi 29 di monitoraggio, pari al 31%, il valore della concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è risultato superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 213 ore, su 665 complessive, pari quindi al 32% del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, inducendo nella postazione condizioni di palese percezione del caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

Relativamente alle postazioni di Bagnore e Arcidosso, i risultati sopra esposti sono riferiti a campagne di monitoraggio effettuate con sistemi di misura diversi, rispettivamente dal dipartimenti ARPAT di Grosseto e di Siena, in periodi non coincidenti. Dall'analisi dei risultati si evidenzia una buona correlazione dei valori ottenuti con i due sistemi.

Nel grafico sottostante sono riportate le concentrazioni dell'inquinante H_2S nelle postazioni monitorate sopra commentate.

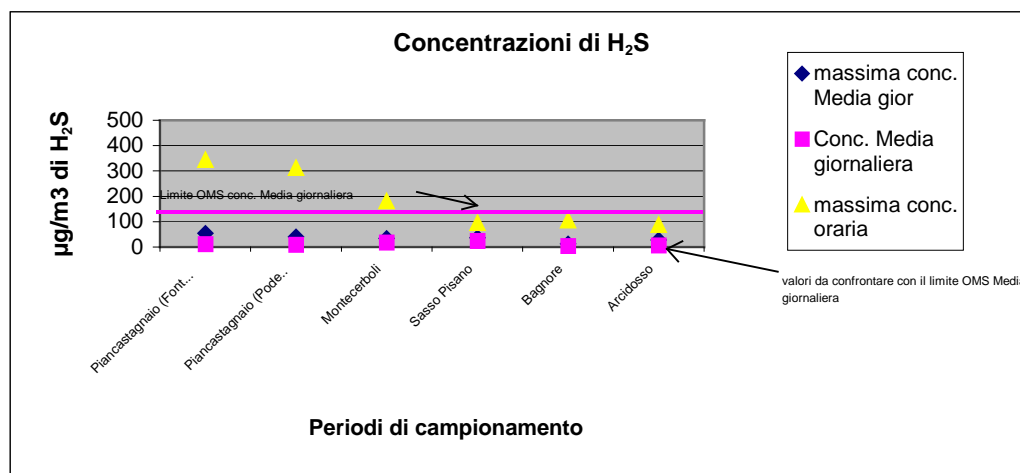


Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazione	
			gg	ore		Max media	Media

Periodo 2003-2004

Il monitoraggio della qualità dell'aria, concentrazione dell'acido solfidrico e del mercurio, con il mezzo mobile è proseguito nel 2003 in cinque postazioni di cui tre in provincia di Siena (via Grossetana, comune di Piancastagnaio, via Remedi, comune di Abbadia San Salvatore e Montalcinello Comune di Chiusino), una in provincia di Grosseto (Travale, comune di Montieri) e una in provincia di Pisa (Castelnuovo Val di Cecina). I risultati del monitoraggio, con l'eccezione della postazione di Chiusdino per la quale il periodo di rilevamento si è protratto nel 2004, sono riportati nel rapporto di sintesi presentato il 13.12.03 a Piancastagnaio (SI) in occasione della riunione organizzata dalla Regione riguardo allo stato di attuazione dei controlli sulla Geotermia.

PIANCASTAGNAIO (Siena), postazione di Via Grossetana

– periodo di osservazione 1.10.2002 ÷ 19/02/2003.

La postazione è localizzata nel centro urbano, in zona nord dell'abitato di Piancastagnaio, in corrispondenza della sede della Comunità Montana.

Per quanto attiene le “condizioni espositive”, i risultati dei controlli eseguiti nella postazione evidenziano il sostanziale rispetto dei valori di riferimento di tutela sanitaria, raccomandati dalla O.M.S. per gli inquinanti monitorati.

L'elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è 58,4 µg/m³, corrispondente a circa 1/3 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo di osservazione è 8,9 µg/m³.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è 305,0 µg/m³.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 56 giorni su complessivi 142 di monitoraggio, pari al 39,4%, la concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è stata superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva (7 µg/m³),
- per ben 741 ore su 3408 complessive monitorate, pari al 21,7%, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei 7 µg/m³. Nell'area della postazione monitorata si hanno pertanto ricorrenti condizioni di palese esposizione al caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

Mercurio. Un guasto alla strumentazione non ha reso possibile l'effettuazione del controllo. Per tale inquinante i dati disponibili sono quelli rilevati nelle precedenti campagne.

ABBADIA S. SALVATORE (Siena), postazione Via Remedi

– periodo di osservazione 18/03/2003 ÷ 12/05/2003.

La postazione è localizzata in periferia sud del centro abitato. Non sono presenti ostacoli che possono interferire con il rilevamento dei parametri meteorologici

L'elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è 49,3 µg/m³, corrispondente a circa 1/3 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo di osservazione è 11,3 µg/m³.

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è 341,3 µg/m³.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 24 giorni su complessivi 45 di monitoraggio, pari al 53,3%, la concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è stata superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva (7 µg/m³),
- per ben 282 ore su 1072 complessive monitorate, pari al 26,3%, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei 7 µg/m³. Nell'area della postazione monitorata si hanno pertanto ricorrenti condizioni di palese esposizione al caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

In merito all'andamento temporale dei valori le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico sono tipiche delle ore della fascia oraria 8÷13 e delle ore serali-notturne.

Mercurio. La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo di osservazione è 7,3 ng/m³, corrispondente a circa 1/135 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è 19,7 ng/m³.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è 78,42 ng/m³.

Nella postazione il Mercurio presenta un andamento temporale con valori massimi distribuiti prevalentemente nelle ore centrali del giorno (fascia oraria 12÷18), non sempre quindi in correlazione con l'andamento dell'acido Solfidrico. Un simile andamento lascia pertanto ipotizzare che più fonti di pressione (emissioni diffuse prodotte dai residui della pregressa attività minero-metallurgica del cinabro ed emissioni delle centrali geotermoelettriche) concorrono a modificare lo stato di qualità dell'aria relativamente a tale inquinante.

TRAVALE, Comune di Montieri (Grosseto), postazione c/o il Campo Sportivo

– periodo di osservazione: 25/06/2003 ÷ 6/07/2003;

Il mezzo mobile ha stazionato presso la postazione dal 8.06.2003 al 6.07.2003. Per guasti accaduti in modo sequenziale ai vari strumenti di misura ed al sistema d'acquisizione, la disponibilità di dati validi, registrati in modo continuativo ed utilizzabili ai fini della valutazione dello stato di qualità dell'aria, sono limitati al periodo d'osservazione sopra riportato in grassetto.

La postazione è localizzata in periferia del centro abitato, presso il campetto di calcio. Non sono presenti ostacoli che possono interferire con il rilevamento dei parametri meteorologici

L'elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è 11,9 µg/m³, corrispondente a circa 1/13 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo di osservazione è 6,5 µg/m³.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è 49,1 µg/m³.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 6 giorni su complessivi 13 di monitoraggio, pari al 46,2%, la concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è stata superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva (7 µg/m³),
- per ben 87 ore su 299 complessive monitorate, pari al 29,1%, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei 7 µg/m³.

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

In merito all'andamento temporale dei valori le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico sono rilevabili principalmente al mattino e durante le ore serali-notturne.

Mercurio. Un guasto alla strumentazione ed al sistema d'acquisizione non ha consentito di avere a disposizione una popolazione di dati, organizzati in modo continuativo, fruibili per la valutazione dello stato di qualità dell'aria. I dati disponibili evidenziano, comunque, che il Mercurio in aria ha livelli di concentrazione superiori a quelle del fondo naturale (massima concentrazione oraria misurata = 19,7 ng/m³), con un trend temporale dei valori in correlazione con l'andamento dell'acido Solfidrico.

TRAVALE, Comune di Montieri (Grosseto), postazione c/o i Giardini Pubblici

– periodo di osservazione: 30/04/2004 ÷ 18/05/2004 e 1/12/2004 ÷ 15/12/2004

L'elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nei periodi considerati è 16,9 µg/m³, corrispondente a circa 1/9 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere dei due periodi è 6,0 µg/m³.

La massima concentrazione oraria misurata nei periodi considerati è 83,1 µg/m³.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 13 giorni su complessivi 33 di monitoraggio, pari al 39,4 %, la concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è stata superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva (7 µg/m³),
- per ben 234 ore su 814 complessive monitorate, pari al 28,7%, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei 7 µg/m³.

In sintesi, il monitoraggio evidenzia che nella frazione di Travale i livelli di concentrazione dell'ac. Solfidrico rispettano il valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S., mentre si verificano ricorrenti superamenti della soglia olfattiva di questo inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

BAGNORE (S. Fiora, Grosseto), postazione di Via dei Prati

– periodo di osservazione 20/05/2004 ÷ 6/06/2004 e 17/12/2004 ÷ 31/12/2004.

Per quanto attiene le “condizioni espositive”, i risultati dei controlli eseguiti nella postazione in oggetto indicano il sostanziale rispetto dei valori di riferimento di tutela sanitaria raccomandati dalla O.M.S. per l'inquinante monitorato.

L'elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia che:

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nei periodi considerati è 6,1 µg/m³, corrispondente a circa 1/25 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere dei due periodi è 2,1 µg/m³.

La massima concentrazione oraria misurata nei periodi considerati è 31,8 µg/m³.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- nessuna media giornaliera sulle complessive 30 relative alla durata del monitoraggio è risultato superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva (7 µg/m³),

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

- per 39 ore, su 733 complessive, pari quindi al 5,3% del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il limite della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

In sintesi, il monitoraggio evidenzia che nella frazione di Bagnore i livelli di concentrazione dell'ac. Solfidrico rispettano il valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S., ed i superamenti della soglia olfattiva di questo inquinante, con conseguenti possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti, sono poco frequenti. Altresì, il monitoraggio, effettuato in modo sistematico dal 1997, mostrano un trend in diminuzione dei livelli di concentrazione aerodispersa di ac. Solfidrico.

CASTELNUOVO VAL DI CECINA (Pisa), postazione c/o Scuola materna

– periodo di osservazione 24/09/2003 ÷ 23/12/2003 e 3/08/2004 ÷ 13/10/2004

La postazione è localizzata in periferia del centro abitato, presso il cortile della scuola materna, in prossimità della centrale geotermoelettrica denominata Nuova Castelnuovo. Non sono presenti ostacoli che possono interferire con il rilevamento dei parametri meteorologici

L'elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nei periodi considerati è $22,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa i 1/7 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere dei due periodi è $5,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La massima concentrazione oraria misurata nei periodi considerati è $141,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 47 giorni su complessivi 70 di monitoraggio, pari al 67,1%, la concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è stata superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 960 ore su 3701 complessive monitorate, pari al 25,9%, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In merito all'andamento temporale dei valori le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico sono rilevabili principalmente al mattino e durante le ore serali-notturne, con venti provenienti dai quadranti Ovest e Sud-Est.

Mercurio. La strumentazione ha funzionato in modo discontinuo e ciò non ha consentito di avere a disposizione una popolazione completa di dati organizzati, fruibili per la valutazione dello stato di qualità dell'aria. I dati disponibili evidenziano, comunque, che il Mercurio in aria ha livelli di concentrazione superiori a quelle del fondo naturale (massima concentrazione oraria misurata = $2,0 \text{ ng}/\text{m}^3$), con un trend temporale dei valori in correlazione con l'andamento dell'ac. Solfidrico.

MONTALCINELLO (comune di Chiusdino, Siena), postazione c/o Campo sportivo

– periodo di osservazione 23/12/2003 ÷ 3/08/2004

La postazione è localizzata in corrispondenza del centro abitato, presso il Campo Sportivo. Non sono presenti ostacoli che possono interferire con il rilevamento dei parametri meteorologici

L'elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo considerato è $22,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa i 1/7 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo è $6,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo considerato è $94,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 79 giorni su complessivi 188 di monitoraggio, pari al 42,0%, la concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è stata superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 1516 ore su 4309 complessive monitorate, pari al 35,2%, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In merito all'andamento temporale dei valori le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico sono rilevabili principalmente al mattino e durante le ore serali-notturne, con venti provenienti dal quadrante Nord.

Mercurio. La strumentazione ha funzionato in modo discontinuo e ciò non ha consentito di avere a disposizione una popolazione completa di dati organizzati, fruibili per la valutazione dello stato di qualità dell'aria. I dati disponibili evidenziano, comunque, che il trend dei livelli di concentrazione del Mercurio in aria è in correlazione con l'andamento dell'ac. Solfidrico.

PIANCASTAGNAIO (Siena), postazione del Vecchio Mattatoio

– periodo di osservazione 14.10.2004 ÷ 20/12/2004

La postazione è localizzata alla periferia Sud-Est del centro abitato. E' la postazione più vicina alle centrali PC4 e PC5, situate a circa 300 m in linea d'area in direzione Est. Nell'area della postazione è presente una zona artigianale con numerosi opifici.

La elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo di osservazione è $173,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ossia superiore al valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S.. Il superamento del valore guida dell'O.M.S. si è verificato una sola volta in questa occasione. I valori delle restanti 65 medie giornaliere misurate nel periodo considerato sono inferiori al riferimento O.M.S..

La media delle concentrazioni medie giornaliere del periodo di osservazione è $27,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo di osservazione è $534,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Relativamente all'inquinamento olfattivo, in termini di andamento temporale, risulta che:

- per 52 giorni su complessivi 66 di monitoraggio, pari al 78,8%, il valore della concentrazione media giornaliera di ac. Solfidrico è risultato superiore al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 695 ore, su 1597 complessive, pari quindi al 43,5% del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il limite dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, inducendo nella postazione frequenti condizioni di palese percezione del caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo negli individui esposti.

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazione	
			gg	ore		Max media	Media

In merito all'andamento temporale dei valori, le concentrazioni più elevate di ac. Solfidrico si osservano prevalentemente nelle ore del mattino e in quelle serali e notturne, mentre nelle ore pomeridiane si ha, generalmente, una tendenza alla diminuzione.

Mercurio. La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è 5,1 ng/m³, corrispondente a circa 1/200 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è 24,6 ng/m³.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è 87,5 ng/m³.

Nella postazione il Mercurio assume un andamento sovrapponibile a quello dell'acido Solfidrico, lasciando presupporre una loro origine comune.

MONTECERBOLI (Pomaranze), postazione fissa in prossimità del cimitero

– periodo di osservazione 1/01/2003 ÷ 31/12/2003.

La postazione è localizzata alla periferia del centro abitato, presso l'ingresso del cimitero comunale. Nelle vicinanze della postazione è installata una stazione di teleriscaldamento che utilizza fluido geotermico. E' possibile che, nei periodi invernali (ottobre-aprile) in cui è attivo il teleriscaldamento, i fumi di scarico della centrale termica veicolati dal camino, possano influire sui valori di idrogeno solforato misurati.

Per tale motivo è stata segnalata la opportunità di spostare la centralina in una zona più rappresentativa ed esente da interferenze, o di minimizzare le stesse innalzando il camino oltre il colmo delle abitazioni vicine.

La elaborazione statistica dei dati analitici evidenzia quanto segue:

La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo è pari a 166 µg/m³ (3/2/2003), superiore al valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S (150 µg/mc), che peraltro è stato superato in quest'unica occasione.

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* di tutto il 2003 è pari a 30 µg/m³.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo è 469 µg/m³.

Altri indici statistici sono visibili nella Tabella sottostante.

n. dati orari	% dati validi	n. di medie giornaliere		
7994	91%	344		
25° percentile delle medie orarie (µg/mc)	95° percentile delle medie orarie (µg/mc)	Media annua di 24 ore (µg/mc)	Massima media giornaliera (µg/mc)	Massimo valore orario (µg/mc)
2	120	30	166	469
Tra 0 e 7 (µg/mc)	42,5%			
Tra 7 e 20 (µg/mc)	17,5%			
Tra 20 e 40 (µg/mc)	16%			

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media

– periodo di osservazione 1/01/2004 ÷ 31/12/2004.

La elaborazione statistica dei dati relativi a tale periodo evidenzia quanto segue:

La massima concentrazione media giornaliera misurata nel periodo è pari a 156 µg/mc (18/2/2004), superiore al valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S (150 µg/mc), che peraltro è stato superato in quest'unica occasione.

La media delle concentrazioni medie giornaliere di tutto il 2004 è pari a 30 µg/m³.

La massima concentrazione oraria misurata nel periodo è 737 µg/m³.

Altri indici statistici sono visibili nella Tabella sottostante.

n. dati orari	% dati validi	n. medie giornaliere		
8169	92%	351		
25° percentile delle medie orarie (µg/mc)	95° percentile delle medie orarie (µg/mc)	Media annua di 24 ore (µg/mc)	Massima media giornaliera (µg/mc)	Massimo valore orario (µg/mc)
1	136	30	156	737
Tra 0 e 7 µg/mc	42,5%			
Tra 7 e 20 µg/mc	20,5%			
Tra 20 e 40 µg/mc	16%			
Tra 40 e 100 µg/mc	13%			
Maggiore di 100 µg/mc	8%			

Tabella di sintesi monitoraggio QA con mezzo mobile

comune	stazione	localizzazione	Durata		parametro	Concentrazioni	
			gg	ore		Max media	Media media

I risultati del monitoraggio effettuato in modo continuativo per un periodo di due anni nella postazione consentono di trarre le seguenti conclusioni:

- Il valore di 150 µg/mc, preso come riferimento estremamente cautelativo per la protezione della salute, è stato superato solo una volta sia nel 2003 che nel 2004, e sempre nel mese di febbraio, quando tipicamente si raggiungono condizioni di dispersione più sfavorevoli per le basse temperature concomitanti con alte pressioni;
- Nell'arco dell'anno (sia 2003 che 2004) si verificano molti superamenti della soglia di percettibilità dell'odore (7 µg/mc), che è superata quasi per il 60% del tempo;
- In particolare si riscontra una percentuale significativa, che non mostra un trend alla diminuzione, dei valori più alti, associati a concentrazioni orarie superiori a 100 µg/mc, che si verificano per il 7-8% del tempo complessivo;
- Elaborando distintamente i periodi invernali e quelli estivi (quando non è attivo il teleriscaldamento) si riscontra che in estate, nonostante la centrale sia spenta e nonostante che le condizioni atmosferiche consentano una migliore dispersione degli inquinanti, con conseguente riduzione dei valori di concentrazione, livelli di H₂S elevati si misurano comunque con una percentuale più che significativa.

	N. concentrazioni orarie di H ₂ S > 100 µg/mc <u>Intero anno</u>	N. concentrazioni orarie di H ₂ S > 100 µg/mc <u>maggio-settembre</u>	N. concentrazioni orarie di H ₂ S > 100 µg/mc <u>resto dell'anno</u>
2003	- 559	- 108	- 451
2004	- 656	- 164	- 492

1. La valutazione che risulta dal confronto dei dati acquisiti con i valori presi a riferimento evidenzia che, in un solo caso, sono stati raggiunti valori di idrogeno solforato in aria superiori a quello indicato come soglia di protezione della salute, sia dall'OMS che dalle linee-guida europee: si ricorda che questo limite è fissato con criteri estremamente cautelativi, con lo scopo di prevenire anche lievi disturbi della salute nella popolazione più sensibile.
2. Il problema delle maleodoranze sembra invece avere una rilevanza più significativa durante tutto l'arco dell'anno, indipendentemente dall'eventuale influenza di sorgenti locali di idrogeno solforato o da sfavorevoli condizioni meteorologiche.
3. La concomitante presenza di attività produttive, storicamente legate allo sfruttamento della risorsa geotermica, e di fenomeni naturali di emissioni di fluidi geotermici creano le condizioni per una qualità dell'aria che, in termini puramente olfattivi, può essere definita *pessima* o *scadente* per la maggior parte dell'anno: tale situazione è però percepita in tono minore dalla popolazione che evidentemente, per una serie di motivi storici, economici, sociali, "accetta" questa condizione senza manifestare gli attriti che sono ben noti in altre aree geotermiche.

ALLEGATO C

A.R.P.A.T.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO AVANZATO
SUL TERRITORIO DELL'AMIATA
GESTIONE DELLA RETE

Gestione 2004

Strategie Ambientali S.r.l.

INDICE

1.0 – INTRODUZIONE.....	Pag. 4
2.0 - CAMPIONAMENTO-CONSERVAZIONE-PREPARAZIONE	
DEI BIOSENSORI VEGETALI	Pag. 5
2.1 - Descrizione della metodologia utilizzata per il campionamento dei biosensori arborei passivi.....	Pag. 5
2.2 - Descrizione della metodologia utilizzata per il campionamento dei biosensori arbustivi passivi.	Pag. 5
2.3 - Descrizione della metodologia utilizzata per la conservazione e preparazione dei campioni vegetali.....	Pag. 6
3.0 - ANALISI CHIMICHE DEI CAMPIONI VEGETALI	Pag. 6
4.0 – RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE	Pag. 8
5.0 – METODI DI ELABORAZIONE DEI RISULTATI	Pag. 11
5.1 Procedura seguita	Pag. 11
5.2 introduzione al tipo di statistica impiegata	Pag. 13
5.3 - Analisi delle distribuzioni semplici – interpretazione dei dati	Pag. 14
6.0 - INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI DELLE ANALISI	
CHIMICHE DEI BIOSENSORI VEGETALI	Pag. 15
6.1 - Riassunto dei risultati ottenuti (statistica descrittiva).....	Pag. 15
6.2 - Risultati ottenuti.....	Pag. 16
6.3 -Analisi ANOVA e matrici di correlazione	Pag. 18
6.4 - Cluster analysis.....	Pag. 21

7.0 - ANALISI DELL'ANDAMENTO DEI LIVELLI DI CONCENTRAZIONE DEGLI ELEMENTI	Pag. 25
8.0 - CONCLUSIONI	Pag. 34

BIBLIOGRAFIA CITATA E CONSULTATA

ALLEGATI

- Allegato 1: Sistema di Qualità;
- Allegato 2: Rapporto sul Controllo di Qualità della gestione della Rete;
- Allegato 3: Tavola delle stazioni di campionamento passive e inquadramento geografico delle centrali geotermiche;
- Allegato 4: Mappe di isoconcentrazione biosensori passivi (*Quercus spp.*, *Spartium junceum*);
- Allegato 5: Matrici di correlazione;
- Allegato 6: Esempio di analisi spaziale evolutiva degli elementi;
- Allegato 7: Analisi chimiche dei biosensori;

1.0 - INTRODUZIONE

La Gestione di una Rete di Biomonitoraggio, ha lo scopo di fornire le informazioni necessarie per valutare la dispersione territoriale delle sostanze che si vogliono tenere sotto controllo, tramite l'analisi dei dati ottenuti attraverso successivi campionamenti e la loro comparazione.

La fase di Gestione del 2004 della Rete di Biomonitoraggio installata dal 1996 nelle zone circostanti le Centrali Geotermoelettriche del Monte Amiata, ha visto la realizzazione di una serie di campionamenti e di analisi biologiche e chimiche, secondo quanto previsto nel Progetto di Massima, nel Progetto Operativo e nei successivi aggiornamenti.

In questa fase di Gestione sono stati campionati e analizzati i seguenti biosensori vegetali:

- biosensore arboreo passivo *Quercus* sp.,
- biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*;
- biosensore arboreo passivo *Pinus* sp.

Il riutilizzo del campionamento del *Pinus* spp per lo studio della dispersione degli elementi previsti dalla Specifica tecnica, è stato deciso alla luce dei risultati ottenuti nella precedente fase (anno 2002). E' stato, così realizzato uno studio, spaziale e di evoluzione temporale, della risposta di questo biosensore, per valutarne l'attendibilità nell'area di studio e a tal fine sono state utilizzate le tecnologie GIS (*Geographical Information System*), che consentono di ricondurre la rappresentazione della dispersione degli elementi in un area, ad un unico processo d'interrelazione.

L'attività sperimentale di gestione della rete di biomonitoraggio, ha avuto lo scopo di far conoscere le variazioni della distribuzione spaziale degli elementi chimici monitorati, e di correlare l'evoluzione di una certa sostanza inquinante, con le novità presenti sul territorio (nuove fabbriche, nuove centrali, chiusure di tratti stradali ecc.). Gli elementi che sono stati scelti, sono quelli che hanno mostrato un andamento particolarmente degno di attenzione durante gli ultimi due anni di studio.

I dati raccolti in questi anni di gestione sono stati raccolti in un'unica banca dati e sono supportati in un'unica base cartografica GIS di riferimento.

2.0 RACCOLTA, PREPARAZIONE, CONSERVAZIONE, DEI CAMPIONI DEI BIOSENSORI VEGETALI

Riportiamo le metodologie utilizzate nelle fasi di campionamento dei biosensori e nei processi di conservazione e di preparazione del materiale vegetale (foglie), per le determinazioni analitiche.

2.1- Metodologia utilizzata per il campionamento dei biosensori arborei passivi.

Per il campionamento dei biosensori arborei passivi è stata utilizzata la metodologia prevista dalla Normativa VDI 3792 parte 5 (Misura della quantità attiva d'immissione, nelle foglie e negli aghi degli alberi, nella loro ubicazione naturale).

Le specie decidue sono state campionate poco prima del cambiamento di colore delle foglie, il materiale, quindi, presentava la medesima età. I rami da cui sono state raccolte le foglie si trovano ad un'altezza uniforme dal suolo. Le foglie raccolte erano manifestatamente le più vecchie. Gli alberi campionati non mostravano alcun segno di disturbo o danneggiamento.

Sono stati scelti gli esemplari che mostravano la maggiore influenza delle caratteristiche ambientali su tutti i lati.

Sono stati eseguiti prelevamenti parziali da almeno tre esemplari, raccogliendo almeno 6 grammi di sostanza secca analizzabile, utilizzando forbici in acciaio inox o uno sveltatoio, per gli esemplari caratterizzati da un'impalcatura più alta.

2.2- Metodologia utilizzata per il campionamento dei biosensori arbustivi passivi.

Per il campionamento dei biosensori arbustivi passivi è stata utilizzata la metodologia prevista dalla Normativa VDI 3792 parte 1 (Configurazione Operativa paragrafo 4.2.2).

Le specie decidue vengono campionate una volta l'anno, mentre le sempreverdi due volte. Vengono raccolti 3 campioni di foglie, da mescolare in un unico campione. Il periodo di campionamento deve essere il più breve possibile, non dovrebbe mai superare le tre settimane. I campionamenti effettuati in anni diversi devono riguardare foglie con condizioni fisiologiche comparabili. I campioni raccolti devono essere rappresentativi.

2.3– Metodologia utilizzata per la preparazione e la conservazione dei campioni vegetali.

La preparazione e la conservazione dei campioni vegetali è avvenuta seguendo la metodologia prevista dalla Normativa VDI 3792 parte 5 (*Misura della quantità attiva d'immissione, nelle foglie e negli aghi degli alberi, nella loro ubicazione naturale*). I campioni freschi delle specie arboree, erbacee e del terreno sono stati trasportati in laboratorio in appositi contenitori di polietilene e preparati nello stesso giorno. Ad ogni passaggio, dalla raccolta all'analisi, è stata evitata ogni tipo di contaminazione. Le analisi sono state effettuate sui campioni *tal quale*.

3.0 - ANALISI CHIMICHE DEI CAMPIONI VEGETALI

Le analisi chimiche dei campioni vegetali sono state condotte seguendo la metodologia prevista nella Configurazione Operativa (paragrafo 4.5.2a – Analisi chimiche su materiale vegetale).

Analisi chimiche specifiche

Sono stati analizzati gli elementi previsti in fase progettuale (Al; As; B; Be; Br; Cd; Cr; Hg ; N; Pb; S organico, S inorganico, S totale; Sb; V).

Per ogni biosensore studiato i campioni prelevati sono stati mescolati per ottenere un campione unico, il materiale è stato analizzato non lavato (vedi la Relazione del Sistema di Qualità, paragrafo 5 “Verifica della quantità e tipologia degli elementi chimici ricercati”, pag. 5).

Analisi dei metalli

In laboratorio, le lamine fogliari sono state separate dai piccioli (se presenti). Il campione non è stato lavato ed è stato posto in un essiccatore a circolazione d'aria, con temperatura non superiori ai 40 °C. Il campione è stato, successivamente, macinato e tritato in mortaio d'agata e conservato in appositi contenitori di polietilene a - 5 °C, fino alle analisi, che sono state precedute da ulteriore essiccazione in aria calda.

Per la preparazione dei campioni per l'analisi sono state effettuate le seguenti operazioni:

- pesatura di 0,5 g di campione macinato, direttamente negli appositi contenitori per mineralizzatori a microonde;
- aggiunta di 6 ml di HNO₃ concentrato, 1 ml di H₂O₂ 30 % e 0,2 ml di HF 40 %;

- chiusura dei contenitori ed inserimento nel mineralizzatore a microonde per il trattamento;
- raffreddamento al termine della mineralizzazione;
- apertura dei contenitori di mineralizzazione e aggiunta di 1 ml di soluzione satura di acido borico H_3BO_3 ;
- diluizione della soluzione al volume di 50 ml in matraccio tarato, con acqua demineralizzata (Sistema Milli-Q). Al fine di ottenere una prova "in bianco", 10 ml di acqua demineralizzata (Sistema Milli-Q) vengono sottoposte allo stesso trattamento del campione."

Le determinazioni analitiche sono state effettuate tramite spettrofotometria ad assorbimento atomico, seguendo le procedure standard.

Le determinazioni dello zolfo sono state eseguite secondo la metodologia di Giesemann, prevista dalle Normative VDI (Giesemann et al., 1991).

4.0- RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE

Risultati delle analisi chimiche sui campioni di *Quercus* sp per l'anno 2004.

Codice	S_in	S_or	S_t	Al	V	Cr	As	Cd	Hg	Pb	Be	B	N	Br	sb
	%	%	%	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	%	mg/Kg	mg/Kg
1A	0.213	0.003	0.216	4296	19.970	4.850	0.549	0.100	0.045	9.700	0.028	52.100	1.360	4.300	<0.1
1B	0.010	0.001	0.010	10741	49.975	34.250	2.795	0.200	0.075	261.850	0.106	42.700	1.270	5.300	<0.1
1C	0.019	0.001	0.020	6491	29.975	8.750	1.795	0.120	0.086	25.350	0.019	35.647	2.220	6.500	<0.1
1D	0.212	0.005	0.217	541	8.975	1.600	0.305	0.240	0.098	16.850	0.113	57.200	2.160	6.100	<0.1
2A	0.484	0.008	0.491	891	7.975	2.750	0.335	0.285	0.150	3.350	0.056	55.800	2.380	12.700	<0.1
2B	0.010	0.001	0.010	4991	22.975	10.250	1.095	0.275	0.116	9.850	0.040	96.800	2.410	3.300	<0.1
2C	0.010	0.000	0.010	716	6.475	1.800	0.340	0.090	0.188	7.350	0.062	42.600	1.020	1.300	<0.1
2D	0.009	0.000	0.010	3741	23.475	5.250	0.995	0.150	0.068	27.350	0.031	59.800	2.220	7.400	<0.1
3A	0.348	0.009	0.357	2991	18.975	4.250	0.745	0.215	0.064	13.850	0.068	40.000	2.120	7.900	<0.1
3B	1.665	0.023	1.687	3741	40.475	4.250	0.945	0.260	0.169	8.850	0.044	56.400	1.390	5.800	<0.1
3C	0.329	0.012	0.341	3491	21.975	5.250	0.895	0.215	0.120	10.850	0.039	88.200	1.760	6.100	<0.1
3D	0.174	0.009	0.184	4741	24.475	7.250	1.195	0.240	0.248	6.350	0.062	49.600	2.650	6.200	<0.1
R1	0.058	0.004	0.062	8496	49.983	27.200	1.949	0.295	0.026	133.150	0.012	37.900	1.340	4.500	<0.1
R2	0.098	0.005	0.104	2496	25.983	4.700	0.749	0.090	0.075	8.150	0.013	46.600	1.530	2.000	<0.1

Tabella 1 Analisi chimiche in *Quercus* sp

Risultati delle analisi chimiche dello *Spartium junceum* per l'anno 2004.

Codice	S_in	S_or	S_t	Al	V	Cr	As	Cd	Hg	Pb	Be	B	N	Br	sb
	%	%	%	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	%	mg/Kg	mg/Kg
1A	0.097	0.003	0.100	4496	159.983	9.200	1.149	0.140	0.109	33.650	0.025	31.700	1.650	5.000	<0.1
1B	0.174	0.007	0.181	4496	59.983	9.200	1.099	0.065	0.053	18.150	0.053	52.600	2.240	9.800	<0.1
1C	0.426	0.023	0.448	2746	13.983	6.700	0.499	0.000	0.011	11.650	0.062	57.300	2.920	3.300	<0.1
1D	0.581	0.018	0.599	3746	32.483	5.700	1.049	0.070	0.004	11.150	0.096	32.300	2.910	7.000	<0.1
2A	0.871	0.009	0.880	3210	8.483	1.200	0.199	0.030	0.034	6.150	0.032	43.800	2.970	5.600	<0.1
2B	0.987	0.004	0.991	3496	23.483	8.700	0.749	0.120	0.030	68.150	0.061	55.000	2.670	9.700	<0.1
2C	0.194	0.001	0.195	3746	23.483	9.200	0.549	0.410	0.049	168.150	0.027	12.800	2.530	5.300	<0.1
2D	0.232	0.001	0.233	6496	40.983	20.700	1.299	0.160	0.011	88.150	0.099	56.400	1.350	1.200	<0.1
3A	0.406	0.005	0.412	3246	18.483	6.700	0.599	0.030	0.045	40.150	0.033	40.200	2.440	7.300	<0.1
3B	0.077	0.001	0.078	3596	31.470	6.350	0.699	0.074	0.090	8.700	0.043	20.900	1.140	7.300	<0.1
3C	0.097	0.001	0.097	3696	24.970	5.350	0.489	0.394	0.060	13.700	0.071	29.000	2.150	9.900	<0.1
3D	0.174	0.003	0.177	3478	40.970	9.850	0.949	0.094	0.075	18.200	0.045	39.900	2.300	10.000	<0.1
R1	0.077	0.007	0.084	3896	20.970	7.350	0.799	0.039	0.041	5.200	0.050	29.300	1.500	3.000	<0.1
R2	0.009	0.001	0.010	4996	214.970	10.350	0.799	0.144	0.746	17.700	0.064	34.900	1.040	3.100	<0.1

Tabella 2 Analisi chimiche in *Spartium junceum*

Risultati delle analisi chimiche del *Pinus spp.* per l'anno 2004.

Codice	As	N	Al	V	Cr	Cd	Hg	Pb	S tot	S in	sor	Be	B	Br	sb
	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1A	<0,1	1.76	4932.22	29.20	3.74	0.16	0.17	15.19	0.25	0.08	0.18	N.P.	91.6	N.P.	<0.001
1B	<0,1	1.81	4290.72	21.40	7.15	0.15	0.20	9.42	0.23	0.12	0.12	N.P.	37	N.P.	<0.001
1C	<0,1	1.91	5362.00	29.10	3.77	0.16	0.17	10.32	0.25	0.08	0.16	N.P.	37.2	N.P.	<0.001
1D	<0,1	1.95	6836.28	15.30	3.51	0.10	0.16	9.74	0.26	0.13	0.13	N.P.	84	N.P.	<0.001
2A	<0,1	1.57	6428.10	16.90	12.71	0.15	0.18	12.78	0.22	0.09	0.13	N.P.	84	N.P.	<0.001
2B	<0,1	1.55	3019.39	18.70	11.91	0.13	0.19	3.09	0.27	0.17	0.10	N.P.	81.9	N.P.	<0.001
2C	<0,1	1.98	1802.31	5.80	8.02	0.14	0.16	3.03	0.28	0.11	0.17	N.P.	20.2	N.P.	<0.001
2D	<0,1	1.95	6967.05	11.90	16.57	0.10	0.18	4.94	0.28	0.11	0.17	N.P.	78.9	N.P.	<0.001
3A	<0,1	1.92	2741.67	19.90	5.78	0.19	0.19	16.12	0.23	0.14	0.10	N.P.	95.5	N.P.	<0.001
3B	<0,1	1.80	1691.11	29.20	16.58	0.17	0.19	2.44	0.22	0.13	0.09	N.P.	100.5	N.P.	<0.001
3C	<0,1	1.87	3950.40	23.20	12.01	0.12	0.18	4.08	0.25	0.13	0.12	N.P.	98.6	N.P.	<0.001
3D	<0,1	1.99	2985.23	20.90	3.31	0.12	0.20	11.93	0.21	0.12	0.08	N.P.	107.7	N.P.	<0.001
R1	<0,1	2.16	4482.72	19.40	19.64	0.11	0.21	16.74	0.29	0.13	0.15	N.P.	31.3	N.P.	<0.001
R2	<0,1	1.90	4513.09	24.10	5.75	0.19	0.21	8.35	0.27	0.16	0.10	N.P.	26	N.P.	<0.001

Tabella 3 Analisi chimiche in *Pinus sp.*

5.0 – METODI DI ELABORAZIONE DEI DATI

Sulla base dei risultati delle analisi chimiche sui campioni raccolti, è stata eseguita un'elaborazione statistica dei dati relativi ai livelli di concentrazione degli elementi chimici richiesti dalla Specifica tecnica (Al; As; B; Be; Br; Cd; Cr; Hg ; N; Pb; S org., S inorg, S tot; Sb; V).

Per ottimizzare il lavoro di elaborazione, si è scelto di utilizzare, per ogni tipologia di biosensore, lo strumento statistico più appropriato.

Come già abbiamo detto, è stato introdotto l'impiego delle tecniche di modellizzazione GIS. Tali tecniche permettono l'analisi del territorio a più livelli e forniscono una visione d'insieme più completa dell'area in esame, rispetto ai metodi tradizionali perché permettono di rendere, in forma grafica, le diverse variabili ambientali e le loro correlazioni (spaziali e temporali).

Il GIS, permettendo di riferire ad un'unica Base Dati i diversi parametri: fisici, climatici, antropici, economici, ambientali, chimici, ecc. di una determinata area, consente di ricondurre ad un unico processo di interrelazione tutte le procedure per lo studio, la modellizzazione e la rappresentazione della dispersione degli inquinanti in quell'area.

Tutti i parametri, infatti, vengono rappresentati su una comune base cartografica che permette di individuare univocamente il dato, in posizione assoluta, sul territorio.

Le tecniche GIS consentono, quindi, di integrare il quadro generale con la valutazione specifica dei parametri che contribuiscono alla dispersione degli inquinanti nel territorio in esame.

5.1 - Procedura seguita

Per lo sviluppo dei *subset* da utilizzare nelle elaborazioni con tecnologia GIS è stata individuata la seguente procedura:

- a) Progettazione della Banca Dati e individuazione delle caratteristiche di riferimento (scale delle mappe, tipologie, dimensione delle stampe);
- b) Fase di informatizzazione della cartografia e dei dati rilevati dal campionamento;
- c) Sviluppo delle procedure GIS per l'analisi geostatistica e l'analisi tematica del territorio.

Elenchiamo, le principali attività svolte:

1. Trattamento dei dati vettoriali e scansione, digitalizzazione, vettorializzazione, informatizzazione e validazione topologica (*raster*);
2. Georeferenziazione della cartografia di riferimento a diverse scale cartografiche;
3. Inserimento delle coordinate assolute nel sistema (UTM Datum WGS 84), georeferenziazione e individuazione delle stazioni, con l'attribuzione delle concentrazioni degli elementi monitorati;
4. Interpolazione dei dati per la creazione delle mappe di dispersione degli inquinanti, attraverso l'uso di un Interpolatore Esatto (interpolatore IDW - *Inverse Distance Weighting* - NOTO 2001);
5. Analisi ed elaborazione statistica e geomatematica dei dati, con l'acquisizione delle informazioni derivate;
6. Produzione della cartografia di base e tematica e interpretazione dei dati;
7. Produzione cartografica di base e tematica, a diverse scale.

Si precisa che per il *Pinus* sp., il *Quercus* sp. e lo *Spartium junceum*, le concentrazioni determinate nei campioni prelevati dalla Rete di Biomonitoraggio sono state confrontate con i valori considerati "naturali" per piante vascolari da Marckert, sulla base della proposta della composizione di una "pianta ideale di riferimento" (Marckert , 1992, 1993).

Tab.4 Tabella riassuntiva del grado di alterazione

Concentrazione media, di un elemento	Criterio di definizione
Inferiore al limite naturale:	valore < al limite naturale
Leggermente superiore al limite naturale	valore superiore tra lo 0–25% rispetto al limite naturale
Superiore al limite naturale:	valore superiore tra 25 – 50% rispetto al limite naturale
Fortemente superiore al limite naturale	valore > al 50% rispetto al limite naturale

5.2 - Introduzione al tipo di statistica impiegata

Le elaborazioni sono state effettuate con il *package* STATISTICA. In particolare sono state utilizzate la procedura UNIVARIATE, per le statistiche descrittive, e la procedura ANOVA, per l'analisi della varianza.

L'analisi è stata sviluppata effettuando: dapprima, opportuni controlli per verificare l'attendibilità dei dati a disposizione; successivamente il calcolo di una serie di parametri propri della statistica descrittiva (Media, Mediana, Deviazione Standard, Coefficiente di Variazione, primo Quartile, terzo Quartile, Massimo, Minimo e Indice di Asimmetria).

L'individuazione di tali parametri consente di determinare la forma distributiva dei valori di concentrazione degli elementi chimici analizzati rispetto ai biosensori vegetali nelle diverse stazioni di rilevamento. Per confrontare i valori misurati con scale diverse, sono state standardizzate le variabili oggetto.

La standardizzazione dei dati è stata effettuata tramite l'applicazione della formula :

$V_{is} = (V_i - M) / STD$, con V_{is} il valore iesimo standard, V_i il valore iesimo, M la media, STD la Deviazione Standard. Il metodo, portando a zero la media di ogni distribuzione e a un valore uguale a uno la Deviazione Standard, permette, infatti, di confrontare i valori presi in esame annullando gli effetti delle varie scale di misura. Questo metodo è stato usato per confrontare i valori nei grafici. Anche nel caso del coefficiente di variazione, il dividere la Deviazione Standard per la media, annulla gli effetti della scala di misura e permette di confrontare le diverse Deviazione Standard.

L'utilizzo dell'Analisi della Varianza (ANOVA) consente di determinare se la differenza tra la concentrazione media di un dato elemento (ad esempio l'Alluminio) all'interno delle Stazioni di monitoraggio, sia significativamente diversa dalla concentrazione media generale. Se tale differenza è statisticamente significativa, si può dedurre che esiste un "comportamento" complessivo disomogeneo rispetto alle Stazioni considerate e che quindi vi è una diversa distribuzione del fenomeno "concentrazione di un dato elemento" nelle Stazioni di monitoraggio (PARKER 1990, JOHN 1971).

5.3 - Analisi delle distribuzioni semplici – interpretazione dei dati

Nel paragrafo 6.2 sono riportate le distribuzioni semplici (indagini di statistica descrittiva) della concentrazione degli elementi presenti nei biosensori analizzati nelle diverse Stazioni di monitoraggio. I risultati sono suddivisi per elemento monitorato e per biosensore utilizzato, con lo scopo di studiare la risposta dei singoli biosensori agli elementi monitorati, dando anche la possibilità di parametrare reciprocamente i biosensori (*cross-examination*). L'andamento spaziale delle concentrazioni di tutti gli elementi, determinate analiticamente per tutti i biosensori analizzati, è riportato in Allegato 4. Lo studio è stato fatto mediante la produzione di mappe di dispersione o isoconcentrazione degli elementi, che hanno la funzione mostrare come un elemento è distribuito sul territorio in esame.

Le mappe di dispersione sono state ottenute dai risultati delle analisi chimiche e dalle successive interpolazioni¹ (algoritmo IDW²) a cui questi sono stati sottoposti.

Tali mappe, permettono di osservare l'andamento complessivo di tutti gli elementi, in riferimento alle Stazioni di campionamento e al tipo di biosensore analizzato.

¹ **Interpolazione:** procedura di analisi spaziale in grado di distribuire su tutto il territorio l'informazione conosciuta proveniente da (punti strumentali georeferenziati nello spazio), in pratica ripartisce l'informazione conosciuta su tutto il territorio di studio.

² **IDW (Inverse Distance Weighting):** è l'algoritmo di interpolazione più utilizzato a partire da dati di tipo puntuale. Utilizza la legge di Tobler stimando i valori incogniti come media pesata di un certo numero di misure in punti vicini a quello con valore incognito e assegnando pesi maggiori a punti più vicini.

6.0 - INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE DEI BIOSENSORI VEGETALI

6.1 - Riassunto dei risultati ottenuti (statistica descrittiva)

	S_in	S_or	S_t	Al	V	Cr	As	Cd	Hg	Pb	Be	B	N	Br
Media	0.26	0.01	0.27	4168	25.12	8.74	1.05	0.20	0.11	38.78	0.05	43.06	1.85	5.67
STD	0.43	0.01	0.44	2897	13.81	9.72	0.71	0.07	0.06	72.15	0.03	26.90	0.52	2.78
CVx100	166.08	105.90	164.58	69	54.99	111.13	67.26	37.59	56.00	186.07	62.96	62.48	28.22	48.98
Minimo	0.01	0.00	0.01	540	6.47	1.60	0.31	0.09	0.03	3.35	0.01	8.80	1.02	1.30
1°quartile	0.01	0.00	0.01	2619	19.22	4.25	0.60	0.13	0.07	8.33	0.03	19.75	1.37	4.35
Mediana	0.14	0.00	0.14	3740	23.22	5.05	0.92	0.22	0.09	10.35	0.04	41.35	1.94	5.95
3°quartile	0.30	0.01	0.31	4928	28.98	8.38	1.17	0.26	0.14	23.23	0.06	55.93	2.22	6.43
Massimo	1.66	0.02	1.69	10740	49.98	34.25	2.80	0.30	0.25	261.85	0.11	96.80	2.65	12.70
Asimm.	3.00	1.68	2.99	0.91	0.62	2.11	1.32	-0.36	0.92	2.79	0.89	0.66	-0.07	0.89

Tabella 4 Riassunto dell'indagine di statistica descrittiva condotta sul biosensore *Quercus sp.*

	S_in	S_or	S_t	Al	V	Cr	As	Cd	Hg	Pb	Be	B	N	Br
Media	0.31	0.01	0.32	3953.17	51.05	8.33	0.78	0.13	0.10	36.35	0.05	54.382	2.13	6.25
STD	0.31	0.01	0.31	935.21	60.19	4.28	0.30	0.13	0.19	45.15	0.02	13.64	0.68	2.94
CVx100	97.23	112.66	96.31	23.66	117.91	51.47	39.01	99.84	195.17	124.22	42.68	35.63	31.72	47.01
Minimo	0.01	0.00	0.01	2746.25	8.48	1.20	0.20	0.00	0.00	5.20	0.02	12.80	1.04	1.20
1°quartile	0.10	0.00	0.10	3482.83	21.60	6.44	0.56	0.05	0.03	11.28	0.04	29.90	1.54	3.73
Mediana	0.18	0.00	0.19	3721.35	28.22	8.03	0.77	0.08	0.05	17.93	0.05	37.40	2.27	6.30
3°quartile	0.42	0.01	0.44	4346.30	40.98	9.20	1.02	0.14	0.07	38.53	0.06	50.40	2.64	9.10
Massimo	0.99	0.02	0.99	6496.25	214.97	20.70	1.30	0.41	0.75	168.15	0.10	57.30	2.97	10.00
asimm.	1.30	1.70	1.26	1.66	2.24	1.70	-0.05	1.65	3.58	2.26	0.70	-0.12	-0.37	-0.12

Tabella 5 Riassunto dell'indagine di statistica descrittiva condotta sul biosensore *Spartium junceum*

	S in	sor	S tot	Al	V	Cr	Cd	Hg	Pb	Be	B	N	Br
Media	0.12	0.13	0.25	4460.44	20.70	9.77	0.14	0.19	9.79	0.00	70.57	1.88	0.00
STD	0.03	0.03	0.03	1793.66	6.58	5.64	0.03	0.02	5.43	0.00	30.68	0.17	0.00
CVx100	24.15	24.97	10.62	40.21	31.78	57.67	20.81	8.76	55.48	0.00	43.47	8.86	0.00
Minimo	0.08	0.08	0.21	1691.11	5.80	3.31	0.10	0.16	2.44	0.00	20.20	1.55	0.00
1°quartile	0.10	0.10	0.23	3002.31	17.80	4.76	0.12	0.17	4.51	0.00	37.10	1.80	0.00
Mediana	0.12	0.13	0.25	4482.72	20.90	8.02	0.15	0.19	9.74	0.00	84.00	1.91	0.00
3°quartile	0.13	0.16	0.27	5895.05	24.80	14.45	0.17	0.20	13.99	0.00	93.55	1.96	0.00
Massimo	0.17	0.18	0.29	6967.05	29.20	19.64	0.19	0.21	18.66	0.00	107.70	2.16	0.00
asimm.	0.12	0.24	-0.16	0.01	-0.64	0.36	0.00	-0.35	0.09	0.00	-0.62	-0.67	0.00

Tabella 6 Riassunto dell'indagine di statistica descrittiva condotta sul biosensore *Pinus sp.*

6.2 Risultati ottenuti

Biosensore arboreo passivo *Quercus* sp. (campionamento del settembre 2004).

Per quanto riguarda i livelli di concentrazione determinati nel 2004, i valori medi registrati nei campioni di quercia risultano:

- per l'azoto, inferiori al limite considerato "naturale", secondo Marckert: 2.5 % (Marckert B., 1992, 1993);
- per l'arsenico, leggermente superiori al limite "naturale": 0,1 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per l'antimonio, inferiori al limite "naturale": 0,1 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per il boro, leggermente superiori al limite "naturale": 40 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per il mercurio, uguale al limite "naturale": 0.1 mg\Kg (Marckert B., 1992 1993);
- per lo zolfo, inferiori al limite "naturale": 0.3 % (Marckert B., 1992, 1993).
- Per il cadmio, inferiori al limite "naturale" 1.5 mg/Kg (Lindt T. J. et al., 1990).

Biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum* (campionamento del settembre 2004).

Per quanto riguarda i livelli di concentrazione determinati nel 2004, i valori medi determinati nei campioni di ginestra risultano:

- per l'azoto, inferiori al limite considerato "naturale" secondo Marckert: 2.5 % (Marckert B., 1992, 1993);
- per l'arsenico, leggermente superiore al limite "naturale": 0,1 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per l'antimonio, inferiori al limite "naturale": 0,1 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per il boro, leggermente superiore al limite "naturale": 40 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per il mercurio, uguale al limite "naturale": 0.1 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per lo zolfo, leggermente superiore al limite "naturale": 0.3 % (Marckert B., 1992, 1993).

Biosensore arboreo passivo *Pinus* sp. (campionamento 2004).

Per quanto riguarda i livelli di concentrazione determinati, i valori medi registrati nei campioni di pino risultano, nei due mesi di indagine:

- per l'azoto, inferiori al limite considerato "naturale", secondo Marckert: 2.5 % (Marckert B., 1992, 1993);
- per l'arsenico, inferiori al limite "naturale": 0,1 mg/Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per l'antimonio, inferiori al limite "naturale": 0,1 mg/Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per il boro, superiori al limite "naturale": 40 mg/Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per il mercurio, leggermente superiori al limite "naturale": 0.1 mg/Kg (Marckert B., 1992 1993);
- per lo zolfo, inferiori al limite "naturale": 0.3 % (Marckert B., 1992, 1993);
- Per il cadmio, inferiori al limite "naturale" 1.5 mg/Kg (Lindt T. J. et al., 1990).

6.3 –Analisi ANOVA e matrici di correlazione

Il livello dell'Associazione lineare fra due variabili quantitative (es. Al, Pb) è analizzato attraverso il Coefficiente di Correlazione Lineare di *Pearson* (r). Il valore di r può variare fra -1 e +1 (associazione assoluta). Lo 0 rappresenta la mancanza di associazione. Nei grafici riportati in Allegato 6 non viene riportato il valore, ma la retta di correlazione, che può variare la sua posizione da + 45° ($r = +1$) a - 45° ($r = -1$). Quando la retta si trova orizzontale il valore di r è uguale a zero.

1. Con $r = +1$ la correlazione tra due variabili è massima, ciò significa che al variare di una, varia con la stessa intensità anche l'altra. Es. se l'alluminio aumenta, anche il piombo aumenta con la stessa intensità.
2. Con $r = -1$ la correlazione tra due variabili è massima ma inversa, ciò esprime che al variare di una variabile l'altra varia con la stessa intensità ma in modo opposto. Es. all'aumentare dell'alluminio il piombo varia con la stessa intensità ma diminuisce.
3. Con $r = 0$ le variabili sono totalmente non correlate tra loro, ovvero al variare di una l'altra si comporta in modo indipendente e non prevedibile.

Per ragioni di semplicità viene omessa la procedura di costruzione e la sequenza di elaborazione per giungere alle matrici correlazione.

I grafici di seguito riportati rappresentano in sintesi le relazioni tra gli elementi, ed evidenziano, la distribuzione delle concentrazioni di due singoli elementi lungo i due assi cartesiani. Vengono letti sull'incrocio della verticale di un elemento e l'orizzontale dell'altro (vedi figura 1 all. 5).

Nelle tabelle si è voluta riportare l'interpretazione delle matrici, indicando con il colore turchese le correlazioni dirette significative, e con il colore verde le correlazioni inverse (sempre molto significative).

La matrice di correlazione è sempre simmetrica, e sulla diagonale principale riporta valori sempre unitari.

	S_INO	S_O	S_T	AL	V	CR	AS	CD	HG	PB	BE	B	N	BR
S_INO	1.00													
S_O	0.91	1.00												
S_T	1.00	0.92	1.00											
AL	-0.21	-0.22	-0.21	1.00										
V	0.14	0.12	0.14	0.89	1.00									
CR	-0.27	-0.29	-0.27	0.91	0.82	1.00								
AS	-0.22	-0.23	-0.22	0.97	0.87	0.91	1.00							
CD	0.34	0.40	0.35	0.14	0.23	0.25	0.14	1.00						
HG	0.31	0.38	0.31	-0.36	-0.33	-0.37	-0.28	0.16	1.00					
PB	-0.24	-0.29	-0.24	0.82	0.72	0.95	0.85	0.15	-0.37	1.00				
BE	0.01	0.00	0.01	-0.09	-0.19	0.10	0.01	0.24	0.25	0.32	1.00			
B	0.08	0.12	0.08	-0.19	-0.22	-0.23	-0.25	0.33	0.16	-0.30	-0.04	1.00		
N	-0.13	-0.02	-0.13	-0.20	-0.35	-0.32	-0.16	0.37	0.26	-0.40	0.08	0.31	1.00	
BR	0.25	0.26	0.25	-0.14	-0.18	-0.14	-0.09	0.47	0.06	-0.08	0.19	-0.01	0.57	1.00

Tabella 7 Matrice di correlazione in forma numerica relativa al biosensore arboreo passivo *Quercus spp.* In turchese le correlazioni dirette più significative tra gli elementi

	S_INO	S_O	S_T	AL	V	CR	AS	CD	HG	PB	BE	B	N	BR
S_INO	1.00													
S_O	0.41	1.00												
S_T	1.00	0.43	1.00											
AL	-0.39	-0.46	-0.40	1.00										
V	-0.44	-0.30	-0.45	0.48	1.00									
CR	-0.33	-0.38	-0.34	0.84	0.26	1.00								
AS	-0.34	-0.14	-0.34	0.71	0.38	0.73	1.00							
CD	-0.30	-0.53	-0.31	0.19	0.06	0.17	-0.10	1.00						
HG	-0.37	-0.30	-0.37	0.31	0.83	0.12	0.03	0.07	1.00					
PB	0.03	-0.36	0.02	0.25	-0.11	0.46	0.06	0.62	-0.13	1.00				
BE	0.07	0.25	0.08	0.45	-0.05	0.43	0.42	0.00	0.02	-0.11	1.00			
B	0.46	0.36	0.47	0.15	-0.11	0.29	0.20	-0.51	-0.15	-0.20	0.38	1.00		
N	0.73	0.62	0.73	-0.65	-0.57	-0.50	-0.43	-0.09	-0.53	0.07	-0.06	0.26	1.00	
BR	0.21	-0.13	0.20	-0.45	-0.26	-0.40	-0.11	0.13	-0.26	-0.16	-0.17	-0.04	0.37	1.00

Tabella 8 Matrice di correlazione in forma numerica relativa al biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*. In turchese le correlazioni dirette più significative in verde le correlazioni inverse

Dall'analisi della correlazione dei risultati delle analisi chimiche ottenuti con il biosensore *Quercus*, si evince una certa uniformità del dato. Molti elementi, infatti, sono strettamente correlati tra loro, mostrando valori dell'indice di *Pearson* molto vicini ad 1. Non si registrano, inoltre, correlazioni inverse significative.

Si è messa in evidenza una forte correlazione tra gli elementi terrigeni come l'alluminio con altri elementi di natura non terrigena, nella fattispecie vanadio, arsenico, cromo e piombo. La stretta correlazione esistente fra questi elementi "ritenuti inquinanti pericolosi" e gli elementi terrigeni lascia intendere una forte contaminazione terrigena del territorio.

Le diverse tipologie di zolfo, invece, mostrano una stretta correlazione reciproca, questo può essere dovuto alla diversa origine di questo elemento. La discreta correlazione che questo elemento ha con il mercurio, può suggerire una concentrazione e presenza storica di questi elementi sul territorio, visto anche la pressione antropica a cui questo è stato soggetto in anni passati.

I nuovi elementi scelti e inseriti nel ventaglio di ricerca in questo anno di gestione, come Br e Be, hanno mostrato un comportamento non correlabile con gli altri elementi ricercati.

La stessa analisi statistica eseguita sul biosensore *Spartium junceum*, ha fornito risultati molto simili a quelli ottenuti con il biosensore *Quercus*, solo la correlazione tra alluminio e vanadio è venuta meno. Le rimanenti correlazioni rimangono pressoché identiche, con una separazione dello zolfo dagli elementi di natura terrigena.

Una stretta correlazione si registra tra vanadio-mercurio e azoto-zolfo, come pure si registra una correlazione inversa tra azoto-alluminio e azoto-vanadio.

Anche in questo biosensore, i nuovi elementi scelti e inseriti nel ventaglio di ricerca in questo anno di gestione, hanno mostrato un comportamento non correlabile con gli altri elementi ricercati.

Alla luce dei risultati ottenuti, la correlazione degli elementi monitorati, lascia pensare a una forte influenza della componente terrigena sulla contaminazione generale del campione (NIMIS P.L., SKERT N. CASTELLO M. 1999).

6.4 – Cluster analysis

La *cluster analysis* o analisi per gruppi, partendo da un collettivo multidimensionale mira ad assegnare dei gruppi (unità) a categorie di dati non definiti a priori, così facendo forma dei gruppi di osservazioni omogenei al loro interno ed eterogenei tra loro.

La *cluster analysis* quindi, fornisce una sintesi preliminare dei risultati, che si concretizza con la realizzazione di un dendrogramma, ovvero con l'interpretazione grafica dei gruppi creati dall'analisi.

Nel presente lavoro, la suddetta procedura ha lo scopo di evidenziare globalmente come gli elementi monitorati si comportano reciprocamente. I risultati ottenuti hanno prodotto i dendrogrammi riportati nelle figure che seguono.

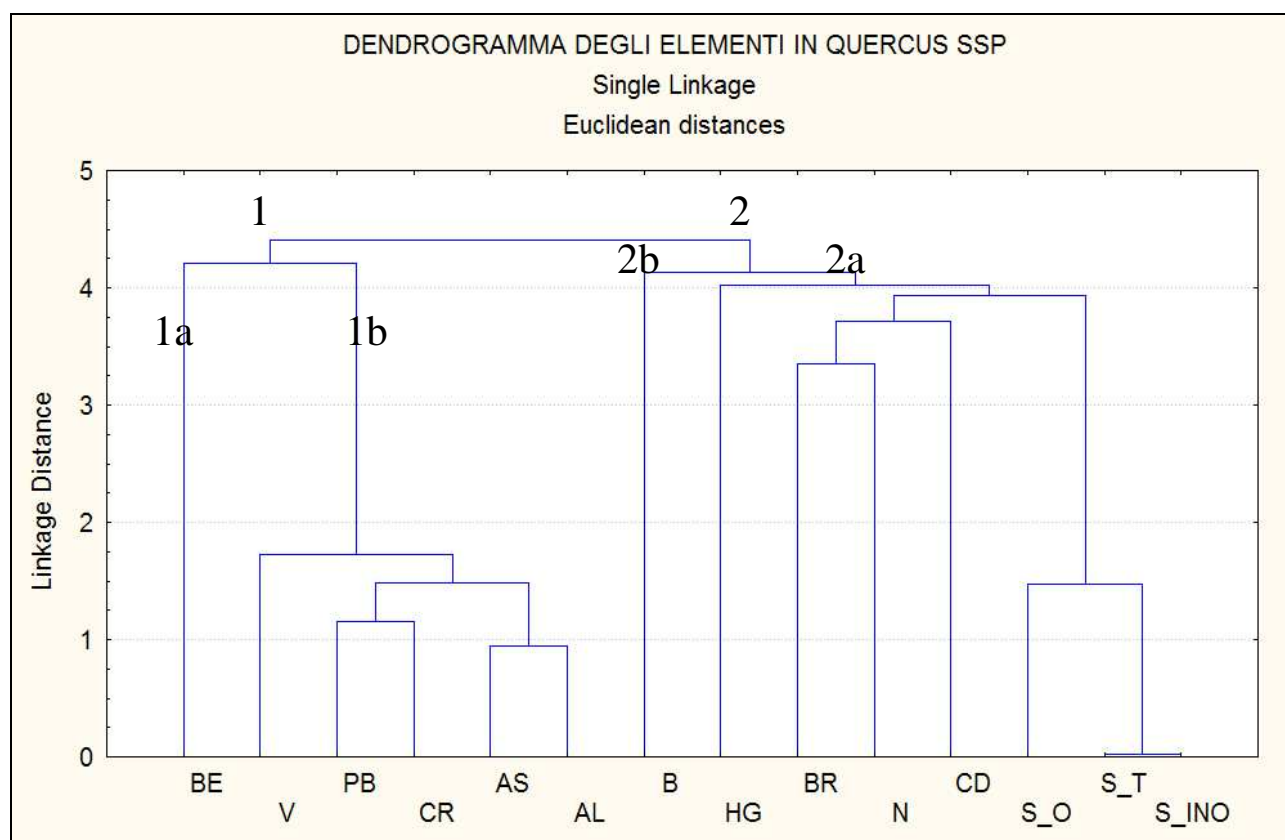


Figura 1 Dendrogramma (diagramma ad albero) degli elementi analizzati nel biosensore arboreo passivo *Quercus sp.*

La *cluster analysis* ha restituito per il biosensore arboreo *Quercus sp* un

dendrogramma in cui sono presenti due *cluster* principali, indicati in figura 4 con i numeri 1 e 2.

- *Cluster 1* : ingloba, Be, V, Pb, Cr, As e Al, questi si organizzano in due sotto-cluster (1° e 1b) isolando il Be e il V.
- *Cluster 2* ; ingloba, B, Hg, Br, N, Cd, S organico, S inorganico, S totale, anche questi si organizzano in due *subcluster* (2a e 2b) isolando B e Hg. Si mette in evidenza un comportamento particolare per le diverse tipologie di zolfo, in quanto vanno a formare un *cluster* dissociato, questo è dovuto a un comportamento spaziale simile, ovvero gli elementi si distribuiscono sul territorio secondo un *trend* ben definito.

Confrontando questi dati con la matrice di correlazione (Tabb. 8-9) appare evidente un separazione tra gli elementi chimici di origine terrigena, da quelli di origine non terrigena. L'integrazione con i risultati ancora non pervenuti, chiarirà in modo definitivo l'origine degli elementi.

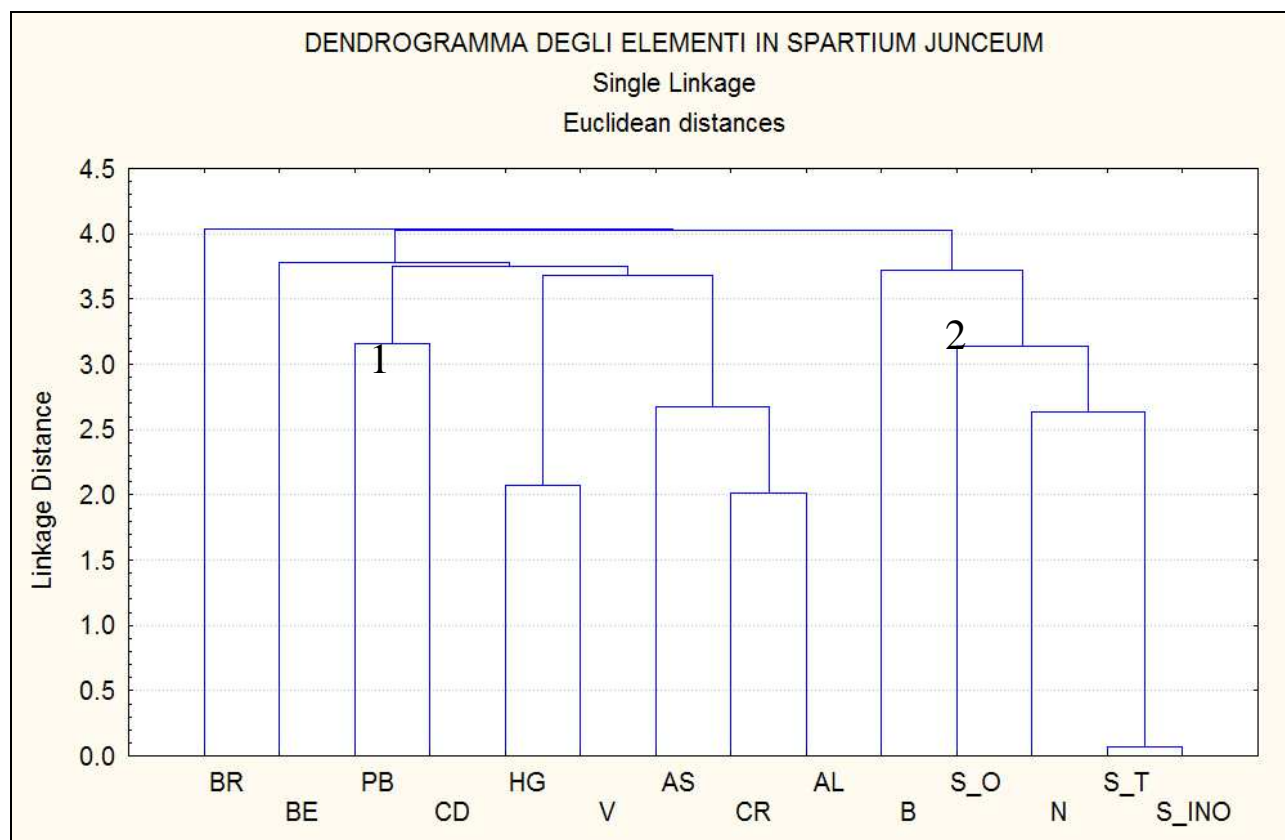


Figura 2 Dendrogramma (diagramma ad albero) degli elementi analizzati nel biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*

Anche per il biosensore arbustivo (*Spartium junceum*), la *cluster analysis* ha restituito un dendrogramma in cui sono presenti due *cluster* principali, indicati in figura 5 con i numeri 1, e 2.

Come per la quercia, anche qui le diverse tipologie di zolfo costituiscono un *cluster* a parte, per gli altri elementi si registra invece una certa uniformità su territorio, con un forte legame reciproco, legato alla possibile contaminazione terrigena del campione.

L'arsenico ha mostrato un comportamento molto simile in tutti i biosensori, associandosi sempre con l'alluminio e con il cromo. Tale comportamento suggerisce una provenienza terrigena di questo elemento sul territorio.

La *cluster analysis* sviluppata sulle stazioni di campionamento (figure 6 e 7) ha lo scopo di evidenziare il diverso comportamento dei siti di campionamento distribuiti sul territorio.

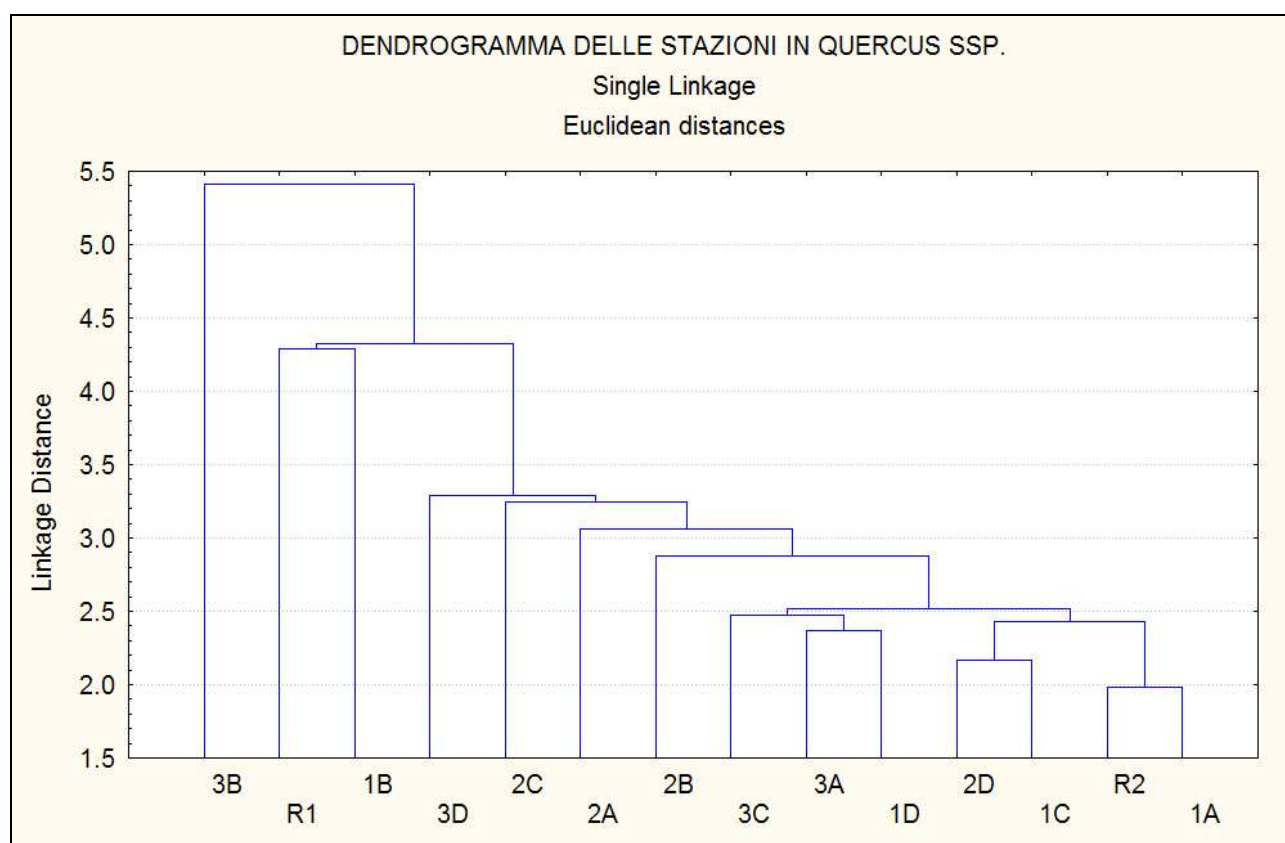


Figura 3 Dendrogramma (diagramma ad albero) delle stazioni campionate con il biosensore arbustivo passivo *Quercus sp.*

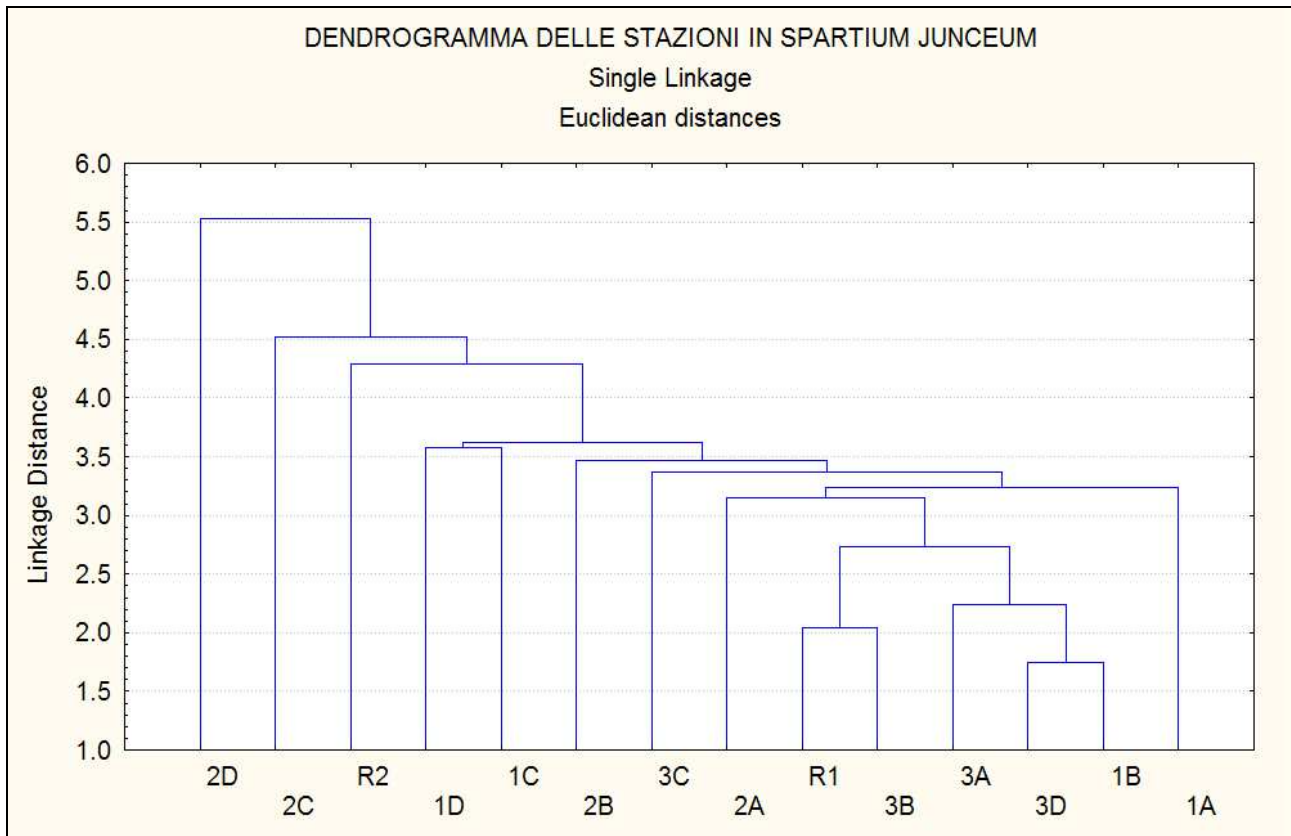


Figura 4 Dendrogramma (diagramma ad albero) delle stazioni campionate con il biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*

Dalla *cluster analysis* eseguita sulle stazioni di campionamento, si può dire che la risposta legata al biosensore arbustivo (*Spartium junceum*), mostra una maggiore uniformità sul territorio, rispetto al biosensore arboreo (*Quercus sp.*).

Un comportamento singolare sia nello *Spartium junceum* che nel *Quercus sp.* hanno assunto le stazioni 3B e R1, infatti, queste formano un *cluster* a parte in ambedue i dendrogrammi.

I risultati ottenuti con questa metodologia di analisi discriminante, hanno confermato la validità dei due biosensori scelti (*Quercus ssp* e *Spartium junceum*), che hanno fornito informazioni dettagliate sul comportamento reciproco degli elementi e delle stazioni.

La stessa analisi discriminante avanzata condotta sul *Pinus*, ha suggerito che questo biosensore, per tutta una serie di caratteristiche ecologiche dell'area di studio, non risulta idoneo al monitoraggio del territorio amiatino. Per valutarne l'attendibilità della risposta e per confrontare i dati storici in nostro possesso, per questo biosensore ci si è limitati quindi alla sola statistica descrittiva (cfr. § 6.1).

7.0 ANALISI DELL'ANDAMENTO DEI LIVELLI DI CONCENTRAZIONE DEGLI ELEMENTI

L'interpretazione dei risultati prosegue considerando i livelli medi di concentrazione degli elementi rilevati anno per anno (1998, 1999, 2000, 2001, 2002 e 2004).

Nelle Tabelle I, II e III è riportata la sintesi dei livelli medi di concentrazione secondo le variabili di classificazione appena descritte, rispettivamente per i biosensori passivi ossia; la ginestra (*spartium junceum*) e la quercia (*quercus spp*) ed il biosensore attivo cioè il loglio (*lolium ...*). In particolare, mentre tra il 1999 e il 2000, i livelli di concentrazione degli elementi determinati nei biosensori erano aumentati in modo sensibile (superando i livelli che si riscontravano nel 1998), nel 2001 e nel 2002 la situazione è apparsa migliorata.

<i>SPARTIUM JUNCEUM</i>	1998	1999	2000	2001	2002	2004
BORO	18.573	16.805	20.202	19.051	16.8	38.293
MERCURIO	0.471	0.136	0.05	0.04	0.04	0.109
AZOTO	---	1.982	2.998	2.134	2.001	2.129
ZOLFO ORGANICO	0.079	0.09	0.151	0.143	0.135	0.006
ZOLFO INORGANICO	0.029	0.032	0.059	0.033	0.023	0.314
ZOLFO TOTALE	0.05	0.059	0.232	0.176	0.158	0.32

Tabella 9 Concentrazioni medie degli elementi nella ginestra – Anni 1998 – 2004.

<i>QUERCUS SP</i>	1998	1999	2000	2001	2002	2004
BORO	77.55	60.04	78,684	77.12	75.06	54.382
MERCURIO	0.192	0.146	0.365	0.191	0.201	0.109
AZOTO	---	3,542	2,284	2,198	2,001	1.845
ZOLFO TOTALE	0.046	0.053	0.184	0.159	0.172	0.252

Tabella 10 Concentrazioni medie degli elementi nella quercia – Anni 1998 - 2004.

Di seguito si riportano i grafici che descrivono gli andamenti nel tempo riassunti nelle Tabelle 10 e 11.

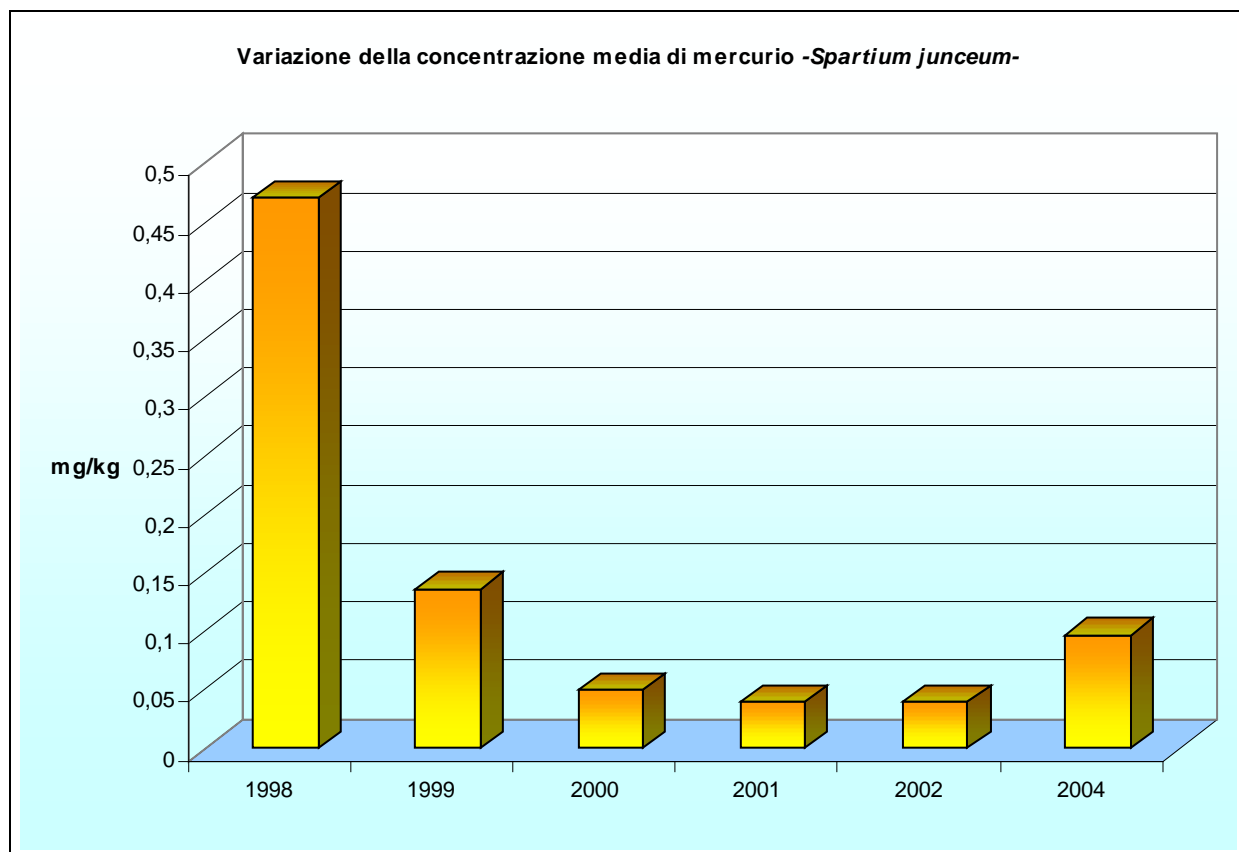


Figura 5 Sintesi evolutiva della concentrazione media di mercurio nella ginestra, anni 1998-2004

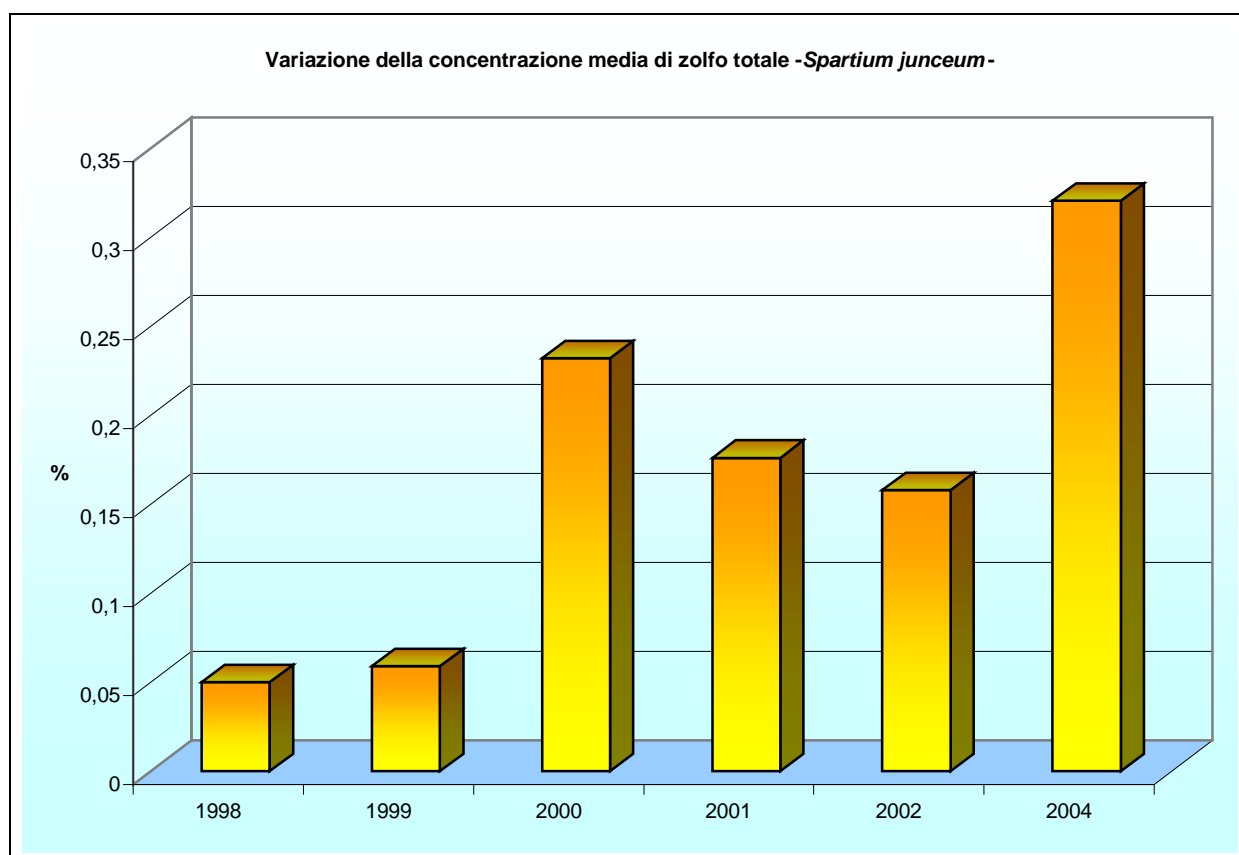


Figura 6 Sintesi evolutiva della concentrazione media di zolfo totale nella ginestra, anni 1998-2004

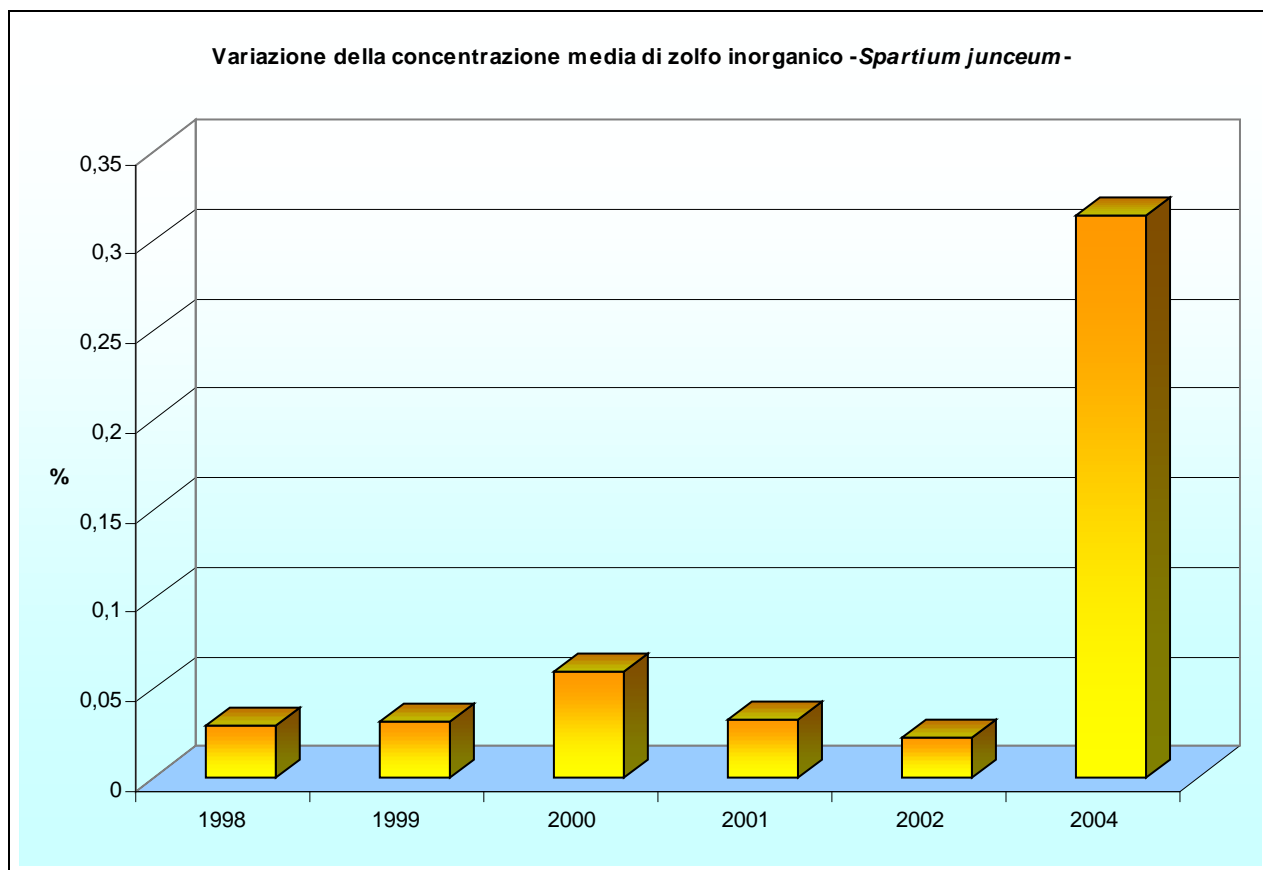


Figura 7 Sintesi evolutiva della concentrazione media di zolfo inorg. nella ginestra, anni 1998-2004

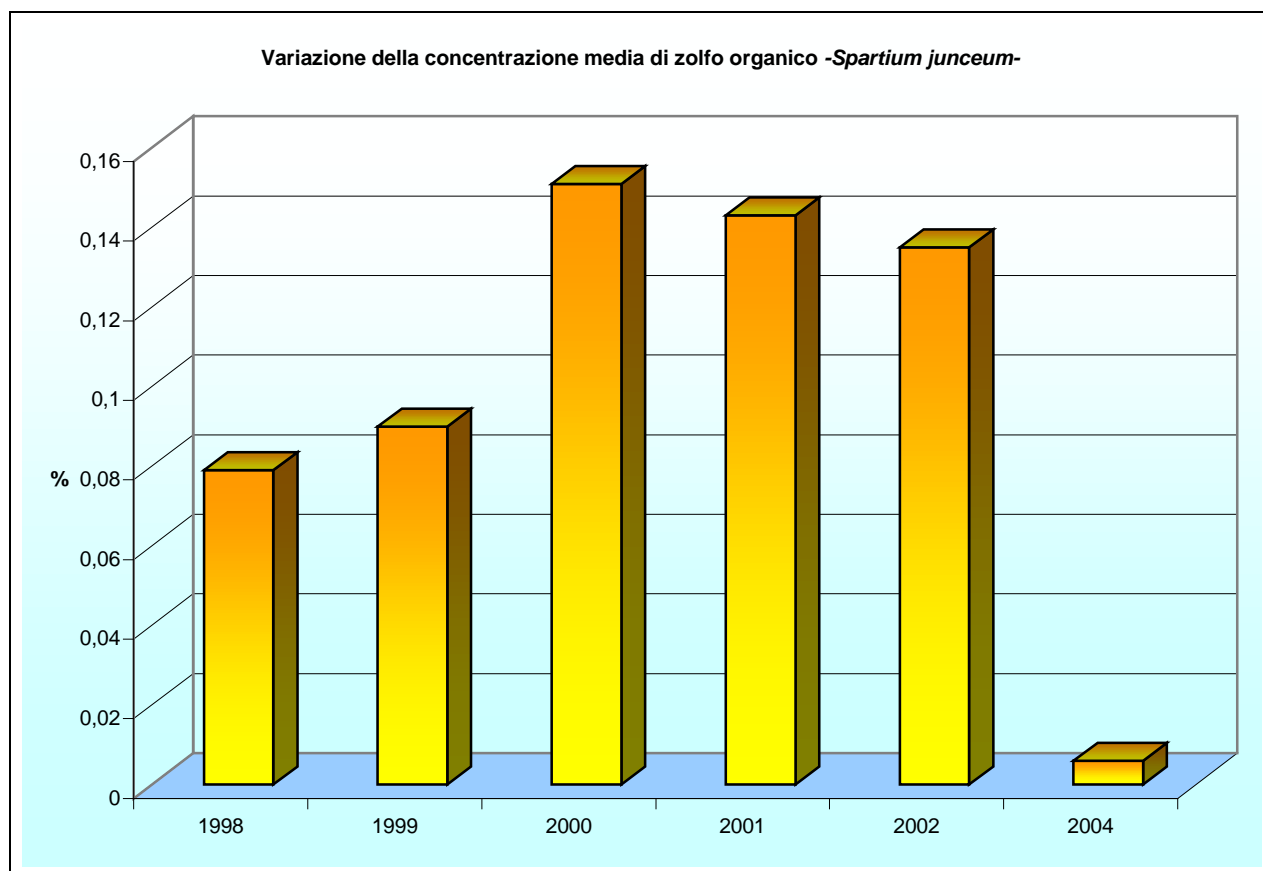


Figura 8 Sintesi evolutiva della concentrazione media di zolfo organico nella ginestra, anni 1998-2004

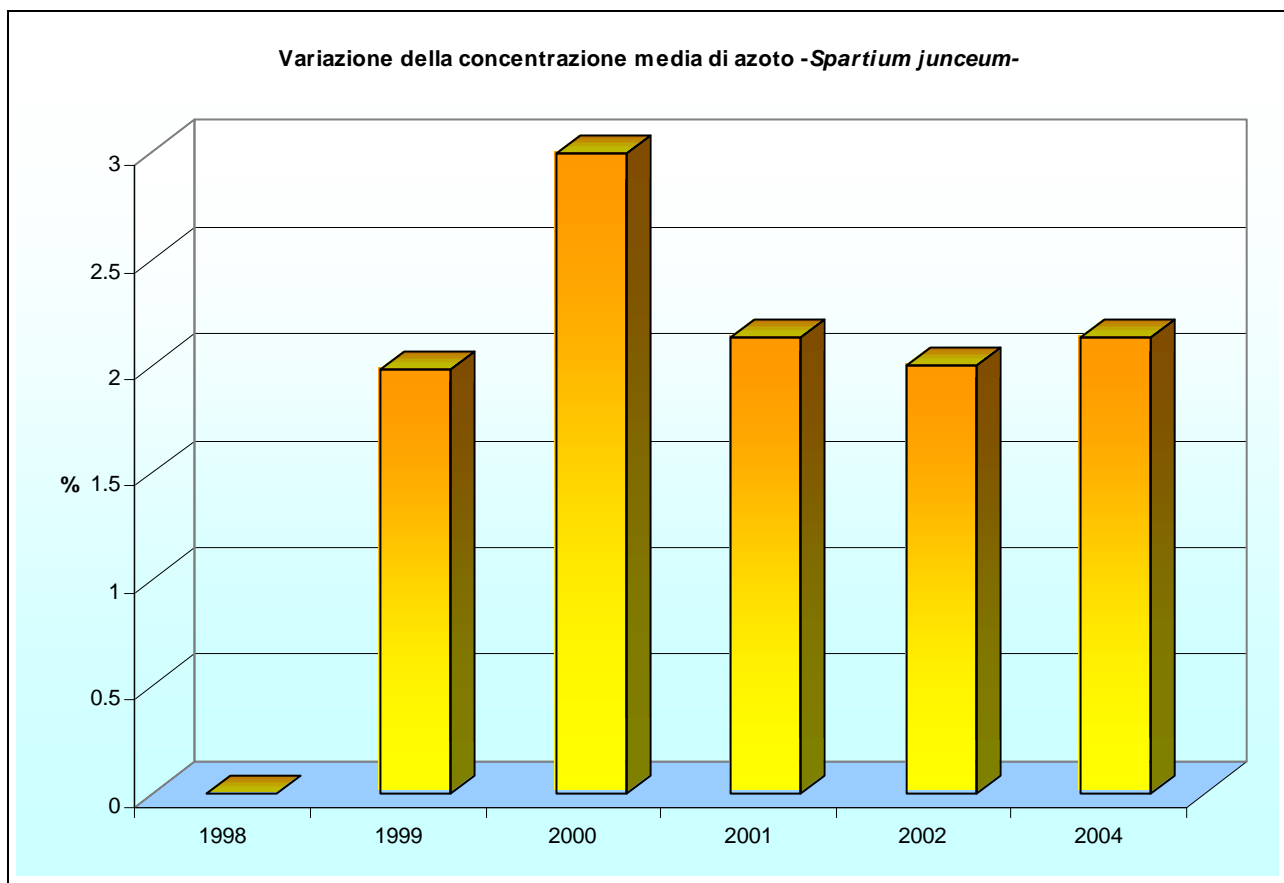


Figura 9 Sintesi evolutiva della concentrazione media di azoto nella ginestra, anni 1998-2004

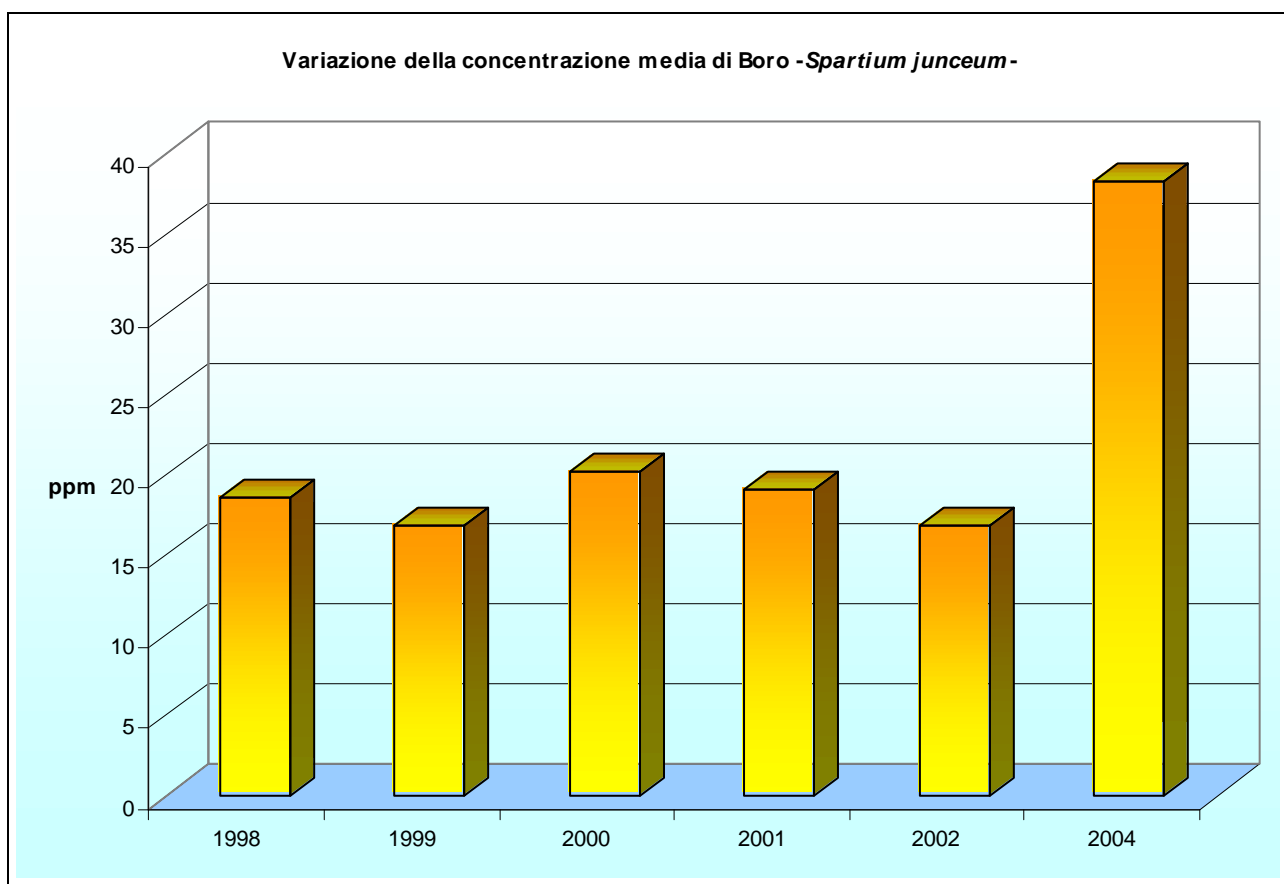


Figura 10 Sintesi evolutiva della concentrazione media di boro nella ginestra, anni 1998-2004

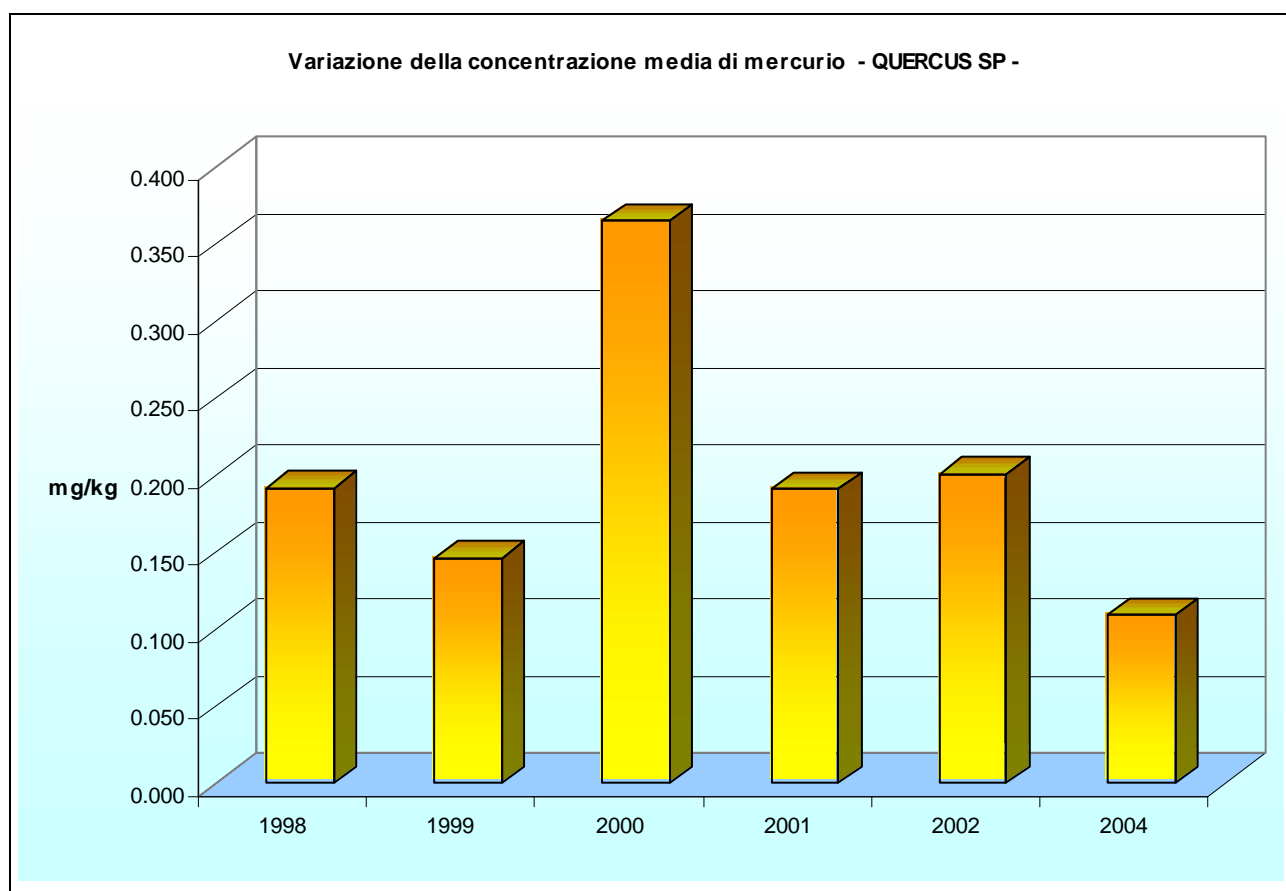


Figura 11 Sintesi evolutiva della concentrazione media di mercurio nella quercia, anni 1998-2004

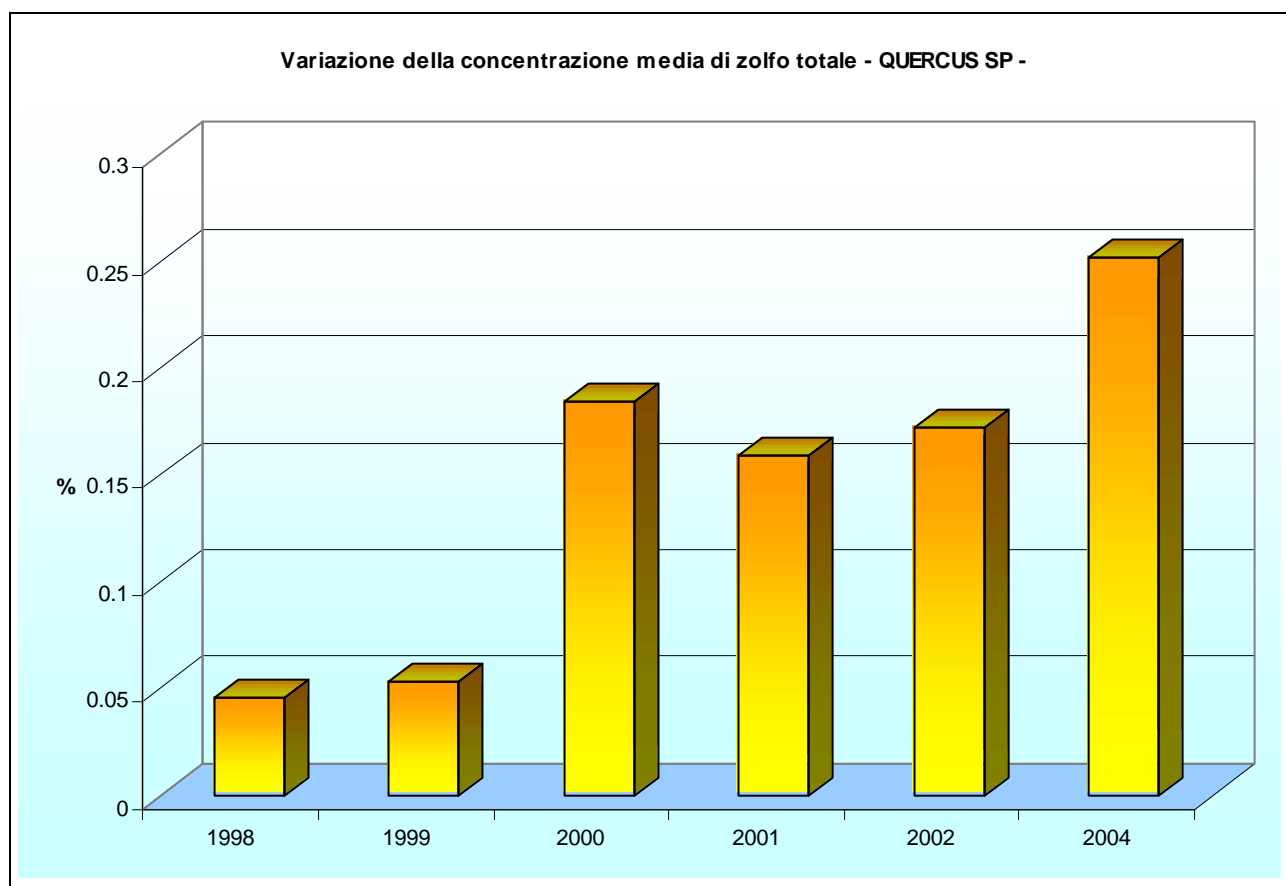


Figura 12 Sintesi evolutiva della concentrazione media di zolfo totale nella quercia, anni 1998-2004

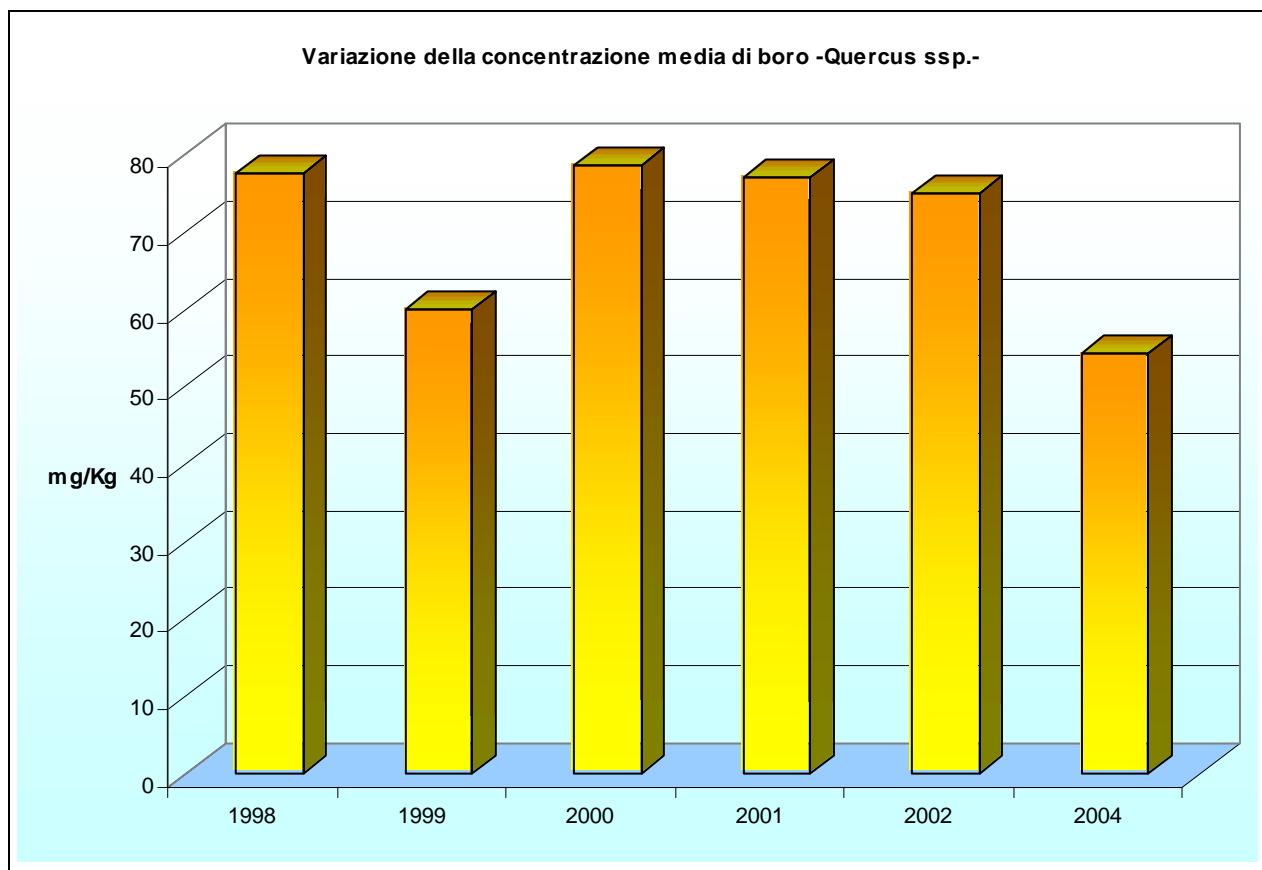


Figura 13 Sintesi evolutiva della concentrazione media di boro nella quercia, anni 1998-2004

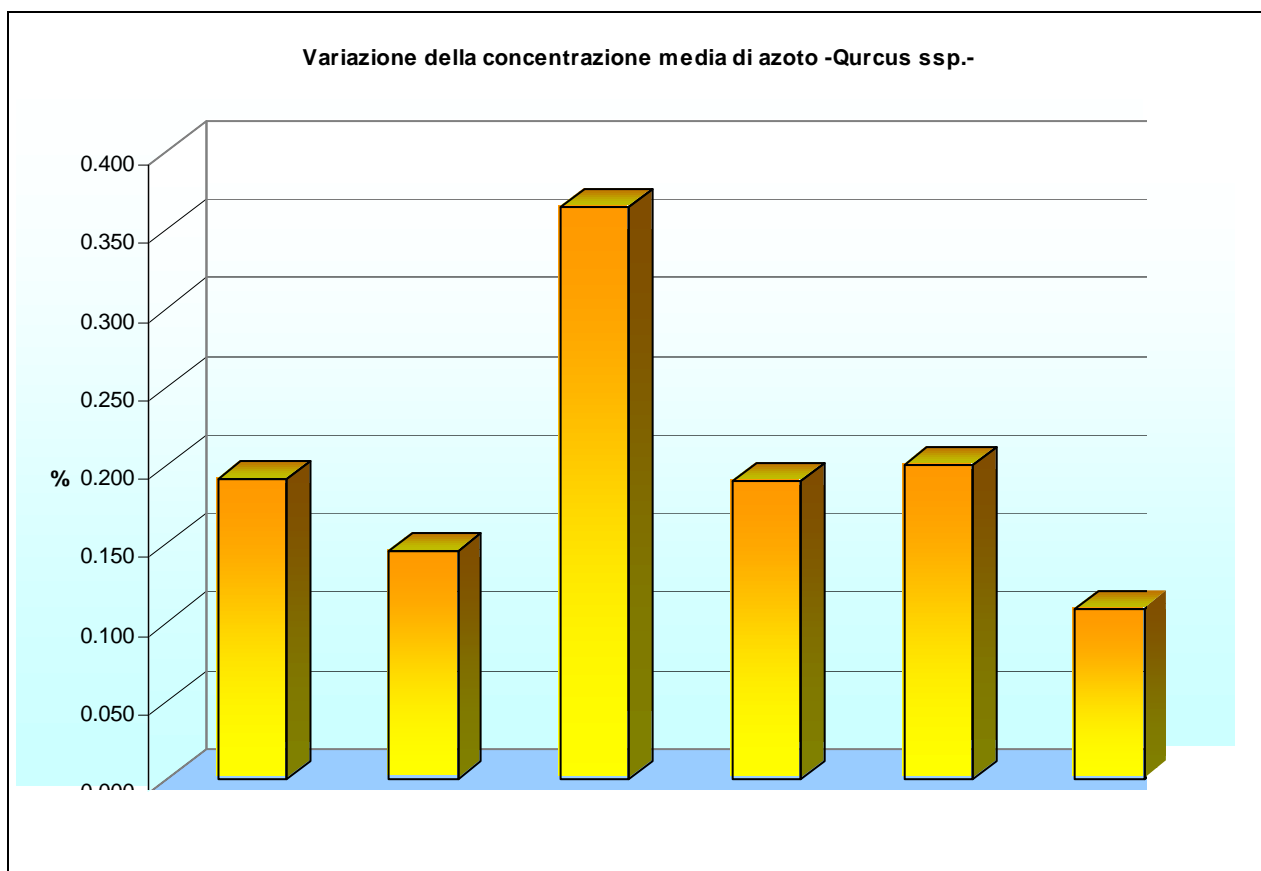


Figura 14 Sintesi evolutiva della concentrazione media di azoto nella quercia, anni 1998-2004

Di seguito si riportano le elaborazioni cartografiche dell'analisi statistica appena descritta. Dalle mappe GIS si possono osservare le concentrazioni determinate in laboratorio secondo il loro gradiente. Ogni mappa rappresenta l'area di studio, su di questa è riportata una leggenda con il gradiente di concentrazione, in un ordine crescente di colorazione (dal verde concentrazione minore, al rosso concentrazione maggiore) direttamente correlato alla crescente concentrazione dell'elemento oggetto di rappresentazione cartografica.

Le mappe sono state georeferenziate su un'unica base cartografica, le stazioni sono state successivamente sovrapposte alla cartografia di base e dai valori di concentrazione degli elementi in ogni stazione sono state condotte tutte le operazioni di interpolazione.

È stata utilizzata un'unica procedura di interpolazione, per potere rendere confrontabili le mappe relative a elementi chimici diversi (*coss-examination*).



Mappe tematiche di isoconcentrazione dei principali elementi ricercati biosensore utilizzato *Quercus spp.*

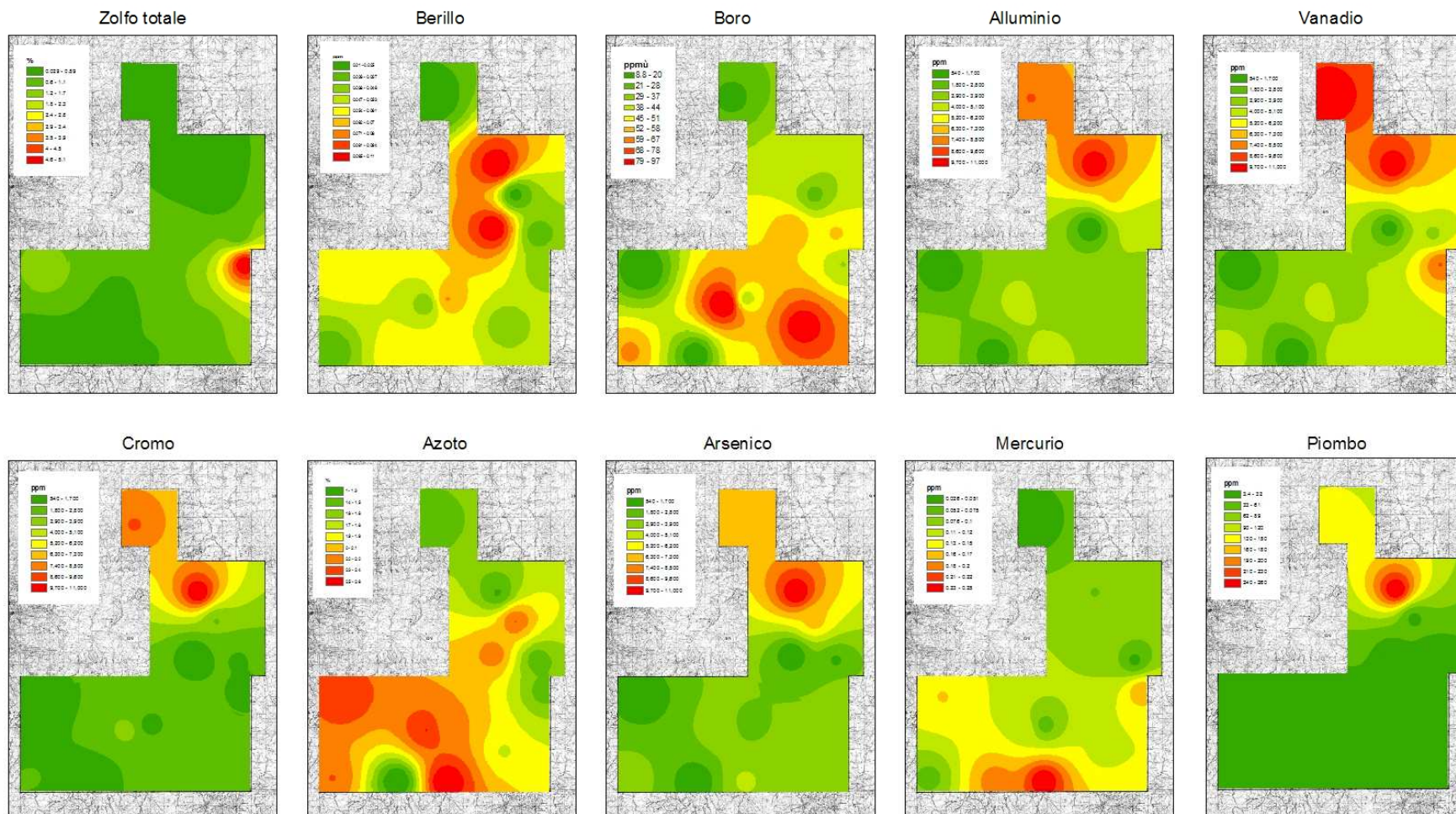


Figura 15 Sintesi dell'analisi spaziale evolutiva relativa al biosensore arboreo *Quercus sp.* (l'analisi dettagliata in allegato 4)

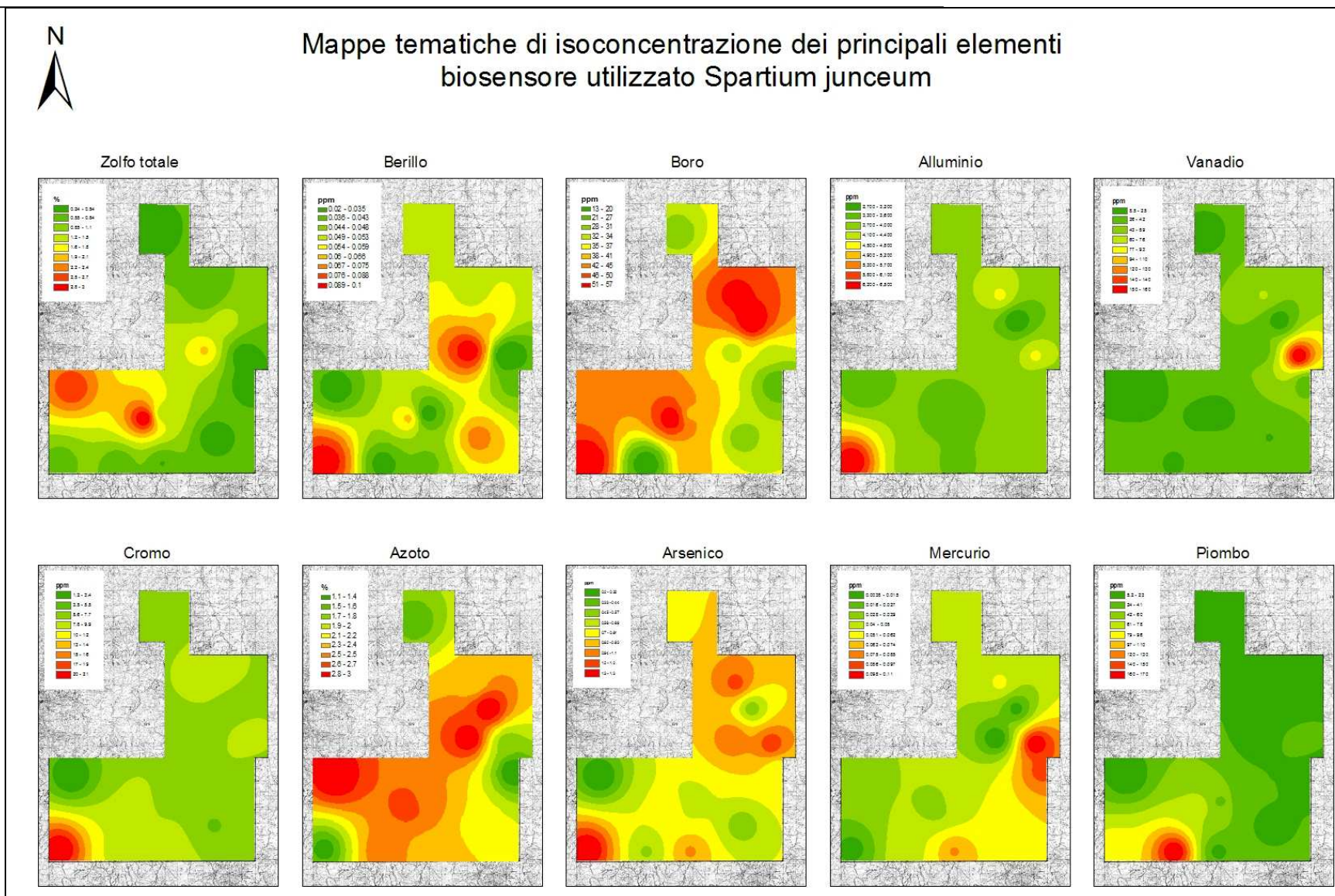


Figura 16 Sintesi dell'analisi spaziale evolutiva relativa al biosensore arbustivo *Spartium junceum*. (l'analisi dettagliata in allegato 4)

8.0 – CONCLUSIONI

La fase di Gestione per il 2004 della Rete di Biomonitoraggio installata nell'area delle Centrali Geotermiche del Monte Amiata, ha previsto una serie di campionamenti di tre biosensori passivi: lo *Spartium junceum*, il *Pinus* sp. e il *Quercus* spp. Tali organismi bioaccumulatori hanno fornito diverse informazioni sullo stato dell'ambiente sulla base degli standard fisiologici.

Appare opportuno, per prima cosa, sottolineare che è stato confermato quanto già espresso nella campagna precedente, ovvero, che il territorio oggetto di studio è risultato non affetto dalla presenza dei due nuovi elementi indagati, l'antimonio e l'arsenico. Questo ultimo però, sembra avere assunto, in questo ultimo anno di gestione, un *trend* in leggero aumento. Tali informazioni devono, comunque, essere verificate e validate durante le campagne successive.

Confrontando le concentrazioni degli elementi di cui si hanno dati storici e alla luce dei risultati oggi ottenuti, si può affermare quanto segue:

- Il mercurio conferma un *trend* in diminuzione sia nelle querce che nella ginestra, attestandosi su valori costanti che si confermano al disotto dei limiti naturali, non facendo registrare le alte concentrazioni del primo anno;
- Il boro ha fatto registrare, una tendenza alla diminuzione rispetto agli altri anni di campionamento nelle querce, mentre sembra avere un trend in leggero aumento nella ginestra;
- La concentrazione di zolfo totale, sia per la ginestra che per le querce, è aumentata rispetto agli anni recedenti, ma è importante però sottolineare, che tale concentrazione non supera mai i limiti ritenuti naturali;
- L'Azoto non ha subito sostanziali variazioni di concentrazione rispetto agli anni precedenti nella ginestra, mentre fa registrare un *trend* in diminuzione nelle querce;
- Nello studio dettagliato delle diverse tipologie di zolfo si è messa in evidenza una netta diminuzione dello zolfo organico a scapito di un forte aumento dello zolfo inorganico. Questo contribuisce a far aumentare la concentrazione totale di zolfo, che comunque non supera mai i valori naturali. L'interruzione temporale relativa al 2003, però, crea delle perplessità, in quanto non è possibile intuire se esiste una vera tendenza

temporale verso l'incremento o sia soltanto un'evoluzione altalenante di questo elemento, legata alla natura chimica e alla biologia dello stesso.

Dall'analisi spaziale e geostatistica si è assistito a una particolare distribuzione degli elementi chimici indagati sul territorio. Dall'indagine spaziale eseguita sulla quercia si è dedotto che l'Alluminio, il Vanadio, il Cromo e l'Arsenico, hanno una distribuzione spaziale molto simile, con una maggiore concentrazione nella porzione a nord-ovest della rete (stazioni 1B,1C,R1; cfr. all.4) .

Nello stesso biosensore, le tre diverse tipologie di Zolfo, fanno registrare le loro maggiori concentrazioni nella zona est della rete.

Berillo, Boro e Azoto assumono un andamento spaziale simile, distribuendosi in modo quasi uniforme su tutto il territorio.

Il Mercurio ha un comportamento singolare e fa registrare la sua maggiore concentrazione nella parte sud della rete (stazione 3d). Il Piombo ha mostrato i suoi massimi di concentrazione nella porzione nord della rete, con dei picchi di concentrazione analoghi all'alluminio, vanadio ecc, ma non segue lo stesso trend evolutivo di questi. Dall'analisi condotta sulla quercia, non si registra una situazione omogenea di distribuzione di questi elementi chimici sul territorio.

L'analisi spaziale e geostatistica condotta sulla ginestra, ha confermato una certa associazione degli elementi chimici monitorati. Alluminio, Cromo, Arsenico e Piombo mostrano lo stesso *pattern* spaziale di distribuzione, nella zona a sud-ovest della rete con dei massimi di concentrazione nei pressi della stazione 2d.

Anche nella ginestra le diverse tipologie di zolfo vanno a costituire un *pattern* spaziale, come si è visto anche nelle matrici di correlazione e nei dendrogrammi, ben definito e isolato dagli altri elementi chimici. In questo biosensore, però, si fa netta la separazione tra lo zolfo organico e le altre due tipologie di zolfo, queste ultime con concentrazioni maggiori nella porzione centrale e a ovest della rete.

Arsenico e Mercurio, mostrano un distribuzione molto omogenea sul territorio anche se con *pattern* spaziali differenti, questo lascia intendere, per questi due elementi, la mancanza di sorgenti puntiformi di inquinamento riconoscibili sul territorio.

Rispetto alle querce, si nota nelle ginestre, si nota un comportamento singolare del Boro, che si distribuisce (con concentrazioni elevate), lungo un asse Sud-Ovest/Nord-Est, riprendendo in qualche modo l'andamento spaziale dell'Azoto.

In questa fase di gestione della rete di biomonitoraggio, il ventaglio degli elementi ricercati è stato integrato con lo scopo di ottenere informazioni maggiori e sempre più dettagliate. La risposta dei biosensori si può dire soddisfacente per tutti gli elementi indagati, tranne che per il Bromo, che ha restituito valori poco proporzionati nei diversi biosensori. La mancanza di dati storici sulle piante vascolari ne incrementa le difficoltà interpretative.

Esistono per lo studio di questo elemento chimico biosensori più idonei, già ampiamente usati in studi analoghi e di cui si hanno valori di riferimento. È il caso della *Parmelia caperata*, lichene foglioso, in grado di accumulare al proprio interno tutta una gamma di sostanze *xenobiotiche* con cui viene a contatto.

Dal momento che una interruzione temporale dei dati potrebbe determinare una perdita dell'esatto controllo del territorio e che sono trascorsi due anni dall'ultima campagna di gestione, per una migliore analisi e correlazione con le attività e le successive valutazioni della qualità dell'aria si individua la necessità di proseguire il programma attuale, **per gli anni dal 2004 al 2006.**

In questo periodo sarà possibile ampliare il programma di ricerca grazie:

- 1) alla sostituzione del biosensore arboreo *Pinus spp.* la cui risposta non è stata considerata soddisfacente, con il biosensore lichenico passivo *Parmelia caperata*, per lo studio più approfondito del Bromo;
- 2) al ripristino delle stazioni attive vandalizzate, dove saranno posti come biosensori attivi :
 - a) il *Lolium italicum*
 - b) l'*Ipomea rubro-cerulea* (per il monitoraggio dello ozono);
- 3) l'utilizzo della *dendrologia* come strumento di indagine per la determinazione dell'accumulo nel tempo degli inquinanti nei tessuti vegetali. Con questa metodica è possibile ottenere informazioni sull'evoluzione storica della presenza/concentrazione di sostanze inquinanti sull'area in esame;
- 4) all'integrazione della stazione di confronto ubicata nell'area di Lardarello, con tre nuove stazioni passive, per una maggiore confrontabilità e parametrizzazione dei risultati con aree esterne.

Preso in debita considerazione il lungo periodo di monitoraggio biologico condotto sul territorio dell'Amiata, e visti i nuovi strumenti di gestione del territorio che si sono affermati

in questo lasso di tempo, si propone di condurre uno studio di sintesi volto ad individuare nei dettagli l'evoluzione spaziale e temporale a cui gli elementi chimici monitorati sono andati incontro in questi anni di gestione e a cui potrebbero andare incontro nei successivi anni (vedi allegato 6).

L'obiettivo può essere quello di creare un'unica banca dati georeferenziata su un'unica base cartografica, da inserire in un programma GIS, in grado di essere interrogato e di restituire nei diversi anni, la situazione ambientale.

Alla luce dell'evoluzione dello sfruttamento energetico nel territorio amiatino, è auspicabile applicare, nei territori limitrofi, lo stesso sistema di biomonitoraggio integrato e avanzato utilizzato nell'area monitorata, così da poter disporre di una parametrizzazione reciproca delle diverse realtà territoriali di disturbo.

Il sistema di biomonitoraggio integrato e avanzato così realizzato, primo in Italia, consentirà di raccogliere informazioni indispensabili per lo studio dello sviluppo sostenibile delle attività locali come attività agricole specifiche, artigianato, turismo.

Lo stesso, inoltre, consentirà di implementare le conoscenze utili all'elaborare degli studi propedeutici all'adozione di piani di fruizione e di utilizzazione del territorio volti a una corretta gestione delle aree naturali.

BIBLIOGRAFIA CITATA E CONSULTATA

ADRIANO D.C. 1986. *Trace elements in the terrestrial enviroment*. Springer New York

ALLEGRINI I., 1991. *Qualità e caratteristiche dell'atmosfera. In: Deposizioni acide; i precursori; l'iterazione con l'ambiente e i materiali*. A cura di Morselli L., Maggioli editore, Rimini.

ARMITAGE P. 1971, *Statistical Methods in Medical Research*, Blackwell Scientific Publications.

BARGAGLI R. 1998, *Trace Elements in Terrestrial Plants, An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biocoverly*. Ed. Springer

BARUFFO L. TETRIACH M 2001, *Disposizione di metalli nella pedemontana Pordenonese*. Provincia di Pordenone Assessorato all'ambiente.

CAGLIOTTI L. 1979. *I due volti della chimica. Benefici e rischi*. Ed. Mondadori Milano

COLBECK I., MACKENZIE A.R., 1994. *Air pollution by photochemical oxidants*. Elsevier, Amsterdam.

DALL'AGLIO M. 1988, *Mercurio e Piombo: circolazione, destino ed effetti sulla salute*. Le Scienze, quaderni, 40: 75-80.

DERWENT R.G., APLING A. J., ASHMORE M.R, BALL D.J., CLARK P., COCKS A.T., COX R.A., FOWLER D., GAY M., HARRISON M.R., JENKINS G.J., KAY P.J.A., LAXEN D.P.H., MARTIN A., McKENNA D., PENKETT S.A., WILLIAMS M.L., WOODS P.T., 1987. *Ozone in the United Kingdom. Department of Environment & Department of Transport*, London.

FLOCCIA M., GISOTTI G. & SANNA M., 1985. *Dizionario dell'inquinamento: cause, effetti, rimedi e normativa*. Ed. NIS

FREEDMAN D., PISANI R., PURVES R., MCGRAW-HILL, *Statistica*, Milano, 1998

FUHRER J., GRANDJEAN GRIMM A., TSCHANNEN W., SHARIAT-MADARI H., 1992. *The response of sprng wheat (Triticum aestivum L.) to ozone at higher elevations*. II. Changes in yeld, yeld components and grain quality in response to ozne fux. New Phitol. 121: 211-219.

FUMAGALLI I., GIMENO B. S., VELISSARIOU D., DE TEMMERMAN L., MILLS G., 2001. *Evidence of ozone-induced adverse effects on crops in the Mediterranean region*. Atmospheric Environment 35: 2583-2587.

GIMENO B.S., BERMEJO V., REINERT R.A., ZHENG Y., BARNES J.D., 1999a. *Adverse effects of ambient ozone on watermelon yeld and physiology at a rural site in Eastern Spain*. New Phytologist 144, 245-260.

- GRAYBILL, F.A. 1976, *Theory and Applications of the Linear Model*, North Scituate, MA: Duxbury Press.
- HECK W.W., TAYLOR O.C., TINGEY D.T., 1988. *Assesment of crop loss from air pollution*. London: Elsevier Applied Science.
- JOHN, P. 1971 *Statistical Design and Analysis of Experiments*, New York: Mac Millan Publishing Co.
- KRUPA S. V., GRUNHANGE L., JAGER H-J., NOSAL M., MANNING W.J., LEGGE A. H., HANEWALD K., 1995. *Ambient ozone (O₃) and adverse crop response: a unfied view of cause and effect*. *Environmental Pollution* 87: 119-126.
- KOVÀCS M., TURCSÁNYI, G., TUBA, Z., WOLCSÁNSZKY, S. E., VÁSÁRHELYI, T., DELY-DRASKOVITS, Á., TÓTH,S., KOLTAY, A., KASZAB, L., SZÖKE, P. AND JANKÓ, B. 1989: *The decay of reed in Hungarian lakes. In: Conservation and Management of Lakes* (eds.: Salánki, J. and Herodek, S.), Symp. Biol. Hung. 38., Akadémiai Kiadó, Budapest, 461-471.
- KOVACS, M., TURCSANYI, G., PENKSZA, K. AND SZOKE, P., 1994, *Plants as Biomonitors, Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment* edited by Bernd Markert, VCH publication., Chapter 23:Heavy metal accumulation by ruderal and cultivated plants in a heavily polluted district of Budapest.
- LEE D.H. 1972, *Metallic contaminants and human health*. Academic Press, New York.
- LINDT T.J.** , T.J., FUHRER, J. & STADELMANN, F.X. 1990: *Kriterien zur Beurteilung einiger Schadstoffgehalte von Nahrungs- und Futterpflanzen. Schriftenreihe der FAC Nr. 8*. Liebefeld-Bern: Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene.
- LORENZINI G., 1996. *Effetti dell'ozono sulla vegetazione. Biologi Italiani* (Organo ufficiale dell'Ordine Nazionale dei Biologi) 26(3):11-16.
- LORENZINI G., SCHENONE G., 1995. *The process of setting air quality standards for atmospheric ozone to protect the vegetation. Response of plants to air pollution. Agricoltura Mediterranea*, speciale volume: pp.346-350.
- MARKERT B.*** 1992 *Presence and significance of naturally occuring chemical elements of the periodic system in the organic plant, and consequences for future investigation of inorganic environmental chemistry in ecosystems*. *Vegetatio* 130, p: 1-30.
- MARKERT B. 1992 *Establistng a "reference plant" for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting*. *Water Air Soil Pollut.*, 64: 533 – 538.
- MARCKERT B. 1993 *Plants as biomonitors – Indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- MONHEN V.A., 1991. *Il problema delle piogge acide*. *Le scienze* , quaderni; no.58.

- NIMIS P.L. & BARGAGLI R., 1999, *Linee-guida per l'utilizzo di licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia*. In Piccini C. & Salvati S. (curatori) Atti del Workshop: "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale". Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, Atti 2, pp.279-287.
- NIMIS P.L., SKERT N., CASTELLO M., 1999 *Biomonitoraggio di Metalli in Traccia tramite licheni in aree a rischio del Friuli-Venezia Giulia*
- NOTO L.V. (2001) *Geostatistica e introduzione alle variabili regionalizzate*. Università degli Studi di Palermo, Ed. Sinergie e Tecnologie in Sicilia.
- OJAMPERA K., PATSIKKA E., YLARANTA T., 1998. *Effects of low ozone exposure of spring wheat on net CO₂ uptake, Rubisco, leaf and hypocotyl*. Plant and Cell Physiology 37: 790-799.
- OWEN S., BOISSARD C., STREET R. A., DUCKHAM S.C., CSIKY O. AND HEWITT C.N., 1997. *Screening of 18 mediterranean plant species for volatile organic compound emissions*. Atmospheric Environment, 31 (SI): 101-117.
- PARKER R. 1990 *Introduzione alla statistica per la Biologia Ed. Edagricole*, Bologna.
- PROTOCOLLO ICP Vegetation UN/ECE 2003.
- REICH P.B., 1987. *Quantifying plant response to ozone: a unifying theory*. Tree Physiology, 3:63-91.
- RISS A.****, A., SCHWARZ, S., BENETKA, E. & REBLER, R. 1990: *Schwermetalle und Grünlandaufwuchs in der Umgebung einer Kupferhütte in Brixlegg/Tirol*. in: Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): *Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Böden*. Einträge, Bewertung, Regelungen. Düsseldorf: VDI Berichte 837, 209-223.
- SCHENONE G., FUMAGALLI I., MIGNANEGO L., MONTINARO F., SOLDATINI G. F., 1994. *Effects of ambient air pollution in open-top chambers on bean (Phaseolus vulgaris L.)*. New Phytol. 126:309-315.
- SIEGEL S., Castellan N.J. Jr. 1988, *Non Parametric Statistics for the Behavioural Sciences*, Mc Graw Hill.
- SOFIEV M. & TUOVINEN J-P., 2001. *Factors determining the robustness of AOT40 and other ozone exposure indices*. Atmospheric Environment 35, 3521-3528.
- TRESHOW M. & ANDERSON F.K., 1991. *Plant Stress from Air Pollution*. John Wiley & Sons, Chichester.
- VDI 3792 parte 5, 1978. *Misura della quantità attiva d'immissione nelle foglie e negli aghi degli alberi nella loro ubicazione naturale*
- WIRTH VOLKMAR, *Oekologische Kennzeichnung und Bestimmung der Flechten Suedwestdeutschlands und angrenzender Gebeite*. UTB ULMER, Stuttgart, 1980, pp. 552.

A.R.P.A.T.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO
AVANZATO
SUL TERRITORIO DELL'AMIATA
GESTIONE DELLA RETE

GESTIONE
ANNO 2004

ALLEGATO 1: SISTEMA DI QUALITA'

Strategie Ambientali S.r.L.

INDICE

1)	Oggetto	Pag.	3
2)	Disposizioni	Pag.	3
3)	Sistema di Qualità Quarto anno di Gestione	Pag.	4

1 - Oggetto

Il presente documento, con riferimento al “Manuale del Sistema Qualità” della Ditta Strategie Ambientali S.r.l., tratta delle disposizioni relative alle attività dell’anno di gestione 2004 della rete di BIOMONITORAGGIO INTEGRATO AVANZATO SUL TERRITORIO DELL’AMIATA, per il controllo della qualità dell'ambiente dell'area circostante le centrali geotermoelettriche.

Il Manuale del Sistema di Qualità prevede che, nel sesto anno di gestione, il responsabile del “Controllo di Qualità” verifichi che tutte le attività svolte siano state eseguite secondo le relative ed apposite disposizioni e norme, indicate nella “Specifica Tecnica” e descritte, nel dettaglio, nelle relazioni delle precedenti gestioni.

2 - Disposizioni

Per le disposizioni qui applicabili vedi:

- Decreti n°120 del 20.03.97 e n°122 del 24.02.98
- le Norme VDI n. 3799 parte 1 e 2; 3792 parte 2 e 5; 3786 parte 2, 3, 4, 5, 7, allegate al “Progetto Esecutivo”.

3 - Sistema di Qualità del sesto anno di gestione

Al termine di questo ultimo anno di gestione il Responsabile del Controllo di Qualità dovrà verificare quanto di seguito elencato, secondo le disposizioni del Manuale del Sistema di Qualità, e, quindi, sulla base della Specifica Tecnica.

Elenco verifiche:

- verifica della tipologia e della quantità di biosensori campionati;
- verifica della metodologia seguita per il campionamento dei biosensori;
- verifica della metodologia seguita per la conservazione e la preparazione dei campioni;
- verifica della quantità e della tipologia di elementi chimici ricercati;
- verifica delle metodologie utilizzate per le analisi chimiche;
- verifica delle metodologie utilizzate per le analisi statistiche;
- verifica della tempistica;
- verifica dell'immissione dei dati nel PC.

secondo le indicazioni e le procedure contenute nella Specifica Tecnica, descritte, nel dettaglio, nelle relazioni dei precedenti anni di gestione.

A.R.P.A.T.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO
AVANZATO
SUL TERRITORIO DELL'AMIATA
GESTIONE DELLA RETE

GESTIONE
ANNO 2004

**ALLEGATO 2: RAPPORTO SUL CONTROLLO DI
QUALITÀ DELLA GESTIONE DELLA RETE**

Strategie Ambientali S.r.L.

INDICE

1 - INTRODUZIONE	Pag. 3
2 - VERIFICA DELLA TIPOLOGIA DEI BIOSENSORI CAMPIONATI	Pag. 3
3 - VERIFICA DELLA QUANTITÀ DEI BIOSENSORI CAMPIONATI	Pag. 3
4 - VERIFICA DELLA METODOLOGIA SEGUITA PER IL CAMPIONAMENTO DEI BIOSENSORI	Pag. 4
5 - VERIFICA DELLA METODOLOGIA SEGUITA PER LA CONSERVAZIONE E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	Pag. 6
6 - VERIFICA DELLA QUANTITÀ E TIPOLOGIA DEGLI ELEMENTI RICERCATI	Pag. 6
7 - VERIFICA DELLE METODOLOGIE UTILIZZATE PER LE ANALISI CHIMICHE	Pag. 7
8 - VERIFICA DELLA METODOLOGIA SEGUITA PER LE ANALISI STATISTICHE DEI RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE	Pag. 8
9 - VERIFICA DELLA TEMPISTICA	Pag. 8

1 - INTRODUZIONE

La verifica delle operazioni effettuate nella gestione 2004 della Rete di Biomonitoraggio integrato e avanzato sul territorio dell'Amiata, che prevede il controllo della conformità delle attività svolte alle indicazioni fornite dall'apposita Specifica Tecnica, descritte, nel dettaglio, nei documenti di riferimento, indicati dalla Specifica stessa: la "Relazione di Realizzazione" e le "Relazioni di Gestione".

2 - VERIFICA DELLA TIPOLOGIA DEI BIOSENSORI CAMPIONATI

I biosensori utilizzati in questo anno di gestione risultano, come tipologia, quelli previsti dalla Specifica Tecnica. Sono state campionate, infatti, le foglie dei biosensori arborei passivi *Pinus* spp., *Quercus* spp., del biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*.

3 - VERIFICA DELLA QUANTITÀ DEI BIOSENSORI CAMPIONATI

I biosensori campionati risultano, come quantità, quelli previsti dalla Specifica Tecnica:

- **14 campioni di *Pinus* spp;**
- **14 campioni di *Quercus* spp;**
- **14 campioni di *Spartium junceum*;**

4 - VERIFICA DELLA METODOLOGIA SEGUITA PER IL CAMPIONAMENTO DEI BIOSENSORI

La metodologia seguita per il campionamento dei vari biosensori è risultata conforme alla Specifica Tecnica ed alle relazioni di gestione dei primi anni

Si riportano, di seguito, le verifiche effettuate per singolo biosensore.

- Campionamento del biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*

Il campionamento del biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum* è stato eseguito secondo la metodologia prevista dalla Specifica Tecnica, descritta, nel dettaglio, nelle relazioni dei precedenti anni di Gestione della Rete (basate su Guideline 3792, parte 5): lo *Spartium junceum* è stato raccolto una volta l'anno, in giugno, e sono state prelevate le foglie alte. Il periodo di campionamento è durato il più breve possibile, non ha superato le tre settimane. I campioni raccolti hanno sempre fornito un peso di almeno 10 g di sostanza secca.

Si sottolinea che è stato prelevato un solo campione per Stazione, a causa dell'assenza di materiale sufficiente a comporre tre campioni separati, di quantità eguale.

- Campionamento delle specie decidue

Il campionamento dei biosensori arborei passivi *Olea europea* e *Quercus* spp. è stato eseguito secondo la metodologia indicata dalla Specifica Tecnica (descritta nelle Relazioni dei primi anni di Gestione della Rete, come da Guideline VDI 3792, parte 5): le specie decidue sono state campionate al momento del cambiamento di colore delle foglie (una volta l'anno, a Settembre).

Il materiale presentava la medesima età. I rami da cui sono state raccolte le foglie erano situati ad un'altezza uniforme dal terreno. Sono state raccolte le foglie più vecchie (in quanto sono quelle esposte all'aria durante l'intera stagione di crescita).

- Campionamento del biosensore arboreo passivo *Pinus* spp.

Il campionamento del biosensore arboreo passivo *Pinus* spp. è stato eseguito facendo riferimento alla Specifica Tecnica ed alle relazioni dei primi anni di gestione della Rete (basate su Guideline 3792-95): le conifere sono state campionate due volte, a Giugno (prima dell'inizio della stagione di crescita) ed a Settembre. I rami da cui sono stati raccolti gli aghi erano situati ad un'altezza uniforme dal terreno (i campioni sono stati raccolti tra il VI ed il VIII verticillo fogliare del ramo a partire dalla sommità).

5 - VERIFICA DELLA METODOLOGIA SEGUITA PER LA CONSERVAZIONE E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

La conservazione e la preparazione dei campioni vegetali sono state eseguite secondo i dettami della Specifica Tecnica, dunque, secondo le norme utilizzate nei primi anni di gestione della Rete (riportate nelle singole "Relazioni di Gestione"). E' stata, quindi, utilizzata la metodologia prevista da Guideline VDI 3792 parte 1: i campioni freschi delle specie arboree ed erbacee sono stati trasportati in laboratorio in contenitori di polietilene e preparati nello stesso giorno, o conservati nel frigo (a circa 4° C) comunque non più di 3 o 4 giorni. Sono stati utilizzati campioni non lavati. Il materiale è stato essiccato con un essiccatore ad aria, rivoltandolo diverse volte. In seguito i campioni sono stati macinati e conservati in contenitori di polietilene.

Metodologia prevista ed effettuata:

Aghifoglie:

- a) Conservazione in sacchetti di polietilene ed eventualmente tenuti a 4 ° C o a –15 ° C.
- b) Essiccamento a 50 ° C
- c) Macinazione e conservazione in contenitori di polietilene

Latifoglie:

a), b) e c): Cfr. aghifoglie

Specie erbacee:

a), b) e c): Cfr. aghifoglie

5 - VERIFICA DELLA QUANTITÀ E TIPOLOGIA DEGLI ELEMENTI CHIMICI RICERCATI

Gli elementi analizzati corrispondono, come tipologia, a quanto previsto dalla Specifica Tecnica, e, precisamente, si tratta di: Al; As; B; Be; Br; Cd; Cr; Hg ; N; Pb; S organico, S inorganico, S totale; Sb; V.

6 - VERIFICA DELLE METODOLOGIE UTILIZZATE PER LE ANALISI CHIMICHE

Le metodologie seguite per effettuare le analisi chimiche di laboratorio (Al; As; B; Be; Br; Cd; Cr; Hg ; N; Pb; S organico, S inorganico, S totale; Sb; V). Sono state effettuate secondo quanto stabilito nella Specifica Tecnica, dettagliatamente descritto nelle relazioni delle precedenti gestioni, riportate di seguito.

Per quanto riguarda la preparazione dei campioni, utilizzati per le analisi degli elementi in traccia, sono state effettuate le seguenti operazioni:

- pesatura di 0,5 g di campione, accuratamente macinato, direttamente negli appositi contenitori, per mineralizzatori a microonde;
- aggiunta di 6 ml di HNO₃ concentrato, 1 ml di H₂O₂ 30 % e 0,2 ml di HF 40 %;
- chiusura dei contenitori ed inserimento nel mineralizzatore a microonde per il programma di trattamento;
- raffreddamento al termine della mineralizzazione;
- apertura dei contenitori di mineralizzazione e aggiunta di 1 ml di soluzione satura di acido borico H₃BO₃;
- diluizione della soluzione al volume di 50 ml in matraccio tarato, con acqua demineralizzata (Sistema Milli-Q). Al fine di ottenere una prova “in bianco”, 10 ml di acqua demineralizzata (Sistema Milli-Q) hanno subito lo stesso trattamento del campione.”

I campioni così preparati sono stati analizzati secondo le seguenti tecniche analitiche:

Elemento	Tecnica analitica
Al	ICP – AES
As	AA-GTA
Cd	AA-GTA
Pb	AA-GTA
Ni	AA-GTA\ICP-AES
V	ICP-AES

Analisi N e S

I campioni macinati sono stati analizzati con analizzatore elementare. Per la distinzione tra zolfo organico e zolfo inorganico si è proceduto ad un primo trattamento del campione in muffola, per allontanare lo zolfo organico, come SO₂, la determinazione dello zolfo rimasto (frazione inorganica) è stata determinata in analizzatore elementare, la quantificazione dello zolfo organico, infine, è stata determinata per differenza tra il totale e l'inorganico.

7 - VERIFICA DELLA METODOLOGIA SEGUITA PER LE ANALISI STATISTICHE DEI RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE

Le analisi statistiche dei risultati analitici dei campioni vegetali sono state effettuate secondo quanto stabilito nella Specifica Tecnica (descritto anche nelle relazioni delle precedenti gestioni): le analisi statistiche sono state svolte con il SAS. Il metodo dipende dalla struttura dell'insieme dei dati (metrica o ordinata). Se l'insieme dei dati possiede una normale distribuzione vengono utilizzate procedure statistiche parametriche, altrimenti procedure non parametriche.

8 - VERIFICA DELLA TEMPISTICA

➤ Campionamento del biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*

Il campionamento del biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum* è stato eseguito secondo le previsioni della Specifica Tecnica, riportate nelle relazioni degli anni precedenti: una volta all'anno..

➤ Campionamento dei biosensori arborei passivi *Quercus spp.* e *Pinus spp.* .

Il campionamento del biosensore arboreo passivo *Quercus spp.* è stato eseguito, secondo le direttive della Specifica Tecnica, riportate nelle relazioni di gestione: una volta all'anno, in Settembre, prima del cambiamento di colore delle foglie. Il biosensore *Pinus spp.* è stato

campionato, come previsto dalla Specifica Tecnica, in due periodi dell'anno: a Giugno ed a Settembre.

A.R.P.A.T.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO
AVANZATO
SUL TERRITORIO DELL'AMIATA
GESTIONE DELLA RETE

GESTIONE
ANNO 2004

ALLEGATO 3:

TAVOLA DELLE STAZIONI DI CAMPIONAMENTO
PASSIVE E INQUADRAMENTO GEOGRAFICO
DELLE CENTRALI GEOTERMICHE

Strategie Ambientali S.r.L.

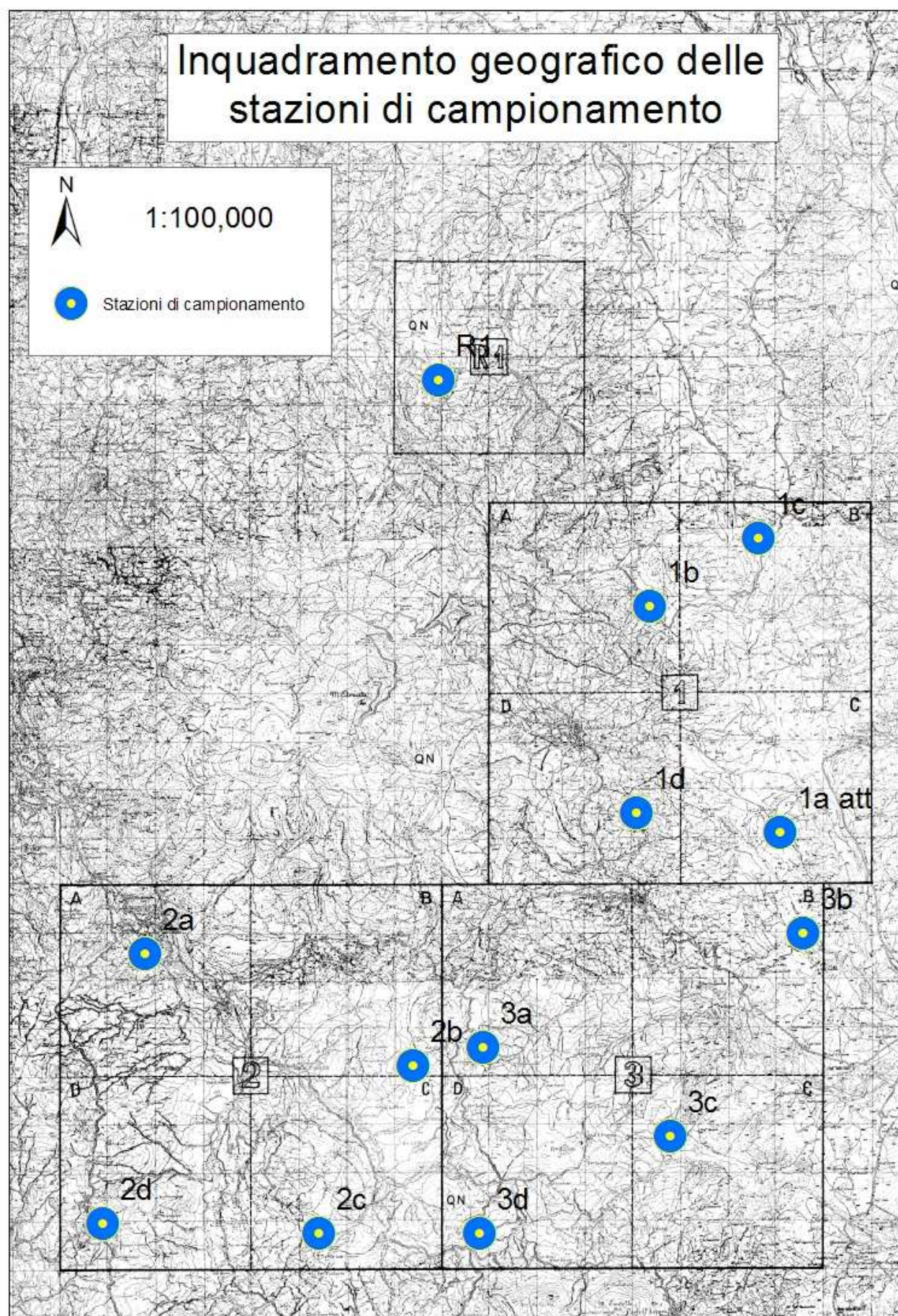


Figura 1 Inquadramento geografico delle stazioni di campionamento sul territorio amiatino

Inquadramento geografico delle stazioni di campionamento



1:100,000



centrale geotermica



Stazioni di campionamento

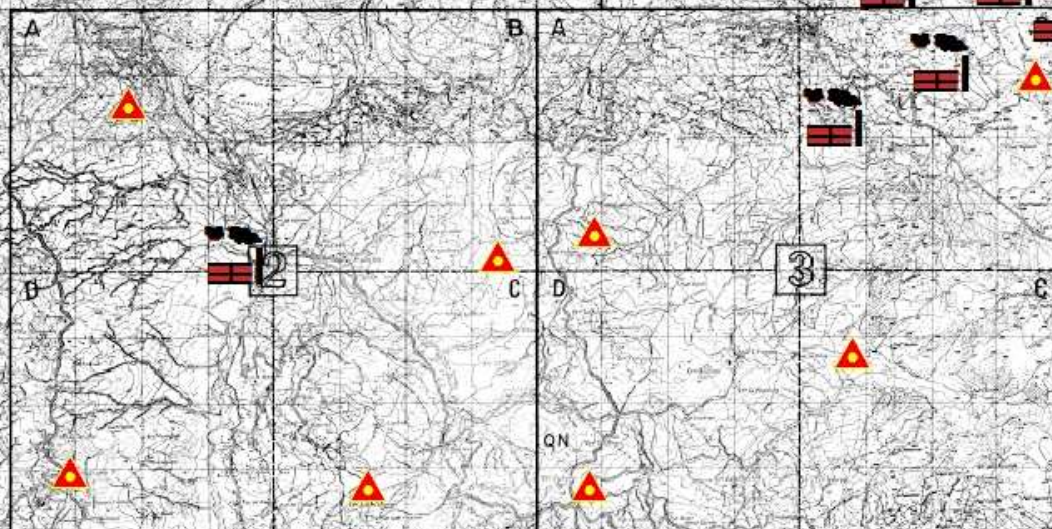
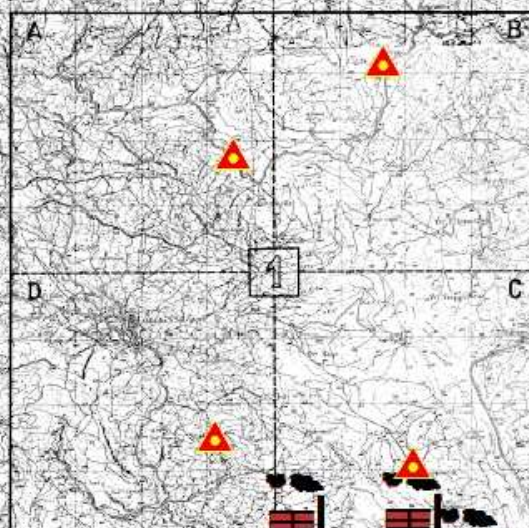


Figura 2 Inquadramento geografico delle stazioni di campionamento in e distribuzione delle centrali geotermoelettriche

A.R.P.A.T.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO
AVANZATO
SUL TERRITORIO DELL'AMIATA
GESTIONE DELLA RETE

GESTIONE
ANNO 2004

ALLEGATO 4: MAPPE DI ISOCONCENTRAZIONE
BIOSENSORI PASSIVI (QUERCUS
SPP., SPARTIUM JUNCEUM)

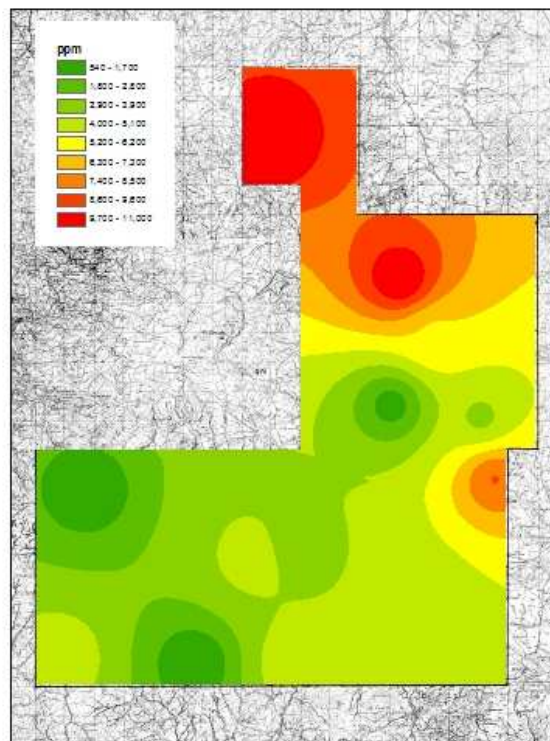
Strategie Ambientali S.r.L.

Mappe tematiche di isoconcentrazione: alluminio, vanadio, cromo
biosensore utilizzato *Quercus spp.*

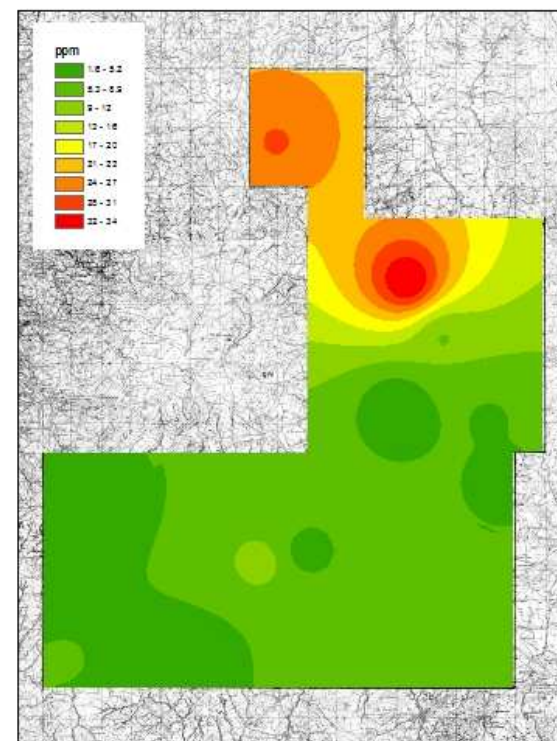
Alluminio



Vanadio

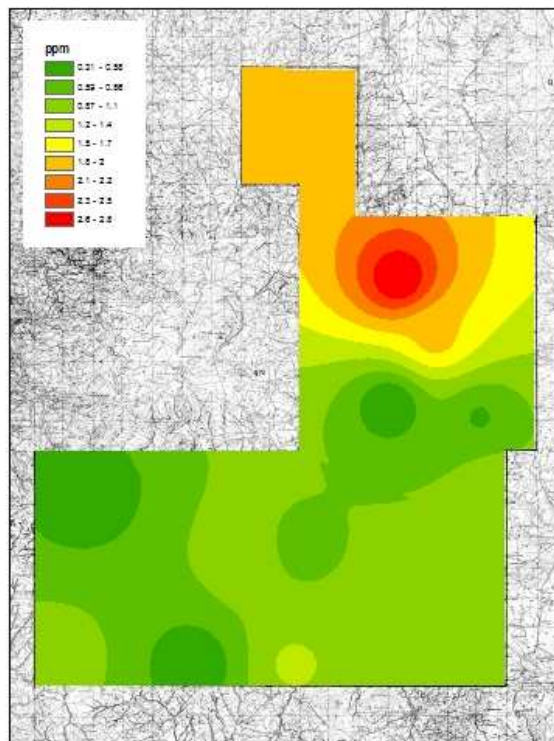


Cromo

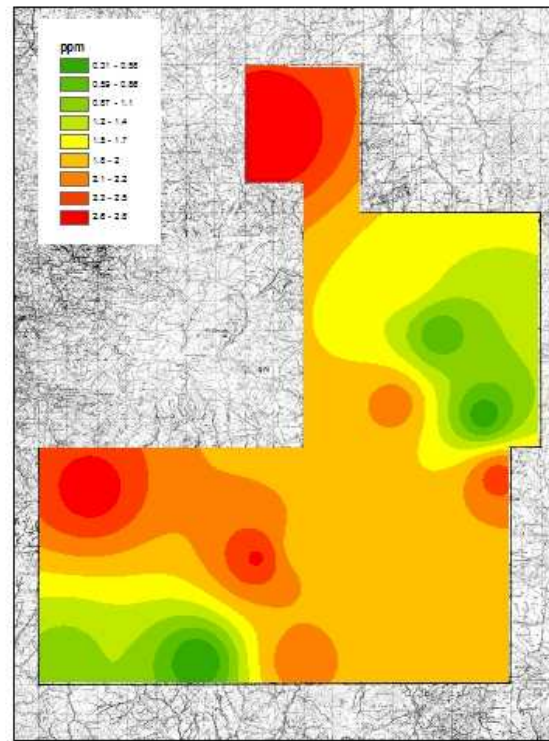


Mappe tematiche di isoconcentrazione: arsenico, cadmio, piombo
biosensore utilizzato *Quercus* spp.

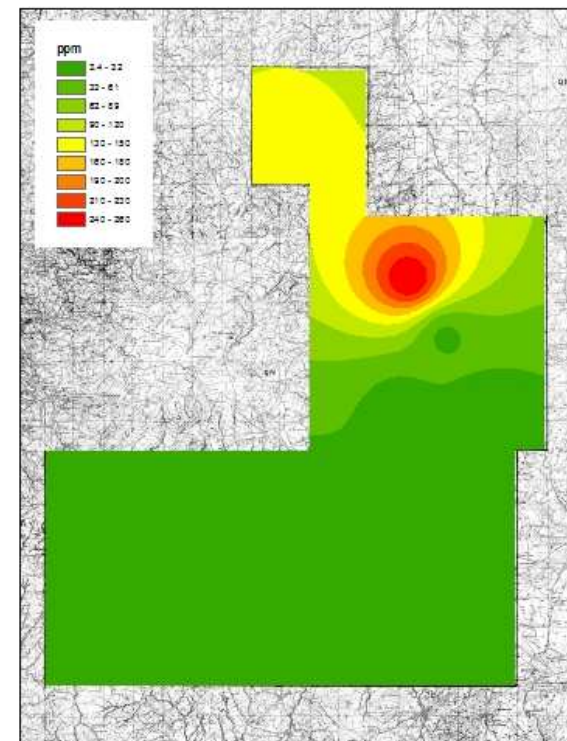
Arsenico



Cadmio

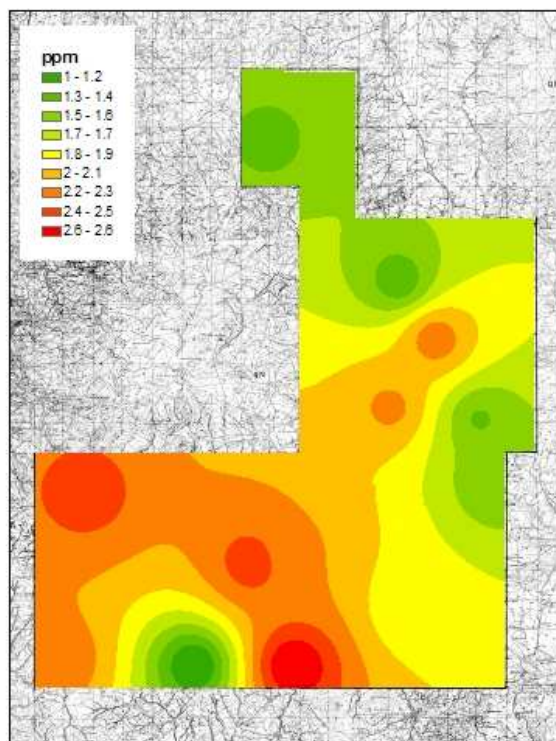


Piombo

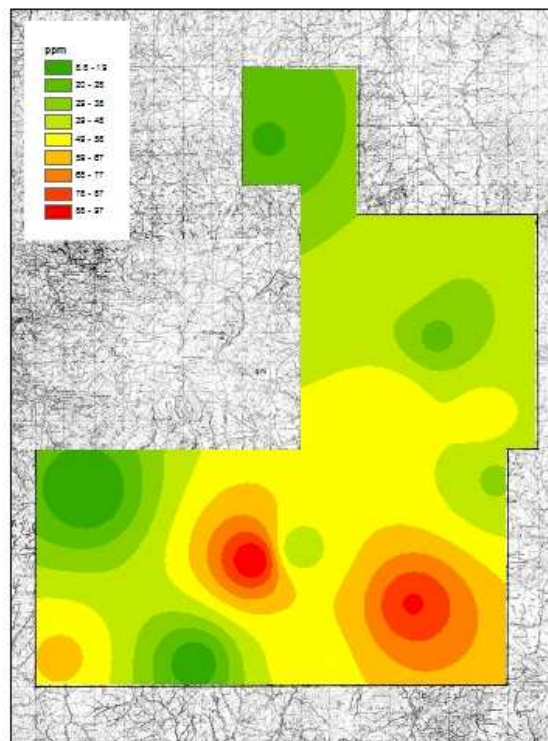


Mappe tematiche di isoconcentrazione: azoto, boro, berillio
biosensore utilizzato *Quercus* spp.

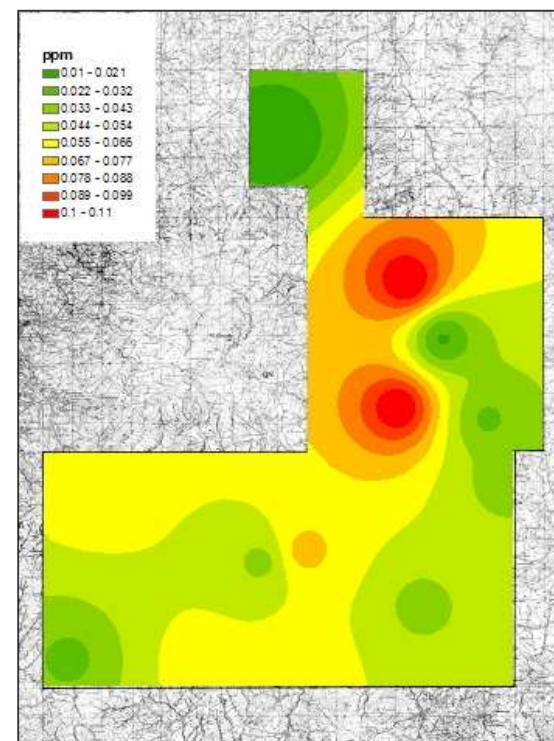
Azoto



Boro



Berillio

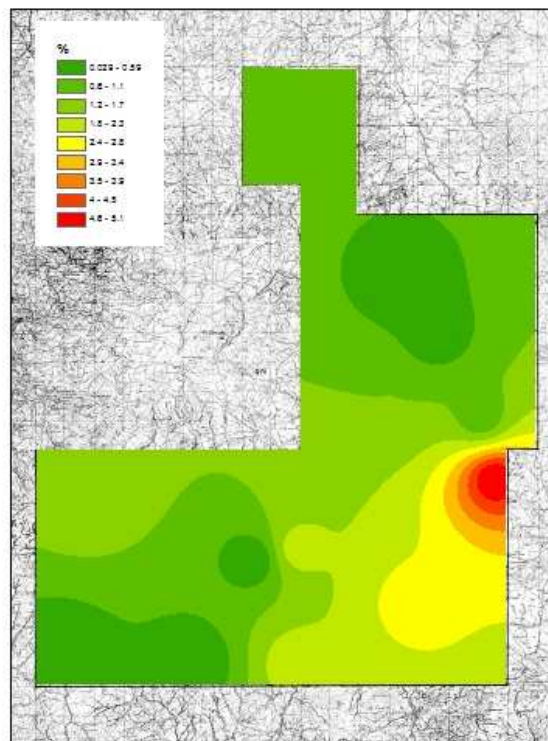


Mappe tematiche di isoconcentrazione delle diverse tipologie di zolfo
biosensore utilizzato *Quercus* spp.

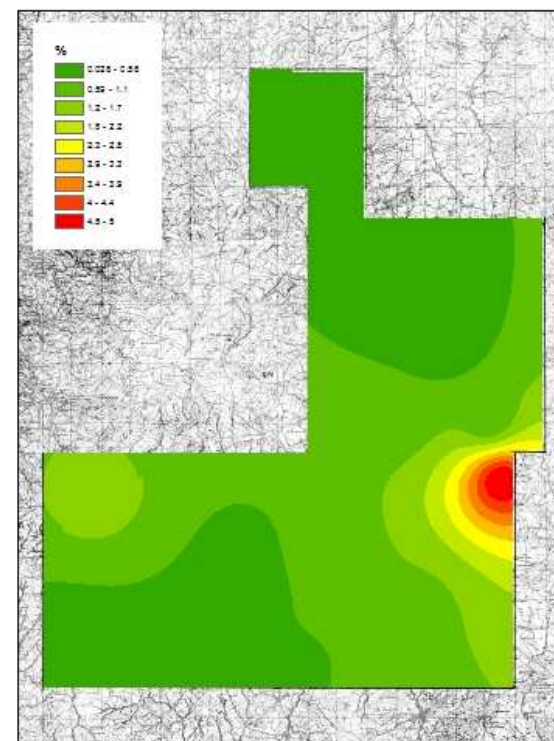
Zolfo totale



Zolfo organico



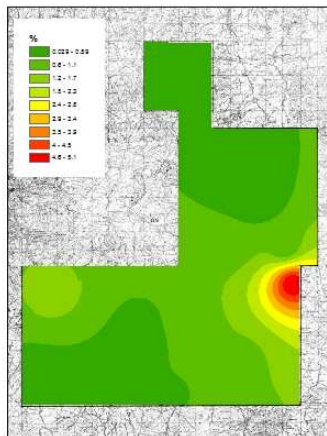
Zolfo inorganico



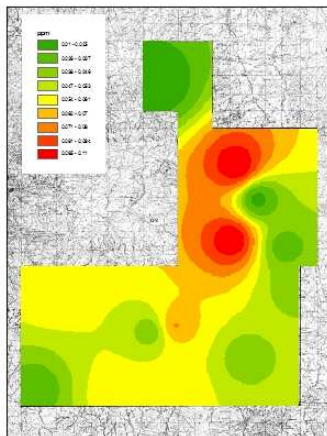


Mappe tematiche di isoconcentrazione dei principali elementi ricercati biosensore utilizzato *Quercus spp.*

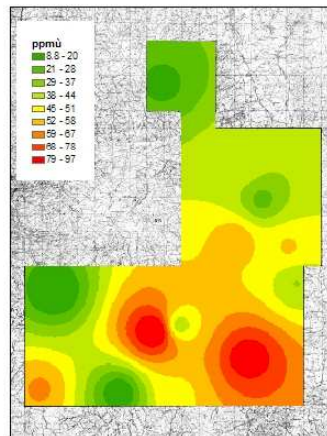
Zolfo totale



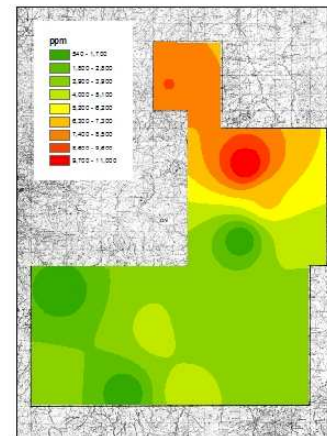
Berillio



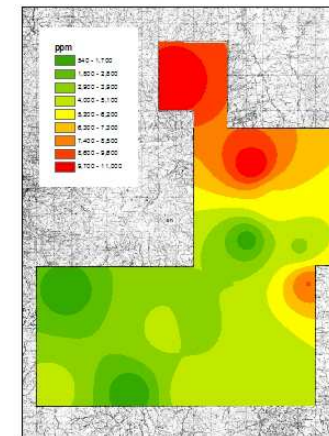
Boro



Alluminio



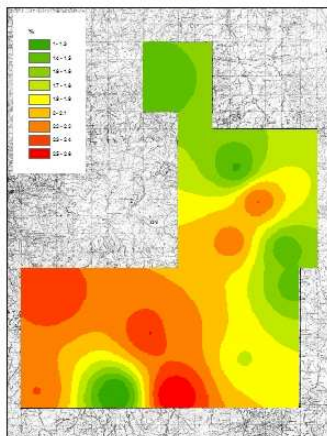
Vanadio



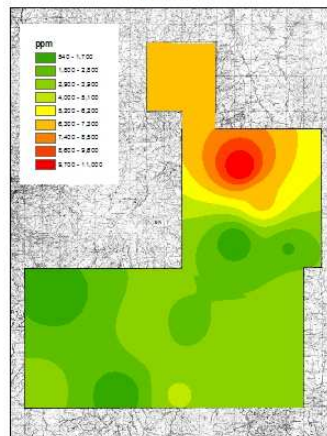
Cromo



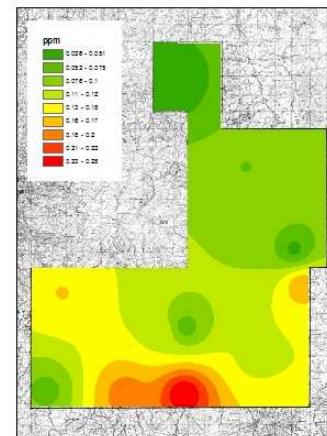
Azoto



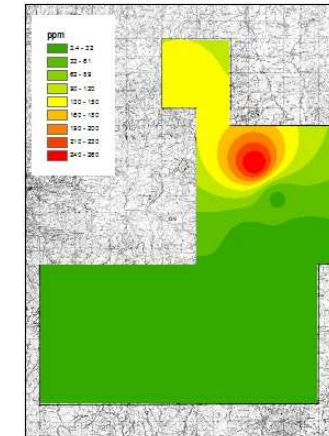
Arsenico



Mercurio

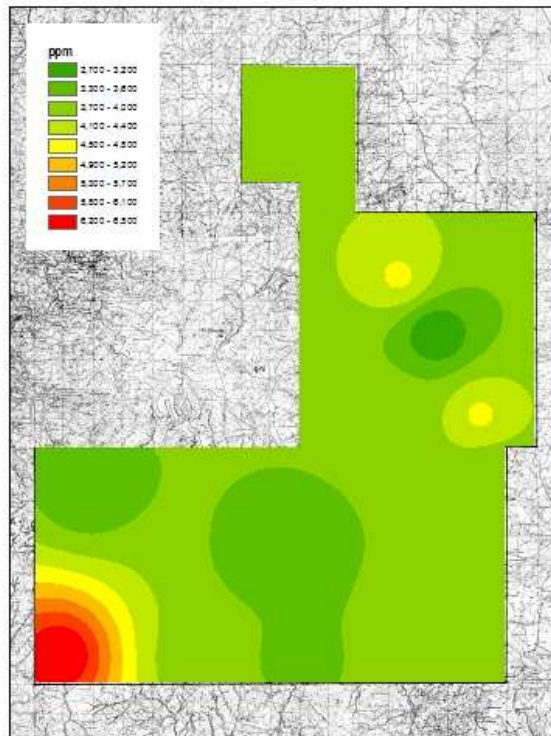


Piombo

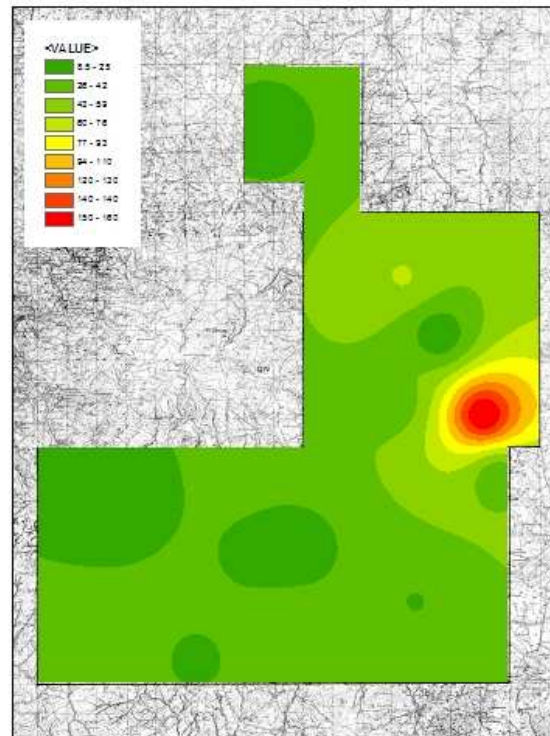


Mappe tematiche di isoconcentrazione: alluminio, vanadio, cromo
biosensore utilizzato *Spartium juncceum*

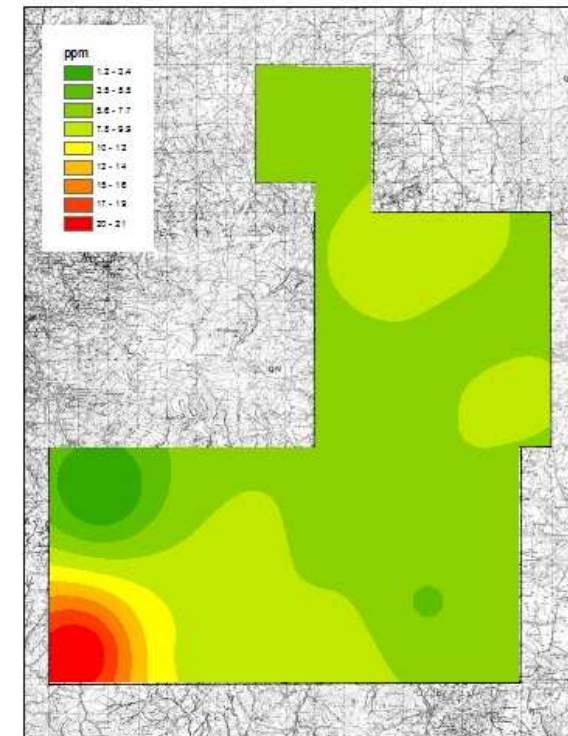
Alluminio



Vanadio

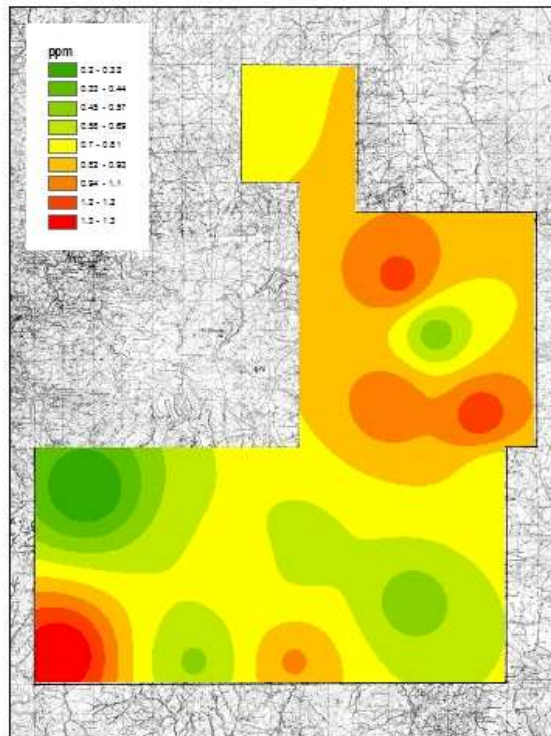


Cromo



Mappe tematiche di isoconcentrazione: arsenico, cadmio, piombo
biosensore utilizzato *Spartium junceum*

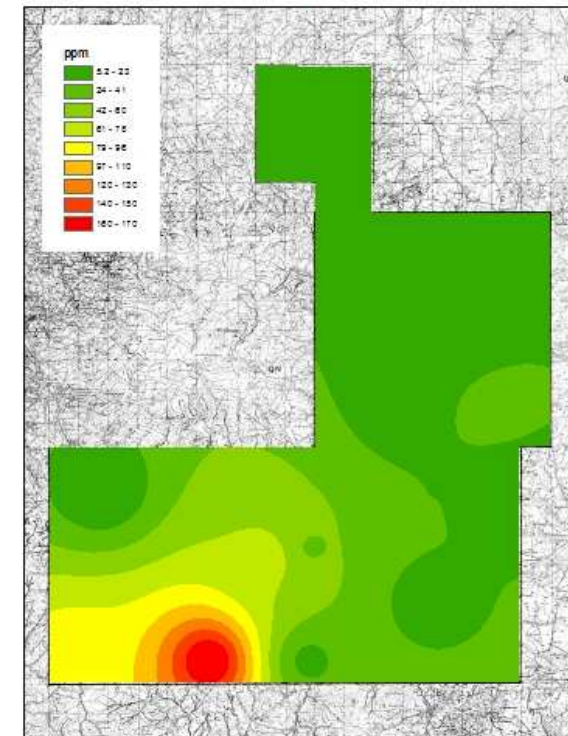
Arsenico



Cadmio

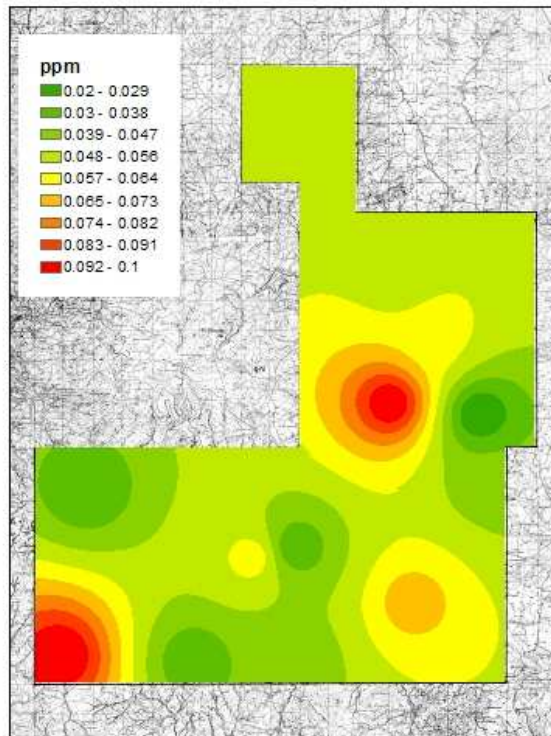


Piombo

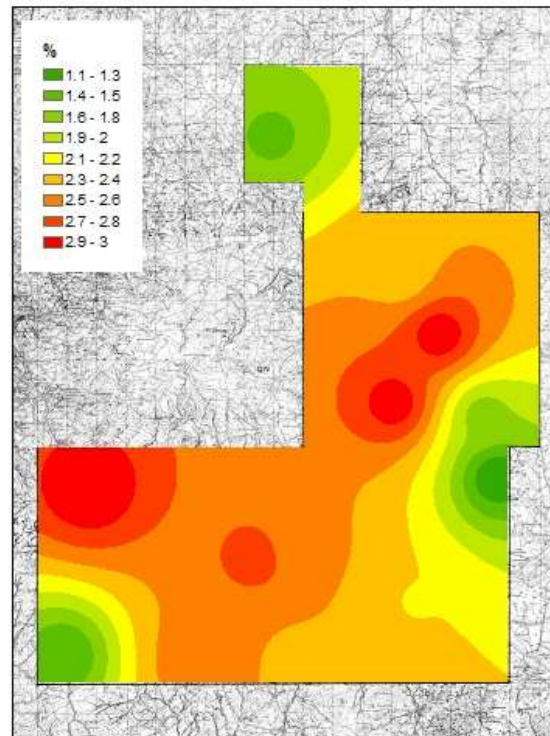


Mappe tematiche di isoconcentrazione: berillio, azoto, bromo
biosensore utilizzato *Spartium junceum*

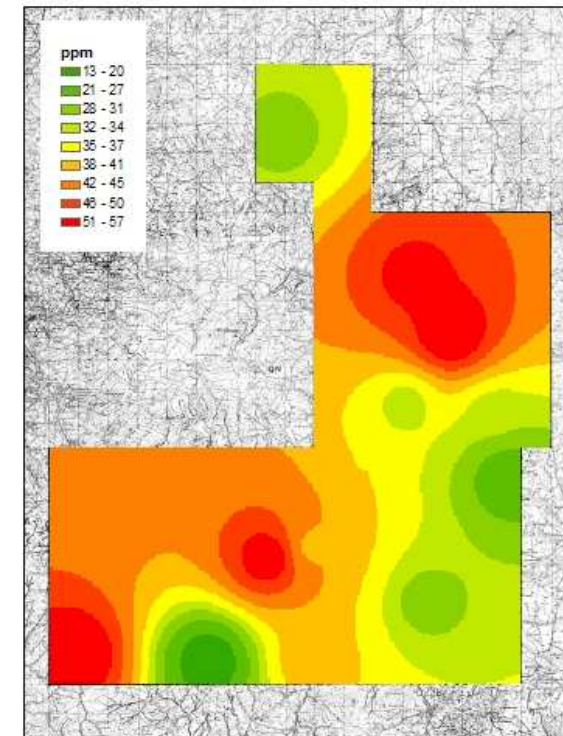
Berillio



Azoto

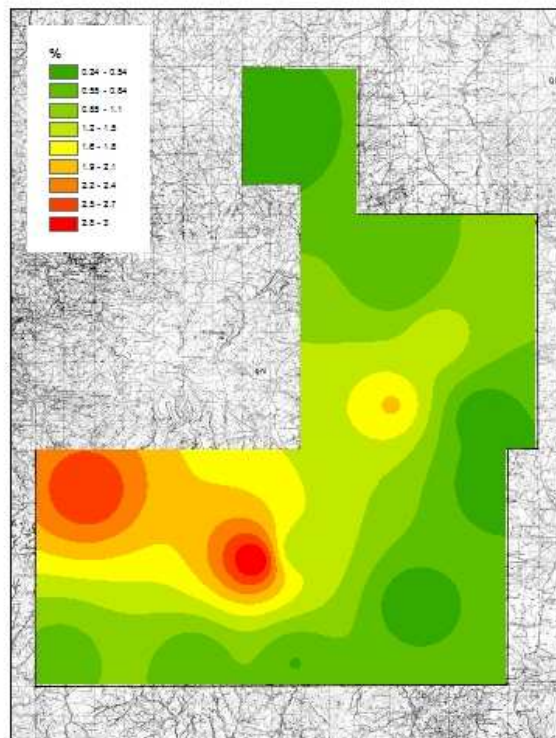


Boro

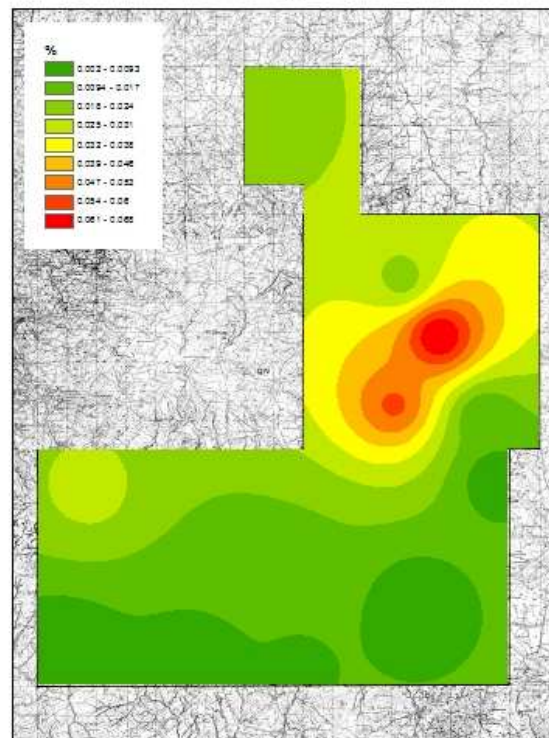


Mappe tematiche di isoconcentrazione delle diverse tipologie di zolfo biosensore utilizzato *Spartium junceum*

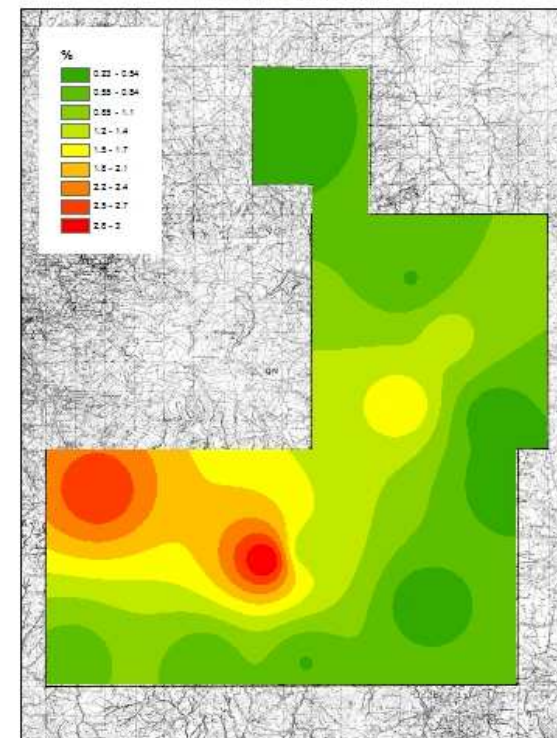
Zolfo totale



Zolfo organico



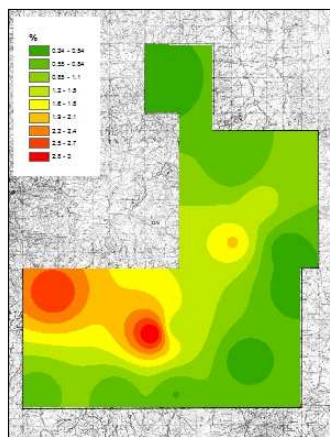
Zolfo inorganico



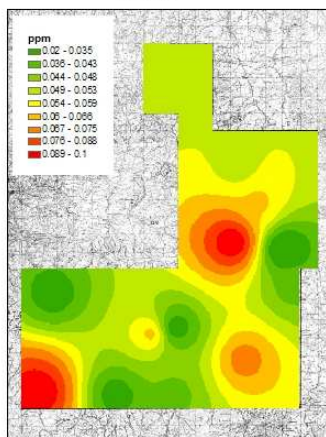


Mappe tematiche di isoconcentrazione dei principali elementi biosensore utilizzato *Spartium junceum*

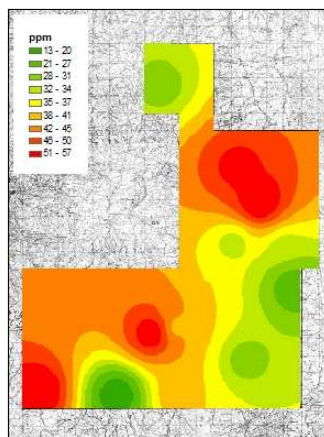
Zolfo totale



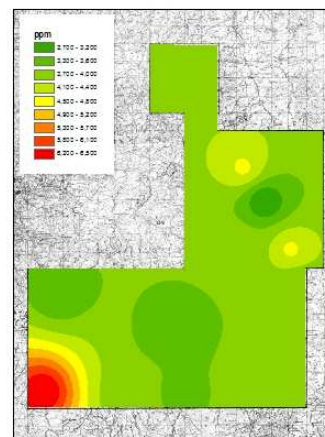
Berillo



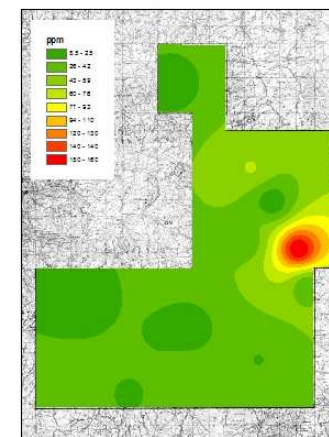
Boro



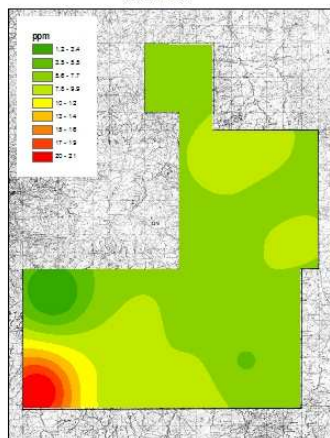
Alluminio



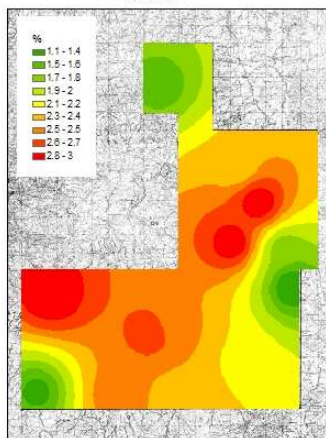
Vanadio



Cromo



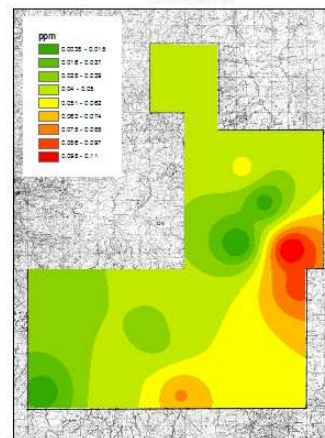
Azoto



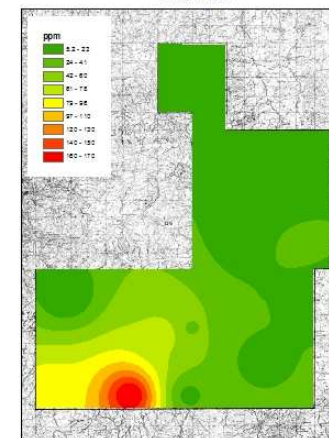
Arsenico



Mercurio



Piombo



A.R.P.A.T.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO
AVANZATO
SUL TERRITORIO DELL'AMIATA
GESTIONE DELLA RETE

GESTIONE
ANNO 2004

ALLEGATO 5: MATRICI DI CORRELAZIONE

Strategie Ambientali S.r.L.

Il livello dell'**Associazione lineare** fra due variabili quantitative, il cui peso è determinato dalla concentrazione dell'elemento chimico, è analizzato con il **Coefficiente di Correlazione** lineare di Pearson (r). Il valore di r può variare fra -1 e +1 (associazione assoluta). Lo 0 rappresenta la mancanza di associazione. Nei grafici in figura 2 e 3, non viene riportato il valore, ma la retta di correlazione, che può variare la sua posizione da + 45° ($r = +1$) a - 45° ($r = -1$), quando la retta si trova sull'orizzontale il valore della r è uguale a zero.

1. Con $r = +1$ la correlazione tra due variabili è massima, significa che al variare di una, varia con la stessa intensità anche l'altra. es. se l'alluminio aumenta, anche il piombo aumenta con la stessa intensità.
2. Con $r = -1$ la correlazione tra due variabili è massima ma inversa, esprime che al variare di una variabile l'altra varia con la stessa intensità ma in modo opposto. Es. all'aumentare dell'alluminio il piombo varia con la stessa intensità ma in segno opposto cioè diminuisce.
3. Con $r = 0$ le variabili sono totalmente non correlate tra loro, ovvero al variare di una l'altra si comporta in modo indipendente e non prevedibile.

I grafici di seguito riportati rappresentano in sintesi le relazioni tra gli elementi, ed evidenziano con i punti la distribuzione delle concentrazioni di due singoli elementi lungo i 2 assi cartesiani, e con la retta la relazione esistente. Vengono letti sull'incrocio della verticale di un elemento e l'orizzontale dell'altro (vedi figura 1).

La matrice di correlazione è sempre simmetrica, e sulla diagonale principale riporta valori sempre unitari.

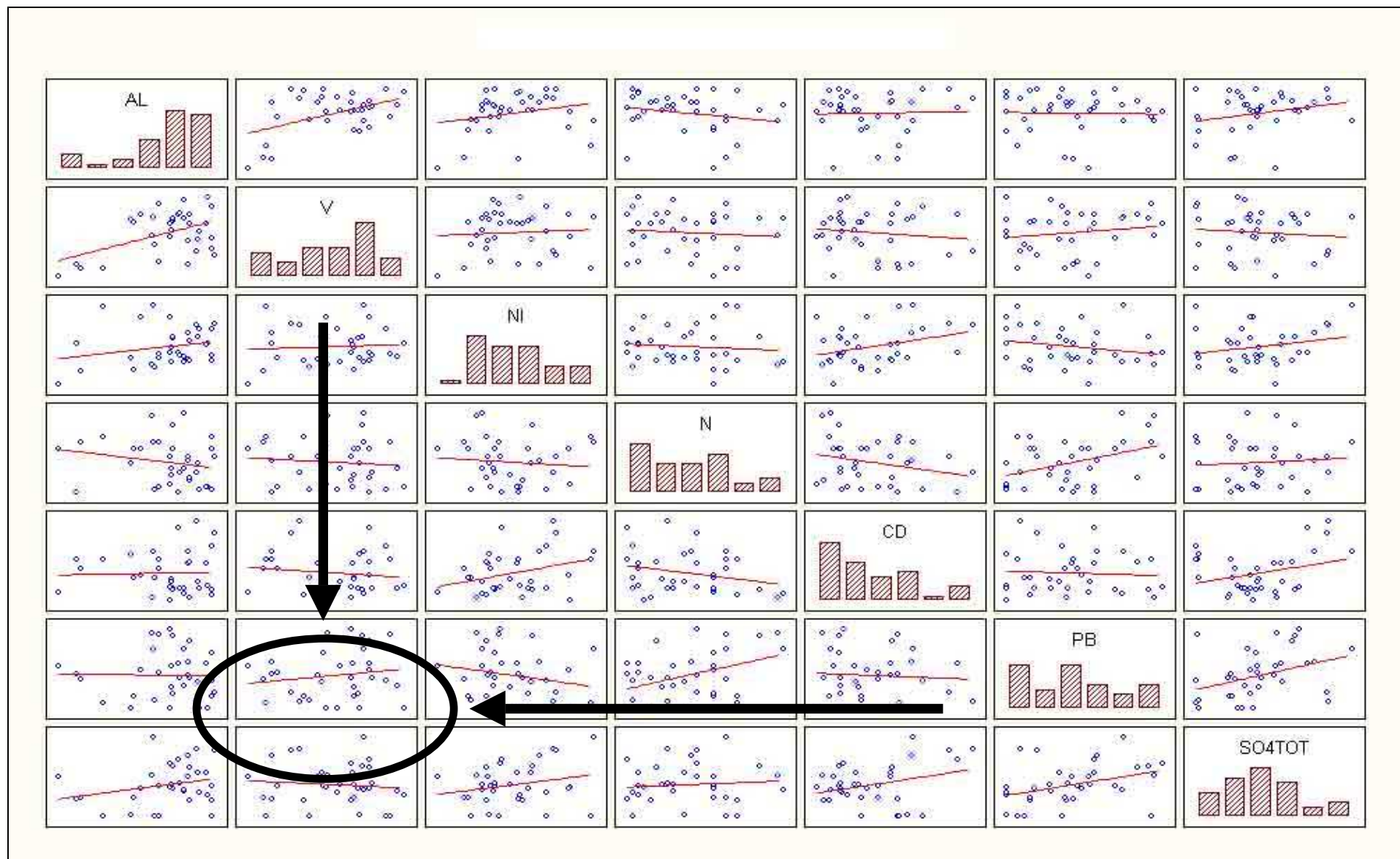


Figura 1 Esempio di lettura dei grafici relativi alle matrici di correlazione

Matrix Plot (QUERCUS.STA 14v*14c)

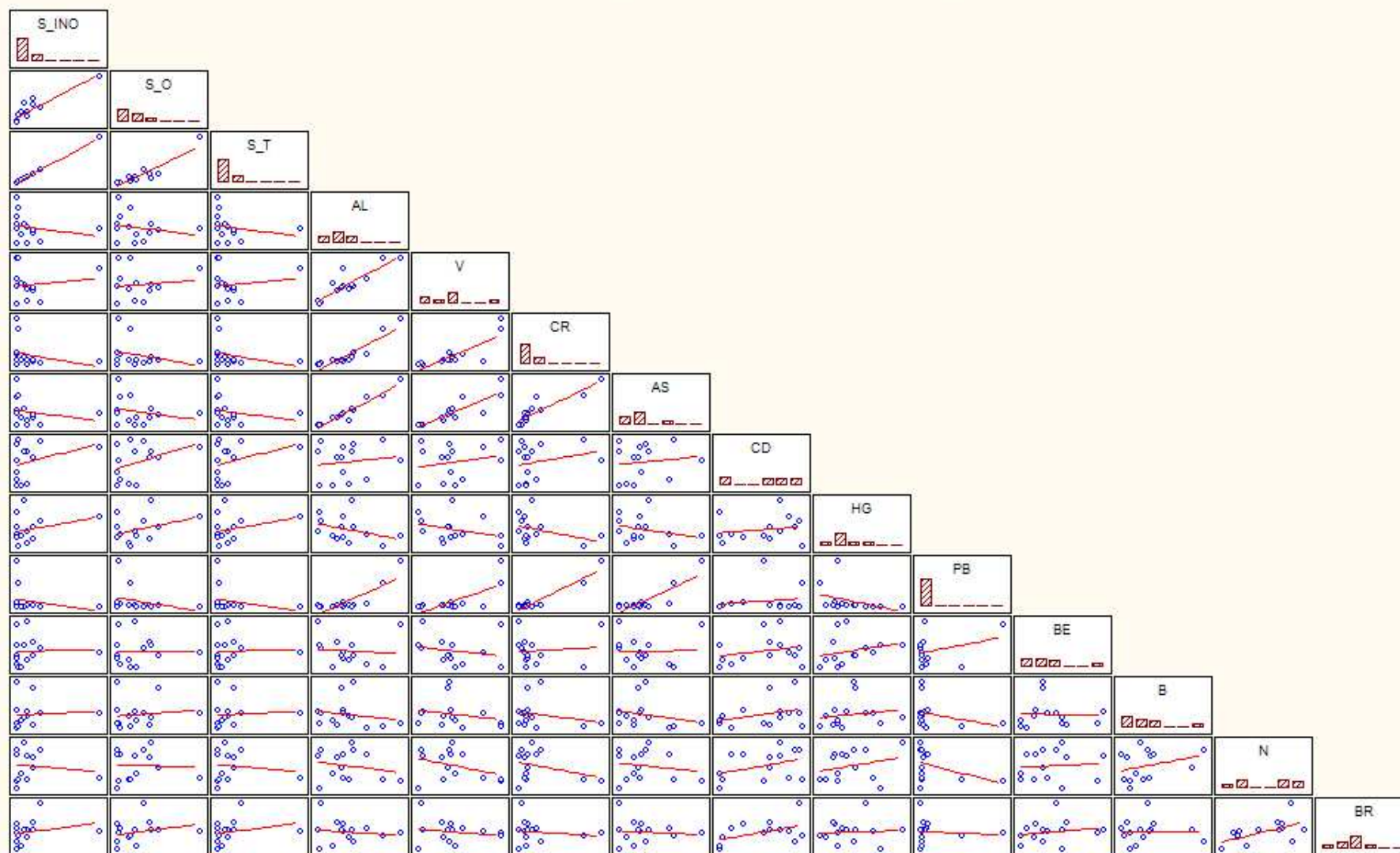


Figura 2 Matrice di correlazione in forma grafica, sviluppata sul biosensore *Quercus spp.*

Matrix Plot (SPARTIUM.STA 14v*14c)

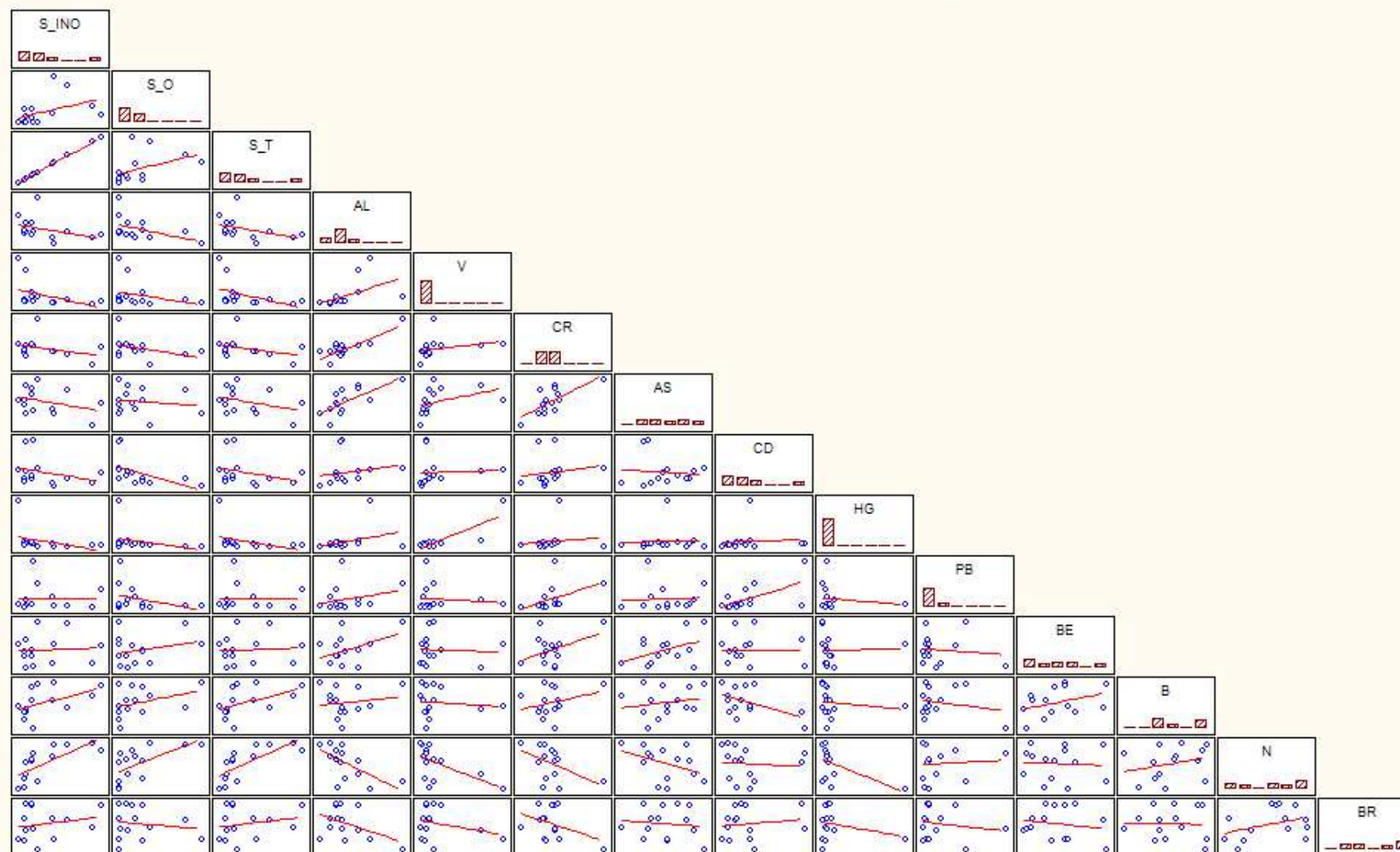


Figura 3 Figura 2 Matrice di correlazione in forma grafica, sviluppata sul biosensore *Spartium junceum*.

A.R.P.A.T.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO
AVANZATO
SUL TERRITORIO DELL'AMIATA
GESTIONE DELLA RETE

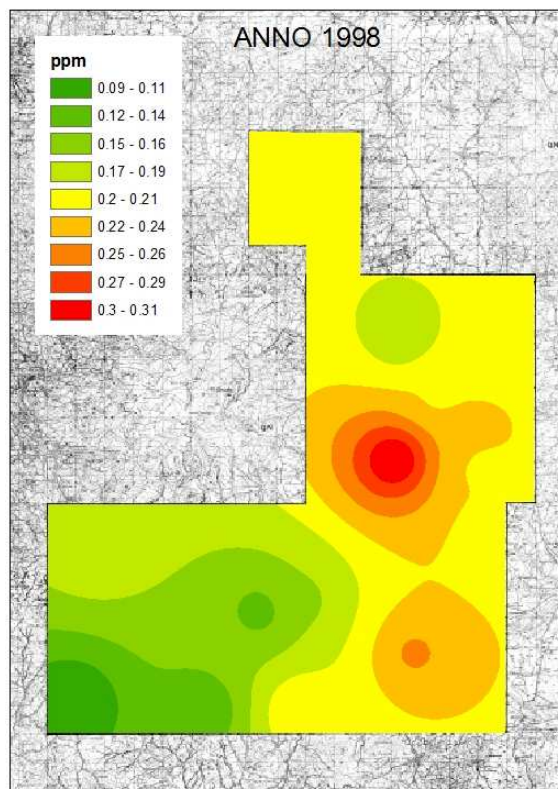
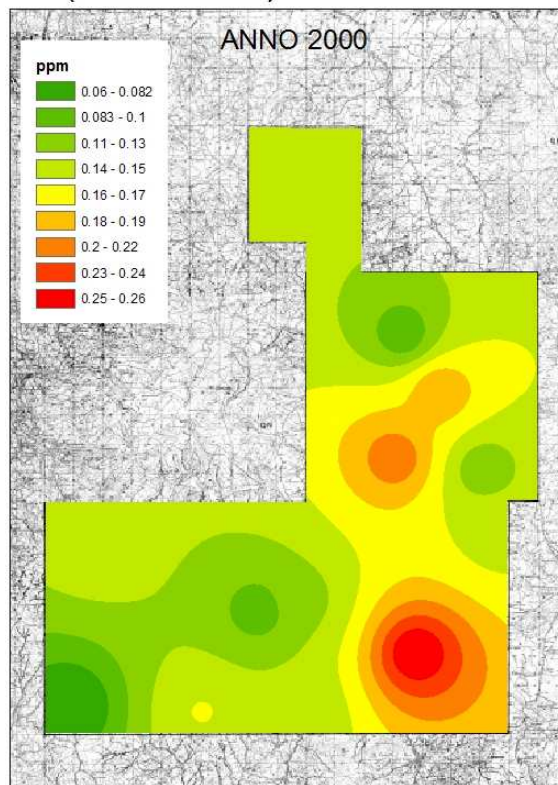
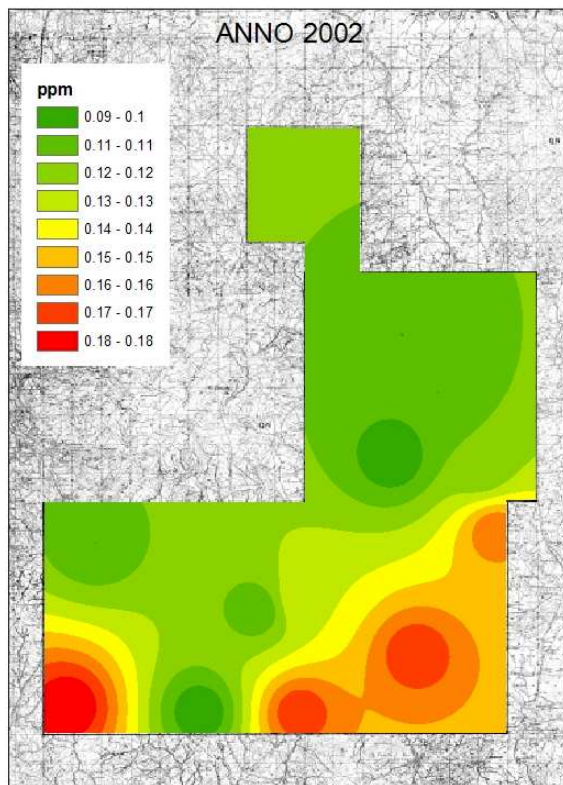
GESTIONE
ANNO 2004

ALLEGATO 6: ESEMPIO DI ANALISI SPAZIALE
EVOLUTIVA DEGLI ELEMENTI

Strategie Ambientali S.r.L.



Esempio di studio dell'evoluzione storico-spaziale del mercurio sul territorio amiatino (1998-2002)



0 2,500 5,000 10,000 Metri 1:150,000

A.R.P.A.T.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO
AVANZATO
SUL TERRITORIO DELL'AMIATA
GESTIONE DELLA RETE

GESTIONE
ANNO 2004

**ALLEGATO 7: ANALISI CHIMICHE DEI
BIOSENSORI**

Strategie Ambientali S.r.L.

Tabella 1 Risultati analisi chimiche in *Spartium junceum*

Codice	S_in	S_or	S_t	Al	V	Cr	As	Cd	Hg	Pb	Be	B	N	Br	sb
	%	%	%	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	%	mg/Kg	mg/Kg
1A	0.097	0.003	0.100	4496	159.983	9.200	1.149	0.140	0.109	33.650	0.025	31.700	1.650	5.000	<0.1
1B	0.174	0.007	0.181	4496	59.983	9.200	1.099	0.065	0.053	18.150	0.053	52.600	2.240	9.800	<0.1
1C	0.426	0.023	0.448	2746	13.983	6.700	0.499	0.000	0.011	11.650	0.062	57.300	2.920	3.300	<0.1
1D	0.581	0.018	0.599	3746	32.483	5.700	1.049	0.070	0.004	11.150	0.096	32.300	2.910	7.000	<0.1
2A	0.871	0.009	0.880	3210	8.483	1.200	0.199	0.030	0.034	6.150	0.032	43.800	2.970	5.600	<0.1
2B	0.987	0.004	0.991	3496	23.483	8.700	0.749	0.120	0.030	68.150	0.061	55.000	2.670	9.700	<0.1
2C	0.194	0.001	0.195	3746	23.483	9.200	0.549	0.410	0.049	168.150	0.027	12.800	2.530	5.300	<0.1
2D	0.232	0.001	0.233	6496	40.983	20.700	1.299	0.160	0.011	88.150	0.099	56.400	1.350	1.200	<0.1
3A	0.406	0.005	0.412	3246	18.483	6.700	0.599	0.030	0.045	40.150	0.033	40.200	2.440	7.300	<0.1
3B	0.077	0.001	0.078	3596	31.470	6.350	0.699	0.074	0.090	8.700	0.043	20.900	1.140	7.300	<0.1
3C	0.097	0.001	0.097	3696	24.970	5.350	0.489	0.394	0.060	13.700	0.071	29.000	2.150	9.900	<0.1
3D	0.174	0.003	0.177	3478	40.970	9.850	0.949	0.094	0.075	18.200	0.045	39.900	2.300	10.000	<0.1
R1	0.077	0.007	0.084	3896	20.970	7.350	0.799	0.039	0.041	5.200	0.050	29.300	1.500	3.000	<0.1
R2	0.009	0.001	0.010	4996	214.970	10.350	0.799	0.144	0.746	17.700	0.064	34.900	1.040	3.100	<0.1

Tabella 2 Risultati delle analisi chimiche in *Quercus Spp.*

Codice	S_in	S_or	S_t	Al	V	Cr	As	Cd	Hg	Pb	Be	B	N	Br	sb
	%	%	%	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	%	mg/Kg	mg/Kg
1A	0.213	0.003	0.216	4296	19.970	4.850	0.549	0.100	0.045	9.700	0.028	52.100	1.360	4.300	<0.1
1B	0.010	0.001	0.010	10741	49.975	34.250	2.795	0.200	0.075	261.850	0.106	42.700	1.270	5.300	<0.1
1C	0.019	0.001	0.020	6491	29.975	8.750	1.795	0.120	0.086	25.350	0.019	35.647	2.220	6.500	<0.1
1D	0.212	0.005	0.217	541	8.975	1.600	0.305	0.240	0.098	16.850	0.113	57.200	2.160	6.100	<0.1
2A	0.484	0.008	0.491	891	7.975	2.750	0.335	0.285	0.150	3.350	0.056	55.800	2.380	12.700	<0.1
2B	0.010	0.001	0.010	4991	22.975	10.250	1.095	0.275	0.116	9.850	0.040	96.800	2.410	3.300	<0.1
2C	0.010	0.000	0.010	716	6.475	1.800	0.340	0.090	0.188	7.350	0.062	42.600	1.020	1.300	<0.1
2D	0.009	0.000	0.010	3741	23.475	5.250	0.995	0.150	0.068	27.350	0.031	59.800	2.220	7.400	<0.1
3A	0.348	0.009	0.357	2991	18.975	4.250	0.745	0.215	0.064	13.850	0.068	40.000	2.120	7.900	<0.1
3B	1.665	0.023	1.687	3741	40.475	4.250	0.945	0.260	0.169	8.850	0.044	56.400	1.390	5.800	<0.1
3C	0.329	0.012	0.341	3491	21.975	5.250	0.895	0.215	0.120	10.850	0.039	88.200	1.760	6.100	<0.1
3D	0.174	0.009	0.184	4741	24.475	7.250	1.195	0.240	0.248	6.350	0.062	49.600	2.650	6.200	<0.1
R1	0.058	0.004	0.062	8496	49.983	27.200	1.949	0.295	0.026	133.150	0.012	37.900	1.340	4.500	<0.1
R2	0.098	0.005	0.104	2496	25.983	4.700	0.749	0.090	0.075	8.150	0.013	46.600	1.530	2.000	<0.1

Tabella 3 Risultati delle analisi chimiche in Pinus spp

Codice	As	N	Al	V	Cr	Cd	Hg	Pb	S tot	S in	sor	Be	B	Br	sb
	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1A	<0,1	1.76	4932.22	29.20	3.74	0.16	0.17	15.19	0.25	0.08	0.18	N.P.	91.6	N.P.	<0.001
1B	<0,1	1.81	4290.72	21.40	7.15	0.15	0.20	9.42	0.23	0.12	0.12	N.P.	37	N.P.	<0.001
1C	<0,1	1.91	5362.00	29.10	3.77	0.16	0.17	10.32	0.25	0.08	0.16	N.P.	37.2	N.P.	<0.001
1D	<0,1	1.95	6836.28	15.30	3.51	0.10	0.16	9.74	0.26	0.13	0.13	N.P.	84	N.P.	<0.001
2A	<0,1	1.57	6428.10	16.90	12.71	0.15	0.18	12.78	0.22	0.09	0.13	N.P.	84	N.P.	<0.001
2B	<0,1	1.55	3019.39	18.70	11.91	0.13	0.19	3.09	0.27	0.17	0.10	N.P.	81.9	N.P.	<0.001
2C	<0,1	1.98	1802.31	5.80	8.02	0.14	0.16	3.03	0.28	0.11	0.17	N.P.	20.2	N.P.	<0.001
2D	<0,1	1.95	6967.05	11.90	16.57	0.10	0.18	4.94	0.28	0.11	0.17	N.P.	78.9	N.P.	<0.001
3A	<0,1	1.92	2741.67	19.90	5.78	0.19	0.19	16.12	0.23	0.14	0.10	N.P.	95.5	N.P.	<0.001
3B	<0,1	1.80	1691.11	29.20	16.58	0.17	0.19	2.44	0.22	0.13	0.09	N.P.	100.5	N.P.	<0.001
3C	<0,1	1.87	3950.40	23.20	12.01	0.12	0.18	4.08	0.25	0.13	0.12	N.P.	98.6	N.P.	<0.001
3D	<0,1	1.99	2985.23	20.90	3.31	0.12	0.20	11.93	0.21	0.12	0.08	N.P.	107.7	N.P.	<0.001
R1	<0,1	2.16	4482.72	19.40	19.64	0.11	0.21	16.74	0.29	0.13	0.15	N.P.	31.3	N.P.	<0.001
R2	<0,1	1.90	4513.09	24.10	5.75	0.19	0.21	8.35	0.27	0.16	0.10	N.P.	26	N.P.	<0.001