

ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

MONITORAGGIO DELLE AREE GEOTERMICHE



RAPPORTO FINALE ANNO 2005



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

Luglio 2006

MONITORAGGIO DELLE AREE GEOTERMICHE

CONTROLLO EMISSIONI

QUALITA' DELL'ARIA

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO AVANZATO

Relazione di sintesi al Dicembre 2005

Il presente lavoro illustra le attività svolte da ARPAT alla data del 31.12.2005 sugli aspetti ambientali connessi alle pressioni esercitate dalla coltivazione dei fluidi geotermici ed è la prosecuzione delle seguenti pubblicazioni inviate a tutte le Autorità competenti:

- *Rapporto Maggio 2005*
- *Rapporto Dicembre 2003*
- *Rapporto Luglio 2002*
- *Rapporto Aprile 2001*
- *Rapporto Aprile 1999*
- *Rapporto Novembre 1997*

INDICE

	<i>Pag</i>
1 PREMESSA	4
2 CONTROLLO DELLE EMISSIONI	
2.1 PIANIFICAZIONE DELL'ATTIVITA'	5
2.2 QUADRO DI SINTESI DEGLI IMPIANTI CONTROLLATI	6
2.3 RISULTATI	9
3 MONITORAGGIO DELLA QUALITA' DELL'ARIA	
3.1 SISTEMI DI RILEVAMENTO DELLA QUALITA' DELL'ARIA E POSTAZIONI DI MISURA	15
3.2 VALORI DI RIFERIMENTO E QUADRO COMPLESSIVO	15
3.3 RISULTATI	16
4 BIOMONITORAGGIO	
4.1 INTRODUZIONE	17
4.2 RIPROGETTAZIONE DELLA RETE	17
4.3 PERIODI DI CAMPIONAMENTO	17
4.4 METODICHE UTILIZZATE NELLA GESTIONE DELLA RETE E NELL'INTERPRETAZIONE DEI RISULTI	18
4.5 ANALISI DELL'ANDAMENTO DEI LIVELLI DI CONCENTRAZIONE DEGLI ELEMENTI E CONCLUSIONI	18
Allegato 1 Controllo delle emissioni, Anno 2005	21
Allegato 2 Monitoraggio della Qualità dell'Aria, Anno 2005	59
Allegato 3 Biomonitoraggio integrato Avanzato, Gestione della Rete Anno 2005	76
Allegato 4 Decreto n° 2750 del 12 maggio 2003	127
Allegato 5 Glossario	146

1 PREMESSA

Il presente rapporto illustra le attività di controllo e monitoraggio nelle aree geotermiche svolte da ARPAT nell'anno 2005, in prosecuzione delle iniziative già avviate negli anni precedenti.

L'attività di ARPAT in questo settore energetico, che sfrutta la coltivazione dei fluidi geotermici, è iniziata nel 1996 e si è sviluppata, incrementandosi, nel corso dei successivi anni.

All'originale attività, improntata sulla creazione di un archivio storico, nonché sulla realizzazione di uno studio paesistico-territoriale e sull'effettuazione di indagini per la conoscenza delle implicazioni ambientali esercitate sulle diverse matrici dallo sfruttamento dei fluidi geotermici, nell'ultimo quadriennio si è affiancata anche l'attività di controllo delle emissioni degli impianti geotermoelettrici a seguito di specifiche convenzioni stipulate con la Regione Toscana. I risultati sono stati divulgati con i Rapporti pubblicati a Novembre 1997, Aprile 1999, Aprile 2001, Dicembre 2003 e Maggio 2005.

Questo rapporto "Monitoraggio delle aree geotermiche – Rapporto Finale Anno 2005" di ARPAT, che integra i precedenti aggiornandoli al 31.12.2005, riporta i risultati conseguiti nell'anno 2005 nello svolgimento delle attività di:

1. controllo delle emissioni degli impianti di coltivazione dei fluidi geotermici;
2. monitoraggio della qualità dell'aria;
3. biomonitoraggio integrato avanzato, con riprogettazione della rete.

2 CONTROLLO DELLE EMISSIONI

In relazione alla scheda di progetto A6 “Progetto Regionale PM10 e Monitoraggio delle emissioni”, contenuta nel “Piano regionale di azione ambientale 2004-2006” approvato con Deliberazione n° 29 del 2 marzo 2004, e in riferimento alla Deliberazione della Giunta Regionale n. 200 del 7.02.2005 è stato affidata ad ARPAT, con regime convenzionale, la prosecuzione del monitoraggio delle emissioni degli impianti geotermoelettrici per l’anno 2005. Il Decreto n. 1255 del 1.03.2005 del Dirigente responsabile dell’Area di coordinamento “prevenzione integrata degli inquinamenti e servizi a rilevanza ambientale” ha disciplinato la convenzione, stipulata in data 6.04.2005 che prevedeva un programma di attività organizzata su due aree territoriali, l’Area Critica 20 “Amiata” e le zone fuori area critica.

Per l’area critica era prevista la ripetizione delle misure ad una centrale con l’impianto di abbattimento AMIS, in provincia di Grosseto, e la verifica dell’efficacia dell’AMIS di nuova installazione su una centrale in provincia di Siena.

Per le altre zone il programma comprendeva il controllo completo di cinque centrali, di cui una in provincia di Grosseto, due per complessivi tre gruppi in provincia di Pisa ed una in provincia di Siena. Infine doveva essere effettuato anche un controllo semplice, senza verifica del drift, ad una centrale da individuare nel corso dell’attuazione del programma.

La convenzione prevedeva inoltre il controllo amministrativo degli impianti sottoposti a verifica tecnica negli anni 2002÷2003 e quelli controllati tecnicamente per la prima volta nel 2005.

2.1 PIANIFICAZIONE DELL’ATTIVITA’

Sono state individuate le centrali da sottoporre a controllo e definita la pianificazione che si è articolata sostanzialmente su tre macroattività:

- 1- controllo delle emissioni alle 8 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, con esclusione di quei metalli che sulla base dell’esperienza maturata sono risultati non rilevanti nelle emissioni degli impianti di coltivazione dei fluidi geotermici. Per 1 di queste centrali il controllo è stato di tipo semplice, ossia senza la determinazione del drift. Inoltre, considerato che dagli accertamenti effettuati nell’anno 2004 restava da verificare/confermare il rendimento complessivo di centrale a carico del mercurio dell’impianto di abbattimento AMIS a servizio delle centrali TRAVALE 3-TRAVALE 4, ubicate in provincia di Grosseto, è stato deciso di ripetere le misure anche su tali impianti, concordando con il Gestore una specifica prova d’intercalibrazione;
- 2- controllo degli atti autorizzativi per le centrali sottoposte a prima verifica tecnica nell’anno 2005, nonché agli impianti oggetto del controllo analitico negli anni 2002÷2003;
- 3 verifica e valutazione degli esiti dell’attività di cui ai punti precedenti.

2.2 QUADRO DI SINTESI DEGLI IMPIANTI CONTROLLATI

L'attività di controllo tecnico delle emissioni ha riguardato n° 10 centrali, rispetto alle 8 previste, e 3 impianti di abbattimento AMIS attualmente in esercizio. L'incremento delle 2 centrali è conseguente alla decisione di ripetere la verifica dell'efficacia dell'impianto di abbattimento AMIS in servizio comune nelle due centrali TRAVALE 3 e TRAVALE 4. La verifica ha comportato anche l'esecuzione di una prova d'intercalibrazione mirata al campionamento del mercurio in torre, secondo il metodo EPA 29 modificato, concordata con il Gestore.

Gli impianti di coltivazione dei fluidi geotermoelettrici sottoposti al controllo tecnico delle emissioni sono state:

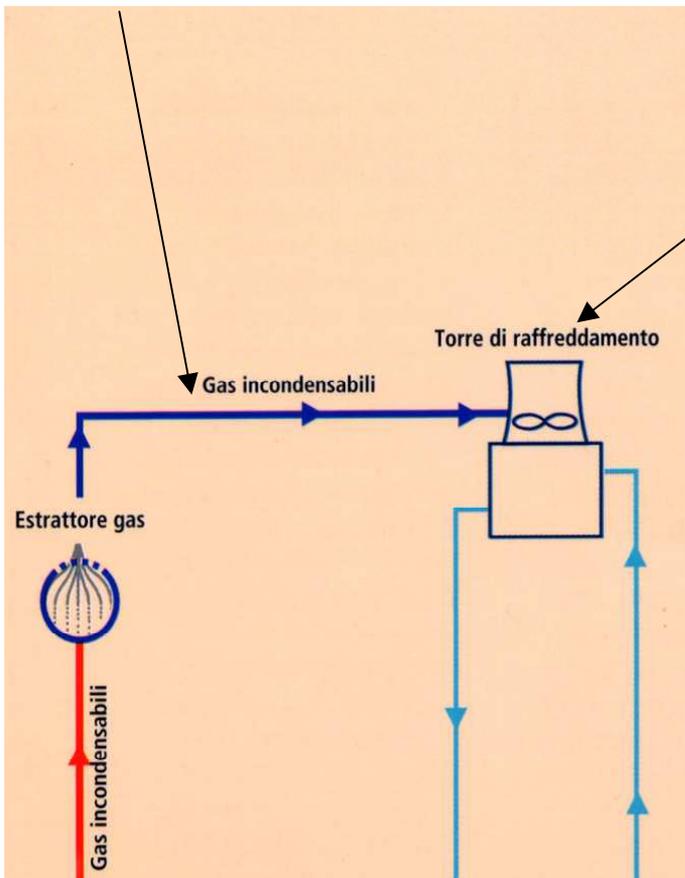
- VALLE SECOLO (con due gruppi da 60 MWe ciascuno), FARINELLO (con un gruppo da 60 MWe), nel Comune di Pomarance (PI)
- NUOVA LAGO (con un gruppo da 10 MWe), nel Comune di Monterotondo Marittimo (GR)
- TRAVALE 4 (con gruppo da 40 MWe) in assetto senza AMIS, TRAVALE 3 + TRAVALE 4 + AMIS (rispettivamente con gruppo da 20 MW e con gruppo 40 MW, servite entrambe da un unico AMIS), nel Comune di Montieri (GR)
- BAGNORE 3 + AMIS, (con gruppo da 20 MW), nel Comune di Santa Fiora (GR)
- NUOVA RADICONDOLI (con gruppo da 40 MWe), nel Comune di Radicondoli (SI)
- PC3 + AMIS (con gruppo da 20 MWe), nel Comune di Piancastagnaio (SI).

I controlli tecnici hanno compreso gli inquinanti, normati e non, 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 in *allegato 4* per la descrizione dettagliata dei criteri e delle modalità operative adottate. In particolare la procedura ha introdotto un criterio di compensazione del riferimento normativo "dell'emissione media oraria su base mensile", rappresentato dalla potenza mensile massima corrispondente al "più grande dei valori assunti dalla potenza media mensile in un periodo di 2 anni". Pertanto le misure di emissione sono effettuate sulle centrali funzionanti ad una potenza compresa entro \pm il 10% della rispettiva potenza mensile massima, ritenendo che in questa condizione risulti soddisfatto il riferimento normativo dell'emissione media oraria su base mensile. Inoltre per quanto riferibile ai punti di campionamento, di seguito si riportano gli schemi previsti dalla procedura, da cui sono visibili i flussi, i punti di campionamento e gli inquinanti campionati nelle due configurazioni di impianto, senza e con AMIS.

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

COMPRESSORE
H ₂ S
Hg gassoso
As gassoso
NH ₃

Emissioni Totali
H ₂ S
Hg (come sale disciolto nel Drift)
As (come sale disciolto nel Drift)
H ₃ BO ₃ (come sale disciolto nel Drift)
NH ₃ gassosa
Hg gassoso
As gassoso
Hg totale
As totale



TORRE
H ₂ S (gassoso)
Hg (come sale disciolto nel Drift)
As (come sale disciolto nel Drift)
H ₃ BO ₃ (come sale disciolto nel Drift)
NH ₃ (gassoso)
Hg (gassoso)
As (gassoso)

Figura 2: Punti di campionamento alle centrali senza AMIS

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

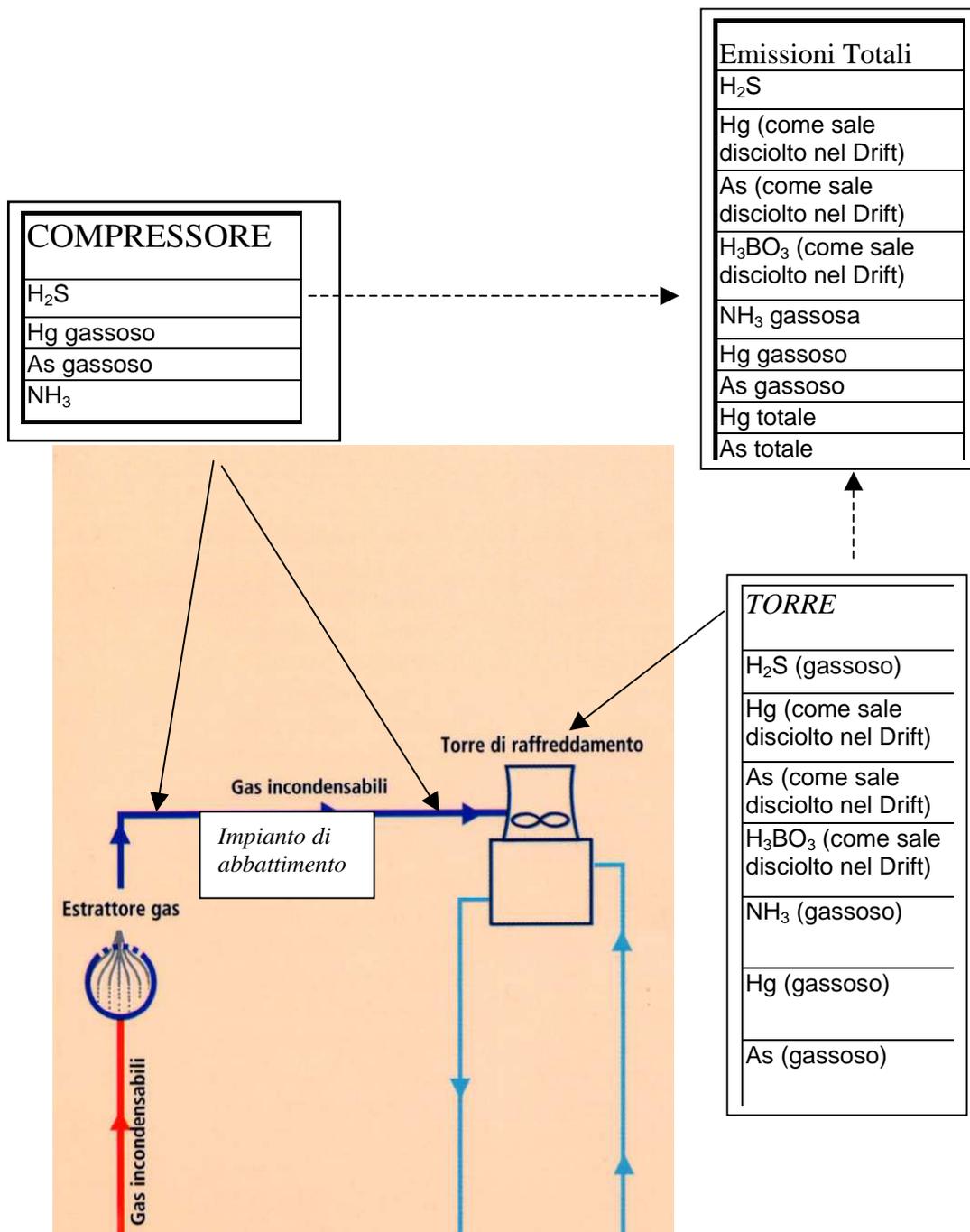


Figura 2: Punti di campionamento alle centrali con AMIS

La verifica amministrativa degli atti autorizzativi, che ha avuto come data di riferimento il 31.12.2004, ha riguardato 12 centrali, comprendendo sia quelle sottoposte a prima verifica tecnica nel 2005, sia gli impianti oggetto del controllo analitico negli anni 2002÷2003. In questo modo tutti i 22 impianti complessivamente controllati da ARPAT sono stati oggetto sia di verifica tecnica che amministrativa.

Gli impianti di coltivazione dei fluidi geotermoelettrici oggetto della verifica amministrativa sono stati:

- VALLE SECOLO, FARINELLO, NUOVA SERRAZZANO, nel Comune di Pomarance (PI)
- NUOVA CASTELNUOVO, SELVA 1, nel Comune di Castelnuovo di Val di Cecina (PI)
- MONTEVERDI 1, nel Comune di Monteverdi Marittimo (PI)
- NUOVA LAGO, CARBOLI 1, nel Comune di Monterotondo Marittimo (GR)
- NUOVA RADICONDOLI, nel Comune di Radicondoli (SI)
- PC2, PC4, PC5, nel Comune di Piancastagnaio (SI)

2.2.1 Prova d'intercalibrazione

Sulle centrali TRAVALE 3 e TRAVALE 4 è stata effettuata a livello delle torri una prova d'intercalibrazione con il Gestore, per confrontare le rispettive condizioni operative di campionamento ed analisi del Mercurio e valutare le reciproche caratteristiche di accuratezza / precisione.

La prova si è articolata nel seguente modo:

- prelievi contemporanei utilizzando il sistema di prelievo sperimentato nel 2004 e risultato quello più idoneo all'operazione. Il sistema è formato da una linea di campionamento in teflon in grado di effettuare un prelievo in simultanea da 4 punti distanziati circa 3 m e disposti secondo direzioni ortogonali;
- esecuzione di n° 2 prelievi su ciascuna torre delle due centrali, per complessivi quattro campioni. Per ogni centrale un campione è stato prelevato adottando le condizioni operative del Gestore, l'altro quelle di ARPAT. Nel complesso due campioni, corrispondenti ad uno per centrale, sono stati prelevati dal Gestore, altri due, anch'essi corrispondenti ad uno per centrale, da ARPAT;
- tutti i campioni trattati sono stati suddivisi in due aliquote e ciascuna singola aliquota è stata analizzata separatamente dal Gestore e da ARPAT, provvedendo al trattamento preliminare ed adottando le rispettive condizioni operative;
- validazione e confronto dei risultati.

2.3 RISULTATI

I risultati dei controlli effettuati ad ogni centrale sono stati riassunti in un report specifico per centrale che permette di riassumere tutte le informazioni disponibili e prodotte dagli accertamenti. I reports sono contenuti in *allegato 1c*.

Il controllo analitico delle emissioni nel corrente anno ha interessato 10 centrali, con una potenza complessiva installata pari a 370 MW, corrispondente a circa il 49,7 % di quella complessiva regionale (744,5 MW) fornita dalle 29 centrali in esercizio al dicembre 2004, il cui elenco è riportato in *allegato 1a* alla presente. Considerati i precedenti controlli, iniziati nel 2002, gli impianti verificati salgono complessivamente a 22, contro i 29 attualmente in esercizio (equivalenti pertanto al 75,9 % dell'intero parco geotermoelettrico), con una potenza pari a 552,5 MW che corrisponde al 74,2 % di quella complessiva regionale. Nel corso del triennio su 5

impianti sono stati ripetuti i controlli in relazione ad elementi di criticità territoriale o perché dotati di AMIS.

Nel 2005 sono stati prelevati e analizzati 356 campioni, comprese le acque di reiniezione, per complessive 1041 determinazioni analitiche. A queste si aggiungono anche 92 misure dei parametri fisici del fluido (T, P, V e Q), effettuate congiuntamente con il Gestore direttamente sugli impianti.

L'impegno tecnico ed analitico associato all'attività svolta nel quadriennio 2002÷2005 è riepilogato nella tabella sottostante

Anno	Attività				
	n° centrali	Potenza (MWe)	n° campioni	n° determinazioni	n° misure parametri fisici
2002÷2003	12	248	790	4692	108
2004	9	200	336	1068	82
2005	10	370	356	1041	92
Totale	31 (22)¹	818	1482	6801	282

Vista la rilevante attività svolta si può considerare che il quadro conoscitivo costruito è sufficientemente rappresentativo delle condizioni emissive del settore geotermico in Toscana.

La verifica amministrativa degli atti autorizzativi alle 12 centrali (2002-2003) ha completato il quadro dei controlli ARPAT al complessivo dei 22 impianti.

Presso il Gestore sono state reperite le autorizzazioni delle centrali oggetto del primo controllo tecnico nel 2005, il cui elenco con i relativi limiti alle emissioni è riportato *nell'allegato Ib* alla presente, mentre erano già disponibili presso il Dipartimento quelle relative alle centrali già controllate negli anni precedenti. I relativi elenchi con i limiti di emissione sono riportati nei rapporti 2002÷2003 e 2004 a cui si rimanda.

Previa istruttoria per singola centrale, la verifica amministrativa si è svolta con il Gestore, nella Sede di Larderello, in due sedute, rispettivamente il 15.07.2005 ed il 28.09.2005.

Come già indicato nel precedente Rapporto Finale 2004, a cui si rimanda per i dettagli, la disomogeneità degli atti autorizzativi ha costituito l'elemento di maggior difficoltà emerso nell'istruttoria. Gli atti infatti 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.

Il completamento della verifica amministrativa ha confermato che ad oggi non sono disciplinati gli impianti AMIS ed i transitori ed i fuori esercizio delle centrali e delle varie sezioni impiantistiche connesse.

¹ Su 9 impianti le misure sono state ripetute più volte, pertanto le centrali complessivamente controllate sono 22 rispetto alle 29 in esercizio al Dicembre 2004,

2.3.1 Risultati degli accertamenti analitici alle emissioni

In relazione a quanto previsto dalla normativa vigente, DM 12.07.1990, e dai singoli atti autorizzativi, i risultati del controllo tecnico analitico non hanno evidenziato superamenti dei Valori Limite di Emissione.

La valutazione dell'insieme dei risultati, riassunti nelle tabelle dell'*allegato 1d*, e dei fattori di emissione, riportati nelle tabelle dell'*allegato 1e*, confermano alcune considerazioni / valutazioni già formulate nel precedente Rapporto 2004, ossia che:

- i flussi di massa dell'acido solfidrico e del mercurio emessi dalle centrali risultano rilevanti e, per quelle ubicate a Piancastagnaio, elevati. Infatti dai fattori di emissione si denota che gli impianti di quest'area presentano una maggior emissione per unità di MW prodotta.
- la forma prevalente in emissione del mercurio è quella allo stato gassoso, che costituisce pressoché l'intero flusso di massa di tale inquinante, mentre l'arsenico mostra una maggiore variabilità e può ritrovarsi in entrambe le forme (gassoso e sale disciolto). Il flusso di massa complessivo dell'arsenico è comunque sensibilmente inferiore a quello del mercurio di circa un ordine di grandezza. La presenza nel fluido di questo inquinante risulterebbe di tipo territoriale, con i valori maggiori nel campo che alimenta la centrale Travale 4;
- ammoniaca ed acido borico, inquinanti con caratteristiche tossicologiche ed ecotossicologiche rilevanti, sono presenti nelle emissioni delle centrali geotermoelettriche con flussi di massa significativi, ma attualmente non sono normati. La presenza dell'ammoniaca nei fluidi geotermici è ubiquitaria, con un flusso di massa che mediamente è dell'ordine della decina di kg/h, ma che può avere dei massimi con ordine di grandezza delle centinaia di kg/h come nel campo che alimenta la centrale Bagnore 3. Anche la presenza dell'acido borico nei fluidi geotermici è ubiquitaria, ma il livello di emissione sembra dipendere principalmente dalle caratteristiche costruttive della torre di refrigerazione piuttosto che dalla territorialità del campo geotermico. Il flusso di massa dell'acido borico è mediamente dell'ordine di grandezza del kg/h. Trattandosi in entrambi i casi di flussi di massa significativi, o addirittura rilevanti, si ritiene opportuno che sia disciplinata l'emissione di tali inquinanti e che siano avviati studi/ricerche e/o dato seguito a sperimentazioni/applicazioni di tecniche per il loro contenimento/abbattimento;
- AMIS a livello dell'estrattore dei gas incondensabili fornisce percentuali elevate di riduzione del flusso di massa sia dell'acido solfidrico (circa il 99,5%) che del mercurio (circa il 98,3%). Se riferito alle emissioni complessive della centrale il rendimento diminuisce, attestandosi a valori superiori all'80% per l'acido solfidrico e circa il 70% per il mercurio, in conseguenza dell'apporto degli inquinanti dovuto al degassaggio del condensato liquido da parte dell'aria a livello della torre e verso i quali il dispositivo non agisce o agisce solo in modo indiretto;

Le recenti verifiche effettuate per valutare l'efficacia dell'AMIS installato sulle centrali di Travale 3 e Travale 4 sull'abbattimento del mercurio hanno evidenziato un rendimento complessivo di centrale pari al 54,7%, superiore al valore riscontrato nel 2004 pari a circa 16 %.

Fermo restando la necessità di conferma, i rendimenti migliori per questo inquinante sono stati riscontrati sulla centrale PC3 (84 %) che è dotata del prototipo di recente realizzazione, in accordo anche con il miglioramento tecnologico dell'impianto di abbattimento.

2.3.2 Risultati della verifica amministrativa

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

- a. le prescrizioni imposte dagli atti autorizzativi delle centrali soggette a controllo sono rispettate. Dopo approfondimento con i soggetti competenti e con i rispettivi Dipartimenti provinciali ARPAT sono risultate superate anche le limitate eccezioni segnalate nel Rapporto Finale 2004 riguardanti le centrali Nuova Mulinetto, Comune di Castelnuovo Val di Cecina (PI) e Travale 4, Comune di Montieri (GR);
- b. da parte del Gestore è adottato un protocollo di gestione dei dati e delle informazioni riguardanti le emissioni degli impianti geotermoelettrici che comprende:
 - un archivio generale, in forma cartacea ed informatica, suddiviso per singolo impianto con funzioni di registro. L'archivio, gestito 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 fino alla data del 2004 venivano trasmesse annualmente alla Regione le tabelle per la predisposizione dell'IRSE di tutti gli impianti in esercizio. La trasmissione delle tabelle è stata sospesa a seguito di comunicazione inviata dalla Regione al Gestore;
 - 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;
- c. sull'intero territorio regionale interessato dalla coltivazione dei fluidi geotermici, il Gestore ha in esercizio reti di monitoraggio della qualità dell'aria di proprietà e con propria gestione delle centraline fisse. Le reti risultano cinque e misurano tutte l'acido solfidrico ed alcune anche il radon:
 - Amiata, zona Bagnore (tre stazioni) e Piancastagnaio (una stazione);
 - Travale, Montalcinello e Belforte (tre stazioni);
 - Castelnuovo – Larderello (due stazioni);
 - Monterotondo Marittimo - Lustignano (due stazioni);
 - Serrazzano - Canneto – Sasso Pisano (tre stazioni).Per la rilevazione del mercurio il Gestore utilizza un proprio mezzo mobile. Campagne di monitoraggio ambientale, riguardanti le risorse idriche superficiali, la qualità dell'aria e/o il biomonitoraggio con licheni, vengono effettuate, in adempimento di alcune condizioni autorizzative, in proprio o da soggetti istituzionali (AUSL e/o ARPAT) Copia dei risultati di alcune campagne di monitoraggio ambientale sono state consegnate ad ARPAT e/o allegate a procedimenti di SIA presentati in Regione;
- d. 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;
- e. su quattro centrali sono stati installati tre impianti AMIS per l'abbattimento dei flussi di massa dell'acido solfidrico e del mercurio. L'installazione di ulteriori AMIS è stata pianificata dal Gestore, con un cronoprogramma di massima che si dovrebbe completare nel 2007. Non risulta finora disciplinato da specifico atto l'impianto AMIS in esercizio a PC3;
- f. non risulta individuato, d'intesa con la Regione, il piano operativo da attuare in caso di condizioni meteorologiche sfavorevoli nelle quali sia prevedibile un incremento significativo delle immissioni di acido solfidrico nei centri abitati.

2.3.3 Risultati della prova d'intercalibrazione

La valutazione preliminare che emerge dal confronto dei risultati, che dovrà comunque essere oggetto di ulteriore approfondimento, al fine di procedere alla modifica della Procedura regionale evidenzia che:

- le condizioni operative caratterizzate da campionamenti di lunga durata, circa 15 h, e flussi di prelievo dell'ordine dei 2,5 l/min consentono di raccogliere maggiori quantità di mercurio nel singolo campione;
- le prove di laboratorio che prevedono un trattamento preliminare di stabilizzazione della soluzione di campionamento sono caratterizzate da una maggior precisione dei risultati.

2.3.4 Valutazioni conclusive

Sulla base dell'attività svolta nell'anno 2005, considerato quanto sopra esposto, e dettagliato nei reports allegati, in sintesi non si rilevano irregolarità, ma una necessità di azione di regolamentazione, sviluppo tecnologico per l'abbattimento degli inquinanti e razionalizzazione/ottimizzazione dei sistemi di monitoraggio/controllo.

Si confermano le valutazioni conclusive già espresse nel Rapporto Finale 2004 che si riassumono di seguito:

- il buon rendimento dell'abbattimento dell'acido solfidrico e del mercurio a livello dello scarico compressore su tutte le centrali controllate dotate di AMIS (per entrambi i parametri superiore al 98%). Il rendimento dell'impianto di abbattimento diviene minore se si considera l'emissione complessiva di centrale, attestandosi mediamente a valori superiori allo 80 % per l'acido solfidrico e di circa il 70% per il mercurio. Per quest'ultimo inquinante la % di abbattimento diminuisce significativamente per l'impianto AMIS a servizio di Travale 3 e Travale 4. (55 %);
- sebbene i limiti relativi al flusso di massa e, ove questo sia superato, alle concentrazioni siano rispettati si ha tuttavia una emissione rilevante di acido solfidrico e di mercurio per la quasi totalità delle centrali controllate. I flussi di massa sono particolarmente rilevanti per le centrali ubicate a Piancastagnaio. Considerato che l'AMIS riduce i flussi di massa di entrambi gli inquinanti (mediamente di un valore superiore allo 80% per l'acido solfidrico e di circa il 70% per il mercurio dei valori di una centrale), sarebbe opportuno che le Amministrazioni concertassero un programma di messa in esercizio dell'impianto di abbattimento;
- 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, come ammoniaca e acido borico per i quali attualmente non sono previsti limiti alle emissioni;
- sulla base dei risultati storici del monitoraggio della qualità dell'aria è opportuno che la Regione valuti la necessità di individuare d'intesa con il Gestore un piano operativo da attuare in caso di condizioni meteorologiche sfavorevoli nelle quali sia prevedibile un incremento significativo delle immissioni di acido solfidrico nei centri abitati.

Pertanto al fine di razionalizzare e di ottimizzare le risorse di autocontrollo e controllo, nonché per dare qualità e forza agli atti autorizzativi degli impianti sarebbe opportuno:

1. disciplinare, in fase progettuale e di esercizio gli impianti AMIS, che, pur non intervenendo direttamente sulla coltivazione geotermica, hanno rilevanza sull'ambiente. Nella regolamentazione dell'AMIS dovrebbe essere specificato/i il riferimento su cui valutare la percentuale di abbattimento: scarico estrattore gas incondensabili e/o complessivo di centrale;

2. concertare con il Gestore un programma generale per la costruzione/messa in esercizio degli impianti di abbattimento AMIS, intervenendo prioritariamente su quelle centrali con elevati flussi di massa dei due inquinanti e collocate in zona sensibili/critiche per le ricadute ambientali e sanitarie;
3. concordare con il Gestore azioni per:
 - condizionare l'autocontrollo delle emissioni 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;
 - definire limiti di emissione per gli ammoniaca ed acido borico e far avviare studi/ricerche nonché la sperimentazione/applicazione di tecniche per il loro contenimento/abbattimento;
 - definire per tutte le centrali un Piano di monitoraggio da attuare da parte del Gestore e del soggetto di controllo;
 - 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 nel complesso, piano di monitoraggio, registrazione e modalità dei transitori e fuori servizio degli impianti, emissioni diffuse, modalità di registrazione e di restituzione alle autorità competenti dei dati inerenti il funzionamento dell'impianto, modalità di comunicazioni di eventi particolari. In particolare, prendendo a riferimento il Documento "Piano di monitoraggio e controllo" approvato dal Comitato di Coordinamento tecnico il 30.01.2006² (in attuazione DGRT 151/04), il piano di monitoraggio, da attuare da parte del Gestore e validare da parte di ARPAT, dovrebbe comprendere sia gli autocontrolli alle emissioni che i monitoraggi delle componenti ambientali interessate dagli impatti dell'attività di coltivazione dei fluidi geotermici, con effettuazione di misure continue e discontinue, avvalendosi anche del biomonitoraggio.
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, anche al fine di attuare il piano operativo, qualora ritenuto necessario, a cui dar corso quando si prevedano/verifichino situazioni che comportino la possibilità di un incremento significativo delle ricadute di acido solfidrico nei centri abitati limitrofi alle centrali.

² Il Documento "Piano di monitoraggio e controllo" approvato dal Comitato di Coordinamento tecnico il 30.01.2006 è relativo alle attività ricadenti in IPCC, ma, per analogia, può rappresentare una linea guida applicabile anche per impianti non IPCC in grado di esercitare rilevanti pressioni ambientali

3 MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

Il monitoraggio della qualità dell'aria svolto da ARPAT per il rilevamento degli inquinanti associati alle attività geotermiche, antropiche e/o naturali è iniziata dal 1997. Gli inquinanti su cui è stata posta particolare attenzione nel tempo sono stati il Mercurio, allo stato di vapore, e l'Acido Solfidrico, perché ritenuti significativi sia per quanto attiene le immissioni che per l'aspetto tossicologico³. Per il Mercurio si specifica che in alcune zone dell'Amiata si rilevano contributi rilevanti che possono essere correlati alle pregresse attività minero-metallurgiche del cinabro. Una sintesi completa degli esiti del monitoraggio per le campagne svolte dagli inizi al 31.12.2005 è consultabile nel sito SIRA, all'indirizzo:

http://sira.arpat.toscana.it/sira/Efesto/Geotermia_zone.htm

e sulle numerose specifiche pubblicazioni citate in premessa che dal 1997 si sono succedute negli anni e che con la presente sono aggiornate al 31.12.2005⁴.

3.1 SISTEMI DI RILEVAMENTO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA e POSTAZIONI DI MISURA

Il monitoraggio della Qualità dell'aria è realizzato mediante l'impiego di:

- una stazione fissa ubicata nella postazione "cimitero", loc. Montecerboli Comune di Pomarance (PI), di proprietà della Provincia di Pisa e gestita dal Dipartimento ARPAT di Pisa;
- un mezzo mobile di proprietà della Provincia di Grosseto e gestito dal Dipartimento ARPAT di Grosseto;
- un mezzo mobile di proprietà di ARPAT e gestito dal Dipartimento ARPAT di Siena.

Il monitoraggio della qualità dell'aria nell'anno 2005 si è svolto su cinque postazioni di misura, due localizzate in Provincia di Grosseto, una in Provincia di Pisa e due in Provincia di Siena.

Per i dettagli in merito alle caratteristiche dei sistemi di rilevamento ed alla localizzazione delle postazioni si rimanda in *allegato 2*.

3.2 VALORI DI RIFERIMENTO E QUADRO COMPLESSIVO

La normativa europea e quella nazionale, anche quella recente, non stabiliscono valori limite e/o soglie di allarme per i due inquinanti monitorati, nonostante l'attenzione rivolta dalla CE ai rischi connessi all'esposizione del Mercurio. Pertanto i valori di riferimento in aria per tali elementi restano quelli indicati dall'OMS, riportati in dettaglio nell'*allegato 2*.

Relativamente alla soglia di percezione umana dell'odore di Acido Solfidrico, la vasta letteratura evidenzia il ruolo fondamentale assunto dalla "variabilità individuale" che ha portato a proporre di volta in volta campi di valori molto diversificati fra loro. Recenti studi sull'esposizione ad odori sgradevoli distinguono, inoltre, la "soglia del fastidio" dalla "soglia di percezione" ed indicano anche la relazione fra le due soglie. Per il fatto che l'ampio materiale relativo a tali studi, reperibile in letteratura, non fornisce un'indicazione univoca sul valore della soglia olfattiva di questo inquinante, nella relazione è utilizzato il riferimento indicato dall'OMS.

³ per il rilevamento del particolato e delle deposizioni umide si rimanda al Rapporto piancastagnaio 2001

⁴ al 20.01.2006 per la postazione di Piancastagnaio

3.3 RISULTATI

In *allegato 2* sono riportati i risultati per le 5 postazioni relative all'anno 2005.

In questa prima fase dell'analisi dei dati, non viene presa in esame la correlazione dei valori di concentrazione in aria con i parametri meteorologici, sia perché necessita di strumenti di modellistica diffusoria attualmente non disponibili presso il Dipartimento almeno nei tempi richiesti, sia perché una parte dei sistemi di monitoraggio (cabina fissa a Montecerboli e mezzo mobile in dotazione al Dipartimento di Grosseto) non dispongono di sensori per il rilevamento dei parametri meteorologici.

In sintesi, dai dati rilevati nel 2005 emerge che:

- a. nella postazione di Montecerboli il valore di $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, indicato dalla OMS come riferimento estremamente cautelativo sulle 24 ore, è stato superato in tre occasioni. In tutte le altre postazioni monitorate le concentrazioni dell'Acido Solfidrico e del Mercurio sono risultate inferiori, e per alcune anche in misura significativa, ai rispettivi valori di riferimento OMS per la tutela sanitaria alle esposizioni a lungo termine negli ambienti di vita. Nella postazione Vecchio Mattatoio, a Piancastagnaio, non si è verificato il superamento del valore di $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, come invece accaduto nel 2004;
- b. i risultati confermano che l'attività di coltivazione dei fluidi geotermici costituisce una generatrice d'impatto in grado di indurre modificazioni dello stato di qualità dell'aria. L'incidenza qualitativa delle modificazioni è diversa fra le varie aree geotermiche. Nell'area tradizionale di Larderello le modificazioni coinvolgono principalmente l'Acido Solfidrico, mentre per l'area dell'Amiata sono coinvolti sia l'Acido Solfidrico che il Mercurio;
- c. in entrambe le aree di studio sono presenti ulteriori sorgenti, in parte naturali, in parte antropiche e non correlate con l'attività di coltivazione dei fluidi geotermici, che concorrono a modificare lo stato di qualità dell'aria relativamente ai due inquinanti. Nell'area tradizionale di Larderello tali sorgenti sono prevalentemente di origine naturale (emergenze spontanee di gas) ed il loro contributo riguarda principalmente l'Acido Solfidrico. Nell'area Amiatina sono invece presenti sorgenti sia naturali (emergenze spontanee di gas e/o di acque termali calde sfruttate anche a fini ricreativi/curativi) che antropiche alle quali sono associabili, ovviamente con apporti diversificati, rilasci sia di Acido Solfidrico, sia di Mercurio;
- d. l'attività di coltivazione dei fluidi geotermici rappresenta la sorgente maggiormente significativa in termini di flusso di massa di Acido Solfidrico in tutte le aree geotermiche;
- e. nell'area dell'Amiata la permanenza di impianti della passata attività minero-metallurgica del cinabro ancora da bonificare costituisce una sorgente di Mercurio che, in particolari condizioni meteorologiche (forte irraggiamento ed alte temperature del suolo), contribuisce in modo rilevante, anche se localizzato, all'inquinamento dei bassi strati dell'atmosfera;
- f. ai livelli di concentrazione in aria di Acido Solfidrico ed in condizioni meteorologiche sfavorevoli, su alcune postazioni si determinano situazioni d'inquinamento olfattivo rilevanti e persistenti che comportano, in termini puramente olfattivi, condizioni scadenti o pessime di qualità dell'aria.

4 BIOMONITORAGGIO INTEGRATO AVANZATO – GESTIONE DELLA RETE

4.1 INTRODUZIONE

La Gestione di una Rete di Biomonitoraggio, fornisce informazioni indispensabili per la valutazione della dispersione territoriale degli elementi di disturbo che si vogliono tenere sotto controllo, tramite l'analisi dei dati ottenuti attraverso successivi campionamenti e l'ulteriore comparazione.

L'attività di Gestione della rete, le metodiche seguite ed i risultati ottenuti sono descritti in forma integrale nella relazione "Gestione della Rete di Biomonitoraggio Integrato Avanzato anno 2005" riportata nell'*allegato 3*

4.2 RIPROGETTAZIONE DELLA RETE

Le 12 stazioni di campionamento passivo previste per l'anno di Gestione 2004 sono state mantenute, con una variazione nella distribuzione territoriale della stesse. Le stazioni sono state ripartite, infatti, su uno spazio più ampio (Monte Amiata, Radicondoli, Larderello), così da ottenere informazioni su un'area maggiore.

La rete di campionamento è stata ridisegnata lasciando sull'area dell'Amiata 3 stazioni di campionamento e una stazione di controllo. Le stazioni da mantenere sono state scelte tra le 12 già esistenti e sono quelle più significative dal punto di vista del contenuto medio standardizzato degli elementi. I

Il criterio della scelta è stato quello di mantenere una stazione di campionamento per ognuna delle tre macrostazioni esistenti nonché la stazione di confronto (R2) già esistente.

Tre stazioni di campionamento sono state installate *ex novo* nel territorio di Lardarello/Castelnuovo, partendo dalla stazione di confronto (R1) già esistente e mantenendo la stessa maglia di campionamento già adottata negli anni precedenti.

Nell'area di Redicondoli/Travale sono state disposte quattro stazioni *ex novo*, tre stazioni di campionamento standard e una stazione di controllo. Anche qui le stazioni sono predisposte secondo la maglia di campionamento già adottate.

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

- biosensore arboreo passivo *Quercus spp.*,
- biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*;
- biosensore lichenico passivo *Xanthoria s.l.*

decidendo di sostituire, in base ai risultati ottenuti nelle gestioni precedenti, per il biosensore passivo arboreo *Pinus spp.* con il biosensore passivo lichenico *Xanthoria s.l.*, che presenta una distribuzione sul territorio più uniforme. L'utilizzo di questo organismi è giustificato dal fatto che si tratta di ottimi *biomonitors*, caratterizzati da ampia distribuzione, scarsa mobilità, ciclo vitale lungo e ottime capacità di accumulo (Roella *et al.*, 1995). Inoltre, presentano un elevato rapporto superficie/volume, sono sprovvisti di stomi e cuticola, e attuano gli scambi gassosi attraverso tutta la loro superficie (Bargagli, 1989), il che li rende sensibili a contaminanti gassosi fitotossici quali anidride solforosa, acido fluoridrico, ozono, ossido di azoto (Salamone *et al.*, 1992; Roella *et al.*, 1995).

4.3 PERIODI DI CAMPIONAMENTO

La gestione per l'anno 2005 della Rete di Biomonitoraggio installata nelle zone circostanti le Centrali Geotermoelettriche, che nel Monte Amiata risale al 1996, ha visto la realizzazione delle

campagne di campionamento e di analisi chimico-biologiche, riportate nel Progetto di Massima, nel Progetto Operativo e nei successivi aggiornamenti.

I campionamenti per l'anno di gestione 2005 sono stati eseguiti in diversi "step", in relazione al tipo di biosensore campionato, come indicato nella relazione allegata a cui si rimanda.

4.4 METODICHE UTILIZZATE NELLA GESTIONE DELLA RETE E NELL'INTERPRETAZIONE DEI RISULTI

Per le metodologie utilizzate nelle fasi di campionamento dei biosensori, nei processi di conservazione e di preparazione del materiale vegetale (foglie) e talli lichenici, nelle determinazioni analitiche, nonché per i metodi di elaborazione dei dati e l'interpretazione dei risultati delle analisi si rimanda alla relazione allegata.

4.5 ANALISI DELL'ANDAMENTO DEI LIVELLI DI CONCENTRAZIONE DEGLI ELEMENTI E CONCLUSIONI

Sulla base degli standard fisiologici, gli organismi impiegati per l'indagine (tutti bioaccumulatori) hanno fornito diverse informazioni sullo stato dell'ambiente.

Come per gli anni di gestione precedenti, il territorio Amiatino oggetto di studio è risultato non influenzato in modo deciso dalla presenza di due degli elementi indagati: antimONIO e arsenico. Quest'ultimo, però, ha assunto, nel biosensore arbustivo, una leggera tendenza all'aumento, in accordo con quanto emerso nella fase di gestione dell'anno precedente.

Nel biosensore arboreo e in quello lichenico le concentrazioni per questo elemento chimico si attestano, comunque, al disotto dei limiti considerati naturali.

Nell'area amiatina, confrontando i risultati ottenuti con i dati storici relativi alle concentrazioni degli elementi e con i valori medi di naturalità degli elementi, si può affermare quanto segue:

- Il mercurio conferma un *trend* omogeneo e stabile nella ginestra, mentre nelle querce viene rilevato un trend in diminuzione. In entrambi i biosensori i valori si confermano sui limiti naturali, non facendo registrare le alte concentrazioni del primo anno;
- Il boro ha fatto registrare una tendenza alla diminuzione rispetto ai precedenti anni di campionamento, sia nelle querce che nella ginestra;
- La concentrazione di zolfo totale, sia per la ginestra che per le querce, è aumentata rispetto agli anni precedenti. Le concentrazioni rimangono nei limiti naturali per le querce, mentre sono leggermente superiori per la ginestra;
- L'Azoto, ha mantenuto un andamento pressoché costante, come negli ultimi quattro anni;
- Lo studio dettagliato delle diverse tipologie di zolfo ha messo in evidenza una netta diminuzione dello zolfo organico a scapito di un aumento dello zolfo inorganico. Questo contribuisce a far aumentare la concentrazione totale di zolfo, che comunque non preoccupa visto che le concentrazioni si attestano sui valori naturali. Come già osservato negli anni di gestione precedenti, l'interruzione temporale relativa al 2003, lascia dei dubbi, 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, alla biologia dello stesso e alla reattività degli ecosistemi.

Il riadattamento che la rete di biomonitoraggio ha subito in questo anno di gestione ha permesso l'estensione dell'indagine a due realtà territoriali diverse, anche se caratterizzate da una simile pressione antropica legata al comparto energetico.

Dal confronto delle concentrazioni medie per le due aree di studio, Amita e Radicandoli-Larderello, si evince che:

- per tutti i biosensori utilizzati gli elementi arsenico, cadmio, vanadio e azoto hanno fatto registrare una contrazione media, maggiore nell'area dell'Amiata rispetto all'area di Radicondoli e

Larderello. Solo per l'arsenico sono stati registrati nella ginestra alcuni valori massimi lievemente superiori ai limiti naturali (*cf.* § 7.2 della relazione allegata)

- per tutti i biosensori utilizzati gli elementi mercurio, cromo, piombo e boro hanno fatto registrare una contrazione media maggiore nell'area di Radicondoli-Larderello rispetto all'area dell'Amiata.
- antimonio, zolfo totale, zolfo organico, zolfo inorganico e alluminio non assumono un andamento caratteristico e i valori medi sono molto simili in entrambe le realtà territoriali. Solo nella ginestra si registrano alcuni valori massimi superiori ai limiti naturali (*cf.* § 7.2 della relazione allegata)

Sulle due sotto-aree oggetto di studio è stata condotta un'approfondita analisi spaziale, volta a evidenziare la distribuzione degli elementi su ogni singolo territorio indagato (allegato 5 della relazione allegata). L'analisi è stata sviluppata per tutti i biosensori utilizzati e trattando ogni area come entità territoriale separata. In entrambi i territori, i diversi elementi chimici appaiono distribuiti in modo differente con alta variabilità spaziale. Nel dettaglio, il comportamento assunto dagli elementi è il seguente:

Territorio dell'Amiata:

- gli elementi chimici che hanno restituito una distribuzione più omogenea per tutti i biosensori utilizzati sono stati l'antimonio, l'azoto, e le diverse tipologie di zolfo;
- mercurio, arsenico, cromo, alluminio e boro, hanno fatto registrare le maggiori concentrazioni nella zona a nord/nord-est del territorio amiatino;
- vanadio e cadmio si trovano maggiormente distribuiti nella zona a sud-ovest della rete.

Territorio Radicondoli Larderello:

- gli elementi che hanno restituito una distribuzione più omogenea o che non hanno fatto registrare un pattern spaziale ben definito per tutti i biosensori utilizzati, sono stati l'alluminio, il piombo, il vanadio e le diverse tipologie di zolfo;
- mercurio, arsenico, boro e azoto, hanno fatto registrare le maggiori concentrazioni nella zona centro occidentale del territorio (Larderello);
- boro e cromo hanno restituito i massimi di concentrazione nella zona ovest della rete, nei pressi di Leccia.

Preso atto che i risultati ottenuti da questo studio sono variabili ambientali regionalizzate, ovvero che queste hanno una posizione assoluta nello spazio, è stata effettuata un'ulteriore analisi per mettere in evidenza i siti maggiormente alterati e stabilire le zone in cui esiste la maggiore concentrazione di elementi chimici, sia questi di origine naturale che antropica.

Questa ulteriore analisi ha portato al calcolo dell'Indice di alterazione ambientale, ossia di un valore compreso tra 0 e +1 che esprime lo stato di salute dell'ambiente relazionando e ponendo in evidenza i siti con maggiore grado di mineralizzazione, ossia il maggiore "disturbo" relativo a tutto il ventaglio di elementi ricercati (Cfr. § 6.3.1 della relazione allegata).

Da questa sintesi finale è emerso che il maggiore disturbo per la zona dell'Amiata si registra nella porzione a sud-ovest della rete, in un'area ricadente nel territorio di Santa Fiora (allegato 6 della relazione allegata).

Per il territorio di Radicondoli e Larderello, l'indice di alterazione ambientale restituisce i maggiori valori nella porzione ovest della rete, interessando principalmente le zone di Pomarance e Castelnuovo Val di Cecina (allegato 6 della relazione allegata).

Le campagne di quest'ultimo anno di gestione, con il riadattamento della rete volta a uno studio più ampio del territorio, provano che la situazione ambientale non è critica, e, che buona parte degli elementi chimici monitorati è presente sul territorio in condizioni naturali.

Non va sottovalutato, tuttavia, che i risultati ottenuti quest'anno sono raffrontabili solo parzialmente con quelli ottenuti negli anni precedenti, e che il confronto risulta essere un procedimento deduttivo del comportamento degli elementi nel territorio amiatino.

Lo studio di due aree separate e distanti tra loro più di 65 Km, ha restituito preziose informazioni su due territori di cui uno soltanto, quello dell'Amiata, dispone di una storiografia di riferimento, mentre il nuovo territorio indagato manca di dati storici di rimando.

ALLEGATO 1

CONTROLLO DELLE EMISSIONI

ANNO 2005

Elenco degli allegati all'argomento		<i>pag</i>
1a	Elenco delle centrali	22
1b	Autorizzazioni	23
1c	Reports centrali	24
1d	Risultati dei controlli alle emissioni	55
1e	Fattori di emissione	57

Elenco delle centrali

ALLEGATO 1a

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	Fuori Servizio	-
	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	-

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
Valle Secolo	Decreto Interministeriale del MICA e Ministero dei lavori Pubblici del 6/02/1987 .	H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift)	170000 1 5	70 0,2 1
Farinello	Decreto Interministeriale del MICA e Ministero dei lavori Pubblici del 6/02/1987 .	H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift)	170000 1 5	70 0,2 1
Nuova Radicondoli	Decreto Interministeriale del MICA e Ministero dei lavori Pubblici del 2/07/1973 , aggiornato dal Decreto Interministeriale del MICA e Ministero dei lavori Pubblici del 20/06/1977 , integrato dal Decreto del Direttore Generale delle Miniere del MICA del 30.12.1994 e dal Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 28/02/2000 .	H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift)	170000 1 5	70 0,2 1
Nuova Lago	Decreto del Direttore Generale delle Miniere del MICA del 7/03/1994 , integrato dal Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 28/02/2000	H ₂ S Hg (come sale disciolto nel Drift) As (come sale disciolto nel Drift)	170000 1 5	70 0,2 1

*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

REPORT delle centrali (controllo emissioni):

**VALLE SECOLO
FARINELLO
NUOVA LAGO
NUOVA RADICONDOLI
BAGNORE 3
PC3
TRAVALE 4
TRAVALE 3**

REPORT per le centrali (verifica amministrativa):

**NUOVA SERRAZZANO
NUOVA CASTELNUOVO
PC 2
PC 4-PC5
MONTEVERDI 1
SELVA 1
CARBOLI 1**

CENTRALE VALLE SECOLO, gruppo 1

Comune	Pomarance (PI)
Potenza installata	60 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 8 celle a tiraggio indotto
Autorizzazioni	Decreto interministeriale MICA e LLPP del 6/02/1987.
Controlli emissioni /atti autorizzativi	28 febbraio e 1 marzo 2005 / 15 luglio 2005

VERIFICHE ANALITICHE

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	28 febbraio e 1 marzo 2005		Decreto interministeriale MICA e LLPP del 6/02/1987	
Carico al momento dei controlli	56,6 MW			
Portata fluido di alimentazione	440,2 t/h			
Portata della torre	8903120 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	161300	18,1	170 E+03	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,11	1,2 E-05	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,0067	7,5 E-07	1	0,2

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ⁵	
Date campionamenti	28 febbraio e 1 marzo 2005		(allegato 1 D.M. 12/7/90) ⁵	
Carico al momento dei controlli	56,6 MW			
Portata fluido di alimentazione	440,2 t/h			
Portata della torre	8903120 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. Mg/Nm ³	Flusso di massa	Conc mg/Nm ³
Ammoniaca	68,8 E+03	7,7	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,36	4,0 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti	<9,7 E-04	<1,1 E-07	25	5
Selenio e suoi composti	<9,7 E-04	<1,1 E-07	5	1
Mercurio e suoi composti	31,1	3,5 E-03	1	0,2
Acido Borico	250,8	2,8 E-02	-	-

<i>altri parametri: CO₂, CH₄ e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	28 febbraio e 1 marzo 2005	
Carico al momento dei controlli	56,6 MW	
Portata fluido di alimentazione	440,2 t/h	
Portata della torre	8903120 Nm ³ /h	
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
CO ₂	13,9 E+06	1566,3
CH ₄	41,9 E+03	4,7
CO	35,0	3,9 E-03

⁵ Inseriti al solo scopo di confronto

CENTRALE VALLE SECOLO, gruppo 2

Comune	Pomarance (PI)
Potenza installata	60 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 8 celle a tiraggio indotto
Autorizzazioni	Decreto interministeriale MICA e LLPP del 6/02/1987.
Controlli emissioni /atti autorizzativi	2-3 marzo 2005 / 15 luglio 2005

VERIFICHE ANALITICHE

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	2-3 marzo 2005		Decreto interministeriale MICA e LLPP del 6/02/1987	
Carico al momento dei controlli	58,2 MW			
Portata fluido di alimentazione	442,43 t/h			
Portata della torre	11996472 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	147000	12,3	170 E+03	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,11	8,8 E-06	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,0046	3,9 E-07	1	0,2

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ⁶	
Date campionamenti	2-3 marzo 2005			
Carico al momento dei controlli	58,2 MW			
Portata fluido di alimentazione	442,43 t/h			
Portata della torre	11996472 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. Mg/Nm ³	Flusso di massa	Conc.mg/Nm ³
Ammoniaca	51,5 E+03	4,3	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	<0,56	<4,7 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti	<0,0011	<9,4 E-08	25	5
Selenio e suoi composti	<0,0011	<9,4 E-08	5	1
Mercurio e suoi composti	25,5	2,1 E-03	1	0,2
Acido Borico	235,7	2,0 E-02	-	-

<i>altri parametri: CO₂, CH₄ e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	2-3 marzo 2005	
Carico al momento dei controlli	58,2 MW	
Portata fluido di alimentazione	442,43 t/h	
Portata della torre	11996472 Nm ³ /h	
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
CO ₂	10,9 E+06	911,1
CH ₄	30,9 E+03	2,6
CO	24,9	2,1 E-03

⁶ Inseriti al solo scopo di confronto

CENTRALE VALLE SECOLO, gruppi 1 e 2

Comune	Pomaranze (PI)
Potenza installata	120 MW

EMISSIONI DELLO STABILIMENTO

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	28 febbraio e 1-2-3 marzo 2005		Decreto interministeriale MICA e LLPP del 6/02/1987	
Carico al momento dei controlli	114,8 MW			
Portata fluido di alimentazione	882,6 t/h			
Portata della torre	20899592 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	308300	14,8	170 E+03	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,22	1,1 E-05	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,011	5,4 E-07	1	0,2

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ⁷	
Date campionamenti	28 febbraio e 1-2-3 marzo 2005			
Carico al momento dei controlli	114,8 MW			
Portata fluido di alimentazione	882,6 t/h			
Portata della torre	20899592 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. Mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	120,3 E+03	5,8	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,58	2,8 E-04	5	1
Antimonio e suoi composti	<0,02	<9,6 E-06	25	5
Selenio e suoi composti	<0,56	<2,6 E-05	5	1
Mercurio e suoi composti	56,6	2,7 E-03	1	0,2
Acido Borico	486,5	2,3 E-02	-	-

<i>Altri parametri: CO₂, CH₄ e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	28 febbraio e 1-2-3 marzo 2005	
Carico al momento dei controlli	114,8 MW	
Portata fluido di alimentazione	882,6 t/h	
Portata della torre	20899592 Nm ³ /h	
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
CO ₂	24,9 E+06	1190,0
CH ₄	72,8 E+03	3,5
CO	59,9	2,9 E-03

⁷ Inseriti al solo scopo di confronto

CENTRALE VALLE SECOLO, gruppi 1 e 2

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 6.02.1987** autorizza la costruzione e l'esercizio della centrale VALLE SECOLO in località "Podere Burlino", Comune di Pomarance, della potenzialità complessiva di 120 MW, costituita da due unità da 60 MW, nel rispetto della normativa vigente sulla tutela delle acque dall'inquinamento e sulla tutela dell'ambiente.

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 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;
- 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 con stazioni a Castelnuovo Val di Cecina e Larderello, Comune di Pomarance. I risultati del monitoraggio della rete non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

CENTRALE FARINELLO

Comune	Pomaranze (PI)
Potenza installata	60 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 8 celle a tiraggio indotto
Autorizzazioni	Decreto interministeriale MICA e LLPP del 6/02/1987.
Controlli emissioni /atti autorizzativi	5-6-7 aprile 2005 / 15 luglio 2005

VERIFICHE ANALITICHE

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	5-6-7 aprile 2005		Decreto interministeriale MICA e LLPP del 6/02/1987	
Carico al momento dei controlli	50,5 MW			
Portata fluido di alimentazione	441,6 t/h			
Portata della torre	13534296 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	313400	23,2	170 E+03	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,0065	4,8 E-07	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,00038	2,8 E-08	1	0,2

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ⁸	
Date campionamenti	5-6-7 aprile 2005			
Carico al momento dei controlli	50,5 MW			
Portata fluido di alimentazione	441,6 t/h			
Portata della torre	13534296 Nm ³ /h			
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. Mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc.mg/Nm ³
Ammoniaca	75,3 E+03	5,6	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	1,2	9,2 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti	<1,5 E-04	<1,1 E-08	25	5
Selenio e suoi composti	<1,5 E-04	<1,1 E-08	5	1
Mercurio e suoi composti	18,0	1,3 E-03	1	0,2
Acido Borico	39,6	2,9 E-03	-	-

<i>Altri parametri: CO₂, CH₄ e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	5-6-7 aprile 2005	
Carico al momento dei controlli	50,5 MW	
Portata fluido di alimentazione	441,6 t/h	
Portata della torre	13534296 Nm ³ /h	
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
CO ₂	21,4 E+06	1583,6
CH ₄	117,2 E+03	8,7
CO	99,6	7,4 E-03

⁸ Inseriti al solo scopo di confronto

CENTRALE FARINELLO

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 6.02.1987** autorizza la costruzione e l'esercizio della centrale FARINELLO in località "Podere S. Paolo", Comune di Pomarance, della potenzialità complessiva di 60 MW nel rispetto della normativa vigente sulla tutela delle acque dall'inquinamento e sulla tutela dell'ambiente.

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 autocontrolli, con periodicità annuale. In occasione degli autocontrolli sono effettuate 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;
- l'invio agli Enti ed Amministrazioni delle comunicazioni inerenti interventi, operazioni, manutenzioni e/o mal funzionamenti 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, con stazioni a Castelnuovo Val di Cecina e Larderello, Comune di Pomarance. I risultati del monitoraggio della rete non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

CENTRALE NUOVA LAGO

Comune	Comune di Monterotondo Marittimo (GR)
Potenza installata	10 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 2 celle a tiraggio indotto
Autorizzazioni	Decreto del Direttore Generale delle Miniere del MICA del 7/03/1994, integrato dal Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 28/02/2000
Controlli emissioni /atti autorizzativi	10-11 aprile 2005 / 28 settembre 2005

VERIFICHE ANALITICHE

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	10-11 aprile 2005		Decreto DG delle Miniere del MICA del 7/03/1994, integrato dal Decreto del DG dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 28/02/2000	
Carico al momento dei controlli	9,7 MW			
Portata fluido di alimentazione	98,0 t/h			
Portata della torre	4640348 Nm ³ /h			
parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	46900	10,1	170 E+03	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,0032	9,1 E-09	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,000042	9,1 E-09	1	0,2

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ⁹	
Date campionamenti	10-11 aprile 2005			
Carico al momento dei controlli	9,7 MW			
Portata fluido di alimentazione	98,0 t/h			
Portata della torre	4640348 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. Mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	10,1 E+03	2,2	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,3	6,2 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti	<0,044	<9,5 E-06	25	5
Selenio e suoi composti	<0,044	<9,5 E-06	5	1
Mercurio e suoi composti	1,6	3,4 E-04	1	0,2
Acido Borico	250,8	2,8 E-02	-	-

<i>Altri parametri: CO₂, CH₄ e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	10-11 aprile 2005	
Carico al momento dei controlli	9,7 MW	
Portata fluido di alimentazione	98,0 t/h	
Portata della torre	4640348 Nm ³ /h	
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
CO ₂	1,6 E+06	346,9
CH ₄	10,7 E+03	2,3
CO	2,5	5,3 E-01

⁹ Inseriti al solo scopo di confronto

CENTRALE NUOVA LAGO

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Il **Decreto del Direttore Generale delle Miniere del MICA del 7/03/1994** autorizza, nell'ambito della concessione "Lustignano", ad eseguire i lavori indicati nel programma di sviluppo, fra i quali il rinnovamento della centrale esistente autorizzata (l'autorizzazione non è stata fornita perché non reperibile) "LAGO" da 0,335 MW mediante sostituzione del macchinario obsoleto con aumento della potenza a 10 MW. Successivamente il **Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 28/02/2000**, prendendo atto della dichiarazione della Società ENEL secondo cui le emissioni prodotte non subiranno modifiche quantitative e qualitative rispetto a quelle già autorizzate, e ritenuto che non ricorra la particolare rilevanza di cui all'art. 16 del D.P.R. 485/1994, autorizza, ove nulla osti alle Amministrazioni coinvolte nel procedimento, la modifica impiantistica senza necessità di procedere a nuova autorizzazione ai sensi del D.P.R. 203/88.

Non risulta che siano pervenute osservazioni/prescrizioni dalle Amministrazioni.

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 H₂S, 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 con stazioni a Castelnuovo Val di Cecina e Larderello, Comune di Pomarance. I risultati del monitoraggio della rete non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

CENTRALE NUOVA RADICONDOLI

Comune	Comune di Radicondoli (SI)
Potenza installata	40 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 6 celle a tiraggio indotto
Autorizzazioni	Decreto interministeriale MICA e LLPP del 2/07/1973, integrato dal Decreto interministeriale MICA e LLPP del 20/06/1977, dal Decreto del Direttore Generale delle Miniere del MICA del 30/12/1994 e dal Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 28/02/2000
Controlli emissioni /atti autorizzativi	10-11 aprile 2005 / 28 settembre 2005

VERIFICHE ANALITICHE

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	28-30 giugno 2005		Decreto interministeriale MICA e LLPP del 2/07/1973 integrato da atti successivi ultimo dei quali il Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 28/02/2000	
Carico al momento dei controlli	37,4 MW			
Portata fluido di alimentazione	270,58 t/h			
Portata della torre	7823910 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	125300	16,0	170 E+03	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,046	5,8 E-06	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,00019	2,4 E-08	1	0,2

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹⁰	
Date campionamenti	28-30 giugno 2005			
Carico al momento dei controlli	37,4 MW			
Portata fluido di alimentazione	270,58 t/h			
Portata della torre	7823910 Nm ³ /h			
parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	29,8 E+03	3,8	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,24	3,1 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti	0,0013	1,7 E-07	25	5
Selenio e suoi composti	<0,00018	<2,3 E-08	5	1
Mercurio e suoi composti	16,3	2,1 E-03	1	0,2
Acido Borico	174,7	2,2 E-02	-	-

<i>Altri parametri: CO₂, CH₄ e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	28-30 giugno 2005	
Carico al momento dei controlli	37,4 MW	
Portata fluido di alimentazione	270,58 t/h	
Portata della torre	7823910 Nm ³ /h	
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
CO ₂	13,3 E+06	1701,8
CH ₄	128,4 E+03	16,4
CO	56,5	7,2 E-03

¹⁰ Inseriti al solo scopo di confronto

CENTRALE NUOVA RADICONDOLI

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 2/07/1973** autorizza l'installazione e l'esercizio di una centrale geotermoelettrica da 15 MW in località "La Canonica" nel Comune di Radicandoli (SI). Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 20/06/1977** autorizza l'installazione e l'esercizio di una centrale geotermoelettrica da 30 MW in località "La Canonica" nel Comune di Radicandoli (SI) nel rispetto delle norme sulla tutela delle acque dall'inquinamento, nonché di quelle in via d'emanazione per la tutela ambientale. Il **Decreto del Direttore Generale delle Miniere del MICA del 30.12.1994**, che classifica di interesse "nazionale" la risorsa geotermica del campo di TRAVALE, dispone l'esecuzione dei lavori indicati nel programma di sviluppo, fra i quali il rinnovamento della centrale esistente autorizzata "RADICONDOLI" da 30 MW " *nel rispetto delle prescrizioni impartite dal Ministero dell'Ambiente e dalla Regione Toscana in materia di tutela ambientale, ed in particolare:*

- a. *minimizzare i possibili impatti derivanti da immissione di reflui nell'ambiente e studiare il corretto inserimento paesaggistico degli impianti;*
- b. *allestire una rete di monitoraggio permanente delle sostanze pericolose (arsenico, mercurio, idrogeno solforato e radon) presenti in aria a livello del suolo e un sistema di monitoraggio microsismico che copra tutta l'area delle attività geotermiche;*
- c. *a predisporre le misure necessarie a salvaguardare il regime idrogeologico delle sorgenti ricadenti nell'area della concessione e in aree limitrofe;*

Successivamente il **Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 28/02/2000**, prendendo atto della comunicazione della Società ENEL del 16/09/1999 ENEL con cui viene presentato un progetto di rinnovamento della centrale consistente nella sostituzione del macchinario obsoleto e che le emissioni nel nuovo assetto dell'impianto resteranno inalterate rispetto a quelle autorizzate, ha ritenuto che non ricorra la particolare rilevanza di cui all'art. 16 del D.P.R. 485/1994 ed autorizza, ove nulla osti alle Amministrazioni coinvolte nel procedimento, la modifica impiantistica senza necessità di procedere a nuova autorizzazione ai sensi del D.P.R. 203/88.

Non risulta che siano pervenute osservazioni/prescrizioni dalle Amministrazioni.

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.

In riferimento al **punto b) delle prescrizioni** previste dal **Decreto del Direttore Generale delle Miniere del MICA del 30/12/1994**, che impartiscono di " *allestire una rete di monitoraggio permanente delle sostanze pericolose (arsenico, mercurio, idrogeno solforato e radon) presenti in aria a livello del suolo e un sistema di monitoraggio microsismico che copra tutta l'area delle attività geotermiche*" risulta che:

- è stata realizzata la rete di monitoraggio della qualità dell'aria con strumentazione per la misura dell'acido solfidrico nelle stazioni di Belforte, Montalcinello e Travale, nonché di Radon nella stazione di Belforte. Quest'ultima stazione è attiva dal 2000, le altre dal 2002;

CENTRALE NUOVA RADICONDOLI

- la rete di monitoraggio permanente non è al momento completata, non essendo ancora installati gli strumenti per la misura dell'arsenico per indisponibilità nel mercato di apparecchiatura adatta alla misura in continuo di tale inquinante. Sono state comunque effettuate campagne periodiche di monitoraggio finalizzate a rilevare la concentrazione dell'arsenico sul articolato sospeso, eseguite dal Dipartimento ARPAT di Grosseto nell'ambito del protocollo d'intesa concordato con il gestore e con l'Azienda USL di Grosseto. Il protocollo prevedeva lo svolgimento da parte di ARPAT di alcune indagini ambientali impartite come prescrizioni dal Decreto Dirigenziale della R.T., che autorizza la costruzione e l'esercizio della centrale TRAVALE 4.

I risultati della rete di monitoraggio, per l'acido solfidrico ed il radon nell'anno 2003, nonché delle campagne di monitoraggio della QA, per l'acido solfidrico ed il mercurio, eseguite con il laboratorio mobile negli anni 2002 - 2004 sono state consegnate ai Dipartimenti ARPAT di Grosseto e Siena.

Con la Decisione 107/2004/CE, che definisce i valori di riferimento della concentrazione in aria di alcuni inquinanti associati alla frazione PM10 del articolato sospeso, tra cui l'arsenico, nonché stabilisce i metodi di riferimento per la loro misura, sono intervenute le indicazioni per il completamento della rete permanente di monitoraggio attraverso l'installazione degli strumenti per la misura dell'arsenico, conformi al metodo di riferimento. Se ne propone, pertanto, l'adeguamento, concordando fra le Amministrazioni interessate (Regione, Provincia e Comune), che potranno avvalersi di ARPAT. per il supporto tecnico, ed il gestore la localizzazione della strumentazione nelle stazioni e le modalità di restituzione dei risultati del monitoraggio.

E' stata realizzata la rete di monitoraggio sismico composta da n° 26 postazioni, in esercizio dal 1997.

Considerato che l'autorizzazione non richiama ulteriori prescrizioni specifiche e che l'impianto è esistente, pertanto 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 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;
- 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;

CENTRALE BAGNORE 3

Comune	Comune di Santa Fiora (GR)
Potenza installata	20 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 3 celle a tiraggio indotto. <u>Impianto abbattimento AMIS</u>
Autorizzazioni	Decreto MICA del 13.08.1996
Controlli emissioni /atti autorizzativi	30-31 agosto e 1 settembre 2005

VERIFICHE ANALITICHE -----CON AMIS ATTIVO

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	30-31 agosto e 1 settembre 2005		Decreto MICA 13/08/1996	
Carico al momento dei controlli	18,9 MW			
Portata fluido di alimentazione	123,4 t/h			
Portata della torre	6414300 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	< 29500	< 4,6	90000	56,3
Arsenico (sale disciolto)	0,015	2,4 E-06	3,36	tracce
Mercurio (sale disciolto)	0,015	2,4 E-06	0,8	tracce
Anidride carbonica	5,9 E+06	920	8,8 E+06	5500

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹¹	
Date campionamenti	30-31 agosto e 1 settembre 2005			
Carico al momento dei controlli	18,9 MW			
Portata fluido di alimentazione	123,4 t/h			
Portata della torre	6414300 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	546,9 E+03	85,3	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,55	8,5 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti	0,001	1,6 E-07	25	5
Selenio e suoi composti	<9,2 E-04	<1,4 E-07	5	1
Mercurio e suoi composti	4,7	7,3 E-04	1	0,2
Acido Borico	204,0	3,2 E-02	-	-

<i>Altri parametri: CO₂, CH₄ e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	30-31 agosto e 1 settembre 2005	
Carico al momento dei controlli	18,9 MW	
Portata della torre	6414300 Nm ³ /h	
Portata fluido di alimentazione	123,4 t/h	
Parametro	Flusso di massa (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)
CO ₂ ¹²	5,9 E+06	920
CH ₄	120,1 E+03	18,7
CO	521,7	8,0 E-02

¹¹ Inseriti al solo scopo di confronto

¹² valori limiti dell'Atto di autorizzazione 8800 Kg/h e 5500 mg/Nm³

CENTRALE BAGNORE 3

<i>AMIS</i>	Emissione senza AMIS	Rendimento dell'impianto di abbattimento AMIS		Emissione complessiva di centrale dopo abbattimento
		% abb. sullo scarico estrattore gas incondensabili	% abb. complessivo di centrale	
Parametro	Risultati dei controlli			Risultati dei controlli
	2005	2005	2005	2005
Hg (g/h)	15,1	99,3	68,9	4,7
H2S (kg/h)	128,1	>99,7	>77,0	<29,5
NH3 Kg/h	546,9	trascurabile	trascurabile	546,9

Rispetto ai precedenti controlli i valori riscontrati evidenziano:

- per l'acido solfidrico, la conferma dell'ordine di grandezza delle percentuali di abbattimento;
- per il mercurio, la conferma dell'ordine di grandezza della percentuale di abbattimento relativa all'estrattore gas incondensabili ed una riduzione della percentuale di abbattimento complessiva di centrale.

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Le verifiche amministrative sono state effettuate nel 2004 ed i relativi risultati sono riportati sul "RAPPORTO FINALE ANNO 2004".

CENTRALE PC 3

Comune	Comune di Piancastagnaio (SI)
Potenza installata	20 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 3 celle a tiraggio indotto. <u>Impianto abbattimento AMIS</u>
Autorizzazioni	Decreto MICA del 27.10.1988 (autorizzava 40 MW, realizzato solo un gruppo da 20 MW)
Controlli emissioni /atti autorizzativi	13-14-15-21 settembre 2005

VERIFICHE ANALITICHE

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	13-15-21 settembre 2005		Decreto MICA 27/10/1988	
Carico al momento dei controlli	17,8 MW			
Portata fluido di alimentazione	123,67 t/h			
Portata della torre	3639744 Nm ³ /h			
parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	< 7500	2,1	170000	70,0
Arsenico (sale disciolto)	0,045	1,2 E-05	5	1,0
Mercurio (sale disciolto)	0,00041	1,1 E-07	1	0,2

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹³	
Date campionamenti	13-15-21 settembre 2005		(allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹³	
Carico al momento dei controlli	17,8 MW			
Portata fluido di alimentazione	123,67 t/h			
Portata della torre	3639744 Nm ³ /h			
parametro	Flusso di massa g/h	Conc.mg/Nm ³	Flusso di massa	Conc.mg/Nm ³
Ammoniaca	27,7 E+03	7,6	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,3	1,1 E-04	5	1
Antimonio e suoi composti	3,1 E-04	8,5 E-08	25	5
Selenio e suoi composti	6,5 E-04	1,8 E-07	5	1
Mercurio e suoi composti	2,7	7,3 E-04	1	0,2
Acido Borico	133,0	3,7 E-02	-	-

<i>Altri parametri: CO₂, CH₄ e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	13-15-21 settembre 2005	
Carico al momento dei controlli	17,8 MW	
Portata fluido di alimentazione	123,67 t/h	
Portata della torre	3639744 Nm ³ /h	
Parametro	Flusso di massa (g/h)	Conc. (mg/Nm ³)
CO ₂	7,6 E+06	2085,6
CH ₄	109,3 E+03	30,0
CO	984,0	2,7 E-01

¹³ Inseriti al solo scopo di confronto

CENTRALE PC 3

AMIS	Emissione senza AMIS	Rendimento dell'impianto di abbattimento AMIS		Emissione complessiva di centrale dopo abbattimento
		% abb. sullo scarico estrattore gas incondensabili	% abb. complessivo di centrale	
Parametro	Risultati dei controlli			Risultati dei controlli
	2005	2005	2005	2005
Hg (g/h)	16,7	99,0	84,1	2,7
H2S (kg/h)	165,4	> 99,7	> 95,5	< 7,5
NH3 Kg/h	27,8	91,0	0,1	27,7

I controlli sono stati effettuati in occasione della messa in esercizio dell'AMIS e delle relative prove di assetto centrale-impianto di abbattimento.

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Le verifiche amministrative sono state effettuate nel 2004 ed i relativi risultati sono riportati sul "RAPPORTO FINALE ANNO 2004".

Non risulta finora disciplinato da specifico atto l'impianto AMIS

CENTRALE TRAVALE 4

Comune	Comune di Montieri (GR)
Potenza installata	40 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 4 celle a tiraggio indotto. <u>Impianto abbattimento AMIS</u> in comune con la centrale Travale 3
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
Controlli emissioni /atti autorizzativi	18-26-27 ottobre 2005

VERIFICHE ANALITICHE -----SENZA AMIS

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	18-26-27 ottobre 2005		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	38,8 MW			
Portata fluido di alimentazione	252,84 t/h			
Portata della torre	13211728 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	191400	14,5	400 E+03	53,2
Arsenico (in tutte le forme)	3,1	2,4 E-04	10	1,31 E-03
Mercurio (in tutte le forme)	10,1	7,7 E-04	25	3,3 E-03

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹⁴	
Date campionamenti	18-26-27 ottobre 2005			
Carico al momento dei controlli	38,8 MW			
Portata fluido di alimentazione	252,84 t/h			
Portata della torre	13211728 Nm ³ /h			
parametri	Flusso di massa g/h	Conc.mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Conc.mg/Nm ³
Ammoniaca	13,9	1,1	2,0 E+03	250
Antimonio e suoi composti	<0,01	<7,6 E-07	25	5
Selenio e suoi composti	0,045	3,4 E-06	5	1
Acido Borico	6,4 E+03	4,8 E-01	-	-

<i>Altri parametri:CO₂, CH₄e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	18-26-27 ottobre 2005	
Carico al momento dei controlli	38,8 MW	
Portata fluido di alimentazione	252,84 t/h	
Portata della torre	13211728 Nm ³ /h	
parametri	Flusso di massa g/h	Conc.mg/Nm ³
CO ₂	12,5 E+06	946,0
CH ₄	141,8 E+03	10,7
CO	120,1	9,1 E-03

¹⁴ Inseriti al solo scopo di confronto

CENTRALE TRAVALE 3

Comune	Comune di Montieri (GR)
Potenza installata	20 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 3 celle a tiraggio indotto. <u>Impianto abbattimento AMIS</u> in comune con la centrale Travale 4
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)
Controlli emissioni /atti autorizzativi	25-26-27 ottobre 2005

VERIFICHE ANALITICHE -----SENZA AMIS

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli		Limiti di riferimento	
Date campionamenti	25÷27 ottobre 2005		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	18,7 MW			
Portata fluido di alimentazione	129,9 t/h			
Portata della torre	4411242 Nm ³ /h			
Parametro	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³	Flusso di massa g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Acido Solfidrico	65,1 E+03	14,8	160 E+03	-
Arsenico (in tutte le forme)	0,0046	1,1 E-06	4	-
Mercurio (in tutte le forme)	<2,0 E-05	<4,6 E-09	14,5	-

<i>Parametri non normati</i>	Risultati dei controlli Torre		Limiti (allegato 1 D.M. 12/7/90) ¹⁵	
Date campionamenti	25÷27 ottobre 2005			
Carico al momento dei controlli	18,7 MW			
Portata fluido di alimentazione	129,9 t/h			
Portata della torre	4411242 Nm ³ /h			
Parametri	Flusso di massa g/h	Conc.mg/Nm ³	Flusso di massa	Conc. mg/Nm ³
Ammoniaca	20,1 E+03	4,6	2,0 E+03	250
Arsenico e suoi composti	0,3	6,1 E-05	5	1
Antimonio e suoi composti	<3,7 E-05	<8,5 E-09	25	5
Selenio e suoi composti	<3,7 E-05	<8,5 E-09	5	1
Mercurio e suoi composti	3,8	8,5 E-04	1	0,2
Acido Borico	31,4	1,3 E-02	-	-

<i>Altri parametri: CO₂, CH₄ e CO</i>	Risultati dei controlli torre	
Date campionamenti	25÷27 ottobre 2005	
Carico al momento dei controlli	18,7 MW	
Portata fluido di alimentazione	129,9 t/h	
Portata della torre	4411242 Nm ³ /h	
parametri	Flusso di massa g/h	Conc. mg/Nm ³
CO ₂	5,4 E+06	1227,0
CH ₄	71,4 E+03	16,2
CO	56,7	1,3 E-02

¹⁵ Inseriti al solo scopo di confronto

INSEDIAMENTO CENTRALE TRAVALE 3- TRAVALE 4 - AMIS,

Comune	Comune di Montieri (GR)
Potenza installata	60 MW (Travale 4 con 40 MWe + Travale 3 con 20 MWe)
Tipo insediamento	Costituito dalle 2 centrali Travale 3 e Travale 4, descritte nei rispettivi reports, e dall' <u>impianto abbattimento AMIS</u> . I condensatori barometrici delle 2 centrali convogliano i rispettivi gas incondensabili all'impianto di abbattimento AMIS. Lo scarico dell'AMIS è inviato alla torre della centrale Travale 4.
Autorizzazioni	Si veda gli atti autorizzativi relativi alle centrali Travale 4 e Travale 3
Controlli emissioni /atti autorizzativi	18, 25-27 ottobre 2005

VERIFICHE ANALITICHE

<i>Parametri normati</i>	Risultati dei controlli	
Date campionamenti	18, 25-27 ottobre 2005	
Carico al momento dei controlli	57,5 MW	
Portata fluido di alimentazione	381,67 t/h	
Portata delle 2 torri	17622970 Nm ³ /h	
parametro	Flusso di massa di stabilimento g/h	Concentrazione mg/Nm ³
Anidride Carbonica	15,8 E+06	899,1
Metano	191,7 E+03	10,9
Ammoniaca	34,0 E+03	1,9
Monossido di Carbonio	864,4	0,049
Acido Solfidrico	58,7	3,3
Mercurio (totale)	6,3	3,6 E-04
Mercurio (sale disciolto)	0,046	2,6 E-06
Arsenico (totale)	3,7	2,1 E-04
Arsenico (sale disciolto)	1,6	8,9 E-05
Antimonio (totale)	< 0,3	< 1,6 E-05
Antimonio (sale disciolto)	< 0,01	< 5,7 E-07
Selenio (totale)	1,7	9,4 E-05
Selenio (sale disciolto)	0,045	2,6 E-06
Acido Borico (drift)	6,4 E+03	0,37

<i>AMIS</i>	Emissione AMIS	Rendimento dell'impianto di abbattimento AMIS		Emissione complessiva di centrale dopo abbattimento
		% abb. sullo scarico estrattore gas incondensabili	% abb. complessivo di centrale	
Parametri	Risultati dei controlli			
	2005	2005	2005	2005
Hg (g/h)	13,9	96,7	54,7	6,2 ¹⁶
H2S (kg/h)	199,4	99,2	77,1	58,7 ²
NH3 Kg/h	34,0	trascurabile	trascurabile	34,0 ²

¹⁶ Come flusso di massa complessivi delle emissioni dell'insediamento Travale 3-Travale 4-AMIS

Rispetto ai precedenti controlli i valori riscontrati evidenziano:

- per l'acido solfidrico, la conferma dell'ordine di grandezza delle percentuali di abbattimento;
- per il mercurio, la conferma dell'ordine di grandezza della percentuale di abbattimento relativa all'estrattore gas in condensabili ed un incremento della percentuale di abbattimento complessiva di centrale.

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Le verifiche amministrative sono state effettuate nel 2004 ed i relativi risultati sono riportati sul "RAPPORTO FINALE ANNO 2004".

CENTRALE NUOVA SERRAZZANO

Comune	Comune di Castelnuovo Val di Cecina (PI)
Potenza installata	43,5 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e 2 torri a tiraggio naturale
Autorizzazioni	Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 29.03.2000
Controlli emissioni /atti autorizzativi	28 settembre 2005

VERIFICHE ANALITICHE

Le verifiche analitiche si sono svolte nell'anno 2003, pertanto per i risultati si rimanda al "Rapporto Finale anno 2002-2003".

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Il **Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse minerarie del MICA del 29.03.2000** approva, recepisce la Delibera della Regione Toscana n° 319 del 14.03.2000 e imponendo all'art. 4 varie prescrizioni ambientali, l'esecuzione dei lavori nell'ambito della concessione "Lustignano" ricadente nelle provincie di Pisa e Siena. I lavori comprendono il rifacimento degli impianti con sostituzione del macchinario della centrale esistente SERRAZZANO che assumerà la denominazione di "NUOVA SERRAZZANO" e lo spostamento parziale del fluido dalla centrale Lago.

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

Dagli accertamenti analitici i limiti previsti risultavano rispettati.

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 I"..... ovvero 290 kg/h per acido solfidrico, 5 g/h per l'arsenico (come sale disciolto) e 1 g/h per il mercurio (come sale disciolto, intesi come somma delle emissioni delle due torri)"

Dall'accertamento effettuato da ARPAT risultano rispettati tali limiti.

"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" ed inoltre "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 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 il termine dei tre anni dall'avvio dell'impianto è scaduto recentemente e il

CENTRALE NUOVA SERRAZZANO

Gestore sta predisponendo il rapporto da inviare alla Regione (una copia sarà inviata anche al Dipartimento di Siena). Comunque annualmente, contestualmente all'invio delle tabelle per la predisposizione dell'IRSE, il gestore ha inviato alla R.T. i rapporti intermedi con i risultati relativi all'anno di riferimento.

“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 Gestore e la regione abbiano individuato un apposito piano.

“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, vidimato dalla Provincia, aggiornato con i risultati degli autocontrolli. I risultati degli autocontrolli aggiornano anche il registro d'impianto dell'archivio generale,

Considerato che l'autorizzazione non richiama ulteriori prescrizioni specifiche, si fa comunque presente che il Gestore segue un protocollo di autocontrollo che prevede:

- 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;

inoltre:

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

Inoltre risulta che:

-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;

-è in esercizio una rete di monitoraggio della qualità dell'aria, con stazione a Castelnuovo Val di Cecina e Larderello. I risultati del monitoraggio della rete, i risultati degli autocontrolli, nonché delle indagini ambientali eventualmente effettuate non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

CENTRALE NUOVA CASTELNUOVO

Comune	Comune di Castelnuovo Val di Cecina (PI)
Potenza installata	14,5 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre a tiraggio naturale
Autorizzazioni	Decreto del Direttore Generale delle Miniere del MICA del 7/03/1994, integrato dal Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 28/02/2000
Controlli emissioni /atti autorizzativi	28 settembre 2005

VERIFICHE ANALITICHE

Le verifiche analitiche si sono svolte nell'anno 2003, pertanto per i risultati si rimanda al "Rapporto Finale anno 2002-2003".

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Il **Decreto del Direttore Generale delle Miniere del MICA del 7/03/1994** autorizza, nell'ambito della concessione "Lustignano", ad eseguire i lavori indicati nel programma di sviluppo, fra i quali il rinnovamento della centrale esistente autorizzata "CASTELNUOVO" da 37 MW mediante sostituzione del macchinario obsoleto con diminuzione della potenza a 14,5 MW. Successivamente il **Decreto del Direttore Generale dell'Energia e delle Risorse Minerarie del MICA del 28/02/2000**, prendendo atto della dichiarazione della Società ENEL secondo cui le emissioni prodotte non subiranno modifiche quantitative e qualitative rispetto a quelle già autorizzate, e ritenuto che non ricorra la particolare rilevanza di cui all'art. 16 del D.P.R. 485/1994, autorizza, ove nulla osti alle Amministrazioni coinvolte nel procedimento, la modifica impiantistica senza necessità di procedere a nuova autorizzazione ai sensi del D.P.R. 203/88.

Non risulta che siano pervenute osservazioni/prescrizioni dalle Amministrazioni.

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 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;
- 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 acquadotti in pressione privi di punti d'interfaccia con l'atmosfera;

E' in esercizio una rete di monitoraggio della qualità dell'aria con stazioni a Castelnuovo Val di Cecina e Larderello, Comune di Pomarance. I risultati del monitoraggio della rete non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

CENTRALE PC 2

Comune	Comune di Piancastagnaio (SI)
Potenza installata	8 MW
Tipo centrale	Con condensatore e camino
Autorizzazioni	Decreto interministeriale MICA e LLPP del 10.06.1968
Controlli emissioni /atti autorizzativi	28 settembre 2005

VERIFICHE ANALITICHE

Le verifiche analitiche si sono svolte nell'anno 2003, in entrambi gli assetti dipendenti dalla fornitura di calore a Floramiata, pertanto per i risultati si rimanda al "Rapporto Finale anno 2002-2003"

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

L'autorizzazione rilasciata con **Decreto ministeriale del MICA del 10.06.1968**, di concerto con il Ministro dei lavori Pubblici, riguarda la costruzione e l'esercizio della centrale geotermoelettrica nel Comune di Piancastagnaio (SI). Non è richiamata l'osservanza di norme sulla tutela ambientale. 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.

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 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;
- 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, con stazioni a Piancastagnaio, Arcidosso, S. Fiora e Bagnore, Comune di S. Fiora. I risultati del monitoraggio della rete non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

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

CENTRALE PC 4 e PC 5

Comune	Comune di Piancastagnaio (SI)
Potenza installata	40MW (di cui 20 MW sul gruppo centrale PC4 e 20 MW sul gruppo centrale PC 5)
Tipo centrale	Ciascun gruppo è costituito da una centrale con condensatore barometrico e torre con 3 celle a tiraggio indotto
Autorizzazioni	Decreto interministeriale MICA e LLPP del 27.10.1988
Controlli emissioni /atti autorizzativi	15 luglio 2005

VERIFICHE ANALITICHE

Le verifiche analitiche si sono svolte nell'anno 2002, pertanto per i risultati si rimanda al "Rapporto Finale anno 2002-2003"

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 PC4 da 40 MW, nell'ambito della concessione mineraria "Piancastagnaio" (SI). Con successivo **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 28.04.1992** sono differiti i termini d'ultimazione dei lavori al 30.11.1995; la centrale PC 5 è il secondo gruppo da 20 MW della centrale PC 4, ultimato entro la data prescritta. Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 27.10.1988** 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 delle due centrali, con l'esclusione dei sistemi / 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 risultavano rispettati.

Considerato che l'autorizzazione non richiama ulteriori prescrizioni specifiche, 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 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. In merito alle metodiche 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;
- 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;
- a l'adozione di misure per il contenimento delle emissioni diffuse, utilizzando teste di pozzo, vapordotti ed cuedotti 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.

CENTRALE MONTEVERDI 1

Comune	Comune di Monteverdi Marittimo (PI)
Potenza installata	20 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 3 celle a tiraggio indotto
Autorizzazioni	Decreto interministeriale MICA e LLPP del 20.04.1995
Controlli emissioni /atti autorizzativi	15 luglio 2005

VERIFICHE ANALITICHE

Le verifiche analitiche si sono svolte nell'anno 2003, pertanto per i risultati si rimanda al "Rapporto Finale anno 2002-2003"

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 20.04.1995** approva la costruzione e l'esercizio della centrale "MONTEVERDI 1", di taglia unificata da 20 MW, in località Podere S. Luciano nel territorio del Comune di Monteverdi Marittimo (PI), imponendo agli artt.3 e 4 alcune 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.3

".....nelle more dell'emanazione di tale decreto i limiti alle emissioni,in concentrazione e flussi di massa riferiti ad un volume dell'effluente di 4.800.000 Nm³/h sono i seguenti: 150 kg/h per acido solfidrico, 2,6 g/h per l'arsenico (in tutte le sue forme), 0,6 g/h per il mercurio (in tutte le sue forme) e 5280 kg/h per il biossido di carbonio".

Dall'accertamento effettuato da ARPAT risultano rispettati tali limiti.

Art.4

"l'impianto deve essere predisposto per consentire alla Autorità competente, individuata dalla legge Regione Toscana 5.05.1994 n° 33 e successive modifiche, il controllo delle emissioni....."

Gli impianti dispongono di prese di campionamento e di punti di accesso per l'effettuazione delle misure alle emissioni.

"Obbligo di comunicazione della data prevista di entrata in esercizio e dei risultati degli autocontrolli eseguiti nel periodo di marcia controllata successiva alla messa regime dell'impianto"

Entrambe le comunicazioni sono state inviate dal gestore, rispettivamente con lettera prot. n° 68149 del 3.07.2000 e lettera del 31.07.2000.

".....debbano essere valutate e concordate con i Ministeri dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato, della Sanità e dell'Ambiente, l'U.N.M.I.G., la Regione Toscana ed il Comune di Monteverdi i tempi e modi di attivazione di una rete di controllo ambientale"

E' in esercizio una rete di monitoraggio della qualità dell'aria, con stazioni per la misura dell'acido solfidrico a Castelnuovo Val di Cecina e Larderello, Comune di Pomarance. I risultati del monitoraggio della rete non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

Considerato che l'autorizzazione non richiama ulteriori prescrizioni specifiche, 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.

CENTRALE MONTEVERDI 1

- lo svolgimento degli autoscontrolli, con periodicità annuale. In occasione degli autocontrolli sono effettuate 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. In merito alle metodiche 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;
- 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;

CENTRALE SELVA 1

Comune	Comune di Castelnuovo Val di Cecina (PI)
Potenza installata	20 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 3 celle a tiraggio indotto
Autorizzazioni	Decreto interministeriale MICA e LLPP del 25.02.1998
Controlli emissioni /atti autorizzativi	15 luglio 2005

VERIFICHE ANALITICHE

Le verifiche analitiche si sono svolte nell'anno 2003, pertanto per i risultati si rimanda al "Rapporto Finale anno 2002-2003"

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 25.02.1998** approva, nell'ambito della concessione "Lustignano" ricadente nelle provincie di Pisa e Siena, la costruzione e l'esercizio della centrale "SELVA 1", di taglia unificata da 20 MW, nel territorio del Comune di Castelnuovo Val di Cecina (PI), imponendo agli artt.3 e 4 alcune 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.3

"dovranno essere rispettati i limiti come derivano dalle indicazioni della Regione Toscana, nonché dal quadro emissivo allegato, che costituiscono parte integrante del presente decreto" (ovvero 90 kg/h per acido solfidrico, 1,92 g/h per l'arsenico (come sali disciolti nell'acqua trascinata), 0,6 g/h per il mercurio (come sali disciolti nell'acqua trascinata) e 5280 kg/h per il biossido di carbonio.

Dall'accertamento effettuato da ARPAT risultano rispettati tali limiti.

Art.4

"l'impianto deve essere predisposto per consentire alla Autorità competente, individuata dalla legge Regione Toscana 5.05.1994 n° 33 e successive modifiche, il controllo delle emissioni....."

Gli impianti dispongono di prese di campionamento e di punti di accesso per l'effettuazione delle misure alle emissioni.

"Obbligo di comunicazione della data prevista di entrata in esercizio e dei risultati degli autocontrolli eseguiti nel periodo di marcia controllata successivo alla messa regime dell'impianto"

Entrambe le comunicazioni sono state inviate dal gestore, rispettivamente con lettera prot. n° 42996 del 19.02.1999 e lettera pro. N° 46771 del 10.05.1999

Considerato che l'autorizzazione non richiama ulteriori prescrizioni specifiche, 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 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. In merito alle metodiche 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;

CENTRALE SELVA 1

- 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;

CENTRALE CARBOLI 1

Comune	Comune di Monterotondo Marittimo (GR)
Potenza installata	20 MW
Tipo centrale	Con condensatore barometrico e torre con 3 celle a tiraggio indotto
Autorizzazioni	Decreto interministeriale MICA e LLPP del 01.02.1996
Controlli emissioni /atti autorizzativi	28 settembre 2005

VERIFICHE ANALITICHE

Le verifiche analitiche si sono svolte nell'anno 2003, pertanto per i risultati si rimanda al "Rapporto Finale anno 2002-2003"

VERIFICHE AMMINISTRATIVE

Il **Decreto interministeriale MICA e LLPP del 1.02.1996** approva la costruzione e l'esercizio della centrale "CARBOLI", costituita da due moduli (CARBOLI 1 e CARBOLI 2) della potenza di circa 20 MW ciascuno, nel territorio del Comune di Monterotondo Marittimo (GR), imponendo agli artt.3 e 4 alcune 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.3

".....nelle more dell'emanazione di tale decreto, per ciascun modulo della potenza di circa 20 MW elettrici, devono essere rispettati i limiti alle emissioni così come derivano dal quadro emissivo allegato, che costituiscono parte integrante del presente decreto" (ossia 4.800.000 Nm³/h per la portata, 135 kg/h per acido solfidrico, 1,9 g/h per l'arsenico (come sali disciolti nell'acqua trascinata), 0,6 g/h per il mercurio (come sali disciolti nell'acqua trascinata) e 4880 kg/h per il biossido di carbonio).

Dall'accertamento effettuato da ARPAT risultano rispettati tali limiti.

Art.4

"l'impianto deve essere predisposto per consentire alle Autorità competenti il controllo delle emissioni....."

Gli impianti dispongono di prese di campionamento e di punti di accesso per l'effettuazione delle misure alle emissioni.

"Obbligo di comunicazione della data di messa a regime dell'impianto"

Comunicazione inviata dal gestore con lettera del 18.01.1997.

".....debbano essere valutate e concordate con i Ministeri dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato, della Sanità e dell'Ambiente, l'U.N.M.I.G., la Regione Toscana ed il Comune di Monterotondo Marittimo i tempi ed i modi di attivazione di una rete di controllo ambientale"

Non risulta che sia stato predisposto accordo.

E' in esercizio una rete di monitoraggio della qualità dell'aria, con stazioni per la misura dell'acido solfidrico a Castelnuovo Val di Cecina e Larderello, Comune di Pomarance. I risultati del monitoraggio della rete non sono divulgati alle Amministrazioni ed agli Enti.

CENTRALE CARBOLI 1

Considerato che l'autorizzazione non richiama ulteriori prescrizioni specifiche, 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 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. In merito alle metodiche 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;
- 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;

ALLEGATO 1d

Tabella risultati dei controlli emissioni

Centrale	PC3 (con AMIS)		NUOVA LAGO		NUOVA RADICONDOLI		BAGNORE 3 (con AMIS)	
Carico al momento dei controlli	18,2 MW		9,7 MW		37,4 MW		18,9	
Portata fluido di alimentazione	123,7		98 t/h		270,6		123,4	
	torre		torre		torre		torre	
parametri	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.
	g/h	mg/Nm³	g/h	mg/Nm³	g/h	mg/Nm³	g/h	mg/Nm³
Acido Solfidrico	< 7500 (N)	< 2,1 (N)	46900 (N)	10,1 (N)	125300 (N)	16 (N)	< 29500 (N)	< 4,6 (N)
Arsenico (come sale nel drift)	0,045 (N)	1,2 E-05 (N)	0,0032 (N)	6,9 E-07 (N)	0,046 (N)	5,8 E-06 (N)	0,015 (N)	2,4 E-06 (N)
Mercurio (come sale nel drift)	4,1 E-04 (N)	1,1 E-07 (N)	4,2 E-05 (N)	9,1 E-09 (N)	1,9 E-04 (N)	2,4 E-08 (N)	0,015 (N)	2,4 E-06 (N)
Anidride Carbonica							5,9 E06 (N)	920 (N)
Ammoniaca	27700,0	7,6	10100	2,2	29800	3,8	546900	85,3
Arsenico e suoi composti	0,35	1,1 E-04	0,3	6,2 E-05	0,29	3,7 E-05	0,57	8,9 E-05
Antimonio e suoi composti	3,1 E-04	8,5 E-08	< 9,7 E-04	< 1,1 E-07	0,0013	1,7 E-07	0,001	1,6 E-07
Selenio e suoi composti	6,5 E-04	1,8 E-07	< 9,7 E-04	< 1,1 E-07	< 1,8 E-04	< 2,3 E-08	< 9,2 E-04	< 1,4 E-07
Mercurio e suoi composti	2,7	7,3 E-04	1,6	3,4 E-04	16,3	0,0021	4,7	7,3 E-04
Acido Borico	133,0	0,037	250,8	0,028	174,7	0,022	204	0,032
anidride carbonica	7,6 E+06	2085,6	1,6 E+06	346,9	13,3 E+06	1701,8		
metano	109300	30,0	10700	2,3	128400	16,4	120100	18,7
ossido di carbonio	984,3	0,27	2,5	0,53	56,5	0,0072	521,7	0,08

Nota : N = Valori Limite di Emissione fissati dall'autorizzazione o dal DM 12.07.1990

Centrale	TRAVALE 3 (senza AMIS)		TRAVALE 4 (senza AMIS)		TRAVALE 3 - 4 (con AMIS)
Carico al momento dei controlli	18,7 MW		38,8 MW		
Portata fluido di alimentazione	129,9 t/h		251,8 t/h		
	torre		torre		
parametri	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa
	g/h	mg/Nm³	g/h	mg/Nm³	g/h
Acido Solfidrico	65100 (N)	14,8 (N)	193500 (N)	14,6 (N)	58700
Arsenico (come sale neldrift)	0,0046 (N)	1,1 E-06 (N)	1,6	1,2 E-04	1,6
Mercurio (come sale nel drift)	< 2,0 E-05 (N)	< 4,6 E-09 (N)	0,046	3,5 E-06	0,046
Anidride Carbonica					
Ammoniaca	20100	4,6	13900	1,1	34000
Arsenico e suoi composti	0,3	6,1 E-05	3,1 (N)	2,4 E-04 (N)	3,7
Antimonio e suoi composti	< 3,7E-05	< 8,5 E-09	< 0,01	< 7,6 E-07	< 0,3
Selenio e suoi composti	< 3,7E-05	< 8,5 E-09	0,045	3,4 E-06	1,6
Mercurio e suoi composti	3,8	8,5 E-04	10,2 (N)	7,7 E-04 (N)	6,3
Acido Borico	31,1	0,0071	6403	0,48	6434,6
anidride carbonica	5,4 E+06	1227	12,7 E+06	958,9	15,8 E+06
metano	71400	16,2	143800	10,9	191700
ossido di carbonio	56,7	0,013	121,7	0,0092	864,4
Nota : N = Valori Limite di Emissione fissati dall'autorizzazione o dal DM 12.07.1990					

Centrale	VALLE SECOLO		VALLE SECOLO		FARINELLO	
Carico al momento dei controlli	56,6 MW		58,2 MW		50,5	
Portata fluido di alimentazione	440,2 t/h		442,4 t/h		441,6	
	torre		torre		torre	
parametri	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.	Flusso di massa	Conc.
	g/h	mg/Nm³	g/h	mg/Nm³	g/h	mg/Nm³
Acido Solfidrico	161300 (N)	18,1 (N)	147000 (N)	12,3 (N)	313400 (N)	23,2 (N)
Arsenico (come sale neldrift)	0,11 (N)	1,2 E-05 (N)	0,11 (N)	8,8 E-06 (N)	0,0065 (N)	4,8 E-07 (N)
Mercurio (come sale nel drift)	0,0067 (N)	7,5 E-07 (N)	0,0046 (N)	3,9 E-07 (N)	3,8 E-04 (N)	2,8 E-08 (N)
Anidride Carbonica						
Ammoniaca	68800	7,7	51500	4,3	75300	5,6
Arsenico e suoi composti	0,47	5,3 E-05	< 0,56	< 4,7 E-05	1,2	9,2 E-05
Antimonio e suoi composti	< 9,7 E-04	< 1,1 E-07	< 0,0011	< 9,4 E-08	< 1,5 E-04	< 1,1 E-08
Selenio e suoi composti	< 9,7 E-04	< 1,1 E-07	< 0,0011	< 9,4 E-08	< 1,5 E-04	< 1,1 E-08
Mercurio e suoi composti	31,1	0,0035	25,5	0,0021	18	0,0013
Acido Borico	250,8	0,028	235,7	0,02	39,6	0,0029
anidride carbonica	13,9 E+06	1566,3	10,9 E+06	911,1	21,4 E+06	1583,6
metano	41900	4,7	30900	2,6	117200	8,7
ossido di carbonio	35	0,0039	24,9	0,0021	99,6	0,0074
Nota : N = Valori Limite di Emissione fissati dall'autorizzazione o dal DM 12.07.1990						

Fattori di emissioni

ALLEGATO 1e

	Installata (MW)	Controllo (MW)	t/h	CO ₂	CH ₄	H ₂ S	Hg	As	NH ₃	H ₃ BO ₃
Amiata										
PC3, con AMIS - Piancastagnaio (SI)	20	18,2	123,7	8400*	101,1*	7,5	0,0027	0,0003*	46*	0,635*
PC4 - Piancastagnaio (SI)	20	17,1	122,9	10000	72	158,2	0,0584	-	124,4	0,3
PC5 - Piancastagnaio (SI)	20	16,9	123,3	11800	85	192,3	0,0295	-	98,6	0,2
Bagnore 3, con AMIS - S. Fiora (GR)	20	19,2*	125,3*	5600*	115,2*	23,6*	0,0025*	0,00073*	292,3*	0,22*
Fattori di Emissione medi dell'Area	Kg/MW (generati al controllo)			501,7	5,2	5,3	0,0013	0,000028	7,9	0,019
	Kg/t (fluido di alimentazione)			72,3	0,75	0,77	0,00019	0,0000041	1,1	0,0
* media dei risultati relativi ai controlli eseguiti negli anni 2003, 2004 e 2005. I valori non contrassegnati sono relativi al 2005										
Radicondoli-Travale										
Travale 3-Travale 4 con AMIS - Montieri (GR)	60	57,6*	369,2*	15650*	186,1*	42,5*	0,0062*	0,0033*	27,7*	5,9*
Sesta 1 - Radicondoli (SI)	20	12,5	91,5	6200	28,6	128,1	0,0054	0,0012	26,7	1,6
Nuova Radicondoli - Radicondoli (SI)	40	37,4	270,6	13300	128,4	125,3	0,0016	0,00029	29,8	0,175
Fattori di Emissione medi dell'Area	Kg/MW (generati al controllo)			326,9	3,2	2,8	0,00012	0,000054	0,78	0,071
	Kg/t (fluido di alimentazione)			48,1	0,47	0,40	0,000018	0,0000077	0,12	0,010
* media dei risultati relativi ai controlli eseguiti negli anni 2004 e 2005										
Pomarance - Castenuovo VC - Monteverdi M.mo - Monterotondo M.mo										
Monteverdi - Monteverdi M.mo (PI)	20	11,4	78,1	2060	19,0	59,3	0,0022	0,000019	8,2	0,052
Nuova Serrazzano - Pomarance (PI)	60	45,9	400	10440	54,0	216,2	0,001	0,00022	4,0	0,327
Valle Secolo, gruppi 1 e 2 - Pomarance (PI)	120	114,8	882,6	24900	72,8	308,3	0,057	0,00058	120,3	0,487
Farinello - Pomarance (PI)	60	50,5	441,6	21400	117,2	313,4	0,018	0,0012	75,3	0,04
Nuova Castelnuovo - Castelnuovo VC (PI)	14,5	13,7	136	7620	30,8	49,8	0,0057	0,000063	16,9	0,247
Cornia 2 - Castenuovo VC (PI)	20	11,2	103,3	1900	11,0	67,9	0,0022	0,0000092	22,5	0,099
Nuova Molinetto - Castelnuovo VC (PI)	20	15,3	113,0	5200	17,0	72,9	0,0057	0,00024	90,5	0,134
Le Prata - Castenuovo VC (PI)	20	16,1	135,9	3300	21,8	60,1	0,0029	0,0003	8,0	0,079
Selva 1 - Castenuovo VC (PI)	20	19,1	126,2	5980	80,7	73,6	0,004	0,00011	33,6	0,788
Carboli 1 - Monterotondo M.mo (GR)	20	18,9	133,2	1390	10,5	30,3	0,0006	0,00034	10,8	0,458
Nuova Lago - Monterotondo M.mo (GR)	10	9,7	98,0	1600	10,7	46,9	0,0016	0,0003	10,1	0,251
San Martino 2 - Monterotondo M.mo (GR)	20	16,2	119,9	2000	37,5	32,6	0,00086	0,00061		1,111
Fattori di Emissione medi dell'Area	Kg/MW (generati al controllo)			256,1	1,4	3,9	0,00030	0,000012	1,2	0,012
	Kg/t (fluido di alimentazione)			31,7	0,17	0,48	0,000037	0,0000014	0,15	0,0015
Fattori di Emissione medi degli impianti geotermici Toscani										
Kg/MW (generati al controllo)			361,5	3,3	4,0	0,00057	0,000031	3,3	0,034	
Kg/t (fluido di alimentazione)			50,7	0,47	0,55	0,000081	0,0000044	0,47	0,0049	

ALLEGATO 2

MONITORAGGIO QUALITA' DELL'ARIA ANNO 2005

Elenco delle postazioni	<i>pag</i>
<i>Vecchio Mattatoio, Comune di Piancastagnaio (SI)</i>	63
<i>Altone, Comune di Abbadia San Salvatore (SI)</i>	67
<i>Via dei prati - Bagnore, Comune di Santa Fiora (GR)</i>	69
<i>Giardini Pubblici – Travale, Comune di Montieri (GR)</i>	71
<i>Cimitero – Montecerboli, Comune di Pomarance (PI)</i>	73

MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

ANNO 2005

Nella relazione sono riportati i risultati del monitoraggio della qualità dell'aria, riferiti alla misura delle concentrazioni in aria degli inquinanti "Mercurio" (vapori di Hg) ed "Acido Solfidrico" (H₂S), rilevati da ARPAT nell'anno 2005 nelle postazioni di:

- "Vecchio Mattatoio", Comune di Piancastagnaio (SI);
- "Altone", Comune di Abbadia San Salvatore (SI);
- "Bagnore – c/o via dei prati", loc. Bagnore, Comune di Santa Fiora (GR);
- "Travale – c/o giardini pubblici", loc. Travale, Comune di Montieri (GR);
- "Montecerboli – c/o cimitero", loc. Montecerboli, Comune di Pomarance (PI).

Il monitoraggio della Qualità dell'aria è realizzato mediante l'impiego di:

- una stazione fissa, di proprietà della Provincia di Pisa, facente parte della rete pubblica di monitoraggio della qualità dell'aria, gestita dal Dipartimento ARPAT di Pisa. La stazione è attrezzata con strumentazione per la misura dell'Acido Solfidrico, nonché di Ozono e PM₁₀. La stazione non è attrezzata di sensori per il rilevamento dei parametri meteorologici. Con la stazione è effettuato un monitoraggio continuo, con periodo di misura annuale, nella postazione "cimitero", loc. Montecerboli Comune di Pomarance (PI);
- un mezzo mobile di proprietà della Provincia di Grosseto, gestito dal Dipartimento ARPAT di Grosseto. Il mezzo mobile è attrezzato con strumentazione per la misura dell'Acido Solfidrico. Non dispone di sensori per la rilevazione dei parametri meteorologici. Con il mezzo mobile nel corso del 2005 sono state effettuate periodiche campagne di misura nelle postazioni "giardini pubblici", loc. Travale Comune di Montieri (GR), e "via dei prati", loc. Bagnore Comune di Santa Fiora (GR);
- un mezzo mobile di proprietà ARPAT gestito dal Dipartimento ARPAT di Siena. Il mezzo mobile è attrezzato con strumentazione per la misura dell'Acido Solfidrico e dei vapori di Mercurio e dispone di sensori per la rilevazione dei parametri meteorologici velocità vento (VV), direzione vento (DV), temperatura (T), umidità relativa (UMR) radiazione solare totale (RADST) e pressione barometrica (P). Con il mezzo mobile nel corso del 2005 sono state effettuate campagne di misura nelle postazioni "Altone", Comune di Abbadia San Salvatore (SI) e "Vecchio Mattatoio", Comune di Piancastagnaio (SI).

Le caratteristiche degli analizzatori installati sui laboratori mobili e sulla cabina sono:

- ◆ analizzatori di *acido solfidrico* - si basano sul principio della preliminare trasformazione dello H₂S in SO₂, mediante reazione di ossidazione catalica, e successiva misura della SO₂ formatasi con la tecnica della spettrometria di fluorescenza nell'ultravioletto. Per evitare interferenze da parte della SO₂ presente nell'aria ambiente è installato a monte della linea di campionamento uno scrubber ad assorbimento selettivo per la sua eliminazione. Il DM 60/2002 indica la tecnica della spettrometria di fluorescenza nell'ultravioletto come "metodo di riferimento per la misura della SO₂";
- ◆ analizzatore di *vapori di mercurio* - si basa sul principio dell'adsorbimento del metallo su lamina d'oro, che consente anche il suo accumulo e conseguentemente una maggiore sensibilità. Il Hg trattenuto sulla lamina è desorbito termicamente e misurato mediante la tecnica della spettrometria di fluorescenza atomica nell'ultravioletto. Il principio di funzionamento dell'analizzatore di vapori di Hg corrisponde al "metodo di riferimento indicato dalla Direttiva 2004/107/CE", non ancora recepita nell'ordinamento italiano.

Ricordato che la normativa europea e nazionale, anche recente, non definiscono valori limite e/o soglie di allarme per i due inquinanti monitorati, per la valutazione dei risultati sono convenzionalmente adottati i valori di riferimento consigliati dalla OMS, sotto riportati:

Acido Solfidrico:

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

Mercurio: $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale.

Si ricorda che questi valori di riferimento per la protezione della salute sono stati fissati con criteri estremamente cautelativi allo scopo di prevenire anche lievi disturbi della salute nella popolazione sensibile.

In questa prima fase dell'analisi dei dati, non è presa in esame la correlazione dei valori di concentrazione in aria con i parametri meteorologici, sia perché necessita di strumenti di modellistica diffusionale attualmente non disponibili presso il Dipartimento almeno nei tempi richiesti, sia perché una parte dei sistemi di monitoraggio (stazione fissa a Montecerboli e mezzo mobile in dotazione al Dipartimento di Grosseto) non dispongono di sensori per il rilevamento dei parametri meteorologici. Inoltre, a fine anno anche sul mezzo mobile in dotazione al Dipartimento di Siena è cessata la registrazione dei parametri "velocità/direzione del vento" e "radiazione solare" per un guasto intercorso ai rispettivi sensori.

E' prevista la collaborazione con l'Articolazione Funzionale "Modellistica previsionale" per la modellazione dei dati del monitoraggio.

Per valutare in maniera sintetica la qualità dell'aria sotto il profilo dell'inquinamento olfattivo associato ai livelli di concentrazioni di Acido Solfidrico rilevati, tenuto conto che l'ampio materiale, reperibile in letteratura, relativo agli studi condotti su tale argomento non fornisce un'indicazione univoca sul valore della soglia olfattiva stessa, considerato che il valore di riferimento indicato dall'OMS è pari a $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come valore medio da non superare in un periodo di 30 minuti, sono stati calcolati indici statistici che danno maggiori informazioni e precisamente:

- la % delle medie orarie con concentrazione $> 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sul totale delle ore monitorate nel periodo di riferimento;
- la % di medie giornaliere con concentrazione $> 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sul totale dei giorni validi di monitoraggio nel periodo di riferimento.

Nella presente relazione il riferimento della soglia olfattiva è quello indicato dall'OMS. Si ricorda che l'utilizzo di tali indici statistici è riferito esclusivamente agli effetti legati alle caratteristiche odorigene dell'Acido Solfidrico, mentre per la protezione della salute i riferimenti restano quelli indicati dall'OMS sopra riportati, fissati con criteri cautelativi.

Di seguito è riportata la tabella riepilogativa con gli esiti del monitoraggio 2005 e i risultati ottenuti nelle singole postazioni.

Parametro			Postazioni				
			Vecchio Mattatoio (Piancastagnaio - SI)	Altone (Abbadia S. S. – SI)	Bagnore Via dei prati (S.Fiora – GR)	Travale Giardini pubblici (Montieri – GR)	Montecerboli Cimitero (Pomarance – PI)
periodo			8.08.2005÷19.01.2006	29.04.2005÷10.07.2005	1.01.2005÷7.02.2005 6.08.2005÷17.08.2005	21.04.2005÷26.05.2005	1.01.2005÷31.12.2005
H ₂ S	durata monitoraggio	die validi	130	45	51	36	350
		ore valide	2938	1071	1173	864	8347
	Max concentrazione media di 24 h (µg/m ³)		141,7	18,8	7,7	34,2	187
	n° superamento del riferimento OMS		0	0	0	0	3
	concentrazione media del periodo (µg/m ³)		25,0	4,0	1,9	8,0	28,0
	Max concentrazione oraria (µg/m ³)		586,0	107,6	38,1	178,1	582,0
	% die del periodo con concentrazione media		74,6	20,2	2,0	41,6	-
	% ore del periodo con concentrazione > 7		42,4	12,7	4,6	27,7	60,0
Hg	durata monitoraggio	die validi	131	38			
		Ore valide	2931	921			
	Concentrazione media del periodo (ng/m ³)		4,9	(10,4)*			
	Max concentrazione media di 24 h (ng/m ³)		20,6	(55,4)*			
	Max concentrazione oraria (ng/m ³)		96,2	(61,7)*			

* NOTA: i valori sono riferiti ai dati riconosciuti validi dal sistema, in quanto si sono verificati casi di concentrazione di Hg superiori al fondo scala strumentale.

Postazione “Vecchio Mattatoio”, Comune di Piancastagnaio_Periodo di misura 8.08.2005+19.01.2006

Premesso che:

- nel periodo considerato sono intervenute alcune avarie della strumentazione ed interruzioni della linea di alimentazione elettrica del sistema che hanno comportato una contrazione del numero dei dati validi disponibili;
- il rendimento dei singoli analizzatori, riportato nella tabella sottostante,

<i>Strumentazione</i>	<i>Periodo</i>	<i>Rendimento (%)</i>
<i>Analizzatore H₂S</i>	8.08.2005÷19.01.2006	79,0
<i>Analizzatore di vapori di Hg</i>	8.08.2005÷19.01.2006	78,7

non influenza la validità dei dati riportati, ma incide esclusivamente sulla rappresentatività statistica del campione,

Dai dati acquisiti nella postazione in esame nel periodo in esame emerge che le concentrazioni dell’Acido Solfidrico e del Mercurio sono sempre risultate inferiori ai rispettivi valori di riferimento indicati dall’OMS per la tutela sanitaria alle esposizioni a lungo termine negli ambienti di vita.

Nella sottostante tabella sono sintetizzati alcuni parametri statistici risultanti dall’elaborazione dei dati acquisiti nella postazione durante la campagna 2005

<i>Parametro</i>	<i>n° medie orarie valide</i>	<i>n° di medie orarie > 7 µg/m³</i>	<i>n° di medie giornaliere valide</i>	<i>n° di medie giornaliere > 150 µg/m³</i>	<i>n° di medie giornaliere > 7 µg/m³</i>	<i>N° di medie giornaliere > 1000 ng/m³</i>
<i>H₂S</i>	2938	1246 (≅ 42,4 %)	130	0	97 (≅ 74,6 %)	--
<i>Hg</i>	2931	-	131	-	-	0

<i>Parametro</i>	<i>25° percentile delle medie orarie</i>	<i>50° percentile delle medie orarie (mediana)</i>	<i>95° percentile delle medie orarie</i>	<i>Media periodo</i>	<i>Max media giornaliera</i>	<i>Max media oraria</i>
<i>H₂S (µg/m³)</i>	0,8	3,5	125,6	25,0	141,7	586,0
<i>Hg (ng/m³)</i>	0,2	1,0	21,9	4,9	20,6	96,2

<i>Distribuzione dei valori delle medie orarie (µg/m³)</i>					
<i>H₂S</i>	<i>< 7</i>	<i>7 - 20</i>	<i>20 - 40</i>	<i>40 - 100</i>	<i>> 100</i>
	1692 (≅ 57,6 %)	456 (≅ 15,5 %)	286 (≅ 9,7 %)	303 (≅ 10,3 %)	201 (≅ 6,9 %)

In particolare l’elaborazione statistica dei dati evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è stata 141,7 µg/m³, che corrisponde circa al valore guida di tutela sanitaria consigliato dall’O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è 25,0 µg/m³.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo d’osservazione è 586,0 µg/m³.

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

- per 97 giorni su complessivi 130 (validi del monitoraggio), ossia circa il 74,6 % dei valori della concentrazione media giornaliera di Acido Solfidrico sono risultati superiori al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 1246 ore su 2938 complessive (valide del monitoraggio), pari quindi a circa il 42,4 % del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il valore di riferimento 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. L'inquinamento olfattivo, per i livelli di Acido Solfidrico misurati, ha quindi una rilevanza molto significativa.

In merito all'andamento temporale dei valori, la distribuzione nell'arco giornaliero delle concentrazioni più elevate dell'inquinante presenta, in generale, una certa disomogeneità fra i vari giorni monitorati. E' comunque riscontrabile una prevalenza degli alti valori nelle ore serali, notturne e del mattino.

Mercurio. La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $4,9\text{ ng}/\text{m}^3$, corrispondente a circa 1/200 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 $20,6\text{ ng}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo di osservazione è $96,2\text{ ng}/\text{m}^3$.

In merito all'andamento temporale dei valori, il Mercurio ha un andamento sovrapponibile a quello dell'Acido Solfidrico.

In riferimento a quanto sopra, tenuto conto che l'analizzatore di vapori di Mercurio ha avuto un guasto nel periodo 5.01.2006÷9.01.2006 durante il quale sono state misurate le massime concentrazioni di Acido Solfidrico e considerato l'andamento sovrapponibile dei due inquinanti, non si esclude che in coincidenza dei massimi valori di Acido Solfidrico possano essersi determinate contemporaneamente anche concentrazioni di Mercurio maggiori dei valori massimi indicati.

Nella tabella sottostante è riportato un sintetico confronto tra i risultati ottenuti nella campagna 2005 che si ricorda sono relativi a circa sei mesi, e i risultati delle precedenti campagne di misura effettuate sulla postazione in esame nei periodi 14.10.2004 ÷ 20.12.2004, 23.08.2000 ÷ 21.09.2000 e 01.10.1997 ÷ 15.10.1997.

Considerato il periodo dell'anno e la diversificata durata delle quattro campagne di rilevamento, che nel tempo è aumentata per garantire maggiore rappresentatività, si ritiene confrontabili i dati 2005 e 2004 che sono anche più significativi in quanto comprendono il periodo invernale in cui si possono verificare condizioni meteorologiche sfavorevoli alla dispersione. Pertanto nel 2005 si osserva per l'acido Solfidrico una sensibile diminuzione del valore della concentrazione media di tutto il periodo di misura, della massima concentrazione del valore medio giornaliero e delle % in cui la concentrazione giornaliera e oraria supera il valore di soglia olfattiva $7\mu\text{g}/\text{m}^3$.

A fronte di ciò si registra però un sensibile incremento della massima concentrazione oraria rilevata evidenziando la criticità di situazioni acute temporanee. Analogo andamento si riscontra per il Mercurio.

	2005	2004	2000	1997
<i>H₂S</i>				
<i>Durata: giorni</i>	130	66	28	13
<i>Durata: ore</i>	2938	1597	659	318
<i>Massima Concentrazione media giornaliera (µg/m³)</i>	141,7	173,5	100,1	100,2
<i>n° superamenti del riferimento OMS di 150 µg/m³</i>	0	1	0	0
<i>Concentrazione media del periodo di misura (µg/m³)</i>	25,0	27,0	37,1	30,5
<i>Massima Concentrazione oraria (µg/m³)</i>	586,0	534,4	489,1	370,8
<i>% concentrazioni medie giornaliere > 7 µg/m³</i>	74,6	78,8	96,4	92,3
<i>% concentrazioni orarie > 7 µg/m³</i>	42,4	43,5	56	55
<i>Hg</i>				
<i>Durata: giorni</i>	131	37	28	13
<i>Durata: ore</i>	2931	886	657	320
<i>Concentrazione media del periodo di misura (ng/m³)</i>	4,9	5,1	50,2	41,4
<i>n° superamenti del riferimento OMS di 1000 ng/m³</i>	0	0	0	0
<i>Massima Concentrazione media giornaliera (ng/m³)</i>	20,6	24,6	50,2	41,4
<i>Massima Concentrazione oraria (ng/m³)</i>	96,2	87,5	221,9	98,1

Postazione "Altone", Comune di Abbadia San Salvatore_Periodo di misura 29.04.2005+10.07.2005

Premesso che:

- le misure presso la postazione in oggetto avevano anche un indirizzo sperimentale finalizzato a definire la tecnica appropriata per il monitoraggio del Mercurio in fase vapore, in previsione della bonifica del confinante ex sito minero-metallurgico AGIP. In particolare ci si proponeva di verificare la possibilità di impiegare l'analizzatore di vapori di Mercurio, installato nel laboratorio mobile;
- dalla sperimentazione è emerso che il valore del fondo scala strumentale ($\equiv 100 \text{ ng/m}^3$) dell'analizzatore di vapori di Mercurio limita il suo impiego per il monitoraggio di aree metallurgiche in quanto, con particolari condizioni meteorologiche, le concentrazioni in aria delle forme volatili del metallo possono essere superiori al fondo scala strumentale;
- nel periodo considerato sono intervenute ricorrenti interruzioni della linea di alimentazione elettrica del sistema ed alcune avarie della strumentazione che hanno comportato una contrazione del numero dei dati validi disponibili;
- il rendimento dei singoli analizzatori, riportato nella tabella sottostante,

<i>Strumentazione</i>	<i>Periodo</i>	<i>Rendimento (%)</i>
<i>Analizzatore H₂S</i>	29.04.2005÷10.07.2005	61,9
<i>Analizzatore di vapori di Hg</i>	29.04.2005÷10.07.2005	53,2

non influenza la validità dei dati riportati, ma incide esclusivamente sulla rappresentatività statistica del campione;

- l'aumento della temperatura dell'aria, in particolare riscontrabile a partire dalla fine del mese di Giugno, ha determinato livelli di concentrazione atmosferica del Mercurio superiori al fondo scala dell'analizzatore, riconosciuti come "non validi" dal sistema di misura e pertanto non quantificati. A seguito di ciò per questo inquinante non è possibile attuare un confronto con il rispettivo riferimento indicato dall'OMS e le elaborazioni sotto riportate risultano mancanti di alcuni parametri statistici perché riferite esclusivamente ai dati validati dal sistema.

Dai dati acquisiti nella postazione in esame nel periodo considerato emerge che per l'Acido Solfidrico le concentrazioni sono sempre risultate inferiori ai rispettivi valori di riferimento indicati dall'OMS per la tutela sanitaria alle esposizioni a lungo termine negli ambienti di vita. Nella sottostante tabella sono sintetizzati alcuni parametri statistici risultanti dall'elaborazione dei dati acquisiti nella postazione durante la campagna 2005.

<i>Parametro</i>	<i>n° medie orarie valide</i>	<i>n° di medie orarie > 7 µg/m³</i>	<i>n° di medie giornaliere valide</i>	<i>n° di medie giornaliere > 150 µg/m³</i>	<i>n° di medie giornaliere > 7 µg/m³</i>	<i>n° di medie giornaliere > 1000 ng/m³</i>
<i>H₂S</i>	1071	136 ($\equiv 12,7 \%$)	45	0	9 ($\equiv 20,2 \%$)	-
<i>Hg</i>	921	-	38	-		(0)*

<i>Parametro</i>	<i>25° percentile delle medie orarie</i>	<i>50° percentile delle medie orarie (mediana)</i>	<i>95° percentile delle medie orarie</i>	<i>Media periodo</i>	<i>Max media giornaliera</i>	<i>Max media oraria</i>
<i>H₂S(µg/m³)</i>	0,4	0,8	20,1	4,0	18,8	107,6
<i>Hg (ng/m³)</i>	(3,2)*	(5,9)*	(33,9)*	(10,4)*	(55,4)*	(61,7)*

* Nota : il valori in parentesi sono riferiti ai dati riconosciuti validi dal sistema

<i>Distribuzione dei valori delle medie orarie (µg/m³)</i>

H_2S	< 7	7 - 20	20 - 40	40 - 100
	935 (≅ 87,3 %)	81 (≅ 7,6 %)	37 (≅ 3,5 %)	14 (≅ 1,3 %)

In particolare l'elaborazione statistica dei dati evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo di osservazione è stata $18,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondente a circa i 1/8 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è $4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo d'osservazione è $107,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

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

- per 9 giorni su complessivi 45 (validi del monitoraggio), ossia circa il 20,0 % dei valori della concentrazione media giornaliera di Acido Solfidrico sono risultati superiori al valore di riferimento della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- per ben 136 ore su 1071 complessive (valide del monitoraggio), pari quindi a circa il 12,7 % del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il valore di riferimento 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. L'inquinamento olfattivo, per i livelli di Acido Solfidrico misurati, ha quindi una rilevanza modesta.

In merito all'andamento temporale dei valori, la distribuzione nell'arco giornaliero delle concentrazioni più elevate dell'inquinante presenta, in generale, una certa disomogeneità fra i vari giorni monitorati. E' comunque riscontrabile una prevalenza degli alti valori nelle ore notturne e del mattino.

Mercurio. Come precisato in premessa, per la presenza di alcuni valori di concentrazione superiori al fondo scala strumentale, riconosciuti "non validi" dal sistema di misura e quindi non quantificati, non consente elaborazioni statistiche e confronti con il riferimento OMS. Pertanto, con riferimento ai soli dati validati, risulta invece che la *media delle concentrazioni medie giornaliere* è pari a $10,4 \text{ ng}/\text{m}^3$, che la *massima concentrazione media giornaliera* è pari a $55,4 \text{ ng}/\text{m}^3$ e che la *massima concentrazione oraria* è pari a $61,7 \text{ ng}/\text{m}^3$.

In merito all'andamento temporale dei valori, la distribuzione nell'arco giornaliero delle concentrazioni più elevate dell'inquinante presenta, in generale, una certa disomogeneità fra i vari giorni monitorati. Infatti i massimi sono talvolta rilevabili nelle ore notturne/mattino, altre volte nelle ore serali/notturne e in certi casi persistono per tutta la giornata. L'andamento delle concentrazioni dell'inquinante non sempre ha una correlabilità con quello dell'Acido Solfidrico, essendo in parte riconducibile alle emissioni diffuse dell'ex stabilimento metallurgico.

I risultati della sperimentazione evidenziano che l'analizzatore di vapori di Mercurio non è lo strumento idoneo per il monitoraggio dell'aria durante la bonifica dell'ex sito metallurgico. Ad esso sono da preferire i sistemi di campionamento sequenziale, equipaggiati con gli appositi dispositivi di assorbimento dell'inquinante costituiti da soluzioni specifiche, in caso di ricorso ai metodi EPA, o da reagente solido, seguendo i metodi NIOSH.

Postazione “Bagnore- c/o via dei prati”, loc. Bagnore, Comune di Santa Fiora (GR)_Periodi di misura: 1.01.2005÷7.02.2005 e 6.08.2005÷17.08.2005

Il sistema di rilevamento utilizzato dispone di strumentazione per la misura del solo Acido Solfidrico.

I dati acquisiti nella postazione in esame nei periodi di misura considerati evidenziano che le concentrazioni dell’Acido Solfidrico sono sempre risultate inferiori al rispettivo valore di riferimento indicato dall’OMS per la tutela sanitaria alle esposizioni a lungo termine negli ambienti di vita.

Nella sottostante tabella sono sintetizzati alcuni parametri statistici risultanti dall’elaborazione dei dati acquisiti nella postazione durante la campagna 2005.

Parametro	<i>n° medie orarie valide</i>	<i>n° di medie orarie < 7 µg/m³</i>	<i>n° di medie orarie > 7 µg/m³</i>	<i>n° di medie giornaliere valide</i>	<i>n° di medie giornaliere > 150 µg/m³</i>	<i>n° di medie giornaliere > 7 µg/m³</i>
<i>H₂S</i>	1173	1119 (≅ 95,4 %)	54 (≅ 4,6 %)	51	0	1 (≅ 2,0 %)

<i>H₂S (µg/m³)</i>	<i>50° percentile delle medie orarie</i>	<i>90° percentile delle medie orarie (mediana)</i>	<i>98° percentile delle medie orarie</i>	<i>Media periodo</i>	<i>Max media giornaliera</i>	<i>Max media oraria</i>
	0,9	4,3	12,1	1,9	7,7	38,1

In particolare l’elaborazione statistica dei dati evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nei periodi di osservazione è stata 7,7 µg/m³, corrispondente a circa i 1/20 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall’O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è 1,9 µg/m³.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo d’osservazione è 38,1 µg/m³.

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

- per 1 giorno su complessivi 51 (validi del monitoraggio), ossia circa il 2,0 % dei valori della concentrazione media giornaliera di Acido Solfidrico sono risultati superiori al valore di riferimento della soglia olfattiva (7µg/m³),
- per 54 ore su 1173 complessive (valide del monitoraggio), pari quindi a circa il 4,6 % del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il valore di riferimento dei 7 µg/m³, inducendo nella postazione condizioni di percezione del caratteristico odore dell’inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo. L’inquinamento olfattivo, per i livelli di Acido Solfidrico misurati, ha una rilevanza molto modesta.

Nella tabella sottostante è riportato un sintetico confronto tra i risultati ottenuti nella campagna 2005 e i risultati delle precedenti campagne di misura effettuate sulla postazione in esame nei periodi: 20.05.2004÷6.06.2004 e 17.12.2004÷31.12.2004, 02.01.1998-14.01.1998, 15.10.1997-30.10.1997.

Considerato il periodo dell’anno e la diversificata durata delle quattro campagne di rilevamento si ritiene che non vi siano indicazioni di variazioni significative per l’Acido solfidrico.

	2005	2004	2000-2002	2000	1999	1998	1997
<i>H2S</i>							
<i>Durata: giorni</i>	51	31	72	11	11	11	5
<i>Durata: ore</i>	1173	733	1632	269	272	270	138
<i>Massima Concentrazione media giornaliera ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	7,7	6,1	13,1	4	4,4	13,3	5,5
<i>N° superamenti del riferimento OMS di $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$</i>	0	0	0	0	0	0	0
<i>Concentrazione media del periodo di misura ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	1,9	2,1	2,9	1	2,5	5,3	2,3
<i>Massima Concentrazione oraria ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	38,1	31,8	104,5	42,9	30,4	92,8	26
<i>% concentrazioni medie giornaliere $> 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$</i>	2,0	0	5,6	0	7,7	9,1	0
<i>% concentrazioni orarie $> 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$</i>	4,6	5,3	13,4	4,1	7,7	10,4	5,7
<i>Hg</i>							
<i>Durata: giorni</i>	-	-	-	9	11	11	7
<i>Durata: ore</i>	-	-	-	233	272	270	193
<i>Concentrazione media del periodo di misura (ng/m^3)</i>	-	-	-	2	2	4,5	3,6
<i>n° superamenti del riferimento OMS di $1000 \text{ng}/\text{m}^3$</i>	-	-	-	0	0	0	0
<i>Massima Concentrazione media giornaliera (ng/m^3)</i>	-	-	-	4	3,3	10,4	6,1
<i>Massima Concentrazione oraria (ng/m^3)</i>	-	-	-	18,3	18,3	73,6	18,5

Postazione "Travale- c/o giardini pubblici", loc. Travale, Comune Montieri (GR)_Periodo di misura 21.04.2005÷26.05.2005

Come sopra precisato, il sistema di rilevamento utilizzato dispone di strumentazione per la misura del solo Acido Solfidrico.

I dati acquisiti nella postazione in esame nei periodi di misura considerati evidenziano che le concentrazioni dell'Acido Solfidrico sono sempre risultate inferiori al rispettivo valore di riferimento indicato dall'OMS per la tutela sanitaria alle esposizioni a lungo termine negli ambienti di vita.

Nella sottostante tabella sono sintetizzati alcuni parametri statistici risultanti dall'elaborazione dei dati acquisiti nella postazione durante la campagna 2005

Parametro	N° medie orarie valide	n° di medie orarie < 7 µg/m ³	n° di medie orarie > 7 µg/m ³	n° di medie giornaliere valide	n° di medie giornalier e > 150 µg/m ³	n° di medie giornaliere > 7 µg/m ³
H ₂ S	864	625 (≅ 72,3 %)	239 (≅ 27,7 %)	36	0	15 (≅ 41,6 %)

H ₂ S (µg/m ³)	50° percentile delle medie orarie	90° percentile delle medie orarie (mediana)	98° percentile delle medie orarie	Media periodo	Max media giornaliera	Max media oraria
	2,0	21,4	57,9	8,0	34,2	178,1

In particolare l'elaborazione statistica dei dati evidenzia quanto segue:

Acido Solfidrico. La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nei periodi di osservazione è stata 34,2 µg/m³, corrispondente a circa i 1/4 del valore guida di tutela sanitaria consigliato dall'O.M.S..

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* del periodo di osservazione è 8,0 µg/m³.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo d'osservazione è 178,1 µg/m³.

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

- per 15 giorni su complessivi 36 (validi del monitoraggio), ossia circa il 41,6 %, dei valori della concentrazione media giornaliera di Acido Solfidrico sono risultati superiori al valore di riferimento della soglia olfattiva (7µg/m³),
- per 239 ore su 864 complessive (valide del monitoraggio), pari quindi circa il 27,7 % del tempo di stazionamento del sistema di monitoraggio, le concentrazioni orarie hanno superato il valore di riferimento dei 7 µg/m³, inducendo nella postazione condizioni di percezione del caratteristico odore dell'inquinante, con possibili stati di disturbo olfattivo. L'inquinamento olfattivo, per i livelli di Acido Solfidrico misurati, ha quindi una rilevanza significativa.

Nella tabella sottostante è riportato un sintetico confronto con i risultati della precedente campagna di misura effettuata sulla postazione in esame nei periodi 30.04.2004÷18.05.2004 e 1.12.2004÷15.12.2004 (per complessivi 33 giorni, ossia 814 ore), da cui si evidenzia che a fronte di una situazione in sensibile miglioramento come media giornaliera incrementano i valori della concentrazione massima media giornaliera e oraria.

	2005	2004	2003
<i>H2S</i>			
<i>Durata: giorni</i>	36	33	13
<i>Durata: ore</i>	864	814	299
<i>Massima Concentrazione media giornaliera ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	34,2	16,9	11,9
<i>N° superamenti del riferimento OMS di $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$</i>	0	0	0
<i>Concentrazione media del periodo di misura ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	6,0	8,0	6,5
<i>Massima Concentrazione oraria ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	178,1	83,1	49,1
<i>% concentrazioni medie giornaliere $> 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$</i>	15,0	13,0	46,2
<i>% concentrazioni orarie $> 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$</i>	27,7	28,7	29,1

Postazione “Montecerboli- c/o cimitero”, loc. Montecerboli, Comune di Pomarance (PI)_Periodo di misura 1.01.2005 +31.12.2005

La postazione localizzata alla periferia del centro abitato di Montecerboli, presso l’ingresso al cimitero comunale, è da tempo ritenuta un sito critico in quanto può essere influenzata della vicina stazione di teleriscaldamento. Ad oggi la nuova ricollocazione della centralina di monitoraggio è imminente; trascorso il tempo necessario alla soluzione dei problemi tecnici che lo spostamento comporta, la stazione sarà collocata in una zona a più marcata connotazione industriale, in prossimità del campo sportivo del paese

Nella tabella 1.1 è fornita una descrizione della postazione in termini di localizzazione e tipologia di destinazione urbana. Nella tabella 1.2 si evidenziano gli inquinanti monitorati nella postazione e in tabella 1.3 sono riportati i rendimenti annuali per ciascun inquinante monitorato.

Tabella 1.1

Nome stazione	Rete	Tipo zona	tipo stazione	localizzazione stazione		
				distanza (m)		Quota s.l.m.
				Decisione 2001/752/CE	strada principale	
Montecerboli	PUB	Periferica	Industria ¹⁷	100	Non rilevabile	350

Tabella 1.2 : Stazione e inquinanti monitorati

Stazione	H ₂ S	O ₃	PM ₁₀
Montecerboli	X	X	X

Tabella 1.3:Rendimenti annuali (%)i degli analizzatori della postazione

Stazione	H ₂ S	O ₃	PM ₁₀
Montecerboli	98	92	96

Ai fini della valutazione della qualità dell’aria su base annua, per ogni stazione ed inquinante, l’insieme dei dati raccolti viene considerato significativo quando il rendimento strumentale è almeno pari al 90%. Il rendimento strumentale è calcolato come percentuale di dati validati rispetto al totale teorico.

I rendimenti strumentali sono tutti superiori al 90%. Pertanto è ragionevole considerare le misure rappresentative, poiché gli analizzatori hanno avuto soltanto degli sporadici fermi limitati a qualche giorno o soltanto ad alcune ore.

Nella presente relazione si considera esclusivamente la serie di dati raccolti nella stazione relativi all’Acido Solfidrico. Per gli altri inquinanti si rimanda alla relazione redatta dal Dipartimento di Pisa e consegnata alla Provincia ed all’Amministrazione Comunale di Pomarance.

L’elaborazione statistica dei dati analitici per il confronto con i valori di riferimento (o valori-guida) convenzionalmente adottati, evidenzia quanto segue:

¹⁷Tipo zona Decisione 2001/752/CE: PERIFERICA: Si attribuisce questa categoria alle stazioni collocate in un centro abitato, in un sito avente meno del 10% di superficie coperta nel raggio di 200 m;INDUSTRIA: Si attribuisce questa categoria alle stazioni che rilevano almeno uno degli inquinati tipici (per qualità e quantità) emessi dalle sorgenti industriali locali

La *massima concentrazione media giornaliera* misurata nel periodo è pari a 187 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24/12/2005), superiore al valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S (150 $\mu\text{g}/\text{mc}$), che risulta superato in altre due occasioni:

- il giorno 11/03/2005 con una concentrazione pari a 157 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- il giorno 19/12/2005 con una concentrazione pari a 164 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

La *media delle concentrazioni medie giornaliere* di tutto il 2005 è pari a 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La *massima concentrazione oraria* misurata nel periodo è 582 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Altri indici statistici sono visibili nella Tabella sottostante.

<i>n. dati orari</i>	<i>% dati validi</i>	<i>n. medie giornaliere</i>
8347	97	350

<i>25° percentile delle medie orarie ($\mu\text{g}/\text{mc}$) (Ovvero il 75% delle medie orarie risulta superiore a 1 $\mu\text{g}/\text{mc}$)</i>	<i>95° percentile delle medie orarie ($\mu\text{g}/\text{mc}$)</i>	<i>Media annua di 24 ore ($\mu\text{g}/\text{mc}$)</i>	<i>Massima media giornaliera ($\mu\text{g}/\text{mc}$)</i>	<i>Massimo valore orario ($\mu\text{g}/\text{mc}$)</i>
1	122	28	187	582

<i>Classi di frequenza delle medie orarie</i>	
<i>Tra 0 e 7 $\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)</i>	43
<i>Tra 7 e 20 $\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)</i>	20
<i>Tra 20 e 40 $\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)</i>	16
<i>Tra 40 e 100 $\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)</i>	14
<i>> di 100 $\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)</i>	7

Il valore di 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, preso come riferimento estremamente cautelativo sulle 24 ore, è stato superato tre volte, quando tipicamente si raggiungono condizioni di dispersione più sfavorevoli per le basse temperature concomitanti con alte pressioni. Inoltre:

- Nell'arco dell'anno si sono verificati molti superamenti orari della soglia di percettibilità dell'odore (7 $\mu\text{g}/\text{mc}$), che viene 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 $\mu\text{g}/\text{mc}$, che si verificano per il 7% del tempo complessivo;
- Nello specifico i 579 superamenti orari del valore di 100 $\mu\text{g}/\text{mc}$ (che rappresentano appunto il 7% delle medie orarie) hanno interessato complessivamente 163 giorni;
- Gli episodi particolarmente acuti su base oraria, con concentrazioni superiori a 300 $\mu\text{g}/\text{mc}$ si sono ripetuti per ben 33 volte variamente ripartiti su 23 giorni nell'arco dell'anno;
- 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 le condizioni atmosferiche consentano una migliore dispersione degli inquinanti con conseguente riduzione dei valori di concentrazione, si continuano comunque a misurare livelli elevati di H₂S con una percentuale più che significativa (vedere la tabella seguente).

Anno	N. concentrazioni orarie di <i>H₂S</i> > 100 µg/mc [Intero anno]	N. concentrazioni orarie di <i>H₂S</i> > 100 µg/mc [Maggio-settembre]	N. concentrazioni orarie di <i>H₂S</i> > 100 µg/mc [resto dell'anno]
2003	559	108	451
2004	656	164	492
2005	579	88	491

1. La valutazione che risulta dal confronto dei dati acquisiti con i valori presi a riferimento evidenzia che, in tre soli casi, 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. I fenomeni di diffusione dell'idrogeno solforato che comportano episodi acuti di maleodoranza sono tutt'altro che infrequenti ma fortunatamente le condizioni locali sembrano garantire un buon rimescolamento dell'aria tanto che la media giornaliera supera il valore di riferimento di 150 µg/mc solo in pochissime occasioni;
4. 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* anche per l'anno 2005.

ALLEGATO 3

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO AVANZATO *GESTIONE DELLA RETE ANNO 2005*

A.R.P.A.T.

BIOMONITORAGGIO INTEGRATO AVANZATO SUL TERRITORIO DELL'AMIATA GESTIONE DELLA RETE

Gestione 2005

Strategie Ambientali S.r.l.

INDICE

1.0 - INTRODUZIONE	79
2.0 - TABELLA SINOTTICA DEI PERIODI DI CAMPIONAMENTO	80
2.1 Riprogettazione della rete.....	81
3.0 RACCOLTA, PREPARAZIONE, CONSERVAZIONE, DEL MATERIALE VEGETALE	85
3.1 – Descrizione della metodologia utilizzata per il campionamento dei biosensori arborei passivi.	85
3.2 - Descrizione della metodologia utilizzata per il campionamento dei biosensori arbustivi passivi.	85
3.3 – Descrizione della metodologia per il campionamento dei biosensori lichenici passivi	85
3.4 – Descrizione della metodologia utilizzata per la preparazione e la conservazione dei campioni vegetali.....	86
4.0 - ANALISI CHIMICHE DEI CAMPIONI VEGETALI.....	86
4.1 - Sintesi delle metodologie utilizzate.....	86
4.1.1 - <i>Latifoglie</i> :.....	86
4.1.2 - <i>Specie arbustive</i> :.....	86
4.1.3 – <i>Specie licheniche</i> :.....	86
4.2 - Metodologie utilizzate per le analisi di elementi in traccia	87
4.3 - Tecniche analitiche.....	88
4.3.1 - <i>Zolfo (S) totale, organico e inorganico</i>	88
5.0 – RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE	89

6.0 – METODI DI ELABORAZIONE DEI DATI	92
6.1 - Procedura seguita	92
6.2 - Introduzione al tipo di statistica impiegata.....	93
6.3 - Analisi delle distribuzioni semplici – interpretazione dei dati	94
6.3.1 Indice di Alterazione Ambientale	94
7.0 - INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE.....	96
DEI BIOSENSORI VEGETALI.....	96
7.1 - Riassunto dei risultati ottenuti (statistica descrittiva)	96
7.2 - Risultati ottenuti.....	96
7.3 –Analisi ANOVA e matrici di correlazione.....	99
7.4 – Cluster analysis	101
8.0 - ANALISI DELL'ANDAMENTO DEI LIVELLI DI CONCENTRAZIONE DEGLI ELEMENTI	106
9.0 – CONCLUSIONI	120

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;

Allegato 4: Inquadramento geografico delle centrali geotermiche;

Allegato 5: Mappe di isoconcentrazione biosensori passivi (*Quercus spp.*,
Spartium junceum e *Xanthoria s.l.*);

Allegato 6: Indice di alterazione ambientale;

Allegato 7: Analisi chimiche dei biosensori.

1.0 - INTRODUZIONE

La Gestione di una Rete di Biomonitoraggio, fornisce informazioni indispensabili per la valutazione della dispersione territoriale degli elementi di disturbo che si vogliono tenere sotto controllo, tramite l'analisi dei dati ottenuti attraverso successivi campionamenti e l'ulteriore comparazione.

La gestione per l'anno 2005 della Rete di Biomonitoraggio installata nelle zone circostanti le Centrali Geotermoelettriche del Monte Amiata dal 1996, ha visto la realizzazione delle campagne di campionamento e di analisi chimico-biologiche, riportate nel Progetto di Massima, nel Progetto Operativo e nei successivi aggiornamenti.

Le 12 stazioni di campionamento passivo previste per l'anno di Gestione 2004 sono state mantenute, con una variazione nella distribuzione territoriale delle stesse. Le stazioni sono state ripartite, infatti, su uno spazio più ampio (Monte Amiata, Radicandoli, Larderello), così da ottenere informazioni su un'area maggiore.

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

- biosensore arboreo passivo *Quercus* spp.,
- biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*;
- biosensore lichenico passivo *Xanthoria* s.l.

Alla luce dei risultati ottenuti nelle gestioni precedenti, per il 2005 si è deciso di sostituire il biosensore passivo arboreo *Pinus* spp. con il biosensore passivo lichenico *Xanthoria* s.l., che presenta una distribuzione sul territorio più uniforme. L'utilizzo di questi organismi è giustificato dal fatto che si tratta di ottimi *biomonitors*, caratterizzati da ampia distribuzione, scarsa mobilità, ciclo vitale lungo e ottime capacità di accumulo (Roella *et al.*, 1995). Inoltre, presentano un elevato rapporto superficie/volume, sono sprovvisti di stomi e cuticola, e attuano gli scambi gassosi attraverso tutta la loro superficie (Bargagli, 1989), il che li rende sensibili a contaminanti gassosi fitotossici quali anidride solforosa, acido fluoridrico, ozono, ossido di azoto (Salamone *et al.*, 1992; Roella *et al.*, 1995).

L'introduzione dei licheni nell'indagine di biomonitoraggio, consente di uniformare lo studio ad altri lavori già condotti con questi organismi sul territorio nazionale, oltre, a garantire un arricchimento e ampliamento della banca dati già in nostro possesso, ma non ancora del tutto esaustiva.

Per tutti i biosensori utilizzati è stato così realizzato uno studio spaziale e di evoluzione temporale, per valutarne la presenza nell'area di studio. A tal fine sono state utilizzate le tecnologie GIS (*Geographical Information System*), che consentono di ricondurre a un unico processo d'interrelazione la rappresentazione della dispersione degli elementi in un'area.

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 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 - TABELLA SINOTTICA DEI PERIODI DI CAMPIONAMENTO

I campionamenti effettuati per l'anno di gestione 2005 sono stati eseguiti in diversi "step", in relazione al tipo di biosensore campionato (tab.1). In particolare sono stati combinati tre biosensori passivi *Quercus spp.*, *Spartium junceum* e *Xanthoria s.l.*

TIPOLOGIA	BIOSENSORE	N° STAZIONI	PERIODO
Arboreo passivo	<i>Quercus spp.</i>	12	Dal 07/09/05 Al 10/09/05
Arbustivo passivo (due cicli)	<i>Spartium junceum</i>	12	Dal 03/06/05 Al 05/06/05 Dal 07/09/05 Al 10/09/05
Lichenico passivo	<i>Xanthoria spp.</i>	12	Dal 07/09/05 Al 10/09/05

Tabella 1 Quadro sinottico dei periodi di campionamento (anno 2005) relativi ai singoli biosensori impiegati nella rete di biomonitoraggio.



Figura 1 Biosensore passivo *Quercus spp.*



Figura 2 Biosensore arbustivo passivi *Spartium junceum*



Figura 3 Biosensore lichenico passivo *Xanthoria s.l.*

2.1 Riprogettazione della rete

La gestione del 2005, ha visto la riprogettazione della rete per coprire una maggiore porzione di territorio.

La rete di campionamento è stata ridisegnata lasciando sull'area dell'Amiata 3 stazioni di campionamento e una stazione di controllo. Le stazioni da mantenere sono state scelte tra le 12 già esistenti e sono quelle più significative dal punto di vista del contenuto medio standardizzato degli elementi. I

I criterio della scelta è stato quello di mantenere una stazione di campionamento per ognuna delle tre macrostazioni esistenti nonché la stazione di confronto (R2) già esistente.

Tre stazioni di campionamento sono state installate *ex novo* nel territorio di Lardarello/Castelnuovo, partendo dalla stazione di confronto (R1) già esistente e mantenendo la stessa maglia di campionamento già adottata negli anni precedenti.

Nell'area di Radicondoli/Travale sono state disposte quattro stazioni *ex novo*, tre stazioni di campionamento standard e una stazione di controllo. Anche qui le stazioni sono predisposte secondo la maglia di campionamento già adottate.

Zona	Nuova denominazione	Vecchia denominazione	Est	Nord
<i>Amiata</i>	AMT1	1b	720384	4753796
<i>Amiata</i>	AMT2	3b	723607	4746966
<i>Amiata</i>	AMT3	2a	709782	4746546
<i>Amiata</i>	AMT4	R1	715934	4758524
<i>Larderello</i>	LRD1	a	654000	4790000
<i>Larderello</i>	LRD2	b	650000	4790000
<i>Larderello</i>	LRD3	c	650000	4786000
<i>Larderello</i>	LRD4	R2	654000	4786000
<i>Radicondoli</i>	RDC1	a	669000	4793000
<i>Radicondoli</i>	RDC2	b	669000	4789000
<i>Radicondoli</i>	RDC3	c	665000	4789000
<i>Radicondoli</i>	RDC4	R3	665000	4793000

Tabella 2 Coordinate delle stazioni delle nuove stazioni di campionamento (Datum VGS 84 fuso 32N)

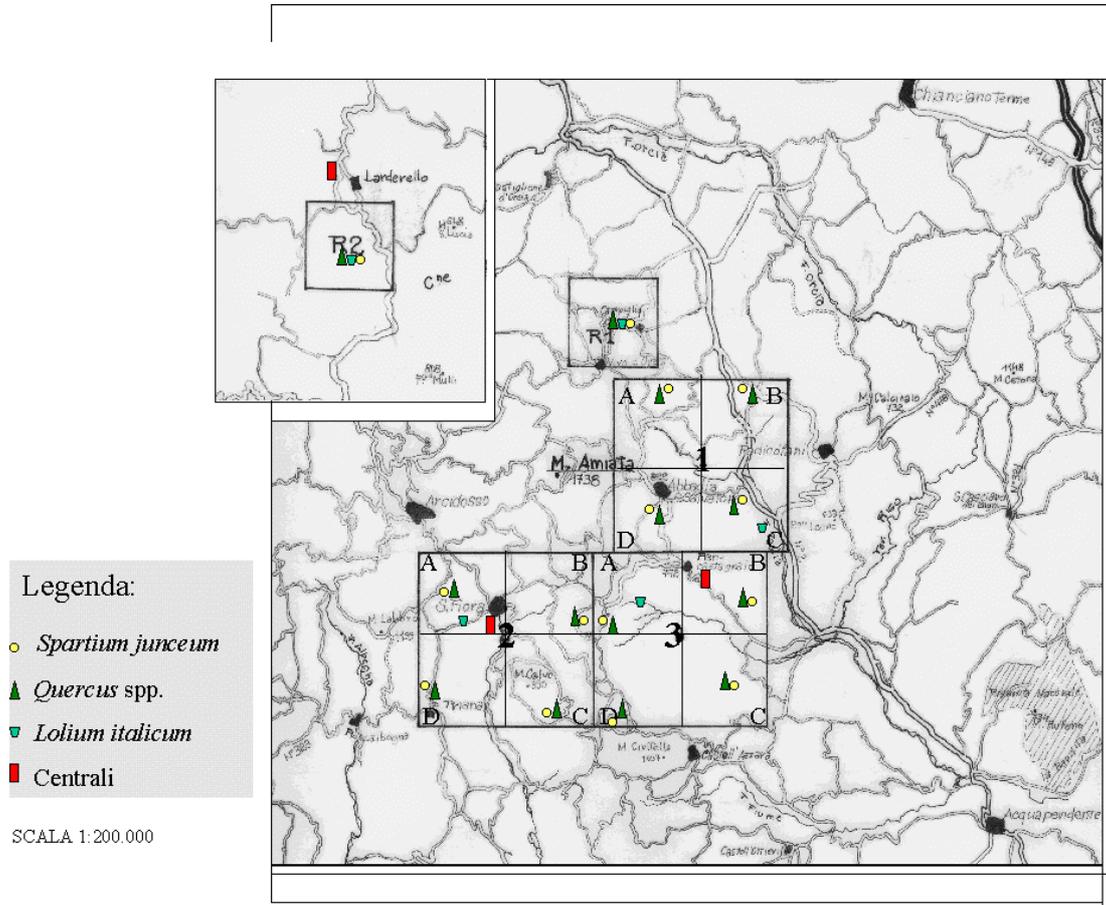


Figura 4 Conformazione della rete di monitoraggio anno 1996-2004

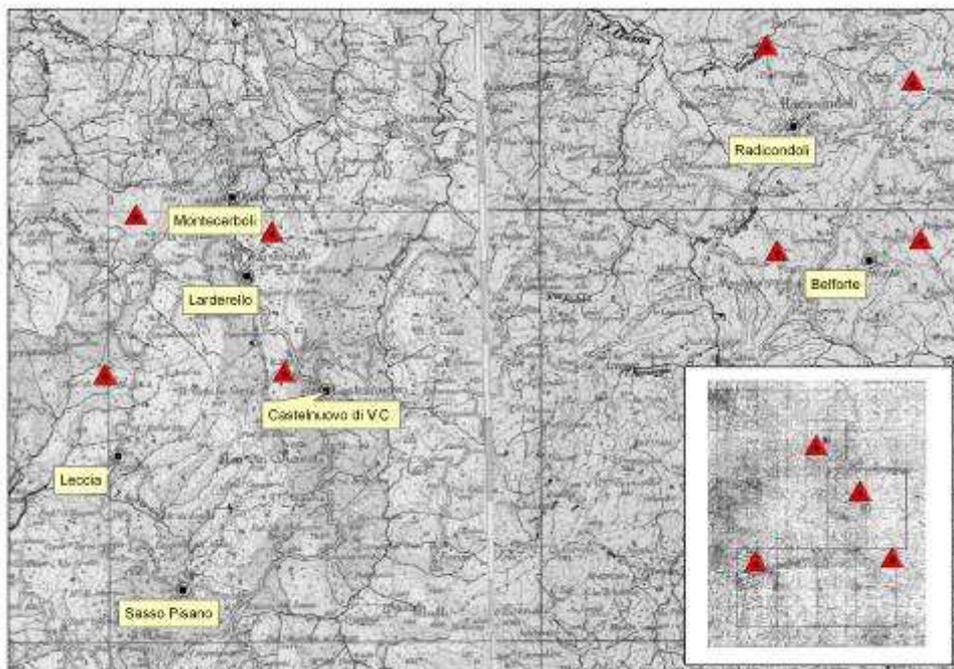


Figura 5 Conformazione della rete di monitoraggio anno 2005

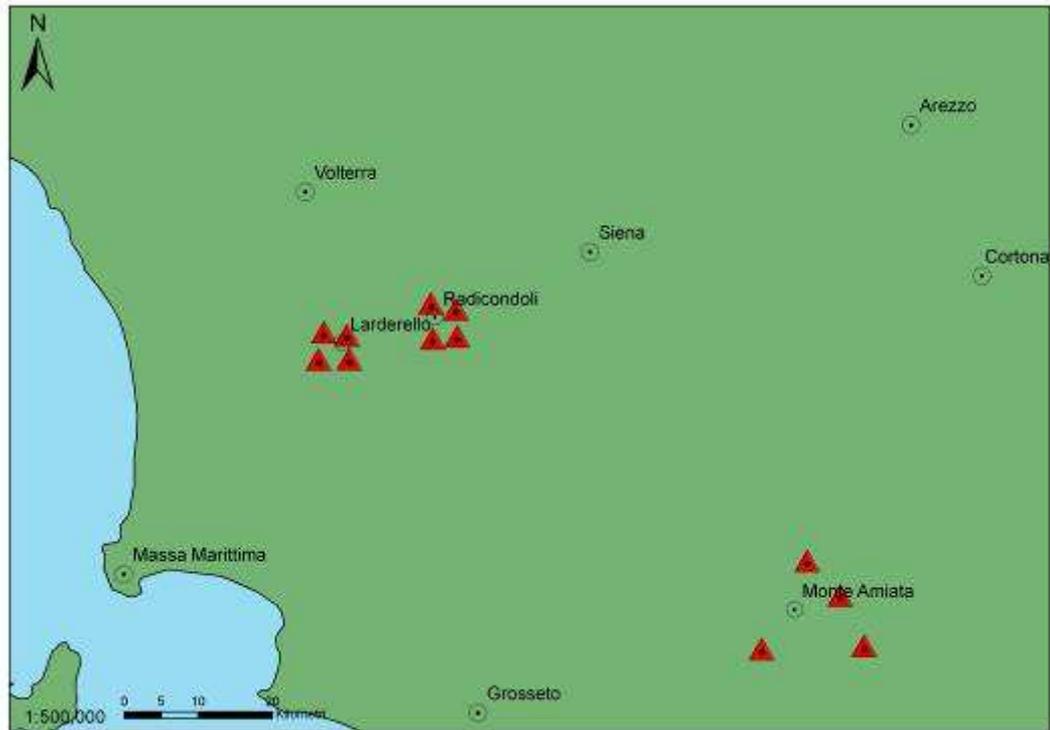


Figura 6 Visione d'insieme della rete di monitoraggio riprogettata.

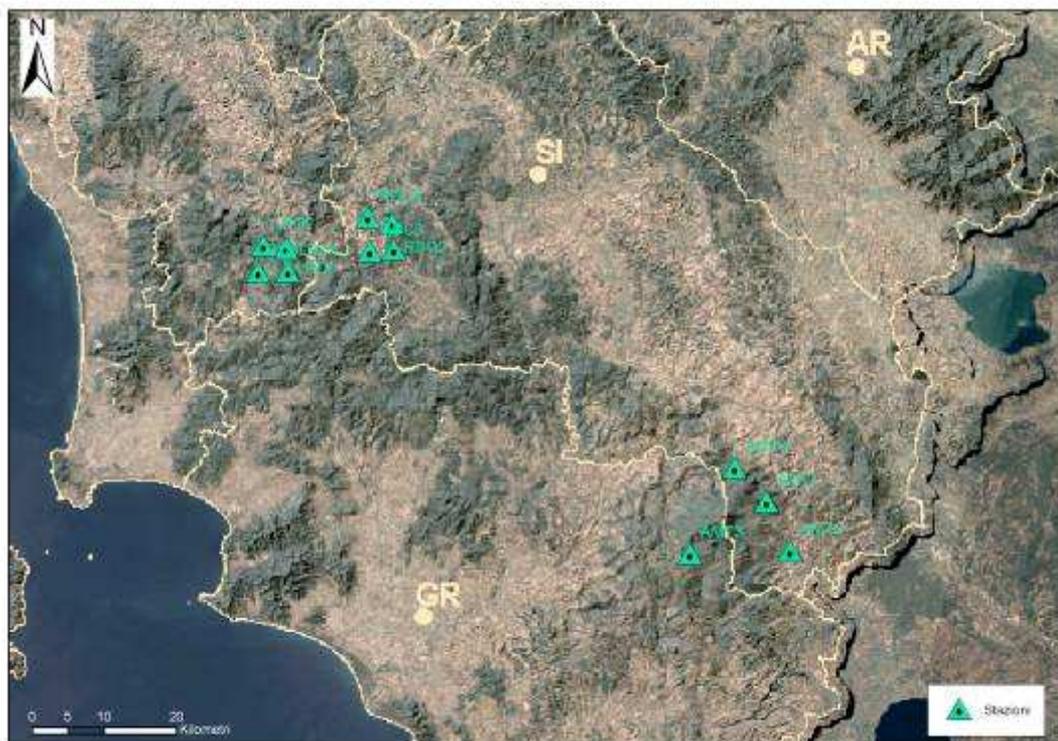


Figura 7 Sovrapposizione delle stazioni di campionamento su immagine satellitare¹⁸

¹⁸ Fonte immagine satellitare: sito Web dell'Arpa Toscana, georeferenziata al sistema di coordinate UTM 32N/WGS84

3.0 RACCOLTA, PREPARAZIONE, CONSERVAZIONE DEL MATERIALE VEGETALE

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

3.1– Descrizione della 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 manifestamente 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 svettatoio, per gli esemplari caratterizzati da un'impalcatura più alta.

3.2- Descrizione della 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. Il materiale biologico è stato prelevato con l'ausilio di forbici in acciaio inox.

3.3– Descrizione della metodologia per il campionamento dei biosensori lichenici passivi

È stata utilizzata la metodologia prevista da (Bargagli/Nimis): il periodo di campionamento è stato il più breve possibile onde evitare il dilavamento del tallo da parte di piogge occasionali che possono falsare i risultati (wash raining). I campioni sono stati presi su forofiti che non presentavano evidenti segni di disturbo (abrasioni, segni di vernice, tagli, trattamenti ecc.). I talli sono stati asportati nella parte marginale con l'ausilio di un coltello in acciaio inox, dopo averli inumiditi con acqua deionizzata. Il campione è composto da porzioni di tallo proveniente da almeno tre talli diversi.

Il campione asportato è stato ripulito con l'ausilio di uno stereoscopio da tutte le impurità e dalle particelle di substrato rimaste attaccate alla parte inferiore del tallo.

Dopo la mineralizzazione il campione è stato sottoposto ad analisi mediante spettrofotometro ad assorbimento atomico. I campioni sono stati prelevati nel periodo compreso tra il 20 e il 22 di ottobre

3.4– Descrizione della 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 e arbustive 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*.

4.0 - 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; 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).

4.1 - Sintesi delle metodologie utilizzate

4.1.1 - Latifoglie:

- a) Rami prelevati alla stessa altezza dal suolo, campionamento delle foglie più vecchie, per un totale di 10 g di s.s. analizzabile.
- b) Conservazione in sacchetti di polietilene, tenuti a 4 °C o a –15 °C.
- c) Essiccamento a 50 °C.
- d) Macinazione e conservazione in contenitori di polietilene.

4.1.2 - Specie arbustive:

- a) Prelevamento effettuato manualmente con forbici inox, per un totale di 10 gr di s.s. analizzata.
- b) Conservazione in sacchetti di polietilene, tenuti a 4 °C o a –15 °C.
- c) Essiccamento a 50 °C.
- d) Macinazione e conservazione in contenitori di polietilene.

4.1.3 – Specie licheniche:

Specie con accrescimento folioso:

- a) i talli lichenici vengono prelevati su forofiti della stessa specie (ove possibile);
- b) vengono prelevati tre talli lichenici e se ne scelgono tre di riserva;

- c) viene presa la parte marginale del tallo, dopo averla inumidita con acqua deionizzata;
- d) i talli vengono prelevati su forofiti che non risultano alterati o in cattiva salute, che non hanno una inclinazione superiore a 10°, che abbiano una circonferenza maggiore di 60 cm, in assenza di fenomeni evidenti di disturbo;
- e) per l'asportazione si utilizzano strumenti in legno o in acciaio inossidabile;
- f) i campioni vengono essiccati in contenitori di TEFLON e poi conservati in provette sterili ad una temperatura di 2-4 °C;
- g) i campioni vengono ripuliti allo stereoscopio, dalle particelle di substrato che rimangono attaccate dopo l'asportazione.

4.2 - Metodologie utilizzate per le analisi di elementi in traccia

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

- a) pesatura di 0,5 g di campione, accuratamente macinato, direttamente negli appositi contenitori per mineralizzatori a microonde;
- b) aggiunta di 6 ml di HNO₃ concentrato, 1 ml di H₂O₂ 30 % e 0,2 ml di HF 40 %;
- c) chiusura dei contenitori ed inserimento nel mineralizzatore a microonde per il programma di trattamento;
- d) raffreddamento al termine della mineralizzazione;
- e) apertura dei contenitori di mineralizzazione e aggiunta di 1 ml di soluzione satura di acido bórico H₃BO₃;
- f) 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.

Le fasi del programma di mineralizzazione sono state le seguenti:

Fase	Tempo (minuti)	Potenza (watt)
1	2	250
2	2	0
3	6	250
4	5	400
5	5	600

Si sottolinea che la mineralizzazione, con l'aggiunta di HF, comporta una maggiore efficienza di solubilizzazione delle forme minerali dei metalli analizzati (tipiche dei suoli e del particolato terrigeno aerotrasportato). Tale fattore è stato comunque considerato nell'interpretazione dei risultati.

4.3 - Tecniche analitiche

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

Elemento	Tecnica analitica
Al	ICP – AES
As	AA-GTA
B	ICP – AES
Be	ICP – AES
Cd	AA-GTA
Cr	ICP – AES
Hg	AA-GTA\ICP-AES
Pb	AA-GTA
sb	AA-GTA\ICP-AES
V	ICP-AES
N	Metodologia del Prof. A. Jäger
S	Metodologia del Prof. A. Jäger

Legenda:

AA = Assorbimento Atomico;

ICP - AES = Spettrometria di emissione atomica con eccitazione a plasma ad induzione;

GTA = Atomizzazione in tubo di

grafite.

4.3.1 - Zolfo (S) totale, organico e inorganico

I campioni macinati sono stati analizzati con un analizzatore elementare.

Le determinazioni dello zolfo sono state eseguite secondo la metodologia di Giesemann, prevista dalle Normative VDI (Giesemann et al., 1991). Lo zolfo totale è stata ottenuto sul campione tal quale, mentre per la distinzione fra zolfo organico e zolfo inorganico, si è proceduto secondo la metodica proposta dal Prof. A. Jäger.

Tale metodologia prevede:

- un primo trattamento del campione in muffola per allontanare lo zolfo organico come SO₂;
- la successiva determinazione dello zolfo rimasto (frazione inorganica) in analizzatore elementare;
- la quantificazione dello zolfo organico per differenza tra il totale e l'inorganico.

5.0 – RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE

Quercus spp														
Codice	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Be	Al	B	V	N	S_i	S_o	S_t	Sb
	Mg/Kg	%	%	%	%	Mg/Kg								
AMT1	0.08	0.11	0.32	0.28	0.00	0.00	8391	48.93	0.37	1.41	0.36	0.01	0.37	0.38
AMT2	0.08	0.07	0.03	0.77	2.17	0.00	6891	24.25	0.00	2.53	0.37	0.03	0.40	0.90
AMT3	0.10	0.01	0.00	1.72	4.55	0.00	7433	68.32	0.77	2.64	0.19	0.03	0.22	0.52
AMT4	0.12	0.10	0.07	0.00	0.00	0.00	11050	50.20	0.12	2.65	0.09	0.02	0.11	0.41
LRD1	0.10	0.35	0.98	0.03	6.18	0.00	7091	73.18	0.33	2.34	0.23	0.01	0.23	0.60
LRD2	0.02	0.13	0.18	0.00	0.75	0.00	1575	39.00	0.05	1.77	0.20	0.00	0.21	0.17
LRD3	0.07	0.13	0.63	0.00	4.50	0.00	6275	43.00	0.12	1.09	0.00	0.00	0.00	0.15
LRD4	0.13	0.12	0.43	0.22	3.52	0.00	10408	29.00	0.52	2.28	0.13	0.02	0.16	0.41
RDC1	0.07	0.15	0.32	0.00	0.00	0.00	11375	57.00	0.00	1.27	0.16	0.04	0.20	0.43
RDC2	0.15	0.08	0.71	0.39	1.29	0.00	3966	20.66	0.11	1.95	0.24	0.09	0.33	0.46
RDC3	0.03	0.11	0.92	0.17	4.98	0.00	9800	46.38	0.15	2.28	0.26	0.02	0.28	0.14
RDC4	0.12	0.00	0.83	0.00	1.08	0.00	9158	61.38	0.00	1.86	0.19	0.02	0.21	0.44

Tabella 3 Risultati delle analisi chimiche relative al biosensore Quercus spp.

<i>Spartium junceum</i>														
Codice	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Be	Al	B	V	N	S_i	S_o	S_t	Sb
	Mg/Kg	Mg/Kg	Mg/Kg	%	%	%	%	Mg/Kg						
AMT1	2.50	0.37	0.17	0.13	0.00	0.15	3210	6.00	0.33	1.53	0.26	0.01	0.27	0.01
AMT2	5.00	0.11	0.00	0.14	1.67	0.82	1540	3.33	0.00	2.45	0.72	0.00	0.73	0.00
AMT3	0.67	0.06	0.17	0.16	1.33	0.01	3028	4.00	0.17	2.63	0.19	0.02	0.21	0.00
AMT4	4.83	0.13	0.00	0.00	11.56	0.79	3431	6.33	0.00	2.49	0.42	0.05	0.47	0.00
LRD1	3.33	0.83	0.17	0.17	4.33	0.08	3540	13.50	0.00	2.12	0.62	0.03	0.66	0.01
LRD2	0.75	0.06	0.43	0.22	13.85	0.35	2900 0	40.00	0.19	2.68	0.46	0.56	1.03	0.00
LRD3	2.17	0.03	0.17	0.00	1.17	0.17	1051 0	10.83	0.33	2.34	0.19	0.01	0.20	0.01
LRD4	7.33	1.00	0.17	0.17	16.85	0.65	4360	5.83	0.00	1.14	0.78	0.00	0.78	0.01
RDC1	0.00	0.09	0.17	0.00	9.85	0.20	390	1.17	0.33	2.74	0.45	0.01	0.46	0.00
RDC2	0.00	0.16	0.17	0.17	7.35	0.52	2885	8.83	0.17	1.14	0.19	0.00	0.19	0.01
RDC3	2.50	0.45	0.33	0.13	8.85	0.12	6105	20.00	0.00	2.45	0.31	0.01	0.32	0.01
RDC4	6.50	0.23	0.00	0.00	6.35	0.44	2236	4.67	0.00	1.89	0.29	0.00	0.29	0.00

Tabella 4 Risultati delle analisi chimiche relative al biosensore *Spartium junceum*

<i>Xanthoria s.l.</i>									
Codice	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Be	Al	B	V
	Mg/Kg	Mg/Kg	Mg/Kg						
AMT1	0.12	1.97	1.90	0.00	0.58	0.00	11588	23.48	1.66
AMT2	0.06	1.39	0.17	0.00	1.16	0.00	5110	3.36	0.08
AMT3	0.16	1.48	2.64	0.20	2.46	0.00	14270	17.50	2.90
AMT4	0.08	0.48	4.64	0.04	3.68	0.00	14008	26.66	2.44
LRD1	0.10	1.46	2.94	0.00	4.50	0.00	14210	27.26	1.46
LRD2	0.14	1.16	1.67	0.00	2.56	0.00	9462	20.24	0.94
LRD3	0.20	0.73	20.28	0.00	5.18	0.00	18270	48.10	4.04
LRD4	0.16	1.13	4.30	0.00	1.24	0.00	17918	20.78	2.52
RDC1	0.04	1.70	1.86	0.00	7.12	0.00	5094	20.42	1.74
RDC2	0.12	1.56	4.96	0.00	5.00	0.00	16750	30.64	4.10
RDC3	0.10	0.00	3.96	0.00	4.54	0.00	13286	22.52	3.28
RDC4	0.12	0.02	2.28	0.00	0.52	0.00	12502	17.72	1.76

Tabella 5 Risultati delle analisi chimiche relative al biosensore *Xanthoria s.l.*

6.0 – METODI DI ELABORAZIONE DEI DATI

Sulla base dei risultati delle analisi chimiche effettuate 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; 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 è già stato detto, si è introdotto l'impiego delle tecniche di modellizzazione GIS. Tali tecniche permettono l'analisi del territorio a più livelli (multilayer) 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, etc.) di una determinata area, consente di ricondurre a 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 sul territorio, in posizione assoluta.

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.

6.1 - 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.

Il riadattamento della rete a un'area più ampia, ha reso necessario adottare un sistema di analisi spaziale *ad hoc*, basato sull'ideale suddivisione e studio della zona monitorata in due aree distinte.

L'interpretazione spaziale dei risultati ottenuti dal campionamento è stata condotta identificando due aree differenti: i comuni di Radicondi/Travale-Larderello/Castelnuovo e i comuni siti territorio amiatino (S.Fiora, Piancastagnaio, Abbadia San Salvatore).

Le mappe di distribuzione degli inquinanti, relative alle due aree, sono state ottenute attraverso due maschere di interpolazione differenti. I valori interpolati sono tutti quelli ottenuti dal campionamento.

Si precisa che per 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).

Al fine di rendere confrontabili i risultati è stato calcolato il valore di background locale (in *Xanthoria* s.l.), pari al valore medio delle tre concentrazioni più basse registrate per singolo elemento (Nimis et al. 1999). Questo autore suggerisce che, non esistendo valori di riferimento locali, negli studi di biomonitoraggio mediate l'uso di licheni, è possibile considerare come "valore indicativo di riferimento" il valore restituito dalla media aritmetica calcolata sui tre valori più bassi registrati nell'area di studio.

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

Tabella 6 Tabella riassuntiva del grado di alterazione

6.2 - Introduzione al tipo di statistica impiegata

Le elaborazioni sono state effettuate con il *package* STATISTICA (StatSoft, Inc. 1997). 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 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 Deviazioni 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).

6.3 - 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 5. Lo studio è stato fatto mediante la produzione di mappe di dispersione o isoconcentrazione degli elementi, che hanno la funzione di 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 interpolazioni¹⁹ (algoritmo IDW²⁰) 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.

6.3.1 Indice di Alterazione Ambientale

Il "disturbo" globale registrato è rappresentato in sintesi nelle mappe di isoconcentrazione relative alla mineralizzazione totale degli elementi (Indice di Alterazione Ambientale).

Il valore dell'Indice di Alterazione Ambientale per ogni stazione si ottiene normalizzando i valori registrati in tutte le stazioni per ciascun elemento monitorato al

¹⁹ **Interpolazione:** procedura di analisi spaziale in grado di distribuire su una superficie continua l'informazione conosciuta proveniente da (punti strumentali georeferenziati nello spazio), in pratica ripartisce l'informazione conosciuta su tutto il territorio di studio.

²⁰ **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.

valore massimo registrato per l'elemento stesso e calcolando successivamente la media di tutti gli elementi per ogni stazione.

$$IAA = \frac{\sum \frac{x_1}{x_{1max}} + \frac{x_2}{x_{2max}} + \frac{x_3}{x_{3max}} + \frac{x_n}{x_{n-max}}}{n}$$

IAA = Indice di Alterazione Ambientale

x₁ = concentrazione dell'elemento 1

x_{1max} = concentrazione massima dell'elemento 1

n = numero degli elementi standardizzati

Il valore che si ottiene per ogni stazione è un numero compreso tra 0 e 1 e indica il grado di alterazione globale di ogni singola stazione di campionamento. Il valore indica, pertanto, quanto un sito è più disturbato di un altro.

È importante sottolineare che l'informazione restituita da questo indice è puramente indicativa. L'indice, infatti, racchiude al suo interno i valori standardizzati di tutti gli elementi monitorati senza operare alcuna discriminazione in relazione alla natura degli elementi stessi. L'indice può essere raffinato escludendo dal calcolo, dopo un'approfondita indagine multivariata, gli elementi considerati di origine naturale o terrigena.

7.0 - INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE DEI BIOSENSORI VEGETALI

7.1 - Riassunto dei risultati ottenuti (statistica descrittiva)

	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Al	B	V	N	S_i	S_o	S_t	Sb
Media	0.1	0.1	0.5	0.3	2.4	7785	46.78	0.21	2	0.203	0.0239	0.2267	0.4
STD	0	0.1	0.4	0.5	2.2	2917	16.72	0.24	0.5	0.104	0.0236	0.1111	0.2
CVx100	44	76	78	169	92	37	35.75	114	27	51.04	98.782	49.012	51
Minimo	0	0	0	0	0	1575	20.66	0	1.1	0.002	0.0017	0.0041	0.1
1°quartile	0.1	0.1	0.2	0	0.6	6738	36.5	0.04	1.7	0.154	0.0091	0.1866	0.3
Mediana	0.1	0.1	0.4	0.1	1.7	7913	47.66	0.12	2.1	0.199	0.0177	0.2159	0.4
3°quartile	0.1	0.1	0.7	0.31	4.5	9952	58.1	0.34	2.4	0.245	0.0335	0.2929	0.5
Massimo	0.2	0.3	1	1.72	6.2	11375	73.18	0.77	2.6	0.367	0.0884	0.4016	0.9
Asimmetr.	-0.4	1.8	0.2	2.41	0.4	-1	-0.06	1.36	-0.5	-0.086	2.0131	-0.265	0.7

Tabella 7 Riassunto dell'indagine di statistica descrittiva condotta sul biosensore *Quercus sp.*

	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Al	B	V	N	S_i	S_o	S_t	Sb
Media	2.96	0.29	0.16	0.11	6.93	5853	10.38	0.13	2.13	0.41	0.06	0.47	0.01
STD	2.49	0.32	0.13	0.08	5.46	7724	10.64	0.15	0.58	0.21	0.16	0.27	0.00
CVx100	83.99	108	79.5	76.8	78.73	132	102.6	114	27.1	51.11	269.56	58.48	77.59
Minimo	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	390	1.17	0.00	1.14	0.19	0.00	0.19	0.00
1°quartile	0.73	0.08	0.13	0	1.583	2723	4.5	0	1.8	0.243	0.0028	0.252	0.002
Mediana	2.50	0.15	0.17	0.14	6.85	3321	6.17	0.08	2.40	0.37	0.01	0.39	0.01
3°quartile	4.88	0.39	0.17	0.17	10.28	4796	11.5	0.23	2.53	0.505	0.0196	0.675	0.010
Massimo	7.33	1.00	0.43	0.22	16.85	2900	40.00	0.33	2.74	0.78	0.56	1.03	0.01
Asimme.	0.471	1.51	0.63	-0.5	0.387	3	2.27	0.52	-0.9	0.69	3.4196	0.850	0.161

Tabella 8 Riassunto dell'indagine di statistica descrittiva condotta sul biosensore *Spartium junceum*

	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Be	Al	B	V
Media	0.12	1.09	4.30	0.02	3.21	0.00	12705.66	23.22	2.24
STD	0.04	0.65	5.23	0.06	2.12	0.00	4355.50	10.37	1.21
CVx100	38.09	59.31	121.55	289.20	65.87	0.00	34.28	44.65	53.93
Minimo	0.04	0.00	0.17	0.00	0.52	0.00	5094.00	3.36	0.08
1°quartile	0.10	0.67	1.89	0.00	1.22	0.00	11056.50	19.61	1.61
Mediana	0.12	1.28	2.79	0.00	3.12	0.00	13647.00	21.65	2.10
3°quartile	0.15	1.50	4.39	0.00	4.66	0.00	14890.00	26.81	3.00
Massimo	0.20	1.97	20.28	0.20	7.12	0.00	18270.00	48.10	4.10
Asimmetria	0.07	-0.66	3.02	3.25	0.26	0.00	-0.69	0.75	0.02

7.2 - Risultati ottenuti

Biosensore arboreo passivo *Quercus sp.* (campionamento settembre 2005).

Per quanto riguarda i livelli di concentrazione determinati nel 2005, 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, in media uguali al limite "naturale": 0,1 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per l'antimonio, leggermente superiori al limite "naturale": 0,1 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993); la zona dell'Amiata ha restituito valori medi maggiori rispetto alla zona di Lardarello e Radicondoli
- per il boro, leggermente superiori al limite "naturale": 40 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993);
- per il mercurio, la media globale si attesta sui valori del limite "naturale": 0.1 mg\Kg (Marckert B., 1992 1993); nel dettaglio, nella zona dell'Amiata il mercurio ha fatto registrare valori leggermente superiori rispetto alla di Lardarello e Radicandoli;
- 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); nel confronto delle due aree di studio la zona dell'Amiata risulta leggermente più interessata da questo elemento chimico, ma sempre con valori inferiori al limite naturale.

Biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum* (campionamento 2005).

Per quanto riguarda i livelli di concentrazione determinati nel 2005, i valori medi riscontrati nei campioni di ginestra risultano:

- per l'azoto, inferiori al limite considerato "naturale" secondo Marckert: 2.5 % (Marckert B., 1992, 1993); la zona dell'Amiata ha fatto registrare valori leggermente superiori alla zona di Lardarello e Radicandoli;
- per l'arsenico, superiore al limite "naturale": 0,1 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993); la zona dell'Amiata ha fatto registrare valori leggermente superiori alla zona di Lardarello e Radicandoli;
- per l'antimonio, inferiori al limite "naturale": 0,1 mg\Kg (Marckert B., 1992, 1993); il confronto delle due aree di studio ha restituito valori maggiori per la zona di Lardarello e Radicandoli rispetto all'Amiata;
- per il boro, inferiori 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, leggermente superiore al limite "naturale": 0.3 % (Marckert B., 1992, 1993).

Biosensore lichenico passivo *Xanthoria* s.l. (settembre 2005).

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

- per l'arsenico, la concentrazione media relazionata al valore di background risulta essere nei limiti naturali (NIMIS 1999) ;
- per il mercurio, la concentrazione media relazionata al valore di background risulta essere leggermente superiore al naturale (NIMIS 1999) ;
- per il cromo, la concentrazione media relazionata al valore di background risulta essere pressoché uguale ai limiti naturali (NIMIS 1999) ;
- per l'arsenico, la concentrazione media relazionata al valore di background risulta essere nei limiti naturali (NIMIS 1999) ;
- per il cadmio, la concentrazione media relazionata al valore di background risulta essere nei limiti naturali (NIMIS 1999) ;
- per il piombo, la concentrazione media relazionata al valore di background risulta essere leggermente superiore ai limiti naturali (NIMIS 1999) ;

- per il boro, la concentrazione media relazionata al valore di background risulta essere nei limiti naturali (NIMIS 1999).

7.3 – Analisi ANOVA e matrici di correlazione

Il livello dell'Associazione lineare fra due variabili aleatorie (es. Al, Pb) è analizzato attraverso il Coefficiente di Correlazione Lineare di *Pearson* (r). Il valore di questo coefficiente è un numero compreso tra -1 (massima correlazione inversa) e $+1$ (massima correlazione lineare). Lo 0 rappresenta la mancanza di correlazione. Nelle matrici di correlazione che seguono, suddivise per biosensore utilizzato, viene riportato il valore il valore delle r di *Pearson*:

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, pertanto 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.

Le matrici di correlazione vanno lette sull'incrocio dei valori di un singolo elemento chimico riportato nella prima riga, con un qualunque elemento riportato nella prima colonna della matrice.

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

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.

	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Al	B	V	N	S_i	S_o	S_t	Sb
As	1.00												
Hg	-0.17	1.00											
Cr	0.07	0.40	1.00										
Cd	0.18	-0.44	-0.48	1.00									
Pb	-0.06	0.39	0.45	0.25	1.00								
Al	0.23	-0.05	0.01	-0.11	-0.05	1.00							
B	-0.11	0.28	0.17	0.08	0.26	0.32	1.00						
V	0.28	0.00	-0.18	0.65	0.46	0.11	0.31	1.00					
N	0.31	-0.08	-0.21	0.48	0.30	0.13	0.04	0.36	1.00				
S_i	-0.09	-0.04	-0.07	0.28	-0.15	-0.15	-0.16	-0.01	0.21	1.00			
S_o	0.55	-0.31	-0.01	0.34	-0.19	-0.12	-0.46	-0.03	0.16	0.22	1.00		
S_t	0.03	-0.10	-0.06	0.33	-0.18	-0.16	-0.24	-0.02	0.23	0.98	0.42	1.00	
Sb	0.46	0.00	-0.29	0.43	-0.03	0.10	-0.03	0.07	0.49	0.47	0.34	0.51	1.00

Tabella 9 Matrice di correlazione in forma numerica relativa al biosensore arboreo passivo *Quercus spp.* In turchese le correlazioni dirette più significative tra gli elementi, in verde le correlazioni inverse

	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Al	B	V	N	S_i	S_o	S_t
As	1.00											
Hg	0.52	1.00										

Cr	-0.54	0.07	1.00									
Cd	-0.17	0.35	0.54	1.00								
Pb	0.22	0.33	0.31	0.10	1.00							
Al	-0.26	-0.20	0.72	0.36	0.34	1.00						
B	-0.28	-0.04	0.81	0.48	0.36	0.92	1.00					
V	-0.68	-0.46	0.29	-0.19	-0.32	0.19	0.00	1.00				
N	-0.32	-0.54	0.15	-0.24	-0.11	0.28	0.25	0.10	1.00			
S_i	0.55	0.57	-0.12	0.29	0.43	-0.02	0.00	-0.51	-0.05	1.00		
S_o	-0.28	-0.23	0.65	0.40	0.40	0.94	0.88	0.12	0.33	0.09	1.00	
S_t	0.25	0.30	0.29	0.45	0.56	0.54	0.51	-0.32	0.16	0.81	0.65	1.00

Tabella 10 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

	Sb	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Al	B	V
Sb	1.00								
As	0.54	1.00							
Hg	-0.10	-0.12	1.00						
Cr	0.53	0.63	-0.25	1.00					
Cd	-0.25	0.25	0.13	-0.10	1.00				
Pb	-0.03	-0.22	0.05	0.36	-0.10	1.00			
Al	0.70	0.75	-0.26	0.59	0.13	0.01	1.00		
B	0.51	0.55	-0.13	0.86	-0.15	0.51	0.68	1.00	
V	0.54	0.51	-0.24	0.66	0.18	0.44	0.77	0.74	1.00

Tabella 11 Matrice di correlazione in forma numerica relativa al biosensore lichenico passivo *Xanthoria s.l.* In turchese le correlazioni dirette più significative in verde le correlazioni inverse.

Lo studio delle matrici di correlazione ottenute sui risultati delle analisi chimiche acquisite con il biosensore *Quercus*, evidenzia correlazioni diverse tra i vari elementi. Per alcune variabili sono stati registrati valori correlati tra loro, mostrando per l'indice di *Pearson* valori vicini ad 1. Sono state registrate, inoltre, correlazioni inverse significative.

Si è registrata una forte correlazione lineare tra l'arsenico e l'antimonio ($r=0.46$), tra l'arsenico e lo zolfo organico ($r=0.55$), tra cromo e cadmio ($r=0.48$), tra cromo e piombo ($r=0.45$), tra cadmio e vanadio ($r=0.65$), tra cadmio e azoto ($r=0.48$), tra piombo e vanadio ($r=0.46$), tra boro e zolfo organico ($r=0.46$), tra zolfo inorganico e zolfo totale ($r=0.98$).

Valori di correlazione inversa sono stati ottenuti tra mercurio e cadmio ($r= -0.44$), tra cadmio e cromo ($r= -0.48$) e tra boro e zolfo organico ($r= -0.46$).

La stessa analisi statistica eseguita sul biosensore *Spartium junceum*, ha fornito risultati simili a quelli ottenuti con il biosensore *Quercus*, mettendo in evidenza ulteriori correlazioni tra i diversi elementi.

Nel dettaglio è stata registrata una correlazione diretta tra arsenico e mercurio ($r=0.52$), tra arsenico e zolfo inorganico ($r=0.55$), tra mercurio e azoto ($r=0.57$), tra cromo e cadmio ($r=0.54$), tra cromo e alluminio ($r=0.72$), tra cromo e boro ($r=0.81$), tra cromo e zolfo organico ($r=0.65$), tra piombo e zolfo totale ($r=0.56$), tra alluminio e boro ($r=0.92$), tra alluminio e zolfo organico ($r=0.94$), tra boro e zolfo organico ($r=0.88$), tra boro e zolfo totale ($r=0.51$).

Correlazioni inverse sono state registrate tra arsenico e cromo ($r = -0.54$), tra arsenico e vanadio ($r = -0.68$) e tra zolfo inorganico e vanadio ($r = -0.51$).

Alla luce dei risultati ottenuti dallo studio integrato del biosensore arboreo e arbustivo mediante questo tipo di analisi, emerge l'esistenza di un comportamento dissimile degli elementi sul territorio indagato.

Per il biosensore arbustivo si registra una maggiore contaminazione terrigena del materiale vegetale, suggerendo per alcuni elementi una concentrazione naturale sul territorio.

Un comportamento leggermente diverso ha restituito il biosensore arboreo, che ha mostrato una minore contaminazione terrigena del campione, non riportando importanti correlazioni tra alluminio e altri elementi.

L'integrazione del biosensore lichenico nello studio in questione ha chiarito il comportamento di alcuni elementi chimici, confermando l'esistenza di un background naturale di concentrazione sul territorio. Nella specifico, antimONIO, arsenico e boro risultano strettamente correlati con l'alluminio, a differenza del mercurio che assume un andamento inverso.

La presenza dell'alluminio nelle correlazioni sia del biosensore lichenico che arbustivo, lascia pensare a un'importante influenza della componente terrigena sulla contaminazione generale del campione (NIMIS P.L., SKERT N. CASTELLO M. 1999).

7.4 – Cluster analysis

È una tecnica di riduzione dei dati che raggruppa casi o variabili in base a misure di similarità. Questa tecnica consente di identificare gruppi di elementi basati su caratteristiche di concentrazione.

La *cluster analysis*, 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.

L'analisi si basa sui concetti di **similarità** e di **distanza**, concetti analoghi anche se opposti: la distanza è minore per una maggiore similarità.

Il metodo maggiormente usato per misurare la distanza fra i casi è la **distanza Euclidea al quadrato**, definita come la sommatoria delle distanze al quadrato fra tutte le variabili di due differenti gruppi:

$$DISTANZA(a,b) = \sum_i (a_i - b_i)^2$$

Per evitare che l'unità di misura delle variabili influisca sulla loro distanza, le variabili vengono standardizzate (divise per la deviazione standard) prima dell'analisi, in sostanza si lavora con gli scarti standardizzati (z).

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.

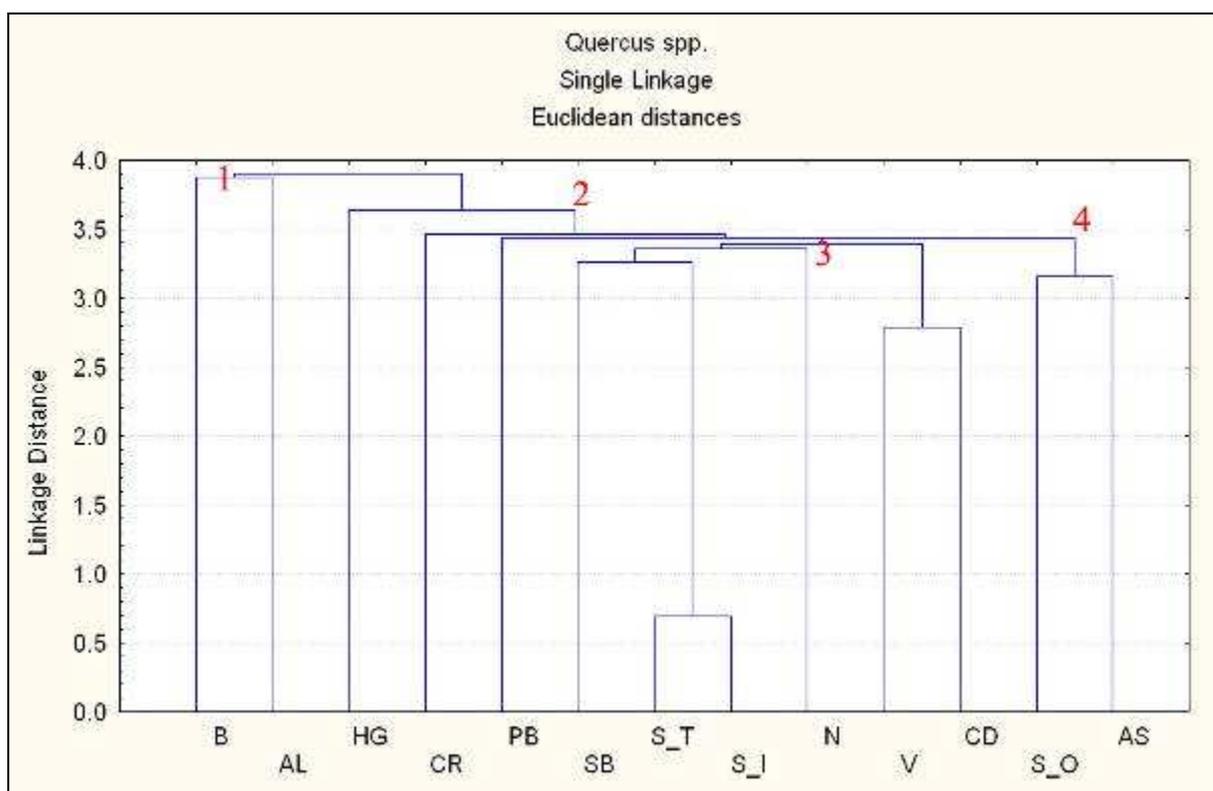


Figura 8 Dendrogramma (diagramma ad albero) degli elementi analizzati nel biosensore arboreo passivo *Quercus sp.*

La cluster analysis ha restituito per il biosensore arboreo *Quercus spp* un dendrogramma in cui possono essere identificati quattro livelli di associazione, ovvero quattro cluster principali:

Cluster 1: in questa associazione sono presenti principalmente due elementi, il boro e l'alluminio; associato a questo cluster anche se con minore similitudine rispetto ai primi due, si può annoverare il mercurio.

Cluster 2: non è un cluster in cui gli elementi sono ben definiti, sono da considerare appartenenti a questa associazione il piombo, il cromo, l'antimonio e lo zolfo totale e inorganico. Una stretta associazione si evidenzia tra lo zolfo organico e lo zolfo totale.

Cluster 3: è un cluster più definito che annovera al suo interno unicamente due elementi il cadmio e il vanadio, molto vicini comunque all'azoto.

Cluster 4: come per il cluster precedente è molto definito ed è costituito dallo zolfo organico e dall'arsenico.

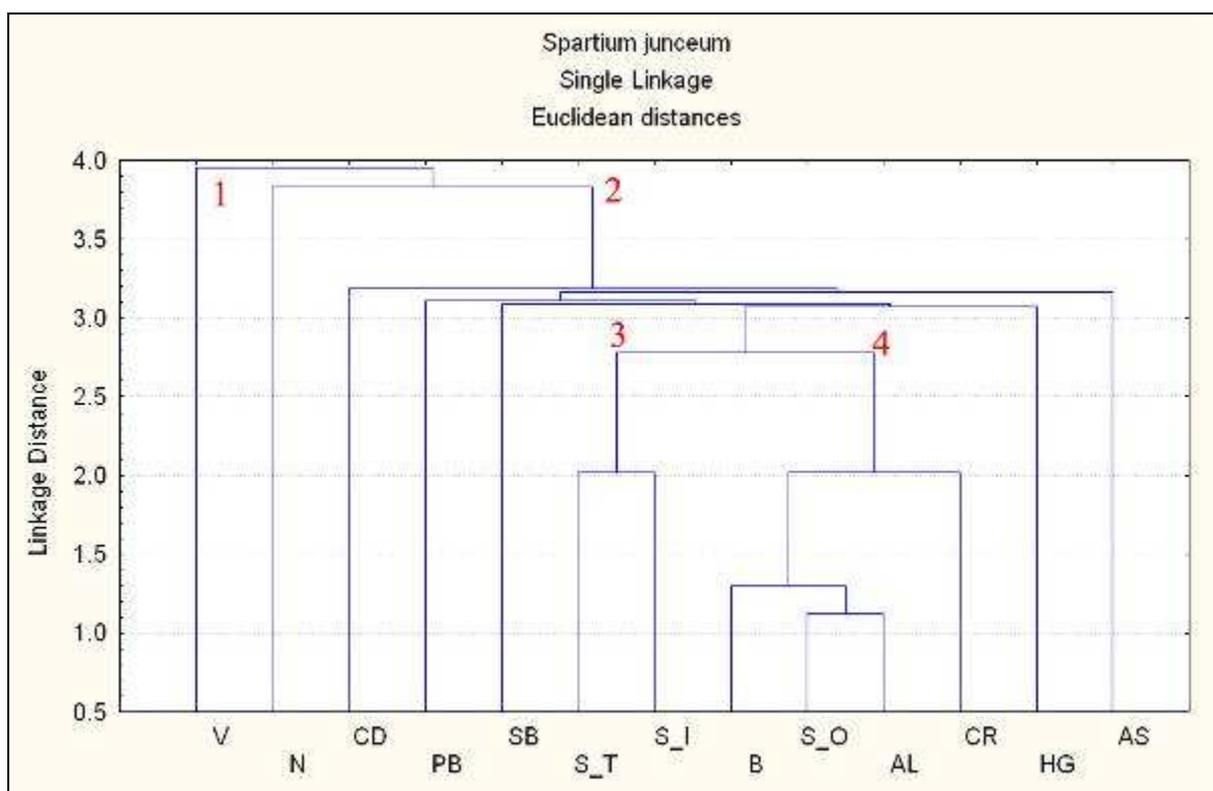


Figura 9 Dendrogramma (diagramma ad albero) degli elementi analizzati nel biosensore arbustivo passivo *Spartium junceum*

La *cluster analysis* eseguita sul biosensore arbustivo (*Spartium junceum*), ha restituito un dendrogramma in cui sono presenti due cluster principali, indicati in figura 9 con i numeri 1 e 2, e, due sottocluster identificati con i numeri 3 e 4.

Cluster 1: non risulta essere un cluster definito nettamente, si rinvennero due elementi principali, il vanadio e l'azoto.

Cluster 2: anche questo cluster non mostra una netta separazione degli elementi, inglobando al suo interno un vasto numero di variabili, sintomatico di una risposta più omogenea del biosensore.

Sottocluster 3: è un cluster più definito che annovera al suo interno unicamente due elementi lo zolfo totale e lo zolfo inorganico.

Sottocluster 4: come per il cluster precedente è molto definito ed è costituito da quattro elementi chimici, boro, zolfo organico, alluminio e cromo. Mercurio e arsenico si avvicinano comunque a questa associazione.

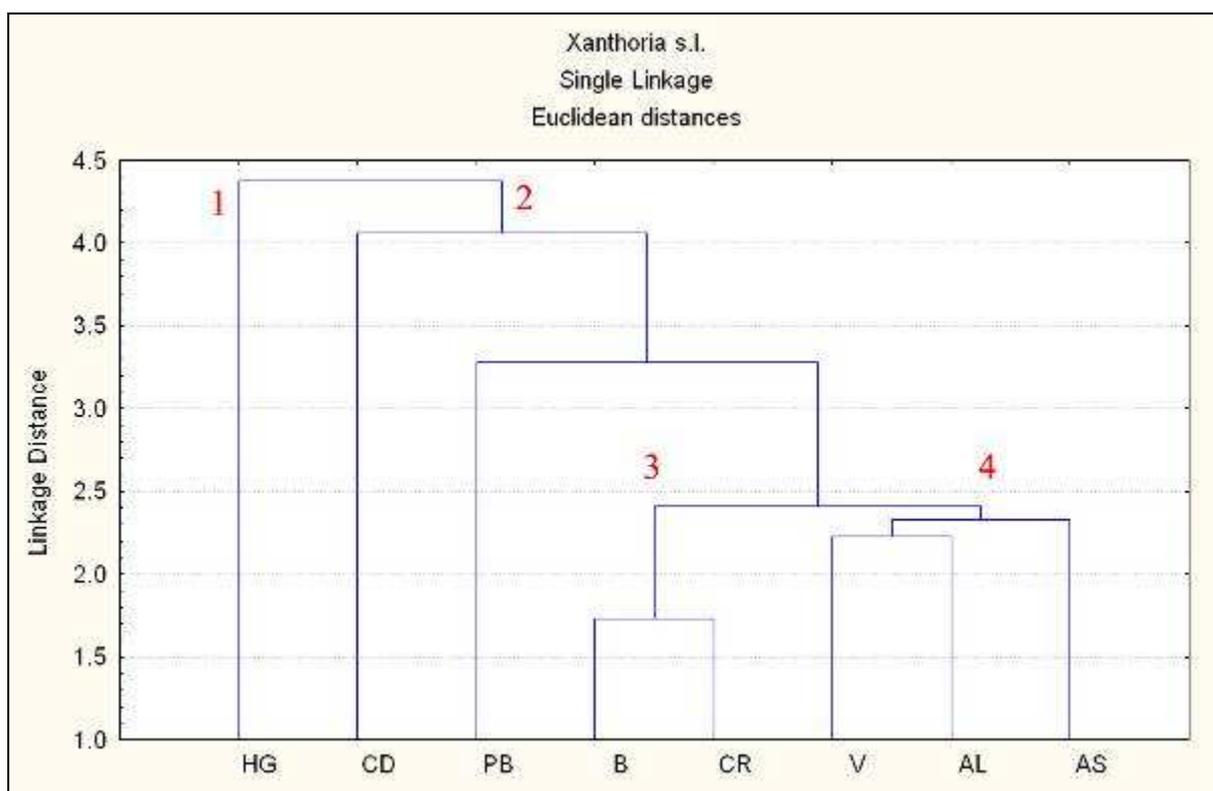


Figura 10 Dendrogramma (diagramma ad albero) delle stazioni campionate con il biosensore lichenico passivo Xanthoria s.l..

La *cluster analysis* eseguita sul biosensore lichenico (*Xanthoria* s.l.), ha restituito un dendrogramma in cui sono presenti due cluster principali, indicati in figura 10 con i numeri 1 e 2, e, due sottocluster identificati con i numeri 3 e 4.

Cluster 1: in questo cluster è contenuto unicamente il mercurio che si separa nettamente dagli altri elementi monitorati.

Cluster 2: è un cluster ampio dove sono contenuti diversi elementi, che si organizzano successivamente in sottocluster, gli elementi che si ritrovano in questo cluster sono il cadmio e il piombo.

Sottocluster 3: è un cluster ben definito che annovera al suo interno unicamente due elementi il boro e il cromo.

Sottocluster 4: come per il cluster precedente è molto definito ed è costituito da tre elementi chimici, vanadio alluminio e arsenico.

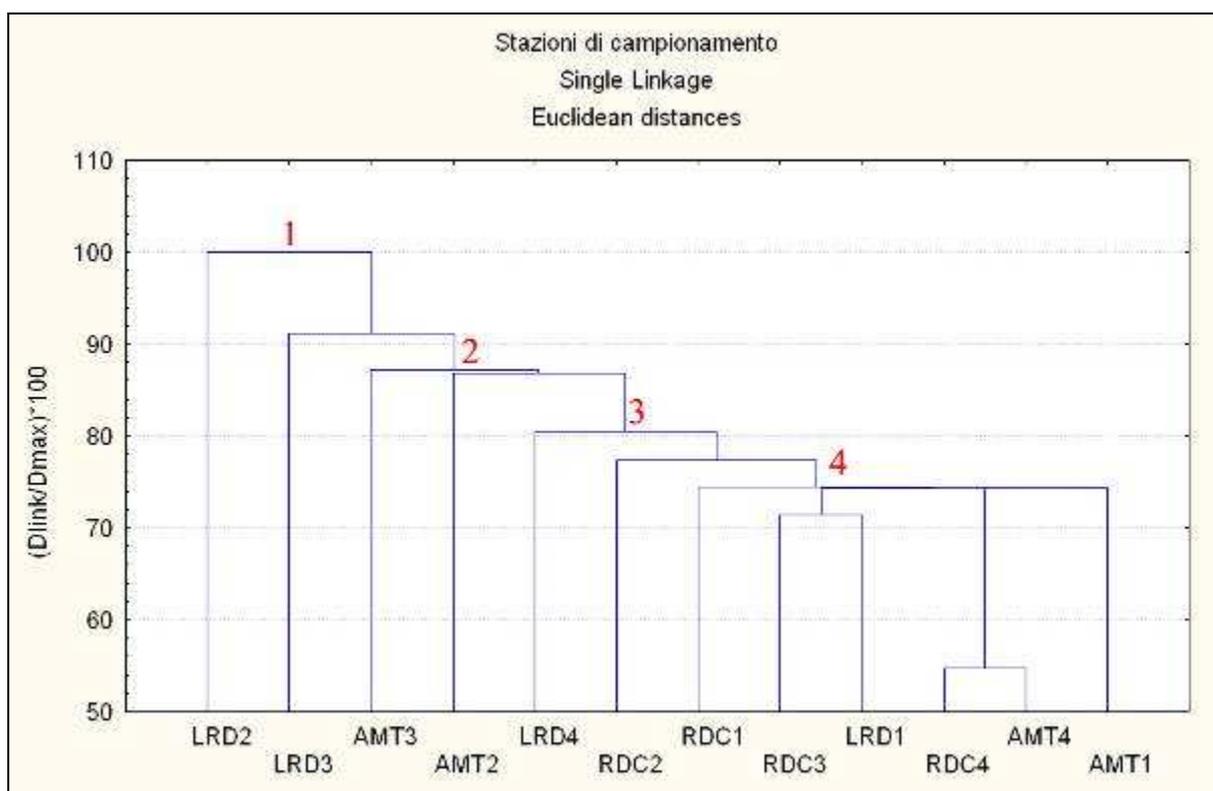


Figura 11 Dendrogramma (diagramma ad albero) delle stazioni campionate in relazione a tutti i biosensori utilizzati.

La cluster analysis condotta sulle stazioni di campionamento ha lo scopo di mettere in evidenza le relazioni esistenti tra i diversi punti di prelievo, quindi, se questi si sono comportate allo stesso modo nei confronti di tutti gli elementi monitorati.

Dalla cluster analysis eseguita sulle 12 stazioni di campionamento, sono stati identificati quattro cluster.

Cluster 1: in questo cluster sono contenute unicamente due stazioni di campionamento (LRD2 e LRD3) ambedue ricadenti nel territorio di Larderello.

Cluster 2: fanno parte di questo cluster due stazioni di campionamento (AMT2 e AMT3) ambedue ricadenti nel territorio dell'Amiata.

Cluster 3: è un cluster non ben definito che annovera al suo interno due stazioni di campionamento ricadenti in territori differenti ovvero LRD4 (Larderello) e RDC2 (Radicandoli).

Cluster 4: è il cluster più affollato di tutti, vi si ritrovano 6 stazioni di campionamento, RDC3, RDC3 e RDC4 ricadenti nel territorio di Radicondoli, LRD1 ricadente nel territorio di Larderello, AMT1 e AMT4 Ricadenti nel territorio dell'Amiata.

I risultati ottenuti con la metodologia dell'analisi per cluster, hanno confermato la validità dei tre biosensori scelti (*Quercus ssp*, *Spartium junceum* e *Xanthoria s.l.*), che hanno fornito informazioni dettagliate sul comportamento reciproco degli elementi e delle stazioni.

Da questa prima analisi è emerso che esiste un comportamento omogeneo per alcuni elementi monitorati, mentre lo stesso non si può dire per altri elementi.

Lo studio fatto sui punti di prelievo ha, invece, messo in evidenza che una generale similitudine tra i diversi territori indagati (figura 11, cluster n°4), ma allo stesso tempo si mettono in evidenza alcune situazioni ambientali peculiari per ogni singola realtà territoriale (figura 11, cluster n°1 e n°2).

8.0 - 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, 2004 e 2005).

Nelle Tabelle 12 e 13 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*).

I valori medi relativi all'ultimo anno di gestione (anno 2005) fanno riferimento unicamente ai valori registrati nel territorio dell'Amiata. Dal momento che la rete ha subito un riadattamento per abbracciare un territorio maggiore, infatti, non è sembrato valido confrontare i dati complessivi relativi all'ultimo anno di gestione con i dati registrati sul territorio dell'Amiata negli anni precedenti.

<i>SPARTIUM JUNCEUM</i>	1998	1999	2000	2001	2002	2004	2005
BORO	18.573	16.805	20.202	19.051	16.8	38.2	4.92
MERCURIO	0.471	0.136	0.05	0.04	0.04	0.109	0.17
AZOTO	---	1.982	2.998	2.134	2.001	2.129	2.28
ZOLFO ORGANICO	0.079	0.09	0.151	0.143	0.135	0.006	0.02
ZOLFO INORGANICO	0.029	0.032	0.059	0.033	0.023	0.314	0.4
ZOLFO TOTALE	0.05	0.059	0.232	0.176	0.158	0.32	0.42

Tabella 12 Concentrazioni medie degli elementi nella ginestra – Anni 1998 – 2005.

<i>QUERCUS SP</i>	1998	1999	2000	2001	2002	2004	2005
BORO	77.55	60.04	78,684	77.12	75.06	54.382	47.93
MERCURIO	0.192	0.146	0.365	0.191	0.201	0.109	0.07
AZOTO	---	3,542	2,284	2,198	2,001	1.845	2.28
ZOLFO TOTALE	0.046	0.053	0.184	0.159	0.172	0.252	0.28

Tabella 13 Concentrazioni medie degli elementi nella quercia – Anni 1998 - 2005.

Di seguito si riportano i grafici che descrivono gli andamenti nel tempo riassunti nelle Tabelle 12 e 13.

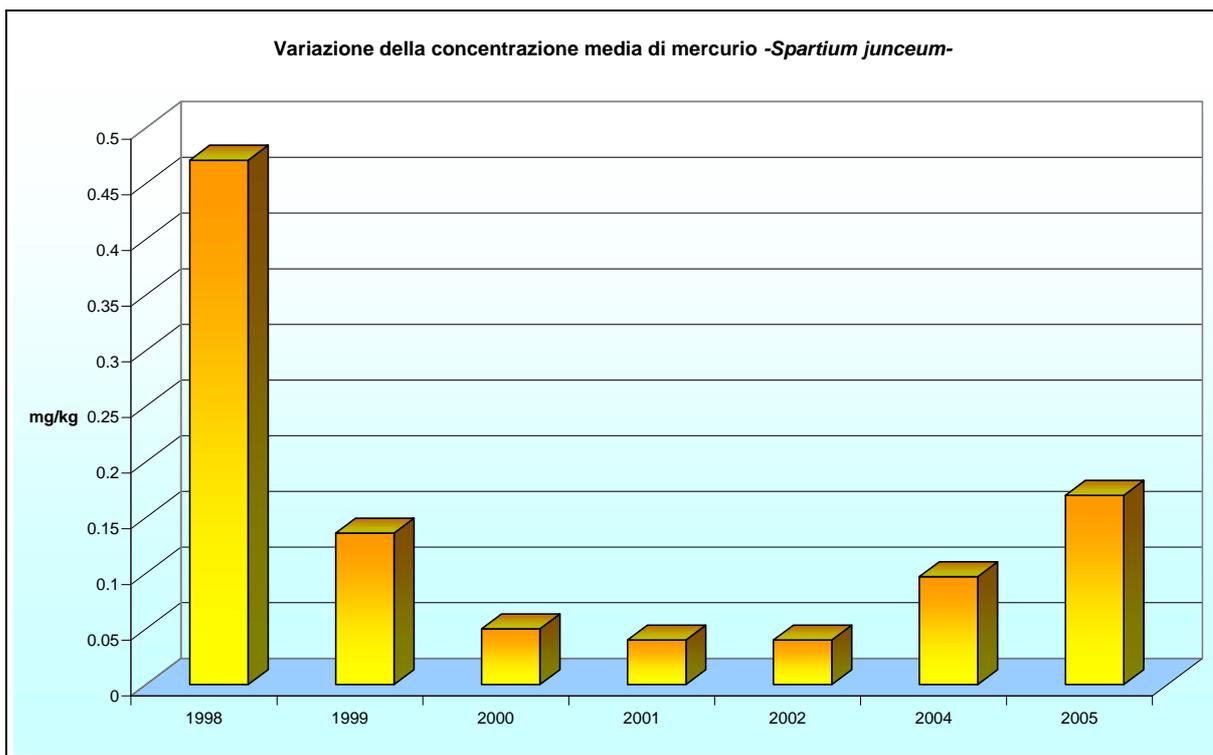


Figura 12 Sintesi evolutiva della concentrazione media di mercurio nella ginestra, anni 1998-2005

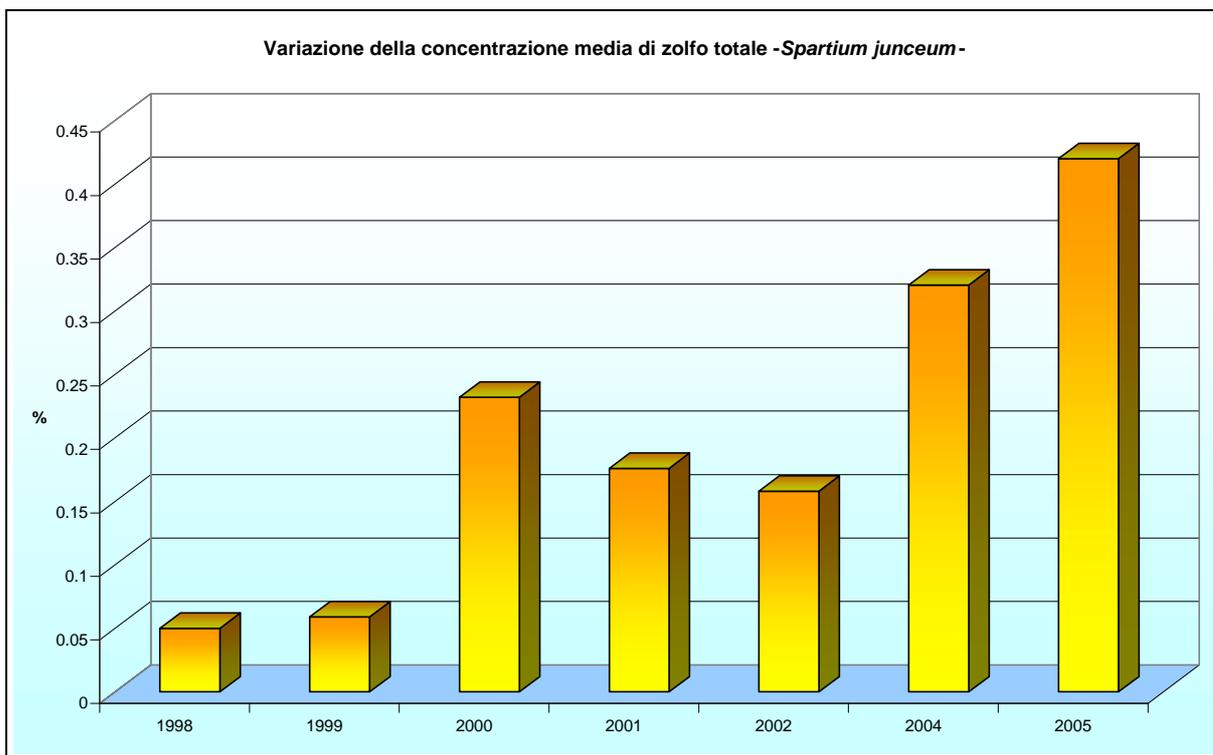


Figura 13 Sintesi evolutiva della concentrazione media di zolfo totale nella ginestra, anni 1998-2005

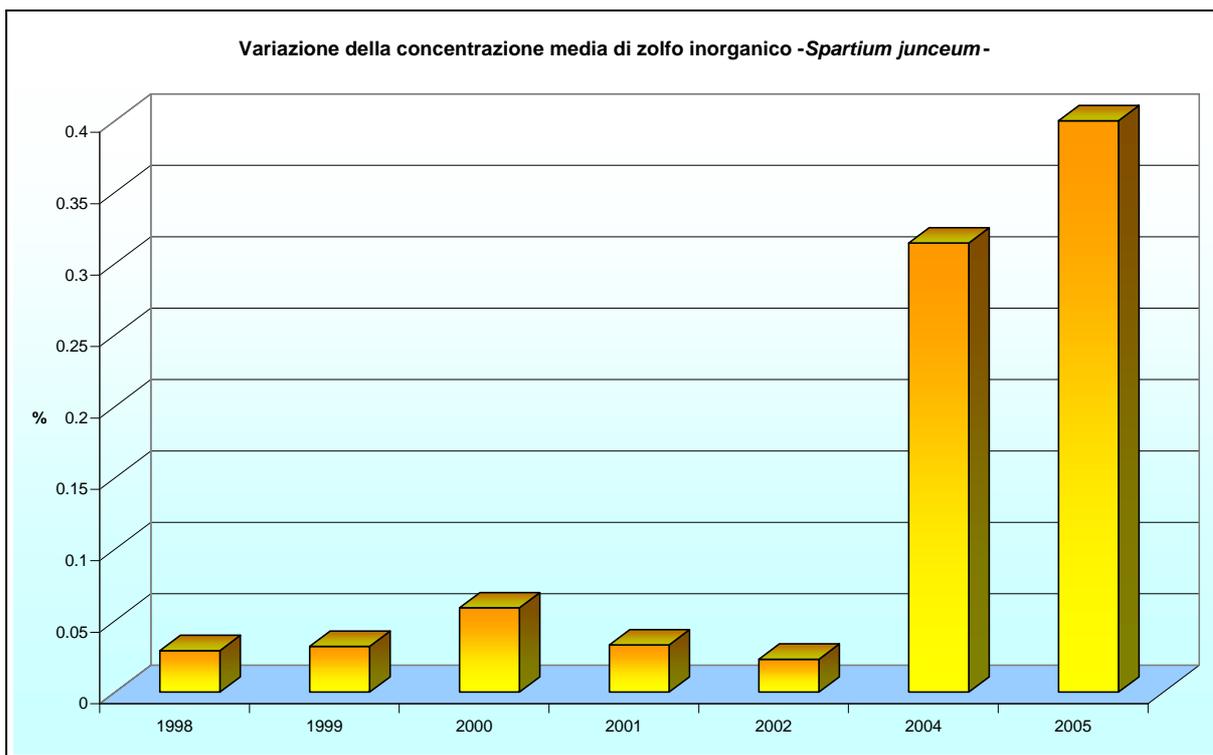


Figura 14 Sintesi evolutiva della concentrazione media di zolfo inorg. nella ginestra, anni 1998-2005

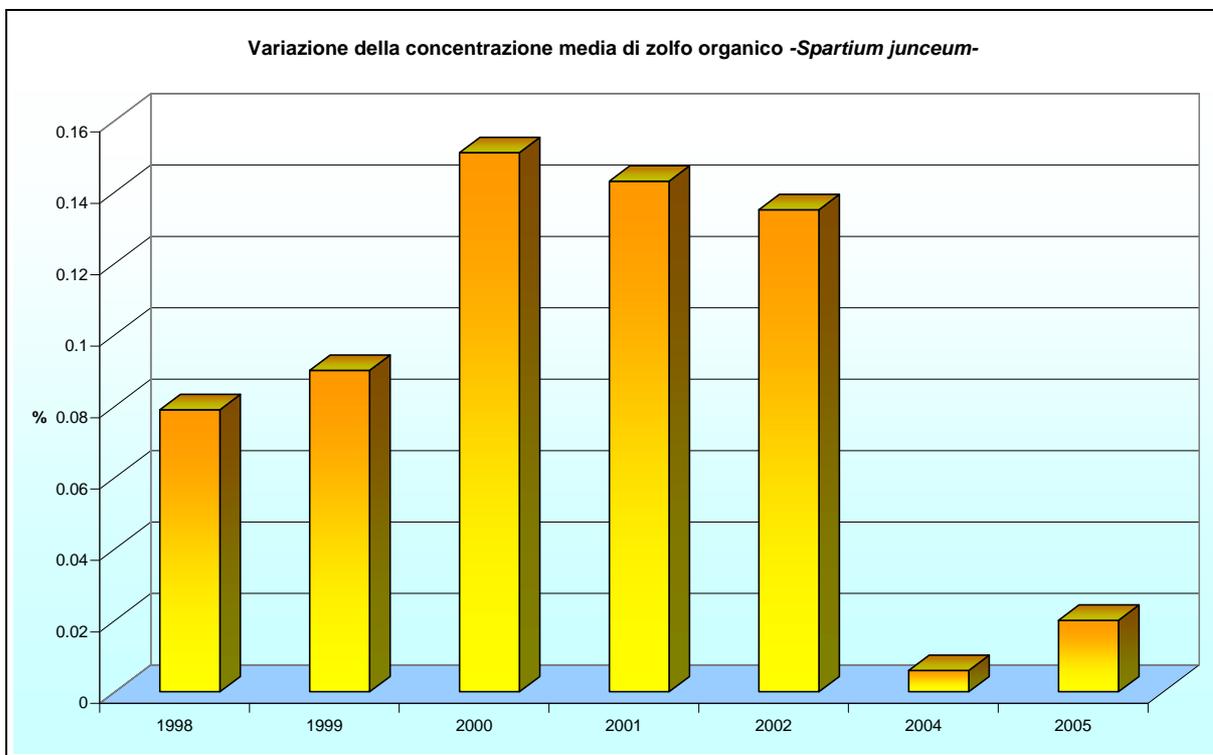


Figura 15 Sintesi evolutiva della concentrazione media di zolfo organico nella ginestra, anni 1998-2005

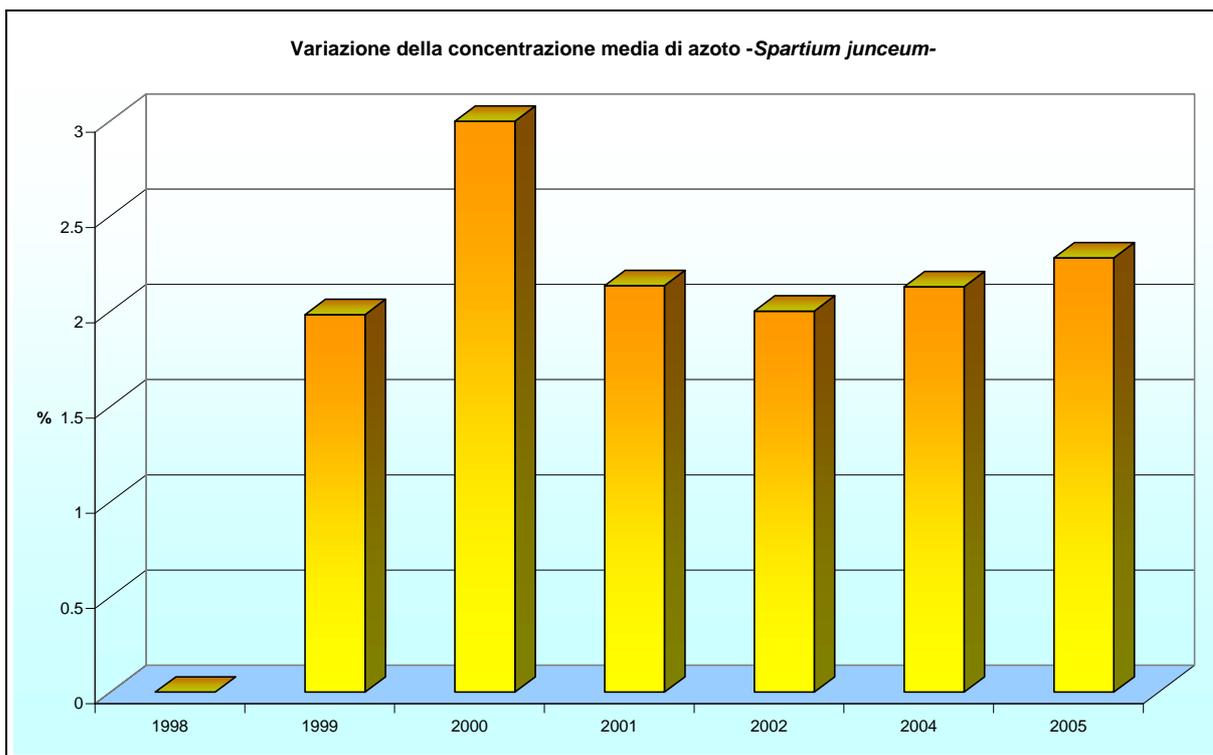


Figura 16 Sintesi evolutiva della concentrazione media di azoto nella ginestra, anni 1998-2005

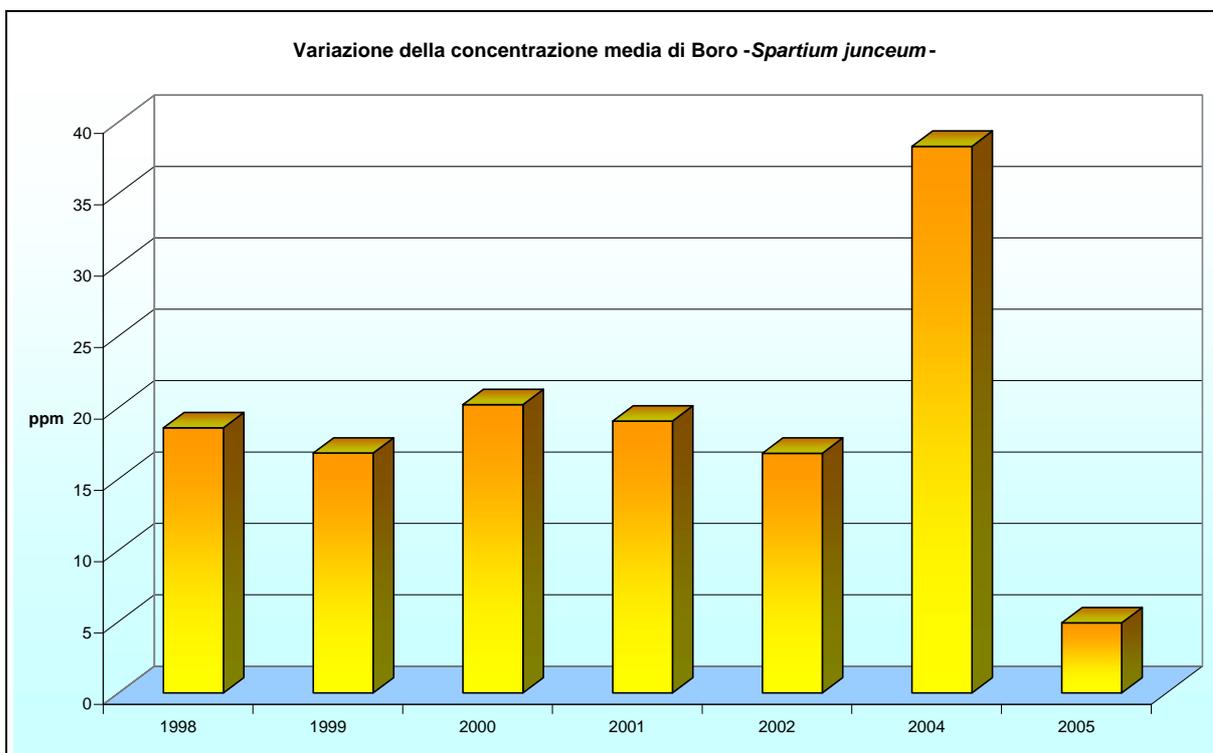


Figura 17 Sintesi evolutiva della concentrazione media di boro nella ginestra, anni 1998-2005

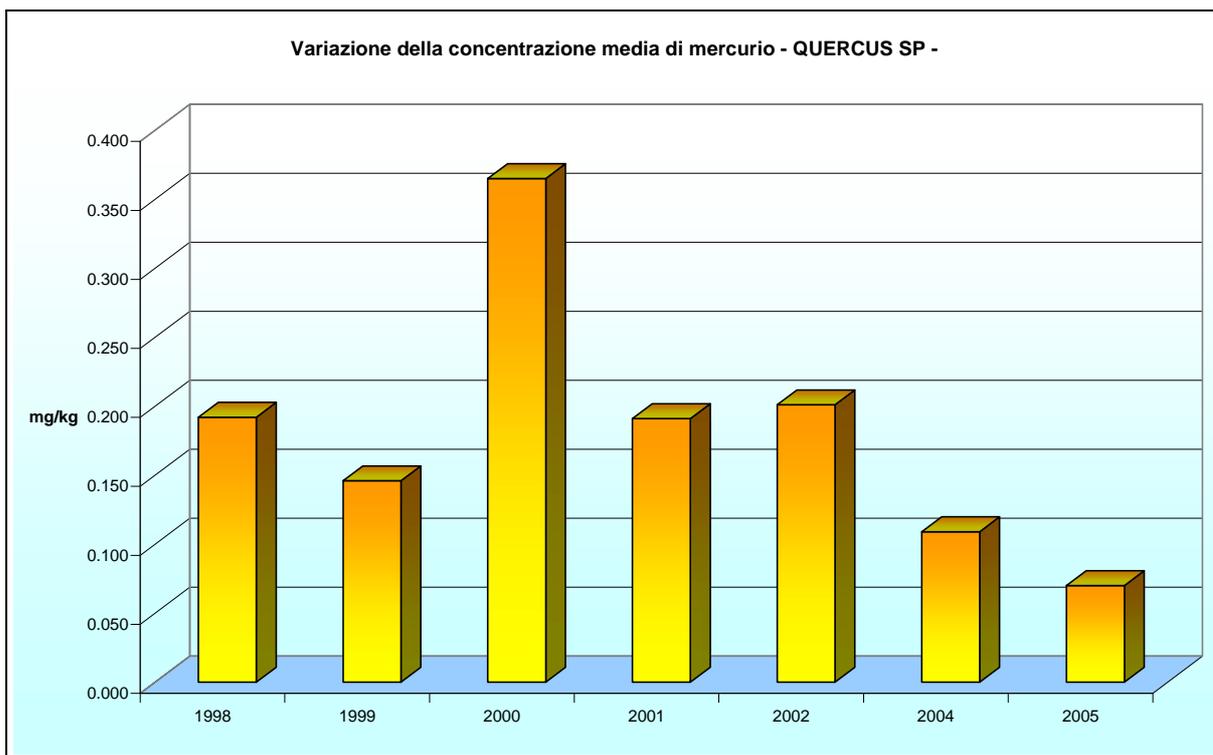


Figura 18 Sintesi evolutiva della concentrazione media di mercurio nella quercia, anni 1998-2005

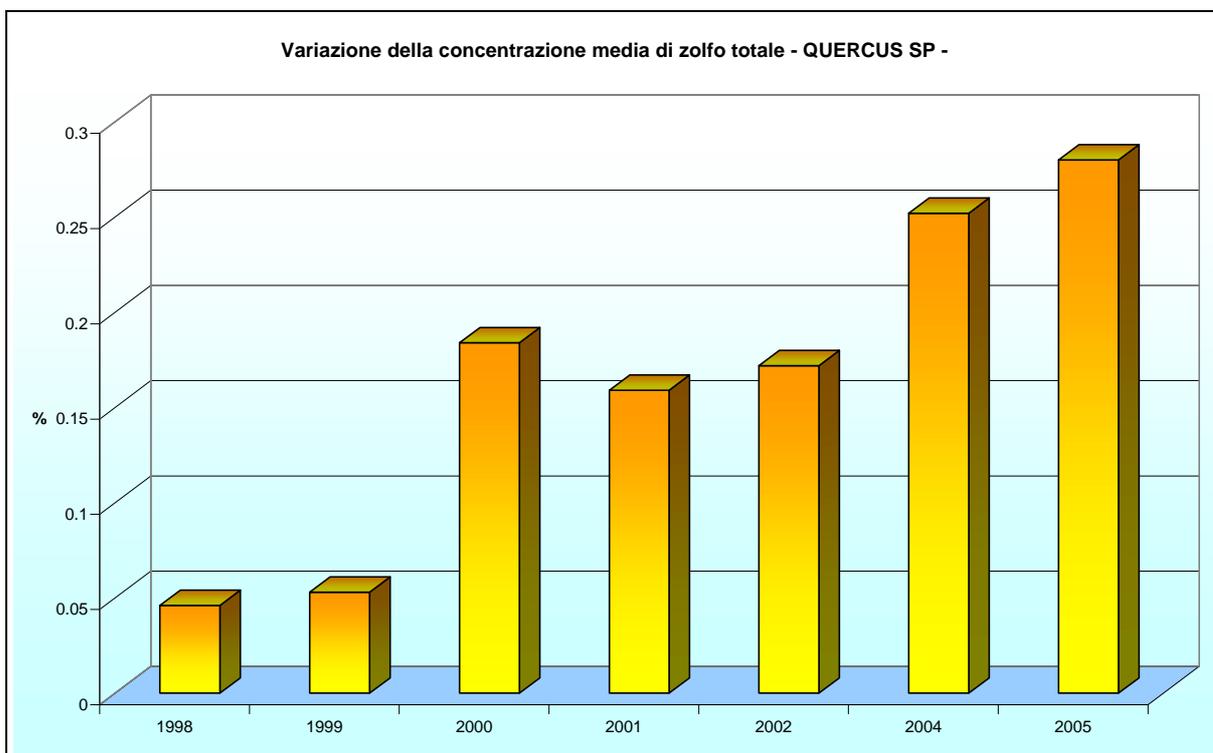


Figura 19 Sintesi evolutiva della concentrazione media di zolfo totale nella quercia, anni 1998-2005

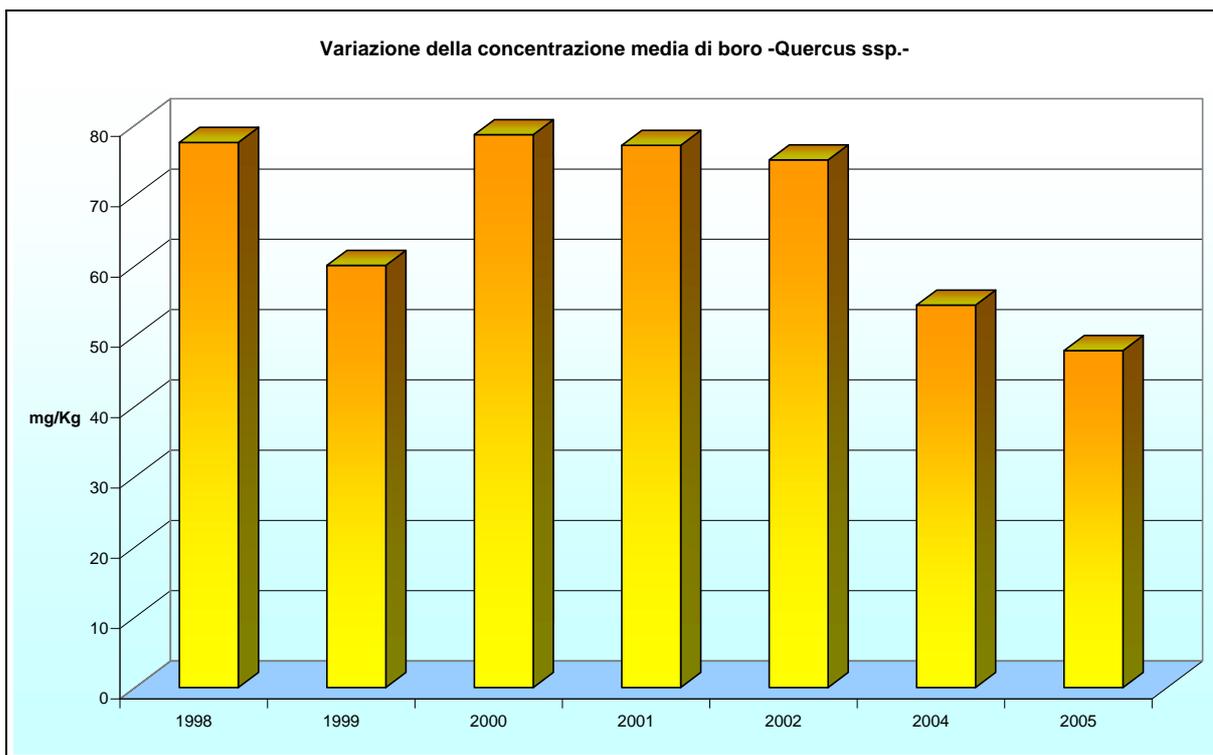


Figura 20 Sintesi evolutiva della concentrazione media di boro nella quercia, anni 1998-2005

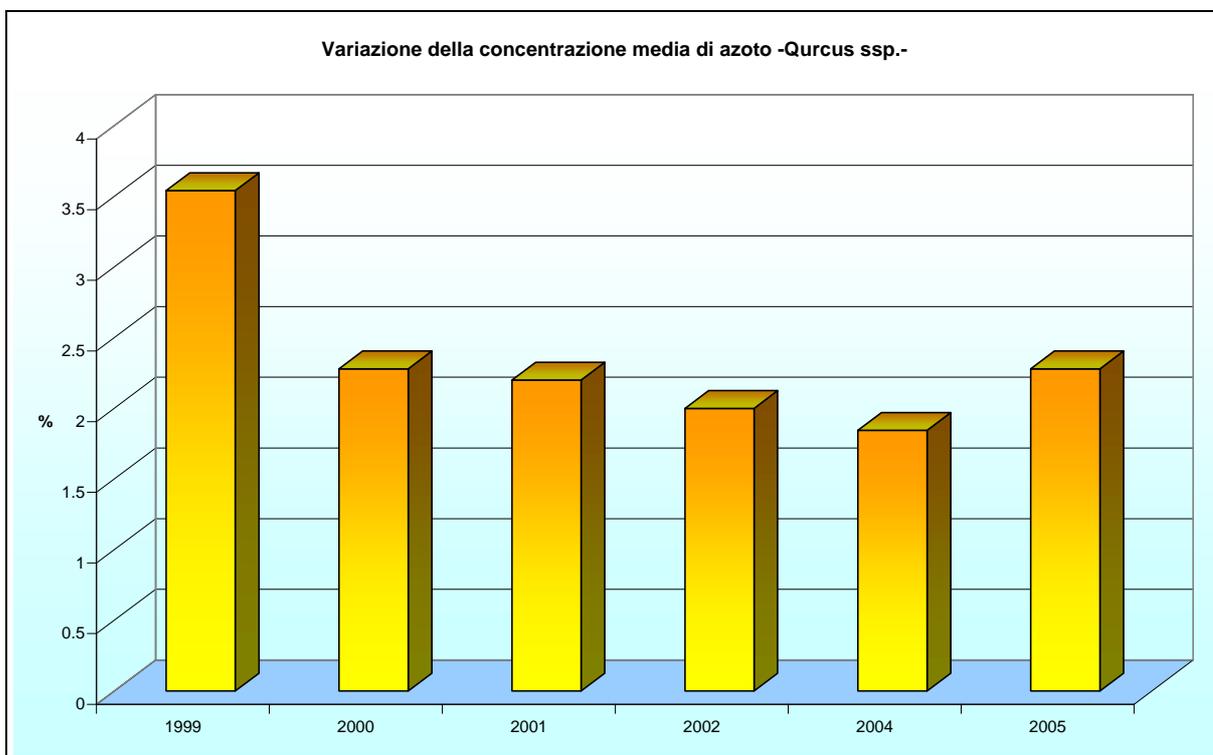


Figura 21 Sintesi evolutiva della concentrazione media di azoto nella quercia, anni 1998-2005

Di seguito viene riportata la cartografia relativa alle elaborazioni spaziali dell'analisi statistica appena descritta.

Le mappe di isoconcentrazione consentono di conoscere la distribuzione spaziale di ogni elemento chimico monitorato sul territorio, e di osservare le concentrazioni determinate in laboratorio secondo il loro gradiente.

In ogni mappa è rappresentata l'area di studio. Come riferimento vengono riportati i centri abitati più vicini e le centrali geotermiche più prossime all'area di studio.

In ogni mappa 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 sulla base dei valori di concentrazione degli elementi rilevati in ogni stazione, sono state condotte tutte le operazioni di interpolazione.

Per conoscere la distribuzione delle centrali geotermiche, sono state georeferenziate anche le coordinate relative ad ogni singola centrale.

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

Tutto il progetto GIS è stato sviluppato con un unico sistema di riferimento:

- PROIEZIONE: UTM (*Universal Traverse Mercatore*)
- FUSO DI APPARTENENZA: UTM 32N
- DATUM: WGS/84
- ELLISSOIDE: Internazionale

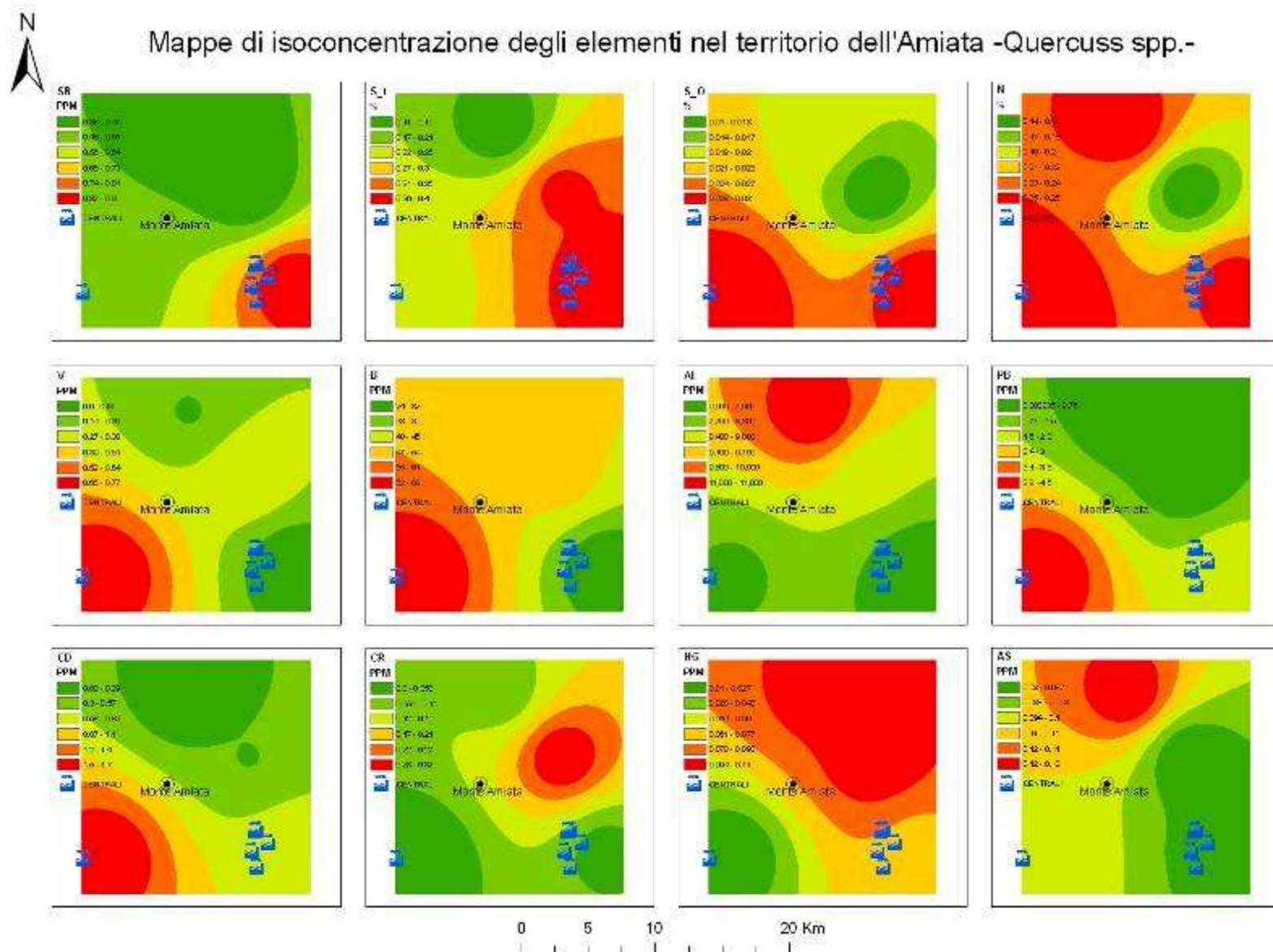


Figura 22 Sintesi dell'analisi spaziale evolutiva relativa al biosensore arboreo *Quercus sp.* (l'analisi dettagliata in allegato 4) zona dell'Amiata



Mappe di isoconcentrazione degli elementi nel territorio dell'Amiata -*Spartium junceum*-

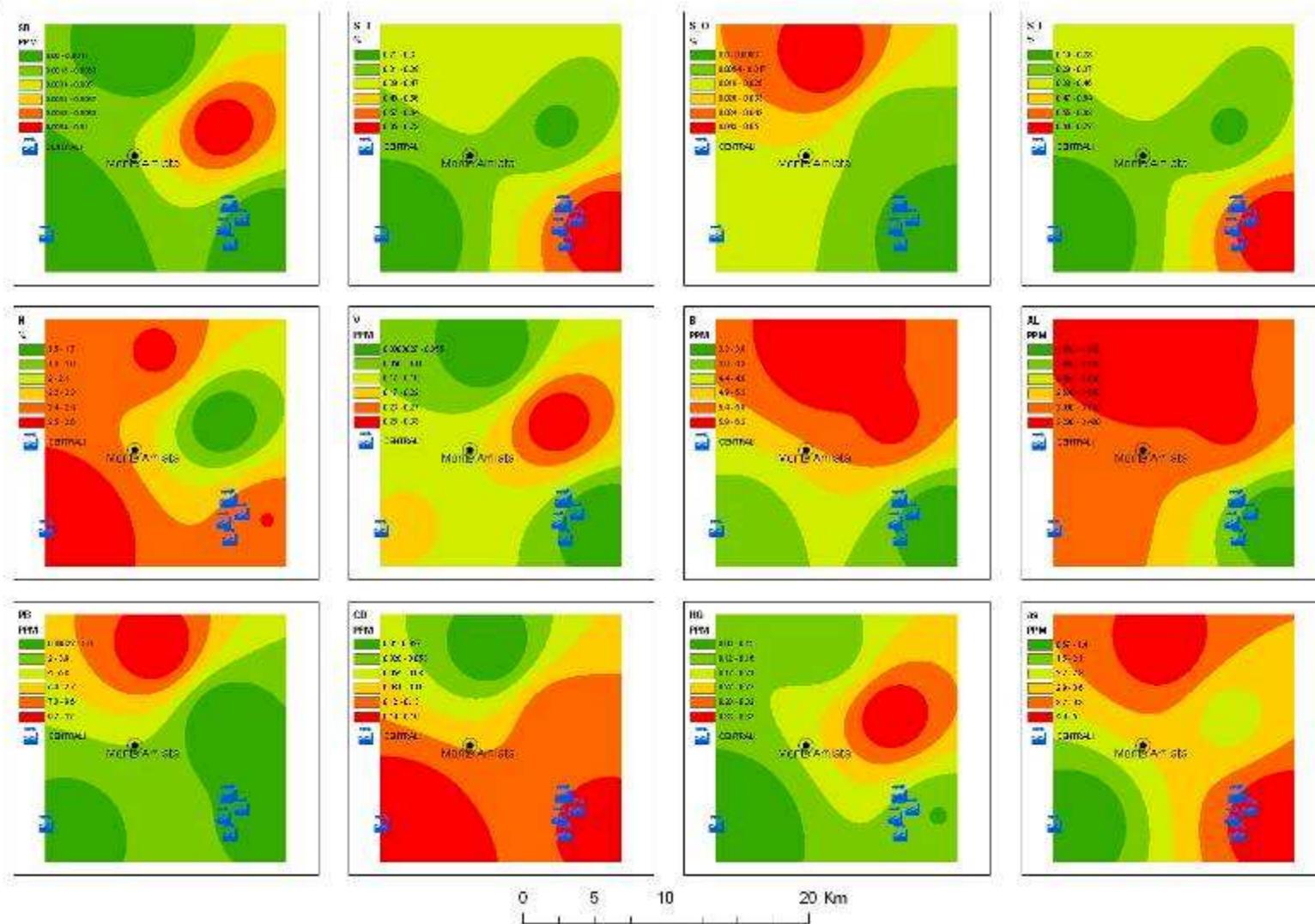


Figura 23 Sintesi dell'analisi spaziale evolutiva relativa al biosensore erbaceo *Spartium junceum* (l'analisi dettagliata in allegato 4) zona dell'Amiata



Mappe di isoconcentrazione degli elementi nel territorio dell'Amiata -Xanthoria s.l.-

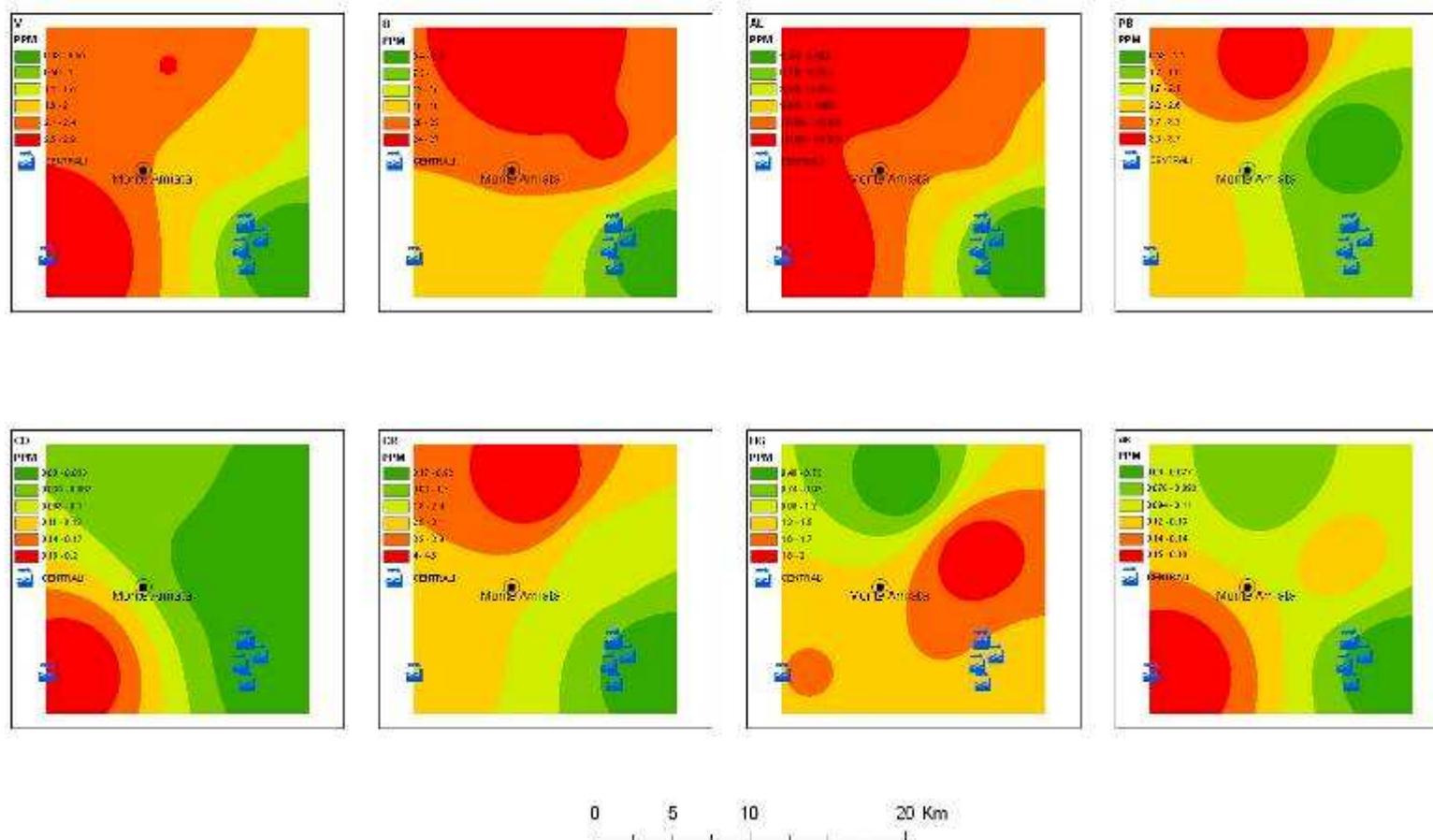


Figura 24 Sintesi dell'analisi spaziale evolutiva relativa al biosensore lichenico *Xanthoria* (l'analisi dettagliata in allegato 4) zona dell'Amiata

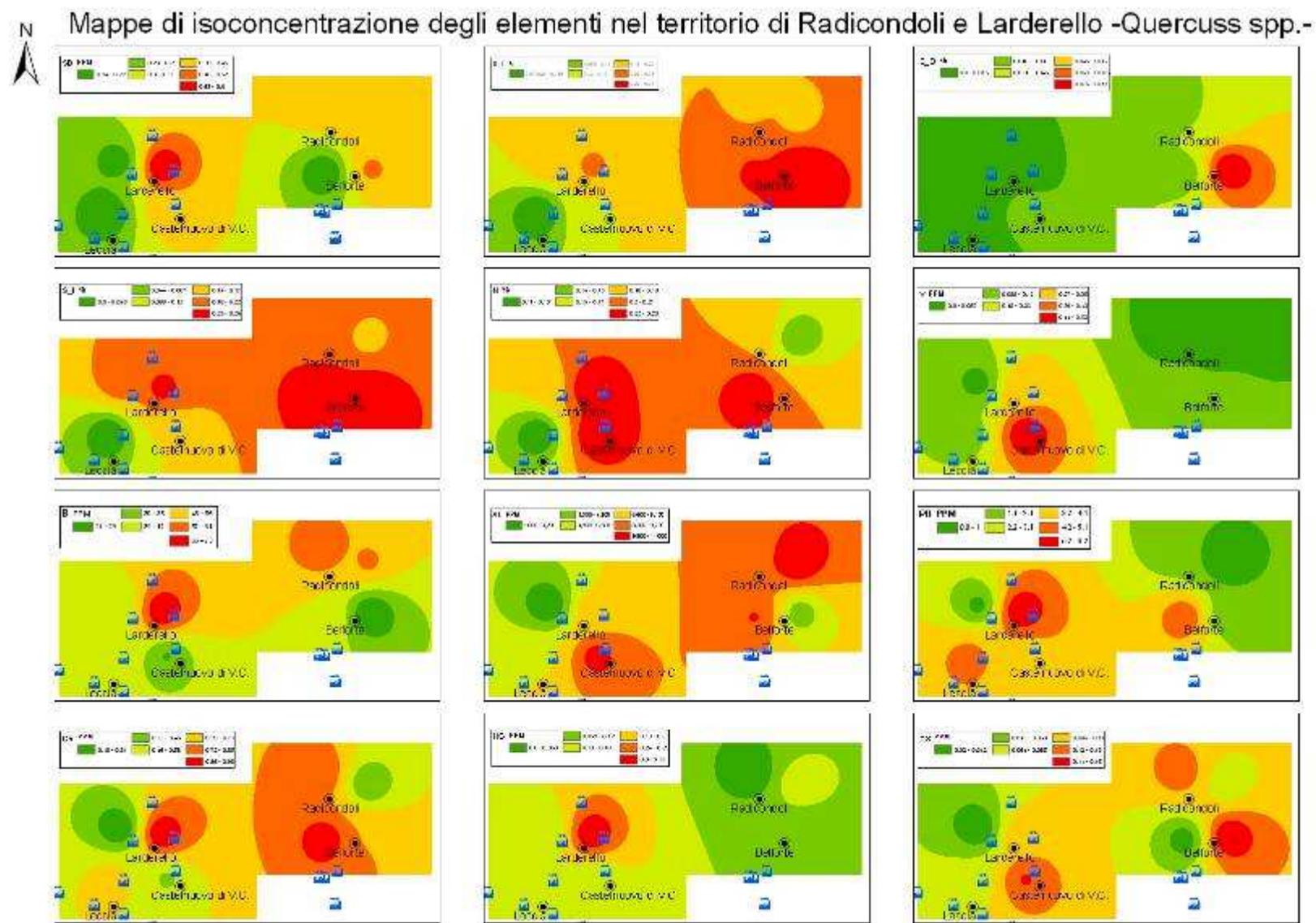


Figura 25 Sintesi dell'analisi spaziale evolutiva relativa al biosensore arboreo *Quercus sp.* (l'analisi dettagliata in allegato 4) Zona di Larderello

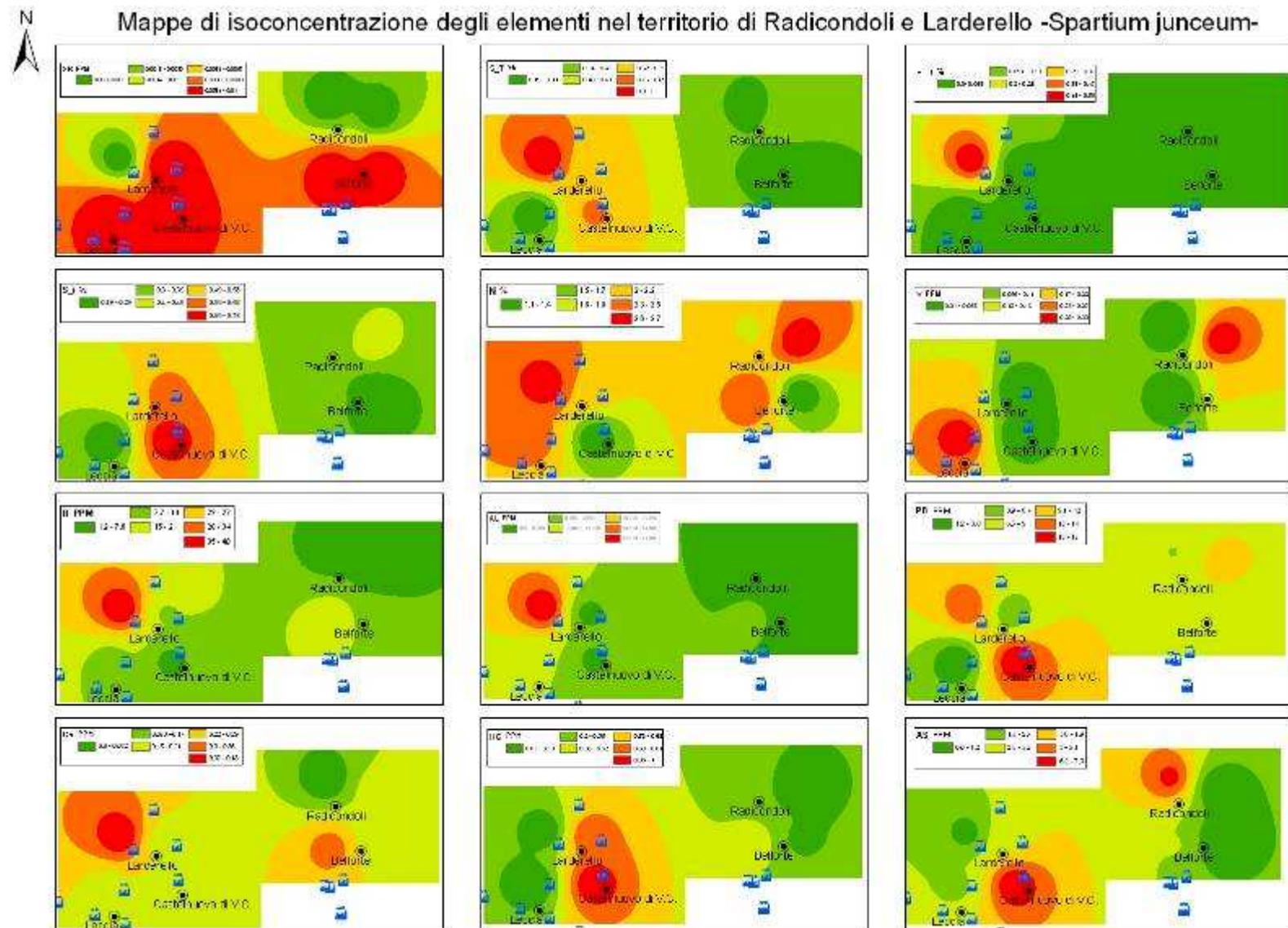


Figura 26 Sintesi dell'analisi spaziale evolutiva relativa al biosensore erbaceo *Spartium junceum*. (l'analisi dettagliata in allegato 4) Zona di Larderello



Mappe di isoconcentrazione degli elementi nel territorio di Radicondoli e Larderello -Xanthoria s.l.-

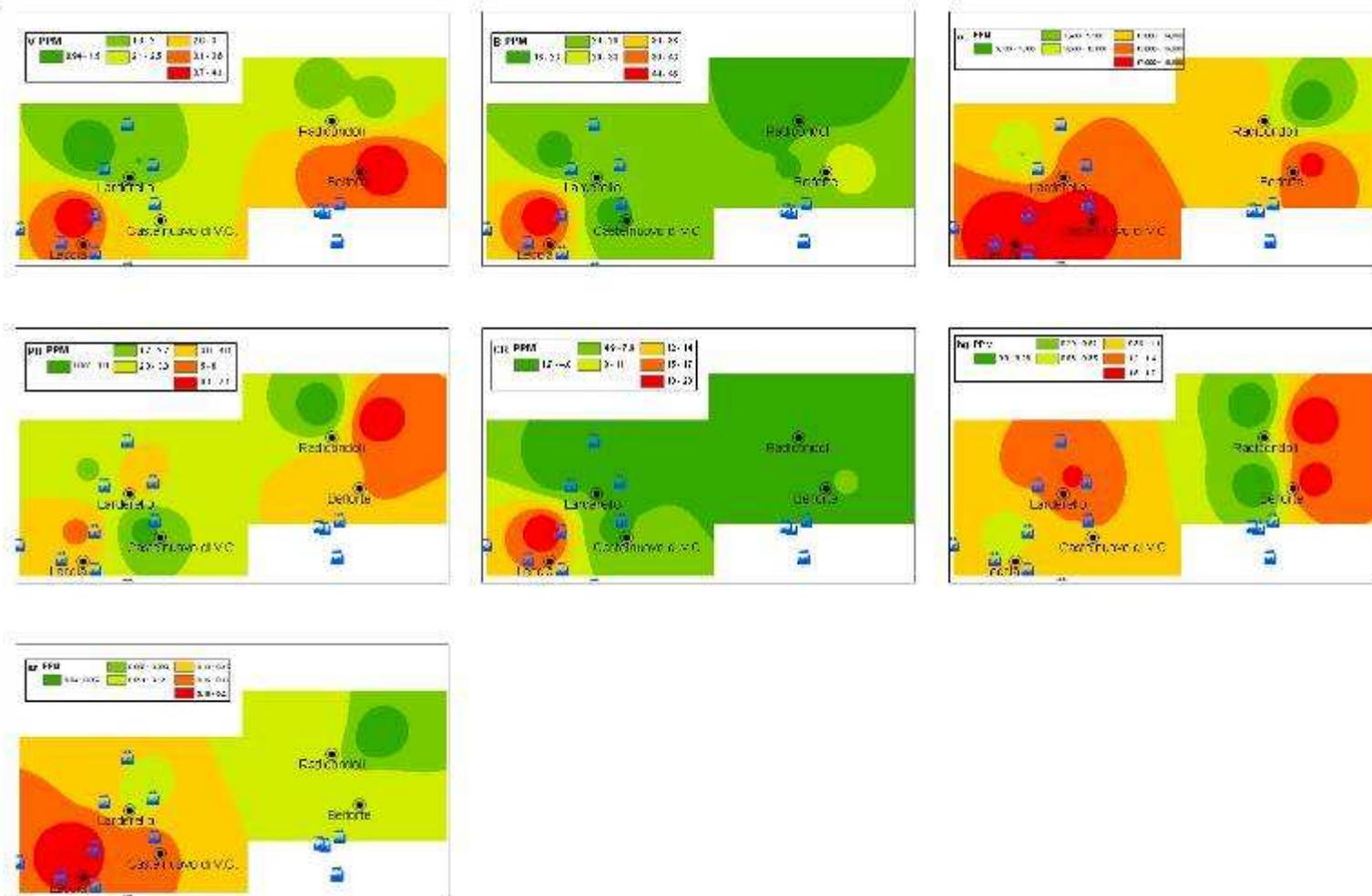


Figura 27 Sintesi dell'analisi spaziale evolutiva relativa al biosensore lichenico *Xanthoria* s.l.. (l'analisi dettagliata in allegato 4) Zona di Larderello

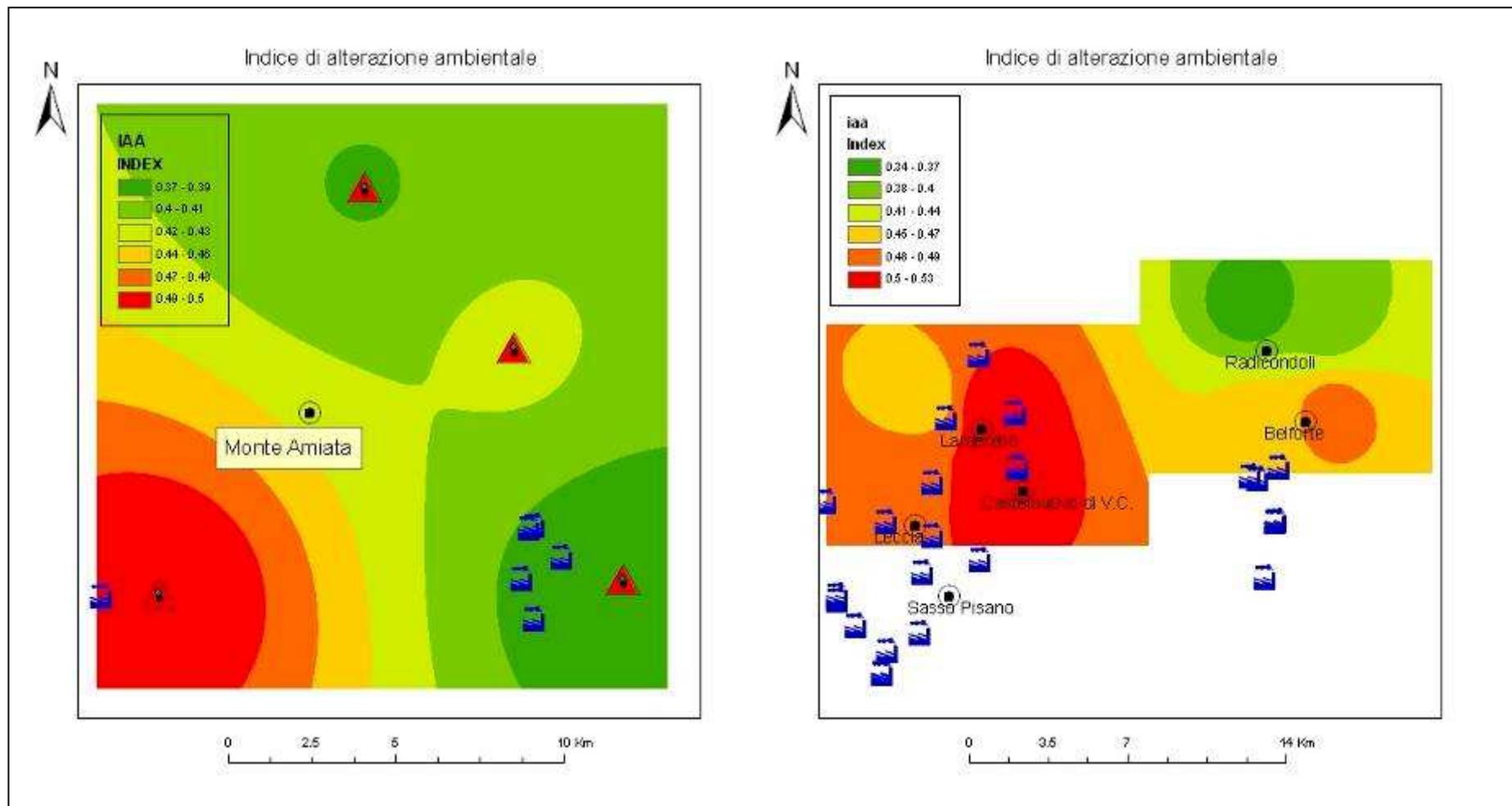


Figura 28 Indice di alterazione ambientale nelle due zone di studio

9.0 – CONCLUSIONI

La Gestione della Rete di Biomonitoraggio operativa dal 1996 nelle zone circostanti le Centrali Geotermoelettriche del Monte Amiata, ha visto, per l'anno 2005, la realizzazione delle campagne di campionamento e di analisi chimico-biologiche previste nel Progetto di Massima, nel Progetto Operativo e nei successivi aggiornamenti.

Sono state mantenute 12 stazioni di campionamento passivo come nell'anno 2004, con una variazione nella distribuzione territoriale della stesse. Le stazioni sono state ripartite, infatti, su un territorio più ampio (Monte Amiata, Radicondoli, Larderello), così da ottenere informazioni su un'area maggiore.

Sono stati effettuati campionamenti di tre biosensori passivi: il biosensore arboreo *Quercus* spp, il biosensore arbustivo *Spartium junceum* e il biosensore lichenico *Xanthoria* s.l.

Sulla base degli standard fisiologici, gli organismi impiegati per l'indagine (tutti bioaccumulatori) hanno fornito diverse informazioni sullo stato dell'ambiente.

Come per gli anni di gestione precedenti, il territorio oggetto di studio è risultato non influenzato in modo deciso dalla presenza dei due elementi indagati: antimonio e arsenico. Quest'ultimo, però, ha assunto, nel biosensore arbustivo, una leggera tendenza all'aumento, in accordo con quanto emerso nella fase di gestione dell'anno precedente.

Nel biosensore arboreo e in quello lichenico le concentrazioni per questo elemento chimico si attestano, comunque, al disotto dei limiti considerati naturali.

Tali informazioni devono, comunque, essere verificate e validate con possibili campagne successive.

Confrontando i risultati ottenuti con i dati storici relativi alle concentrazioni degli elementi e con i valori medi di naturalità degli elementi, si può affermare quanto segue:

- Il mercurio conferma un *trend* omogeneo e stabile nella ginestra, mentre nelle querce viene rilevato un trend in diminuzione. In entrambi i biosensori i valori si confermano sui limiti naturali, non facendo registrare le alte concentrazioni del primo anno;
- Il boro ha fatto registrare una tendenza alla diminuzione rispetto ai precedenti anni di campionamento, sia nelle querce che nella ginestra;
- La concentrazione di zolfo totale, sia per la ginestra che per le querce, è aumentata rispetto agli anni precedenti. Le concentrazioni rimangono nei limiti naturali per le querce, mentre sono leggermente superiori per la ginestra;
- L'Azoto, ha mantenuto un andamento pressochè costante, come negli ultimi quattro anni;
- Lo studio dettagliato delle diverse tipologie di zolfo ha messo in evidenza una netta diminuzione dello zolfo organico a scapito di un aumento dello zolfo inorganico. Questo contribuisce a far aumentare la concentrazione totale di zolfo, che comunque non preoccupa visto che le concentrazioni si attestano sui valori naturali. Come già osservato negli anni di gestione precedenti, l'interruzione temporale relativa al 2003, lascia dei dubbi, 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, alla biologia dello stesso e alla reattività degli ecosistemi.

Il riadattamento che la rete di biomonitoraggio ha subito in questo anno di gestione, ha permesso l'estensione dell'indagine a due realtà territoriali diverse, anche se caratterizzate da una simile pressione antropica legata al comparto energetico.

Si riportano di seguito le osservazioni scaturite dal confronto dei dati ottenuti per le due aree.

Dal confronto delle concentrazioni medie per le due aree di studio si evince che:

- per tutti i biosensori utilizzati, arsenico, cadmio, vanadio e azoto hanno fatto registrare una contrazione media, maggiore nell'area dell'Amiata rispetto all'area di Radicondoli e Larderello. Solo per l'arsenico sono stati registrati nella ginestra alcuni valori massimi lievemente superiori ai limiti naturali (*cf.* § 7.2)
- per tutti i biosensori utilizzati, mercurio, cromo, piombo e boro hanno fatto registrare una contrazione media maggiore nell'area di Radicondoli-Larderello rispetto all'area dell'Amiata.
- antimonio, zolfo totale, zolfo organico, zolfo inorganico e alluminio non assumono un andamento caratteristico e i valori medi sono molto simili in entrambe le realtà territoriali. Solo nella ginestra si registrano alcuni valori massimi superiori ai limiti naturali (*cf.* § 7.2)

Sulle due sotto-aree oggetto di studio è stata condotta un'approfondita analisi spaziale, volta a evidenziare la distribuzione degli elementi su ogni singolo territorio indagato (allegato 5). L'analisi è stata sviluppata per tutti i biosensori utilizzati e trattando ogni area come entità territoriale separata. In entrambi i territori, i diversi elementi chimici appaiono distribuiti in modo differente con alta variabilità spaziale. Nel dettaglio, il comportamento assunto dagli elementi è il seguente:

Territorio dell'Amiata:

- gli elementi chimici che hanno restituito una distribuzione più omogenea per tutti i biosensori utilizzati sono stati l'antimonio, l'azoto, e le diverse tipologie di zolfo;
- mercurio, arsenico, cromo, alluminio e boro, hanno fatto registrare le maggiori concentrazioni nella zona a nord/nord-est del territorio amiatino;
- vanadio e cadmio si trovano maggiormente distribuiti nella zona a sud-ovest della rete.

Territorio Radicondoli Larderello:

- gli elementi che hanno restituito una distribuzione più omogenea o che non hanno fatto registrare un pattern spaziale ben definito per tutti i biosensori utilizzati, sono stati l'alluminio, il piombo, il vanadio e le diverse tipologie di zolfo;
- mercurio, arsenico, boro e azoto, hanno fatto registrare le maggiori concentrazioni nella zona centro occidentale del territorio (Larderello);
- boro e cromo hanno restituito i massimi di concentrazione nella zona ovest della rete, nei pressi di Leccia.

Preso atto che i risultati ottenuti da questo studio sono variabili ambientali regionalizzate, ovvero che queste hanno una posizione assoluta nello spazio, è stata effettuata un'ulteriore analisi per mettere in evidenza i siti maggiormente alterati e stabilire le zone in cui esiste la maggiore concentrazione di elementi chimici, sia questi di origine naturale che antropica.

Questa ulteriore analisi ha portato al calcolo dell'Indice di alterazione ambientale, ossia di un valore compreso tra 0 e +1 che esprime lo stato di salute dell'ambiente relazionando e ponendo in evidenza i siti con maggiore grado di mineralizzazione, ossia il maggiore "disturbo" relativo a tutto il ventaglio di elementi ricercati (Cfr. § 6.3.1).

Da questa sintesi finale è emerso che il maggiore disturbo per la zona dell'Amiata si registra nella porzione a sud-ovest della rete, in un'area ricadente nel territorio di Santa Fiora (allegato 6).

Per il territorio di Radicondoli e Larderello, l'indice di alterazione ambientale restituisce i maggiori valori nella porzione ovest della rete, interessando principalmente le zone di Pomarance e Castelnuovo Val di Cecina (allegato 6).

Le campagne di quest'ultimo anno di gestione, con il riadattamento della rete volta a uno studio più ampio del territorio, provano che la situazione ambientale non è critica, e, che buona parte degli elementi chimici monitorati è presente sul territorio in condizioni naturali.

Non va sottovalutato, tuttavia, che i risultati ottenuti quest'anno sono raffrontabili solo parzialmente con quelli ottenuti negli anni precedenti, e che il confronto risulta essere un procedimento deduttivo del comportamento degli elementi nel territorio amiatino. Lo studio di due aree separate e distanti tra loro più di 65 Km, ha restituito preziose informazioni su due territori di cui uno soltanto, quello dell'Amiata, dispone di una storiografia di riferimento, mentre il nuovo territorio indagato manca di dati storici di rimando.

Risulta, pertanto, di fondamentale importanza, dare valore alle analisi condotte attraverso ulteriori anni di gestione, mantenendo la stessa configurazione della rete adottata per quest'ultimo periodo.

Unitamente al mantenimento della configurazione adottata, sarebbe, inoltre, di estrema utilità, poter effettuare un confronto storiografico dettagliato del disturbo ambientale presente nelle aree considerate, con l'ausilio della dendrocronologia. Tale tecnica, infatti, permette lo studio a ritroso dell'inquinamento ambientale di un'area a partire dagli anelli di accrescimento degli alberi, ed è in grado di restituire, mediante particolari analisi chimico-strumentali, le condizioni di disturbo ambientale in cui questi hanno vissuto.

La realizzazione di uno studio di dendrologia su biosensori arborei presenti in maniera uniforme in entrambi i territori e aventi le medesime caratteristiche fisiologiche e di età, consentirebbe di effettuare un fondato raffronto delle condizioni ambientali passate nonché di discriminare gli elementi chimici di origine naturale da quelli dovuti alla pressione antropica presente nelle due singole aree, e settare, per ciascun territorio, i possibili limiti naturali e i valori di background degli elementi chimici monitorati.

L'adozione delle strategie suggerite, consentirà di:

- ampliare le informazioni, oggi scarse, sullo stato di salute dell'ambiente nel territorio di Radicondoli-Larderello;

- raccogliere e sviluppare nuove preziose informazioni sull'evoluzione del disturbo registrato in questi otto anni sul territorio dell'Amiata;
- disporre di nuovi ed efficaci strumenti di interpretazione dei dati rilevati dalla rete.

RIEPILOGO RANGE DI NATURALITA'

Valori limite di riferimento elaborati su "concentrazioni di elementi in traccia in una pianta vascolare di riferimento per l'Europa Occidentale" Markert et altri

	SCALA DEI VALORI DI NATURALITA' / ALTERAZIONE PER L'AREA DI STUDIO						
	Arsenico	Mercurio	Cadmio	Boro	Zolfo	Azoto	Antimonio
	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	%	%	mg/Kg
basso	0-0.7	0-0.7	0-1	0-30	0-0.15	0-1.5	0-0.7
naturale	0.07-0.1	0.07-0.1	1-1.5	30-40	0.3	1.5-2.5	0.07-0.1
medio	0.1-0.5	0.1-0.5	1.5-2	40-60	0.3-1	3.5	0.1-0.5
alto	0.5-1	0.5-1	2-2.0	60-100	1-1.0	5	0.5-1

Stazioni interessate dalle concentrazioni minime e massime registrate

		Arsenico	Mercurio	Cadmio	Boro	Azoto	Zolfo	Antimonio
<i>Quercus spp.</i>	Minimo	0.02	0.00	0.00	20.66	1.09	0.00	0.14
	Stazione	LRD2	RDC4	RDC4	RDC2	LRD3	LRD3	RDC3
	Medio	0.09	0.11	0.30	46.78	2.00	0.23	0.42
	Massimo	0.15	0.345	1.717	73.183	2.645	0.402	0.898
	Stazione	RDC2	LRD1	AMT3	LRD1	AMT4	AMT2	AMT2
<i>Spartium junceum</i>	Minimo	0.00	0.03	0.00	1.17	1.14	0.19	0.00
	Stazione	RDC1	LRD3	RDC4	RDC1	LRD4	RDC2	AMT
	Medio	2.96	0.29	0.11	10.38	2.13	0.47	0.01
	Massimo	7.333	1	0.215	40	2.74	1.028	0.013
	Stazione	LRD4	LRD4	LRD2	LRD2	RDC1	LRD2	LRD4

I valori medi fanno riferimento alle osservazioni complessive effettuate in ogni singola stazione.

CENNI SULLA DENDROCRONOLOGIA

La dendrocronologia è una scienza che studia gli anelli di crescita degli alberi e si suddivide in numerose sottodiscipline. Il campo di applicazione più tradizionale è quello dell'archeologia, ma questa scienza viene impiegata con successo anche in geomorfologia, geologia, climatologia e nello studio dei cambiamenti atmosferici e ambientali. L'analisi degli anelli degli alberi si è rivelato un efficiente metodo di studio e di sorveglianza della salute degli ecosistemi.

Il principio fondante sul quale si basa questa scienza è che le strutture vegetali che costituiscono la popolazione arborea di un territorio, sono soggette all'evoluzione fisiologica propria di tutti gli esseri viventi. Negli anelli degli alberi risiede la memoria storica e statistica di tutti gli stress fisiologici subiti dall'ecosistema nel quale sono inseriti sia a causa dell'inquinamento che delle variazioni climatiche e atmosferiche.

Il ricorso alle analisi dendrologiche e dendrochimiche dei biosensori arborei passivi, consente di ricostruire la storia degli stress ambientali di un ecosistema riferita a un arco temporale che può variare da pochi anni fino alle epoche più remote.

La disponibilità di una memoria storica costituisce, pertanto, un significativo termine di confronto per i dati raccolti da una Rete di Biomonitoraggio Integrato e Avanzato, e permette di intervenire sul territorio monitorato adottando le strategie più adeguate.

BIBLIOGRAFIA CITATA E CONSULTATA

- ADRIANO D.C. 1986. *Trace elements in the terrestrial environment*. 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 spring wheat (Triticum aestivum L.) to ozone at higher elevations*. II. Changes in yield, yield components and grain quality in response to ozone flux. New Phytol. 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 yield 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 unified view of cause and effect*. Environmental Pollution 87: 119-126.
- KOVÁCS M., TURCSÁNYI, G., TUBA, Z., WOLCSÁNSZKY, S. E., VÁSÁRHELYI, T., DELY-DRASKOVITS, Á., TÓTH,S., KOLTAY, A., KASZAB, L., SZÓKE, 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 occurring 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 *Establishing 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 (S1): 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.
- V. Roella, L. Guidetti, M.T. Battioli, E. Gervasini e G. Lazzarin (1992) *Bioindicazione della qualità dell'aria tramite licheni epifiti nel territorio circostante il Lago maggiore (province di Novara e di Varese)*, *Ingegneria ambientale* XXIV nn 4,

SALAMONE M, OTTONELLO D, DONGARRÀ G., SABATINO G., TRISCARI M. - (1995) - Bioaccumulo di elementi in tracce in talli di *Xanthoria calcicola* s.l. (comunicazione a Congresso) Atti 90° Congresso Società Botanica Italiana. Palermo.

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.

SLOOF J.E., 1995. "Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace-element deposition, using transplants". *Atmospheric Environment*.

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.

TU S., MA L., LUONGO T., 2004. Root exudates and arsenic accumulation in arsenic hyperaccumulating *Pteris vittata* and non-hyperaccumulating *Nephrolepis exaltata*. *Plant and Soil*, 258

VAN DOBBEN H. F., WOLTERBEEK H.T., WAMELINK G. W. W., TER BRAAK C. J. F., 2001. Relationship between epiphytic lichens, trace elements and gaseous atmospheric pollution. *Environmental Pollution*, 112

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.

PER LA DENDROCRONOLOGIA

Baillie M.G.L. 1982. *Tree-ring dating and archaeology*. Croom Helm, London, Canberra.

Briffa, K.R., Jones, P.D., Schweingruber, F.H., Shiyatov, S.G., Cook, E.R., 1995. Unusual twentieth-century summer warmth in a 1,000-year temperature record from Siberia. *Nature*, 376, pp. 156-159.

Fritts H.C. 1976. *Tree rings and climate*. Academic Press, London, New York, San Francisco, 567 pp.

Graumlich, L.J., Brubaker, L.B., 1986. Reconstructions of annual temperature (1590-1979) for Longmire, Washington derived from tree rings. *Quaternary Research*, 25, pp.223-234.

Holzhauser, H.P., 1984. Zur Geschichte des Aletschgletschers und des Fieschergletschers. *Physische Geographie*, 13, Universität Zürich, pp.488.

LaMarche, V.C., Hirschboeck, K.K., 1984. Frost rings in trees as records of major volcanic eruptions. *Nature*, 307, pp. 121-145

Luckman, B.H., 1988. Dating the moraines and recession of Athabasca and Dome glaciers, Alberta, Canada. *Arctic and Alpine Research*, Vol.20,N.1, pp. 40-54.

Kaennel, M.; Schweingruber, F.H. 1995. *Multilingual Glossary of Dendrochronology*. Terms and definitions in English, German, French, Spanish, Italian, Portuguese and Russian. Birmensdorf, Swiss Federal Institute for Forest, Snow and Landscape Research. Berne, Stuttgart, Vienna, Haupt. 467 pp.

Orombelli, G.; Gnaccolini F., 1972. La dendrocronologia come mezzo di datazione di frane avvenute nel recente passato. *Bollettino della Società Geologica Italiana*, v.91. Roma.

Schweingruber, F.H. 1988. *Tree rings: basics and applications of dendrochronology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland.

Schweingruber, F.H., Eckstein, D., Serre-Bachet, F., Bräcker O.U., 1990. Identification, presentation and interpretation of event years and pointer years in dendrochronology. *Dendrochronologia*, 8, pp. 9-38.

Stokes, M.A., Smiley, T.L., 1968. *An introduction to tree-ring dating*. The Univ. of Chicago Press, Chicago and London, pp. 73.

Villalba, R., Leiva, J.C., Rubulls, S., Suarez, J., Lenzano, L., 1990. Climate, tree-ring, and glacial fluctuations in the Rio Frias Valley, Rio Negro, Argentina. *Arctic and Alpine Research*, Vol.22, N.3, pp. 215-232.

Decreto n°2750 del 12 maggio 2003

Dirigente Responsabile: Mario Romanelli

*Adozione della procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di
impianti geotermoelettrici*



REGIONE TOSCANA-GIUNTA REGIONALE

**DIPARTIMENTO DELLE POLITICHE TERRITORIALI E
AMBIENTALI**

**AREA QUALITA' DELL' ARIA, RISCHI INDUSTRIALI, PREVENZIONE
E RIDUZIONE INTEGRATA DELL' INQUINAMENTO**

Dirigente Responsabile: Mario Romanelli

Decreto	N° 2750	del 12 Maggio 2003
----------------	----------------	---------------------------

Publicità/Pubblicazione: Atto soggetto a pubblicazione integrale

Allegati n°: 1

<i>Denominazione</i>	<i>Pubblicazione</i>	<i>Tipo di trasmissione</i>
A	Si	Cartaceo+Digitale

Oggetto:

Adozione della procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici

Atto soggetto al controllo interno ai sensi delle DD.G.R. nn. 372/1999, 1271/1999 e 770/2000

Controllo eseguito senza rilievi.
Atto certificato il 19-05-2003

IL DIRIGENTE

Visti gli artt. 3, 22 e 27 della L.R. n. 26/2000 e successive modifiche e integrazioni;

Visto il Decreto del Coordinatore del Dipartimento delle Politiche Territoriali e Ambientali n. 3099 del 20/06/2002 con il quale il sottoscritto è stato nominato Responsabile dell'Area "Qualità dell'aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento", in applicazione della Legge Regionale n. 26/2000 e successive modifiche e integrazioni;

Visto il Decreto del Presidente della Repubblica del 24 maggio 1988, n. 203 che attribuisce alle Regioni la competenza relativa alla tutela della qualità dell'aria ed in particolare la formulazione di piani di rilevamento, prevenzione, conservazione e risanamento;

Visto il D.M. 12 luglio 1990 "Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione";

Considerato che il sopracitato D.M. nell'Allegato 3, paragrafo C, lettera C (Impianti che utilizzano fluidi geotermici) stabilisce che gli effluenti gassosi provenienti dai componenti di interfaccia con l'ambiente atmosferico degli impianti che utilizzano fluidi geotermici devono essere dispersi mediante torri refrigeranti e/o camini di caratteristiche geotermiche adatte e determina i valori massimi e minimi degli effluenti gassosi umidi, intesi come media oraria su base mensile;

Considerato che il sopracitato D.M. riporta nell'Allegato 4 i metodi di campionamento, analisi e valutazione delle emissioni ma non prevede una specifica procedura di riferimento per il controllo delle emissioni in atmosfera degli impianti geotermoelettrici;

Visto il D.Lgs. n. 351 del 4 agosto 1999 recante l'attuazione della direttiva 96/62/CE in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente che ribadisce ed amplia le competenze regionali di risanamento e di mantenimento della qualità dell'aria ambiente;

Vista la legge sulla geotermia 09/12/1986 n. 896 e successive modificazioni;

Vista il D. P. R. n. 395 del 27/05/1991 che reca il Regolamento attuativo della legge sopracitata;

Visto il D. Lgs n. 112/98 di trasferimento alle Regioni delle competenze in materia di ricerca e coltivazione delle risorse geotermiche, comprese le autorizzazioni per l'esercizio delle centrali geotermoelettriche;

Considerato che il sottoscritto in quanto Responsabile dell'Area "Qualità dell'aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento" è competente relativamente alla tutela della qualità dell'aria ambiente;

Ritenuto opportuno che, in attesa della eventuale determinazione di indirizzi tecnici in merito a livello nazionale, la Regione, in base alle proprie competenze, detti delle indicazioni come riferimento sicuro per il controllo sulla qualità e quantità delle emissioni in atmosfera degli impianti geotermoelettrici;

Considerato che A.R.P.A.T. (Agenzia Regionale di Protezione Ambientale della Toscana), ai sensi della L.R. n. 66/95, esercita, in materia di controlli e protezione ambientali, funzioni tecniche e svolge attività scientifiche di supporto alle competenze della Regione;

Vista la proposta tecnica relativa ad una “Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici” redatta da A.R.P.A.T. di concerto con gli Uffici Regionali e trasmessa con nota prot. n. 11774/1.8.4 del 5 maggio 2003;

Ritenuto opportuno adottare la “Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici” sopracitata, che costituisce parte integrante del presente atto (Allegato A), come metodo di riferimento per le modalità di controllo delle emissioni in atmosfera degli impianti geotermoelettrici collocati nel territorio della Regione Toscana applicabile sia per la verifica del rispetto dei limiti di emissione determinati per tali impianti, che nel caso degli autocontrolli previsti dalle autorizzazioni rilasciate;

DECRETA

1. di adottare il documento “Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici”, che costituisce parte integrante del presente atto (Allegato A), come metodo di riferimento per le modalità di controllo delle emissioni in atmosfera degli impianti geotermoelettrici collocati nel territorio della Regione Toscana, applicabile sia per la verifica del rispetto dei limiti di emissione determinati per tali impianti, che nel caso degli autocontrolli previsti dalle autorizzazioni rilasciate;

2. di inviare, per opportuna conoscenza, copia del presente atto all’Area “Energia” del Dipartimento delle Politiche Territoriali e Ambientali, competente in merito al rilascio delle autorizzazioni per l’esercizio delle centrali geotermoelettriche.

3. Il presente provvedimento è soggetto a pubblicità ai sensi della L.R. 9/95 in quanto conclusivo del procedimento amministrativo regionale. In ragione del particolare rilievo del provvedimento, che per il suo contenuto deve essere portato alla piena conoscenza della generalità dei cittadini, se ne dispone la pubblicazione per intero sul Bollettino Ufficiale della Regione Toscana ai sensi dell’art. 2, comma 3, della L.R. 18/96.

A28/RM/gv

Il Dirigente
MARIO ROMANELLI

ALLEGATO A

PROCEDURA DI RIFERIMENTO PER IL CONTROLLO DELLE EMISSIONI DI IMPIANTI GEOTERMoeLETTRICI

INDICE

<u>1. OGGETTO</u>	2
<u>2. RIFERIMENTI LEGISLATIVI</u>	2
<u>3. TIPOLOGIA E FREQUENZA DEI CONTROLLI</u>	3
<u>4. METODOLOGIA DI CONTROLLO</u>	3
<u>4.1 ASSETTO DELLE CENTRALI</u>	4
<u>4.2 CORRENTI DI PROCESSO CHE CONCORRONO ALLE EMISSIONI</u>	5
<u>4.3 CAMPIONAMENTO E ANALISI DELLE EMISSIONI</u>	5
<u>4.4 VALUTAZIONE DELLE EMISSIONI</u>	6
<u>5. CONDIZIONI DI MISURA E SICUREZZA</u>	6
<u>ALLEGATO N°1: ELENCO PARAMETRI</u>	9
<u>GAS SCARICATO DAL COMPRESSORE</u>	9
<u>TORRE DI RAFFREDDAMENTO</u>	9
<u>ALLEGATO N°2: ELENCO DEI METODI DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI</u>	10
<u>GAS SCARICATO DAL COMPRESSORE</u>	10
<u>TORRE DI RAFFREDDAMENTO</u>	11
<u>ACQUE CIRCOLANTI NELLA TORRE DI RAFFREDDAMENTO</u>	12
<u>ALLEGATO N°3: ELENCO DELLE TECNICHE ANALITICHE PER LE DETERMINAZIONI</u>	13
<u>ALLEGATO N° 4: ELENCO PARAMETRI AGGIUNTIVI</u>	14

1. OGGETTO

La presente procedura descrive le modalità di controllo delle emissioni in atmosfera degli impianti geotermoelettrici collocati nel territorio della Regione Toscana.

Questa procedura di riferimento si applica sia per la verifica del rispetto dei limiti di emissione determinati per tali impianti, che nel caso degli autocontrolli previsti dalle autorizzazioni rilasciate.

2. RIFERIMENTI LEGISLATIVI

Le emissioni delle centrali geotermoelettriche sono disciplinate dalle seguenti norme:

- Decreto del Ministero dell'Ambiente 12 luglio 1990 (Linee Guida), all'Allegato 3, paragrafo C, lettera C, che si applica agli impianti esistenti ai sensi del DPR 203/88;
- dalle specifiche autorizzazioni, rilasciate dal MICA e, dal 21.02.2001, dalla Regione Toscana, che si applicano a impianti nuovi ai sensi del DPR 203/88.

Il Decreto del Ministero dell'Ambiente 12 luglio 1990, all'Allegato 3, paragrafo C, lettera C (Impianti che utilizzano fluidi geotermici) stabilisce che "gli effluenti gassosi provenienti dai componenti di interfaccia con l'ambiente atmosferico degli impianti che utilizzano i fluidi geotermici, di cui all'art.1 della Legge 9 dicembre 1986, n. 896, devono essere dispersi mediante torri refrigeranti e/o camini di caratteristiche geometriche adatte. Per ciascuno dei due tipi di scarico i valori di emissione minimi e massimi, riferiti agli effluenti gassosi umidi, intesi come media oraria su base mensile data la variabilità della sorgente mineraria geotermica, sono così determinatiomissis...."

La norma appare di difficile attuazione non solo per le problematiche connesse alla verifica dei valori di emissione, come definiti dal Decreto sopracitato, ma anche per le particolari modalità di emissione previste per le centrali geotermoelettriche dalla stessa normativa e per la mancata disponibilità di strumentazione idonea al monitoraggio in continuo delle emissioni di tale tipologia di Centrale .

Lo stesso D.M. 12 luglio 1990, che riporta nell'allegato 4 i metodi di campionamento, analisi e valutazione delle emissioni, non prevede una specifica procedura di riferimento per il controllo di questo tipo di emissione.

E' pertanto necessario definire una procedura che consenta per quanto possibile di superare le difficoltà sopra evidenziate, mantenendo la conformità al dettato normativo.

3. TIPOLOGIA E FREQUENZA DEI CONTROLLI

I controlli dell’Agenzia Regionale per la protezione ambientale saranno svolti secondo il programma previsto nel Progetto di controllo delle emissioni geotermoelettriche di cui alla DGRT 265 del 18.03.2002 ed eventuali sue modifiche ed integrazioni, seguendo la presente procedura di riferimento.

4. PROCEDURA DI CONTROLLO DELLE EMISSIONI

Le emissioni in atmosfera delle centrali geotermoelettriche dipendono dalla portata e dalle caratteristiche del fluido in ingresso e, nel caso di centrali equipaggiate con impianti di abbattimento, anche dall’efficienza di rimozione dei vari inquinanti da parte dell’impianto.

Poiché le centrali sono alimentate da una rete interconnessa alla quale sono allacciati i pozzi di produzione del fluido geotermico, si ritiene ragionevole prevedere in questa fase che la variazione delle caratteristiche chimico-fisiche del fluido in ingresso alle singole centrali sia contenuta, che le emissioni, perciò dipendano prevalentemente dalla portata del fluido in ingresso e, quindi, dalla potenza elettrica generata dalla centrale. Tale assunzione dovrà comunque essere verificata da parte del gestore dell’impianto, sulla base dei dati rilevati nel corso delle misure per il controllo delle emissioni e dell’elaborazione dei dati storici, al fine di stabilire una correlazione tra le emissioni e le variabili in gioco: caratteristiche e portata del fluido in ingresso e potenza.

Nella previsione che le emissioni dipendano essenzialmente dalla portata del fluido, il riferimento normativo all’emissione media oraria su base mensile risulterebbe soddisfatto qualora le misure di emissione fossero effettuate con la centrale funzionante ad una potenza – nel seguito riferita come “potenza mensile massima”- uguale al più grande dei valori assunti dalla potenza media mensile in un periodo ragionevolmente lungo (es. 2 anni).

La potenza media mensile è definita come il rapporto tra l’energia elettrica generata nel mese e le ore di funzionamento della centrale. Data l’impossibilità tecnica di far funzionare la centrale alla “potenza mensile massima”, si procederà nel modo seguente:

- Le misure di emissione saranno effettuate solo quando la centrale funziona ad una potenza compresa entro $\pm 10\%$ rispetto alla “potenza mensile massima”. Qualora per motivi particolari (ad es., decadimento del campo geotermico, avarie al macchinario, etc.) la potenza della centrale risultasse inferiore di oltre il 10% rispetto alla “potenza mensile massima” e non fosse possibile porre rimedio a tale situazione in tempi brevi, le misure saranno effettuate alla massima potenza tecnicamente ottenibile.

- I valori di emissione misurati saranno normalizzati, secondo le modalità nel seguito descritte, per tenere conto della differenza tra la potenza della centrale nel periodo di misura e la “potenza mensile massima”.
- Qualora, per motivi diversi da quelli richiamati precedentemente, la differenza tra la potenza della centrale e la “potenza mensile massima” risultasse superiore a $\pm 10\%$, le misure dovranno essere rinviate ovvero, nel caso che fossero già state effettuate, non saranno considerate valide.

Le misure di emissione saranno integrate da rilievi della composizione del fluido in ingresso alle centrali nei casi in cui è possibile procedere con il gestore dell'impianto al campionamento. Tali misure saranno utilizzate per verificare l'esistenza di eventuali variazioni significative della composizione del fluido in ingresso rispetto a quella rilevata in occasione di precedenti controlli. In caso di variazioni significative, ARPAT valuterà l'opportunità di effettuare ulteriori controlli sia della composizione del fluido geotermico, sia delle emissioni.

4.1 ASSETTO DELLE CENTRALI

Le misure saranno effettuate, come stabilito, con la centrale funzionante ad una potenza compresa nel campo $\pm 10\%$ rispetto alla “potenza mensile massima”.

Ai fini del rispetto delle condizioni individuate per l'osservanza del dettato normativo e di una corretta elaborazione dei risultati delle misure, dovranno essere forniti, pertanto, da parte del gestore dell'impianto, i valori dei parametri più significativi, atti a caratterizzare l'assetto di funzionamento della centrale al momento del controllo e nel periodo di riferimento:

- valore della potenza mensile massima della centrale nei due anni antecedenti il primo controllo ovvero nel periodo intercorso dall'ultimo controllo ;
- valore medio della potenza generata dalla centrale durante i controlli;
- pozzi produttivi in servizio
- portata, pressione, temperatura, rapporto gas/vapore, composizione del fluido geotermico in ingresso alla centrale durante i controlli;
- portata ponderale (t/h) e volumetrica (Nm^3/h), temperatura e pressione dei gas scaricati, durante i controlli, dall'estrattore ovvero dall'impianto di abbattimento, qualora installato;
- portata ponderale (t/h) e volumetrica (Nm^3/h), temperatura e pressione dell'aeriforme circolante nella cella di misura durante i controlli;
- potenza assorbita dai motori dei ventilatori della torre durante i controlli, ricavata sulla base della misura della corrente assorbita.

4.2 CORRENTI DI PROCESSO CHE CONCORRONO ALLE EMISSIONI

Le sorgenti di emissione che concorrono all'emissione complessiva sono rappresentate dall'aeriforme scaricato dall'estrattore dei gas incondensabili del condensatore e da quello uscente dalla torre di raffreddamento. Le due correnti di processo saranno misurate separatamente.

Nel caso di installazione di un impianto d'abbattimento, l'aeriforme scaricato dall'estrattore dei gas incondensabili è inviato all'impianto d'abbattimento e da quest'ultimo alla torre di raffreddamento.

Non si hanno pertanto modifiche in termini di circolazione dei fluidi. Si avranno sempre due correnti di fluido che confluiscono ad un unico punto d'emissione, costituito dalla torre.

L'“emissione” della centrale sarà data, pertanto, dai due contributi associati alle correnti di cui sopra.

Poiché la torre di raffreddamento è composta di più celle con le stesse caratteristiche costruttive, le misure saranno effettuate su una cella di riferimento e considerate applicabili anche alle altre celle.

La cella di riferimento, salvo impedimenti di tipo impiantistico, sarà quella caratterizzata dalla maggior portata di aria di raffreddamento e, quindi, dal maggior assorbimento di potenza da parte del ventilatore di tiraggio indotto (la maggior portata d'aria favorisce il desorbimento degli inquinanti presenti nell'acqua ed aumenta il “drift”).

4.3 CAMPIONAMENTO E ANALISI DELLE EMISSIONI

Le misure, i campionamenti e le analisi sono effettuati utilizzando, di preferenza, metodi normati o, in mancanza, metodi interni, come riportato per ciascuna delle correnti di processo considerate negli allegati che seguono.

In particolare, i campionamenti saranno eseguiti nei punti riportati in Allegato 2, mentre le misure fisiche e le analisi chimiche saranno eseguite con la strumentazione e le metodiche di cui agli Allegati 2 e 3, rispettivamente.

Per alcuni inquinanti (mercurio e arsenico), i valori limiti fissati dal DM 12/07/90 si riferiscono al trascinato liquido (“drift”) della torre di raffreddamento, che rappresenta solo una frazione dell'emissione della torre. I controlli riguarderanno, quindi, la misura delle emissioni associate al “drift” e degli inquinanti emessi in fase gassosa.

E' opportuno, inoltre, effettuare misure di emissione di tipo straordinario per gli elementi e i composti indicati nell'Allegato 4, allo scopo di verificare l'eventuale opportunità di un'estensione delle specie chimiche da sottoporre ai controlli.

4.4 VALUTAZIONE DELLE EMISSIONI

Essendo necessario ricorrere a sistemi di campionamenti discontinui, il valore medio di emissione è determinato calcolando la media dei valori di emissione ottenuti da più campionamenti (almeno 3), eseguiti in un arco di tempo non superiore ad una settimana, in condizioni d'assetto della centrale corrispondenti alla potenza mensile massima della centrale con variazioni entro l'intervallo $\pm 10\%$. Come già detto in precedenza, per differenze superiori le misure si ripeteranno o saranno posticipate.

La normalizzazione delle misure è effettuata con lo scopo di tenere conto della differenza tra le emissioni misurate e quelle che si avrebbero qualora la centrale funzionasse alla "potenza mensile massima".

La normalizzazione delle misure, sia per gli inquinanti in fase gassosa che per quelli associati al drift, è effettuata mediante l'algoritmo seguente:

$$VEN = VEM \times E/F ,$$

E = "potenza mensile massima" della centrale (MW);

F = potenza elettrica della centrale nel periodo di misura (MW).

I valori normalizzati saranno confrontati:

- per gli impianti esistenti, ai sensi del DPR 203/88, con i valori limite di cui al DM 12 luglio 1990, art. 2 punto 4.
- per i nuovi impianti, ai sensi del DPR 203/88, con quelli fissati nel decreto di autorizzazione alla costruzione ed all'esercizio della centrale.

Nel caso in cui la concentrazione di un inquinante in una corrente di processo risultasse inferiore al limite di rilevabilità (detection limit), il flusso di massa dell'inquinante ad essa associato non sarà calcolato.

5. CONDIZIONI DI MISURA E SICUREZZA

Affinché ARPAT possa effettuare i controlli previsti dalla presente procedura il gestore dell'impianto dovrà assicurare:

- la presenza e la funzionalità delle prese necessarie per il campionamento delle emissioni, del fluido in ingresso alle centrali e del liquido inviato alla reiniezione. Le prese dovranno essere accessibili in sicurezza;
- la funzionalità e l'accuratezza della propria strumentazione di misura per la determinazione delle grandezze fisiche necessarie alla caratterizzazione delle emissioni e della potenza della centrale durante i controlli;
- la presenza di personale qualificato e la piena collaborazione, per il periodo necessario per eseguire gli interventi sull'impianto necessari alle operazioni di campionamento e controllo (indicativamente 3 giorni);
- l'invio preventivo ad ARPAT, da parte del gestore dell'impianto, dell'estratto del Documento di Salute e Sicurezza (DSS) relativo alle aree degli impianti a cui il personale ARPAT dovrà accedere per l'esecuzione dei controlli;
- fornire i dati relativi all'assetto della centrale (punto 4.1) al momento del campionamento ovvero entro 7 giorni dalla data del campionamento qualora sia necessaria successiva elaborazione del dato rilevato.

ARPAT provvederà a:

- Richiedere al gestore dell'impianto di partecipare a specifiche verifiche di calibrazione della strumentazione che fornisce dati per la valutazione delle emissioni.
- redigere apposito verbale di campionamento e consegnarne copia al personale dell'impianto presente al controllo;
- garantire la riservatezza di ogni informazione acquisita nel corso dei controlli e non divulgare le metodiche sviluppate dal gestore, se non previa autorizzazione scritta;
- comunicare al gestore, con almeno 15 giorni d'anticipo, la centrale oggetto di controllo e il periodo delle operazioni di controllo, al fine di facilitare l'attuazione delle condizioni di misura e sicurezza, di acquisire le condizioni di assetto dell'impianto nonché di disporre della indispensabile collaborazione sopra evidenziata;
- eseguire le operazioni di controllo secondo le condizioni di sicurezza di cui alla PO/07/017 del Dipartimento provinciale ARPAT di Siena, elaborata sulla base del documento di valutazione dei rischi per i controlli delle emissioni degli impianti geotermoelettrici redatto da ARPAT;
- trasmettere al gestore il documento di valutazione dei rischi per i controlli delle emissioni degli impianti geotermoelettrici e la PO/07/017.

- sottoscrivere il Documento di Salute e Sicurezza (DSS) del gestore relativo agli impianti interessati dai controlli e far firmare giornalmente, al proprio personale, il registro di presenza di terzi operanti negli impianti del gestore;
- non arrecare danno alle infrastrutture degli impianti. L'ARPAT rimarrà comunque responsabile di eventuali danni provocati , anche incidentalmente, dal proprio personale ad opere, macchinari, infrastrutture, strumentazioni, etc., di proprietà del gestore;
- comunicare alla Regione gli esiti dei controlli, secondo quanto previsto nel Progetto di cui alla DGRT n° 265 del 18.03.2002 e successive modifiche e integrazioni.

ALLEGATO N°1: ELENCO PARAMETRI

Il controllo dovrà prevedere la determinazione dei seguenti parametri a livello dei componenti impiantistici sotto indicati:

Gas scaricato dal compressore o in uscita dall'impianto di abbattimento, qualora esistente :

- la composizione del gas, sia in termini di macrocostituenti (biossido di carbonio, ossigeno, argon, azoto, metano, idrogeno, elio e vapor d'acqua), che di inquinanti (acido solfidrico, mercurio, arsenico, antimonio e ammoniaca, monossido di carbonio e, nel caso di centrali dotate di impianti di abbattimento, SO_x a valle di quest'ultimo). Per ciascuno degli inquinanti saranno determinate sia le concentrazioni, sia i flussi di massa;
- la portata, sia volumetrica che di massa, la temperatura e la pressione del gas. In caso di presenza dell'impianto d'abbattimento, tali misure saranno eseguite in uscita dall'impianto stesso.

Torre di raffreddamento

- la portata, la temperatura e la pressione dell'aeriforme circolante nella torre;
- la portata di trascinato liquido (drift) uscente dalla torre.

La determinazione del drift richiede, tra l'altro, la misura della concentrazione di boro nell'acqua inviata alla torre; In caso di concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità nel liquido prelevato per la misura del drift si ricorrerà al metodo indiretto. Le portate di arsenico e di mercurio emesse con il drift verranno determinate moltiplicando la portata del drift per le concentrazioni di

- mercurio e arsenico nell'acqua inviata alla torre;
- misura delle concentrazioni di acido solfidrico, mercurio e arsenico
- in fase gassosa, nell'aeriforme circolante nella torre;
- flussi di massa di acido solfidrico, mercurio e arsenico in uscita dalla torre.

ALLEGATO N°2: ELENCO DEI METODI DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI

Per l'acquisizione dei parametri fisici dell'emissione sarà impiegata, temporaneamente, la strumentazione del gestore dell'impianto., con il controllo di ARPAT della validità e regolarità dei valori rilevati.

Gas scaricato dal compressore

Le misure sono eseguite sul condotto d'adduzione del gas incondensabile alla torre, immediatamente a valle dell'estrattore. Sui campioni saranno determinate le sostanze di cui all'allegato 1, punto 1:

- Per la misura della portata volumetrica del gas incondensabile è utilizzato il metodo UNI-EN ISO 5167-1, misurando la pressione differenziale mediante diaframmi tarati inseriti nella tubazione di adduzione del gas alla torre, ovvero utilizzando, in alternativa, un sensore a turbina secondo la norma UNI 10727.
- Per la misura della temperatura e della pressione assoluta del fluido, sono impiegate una termoresistenza Pt 100 classe A, secondo quanto indicato nella norma CEI 60751 e nella successiva norma di integrazione CEI 60751/A2, ed un trasduttore "strain gauge".
- La portata di massa del gas incondensabile è invece ricavata moltiplicando la portata volumetrica per la densità del fluido.
- La densità del gas incondensabile è determinata dalla sua composizione, corretta in funzione della temperatura e della pressione, misurate nel punto di campionamento.
- La composizione del gas incondensabile in uscita dal compressore, inclusa la concentrazione di Acido Solfidrico, viene determinata tramite n° 3 campionamenti indisturbati di gas anidro, utilizzando apposite fiale. I campioni di gas sono sottoposti ad analisi gascromatografica, possibilmente entro le successive 24h. In alternativa la concentrazione di Acido Solfidrico può essere ottenuta impiegando un metodo basato sul prelievo di volumi noti di gas, impiegando apposite fiale di campionamento e stabilizzando poi il contenuto prelevato con soluzione di fissaggio a base di Acetato di Zinco - $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Zn}$. La determinazione analitica del solfuro di Zinco, dalla soluzione stabilizzata, è effettuata con il metodo UNICHIM 634.
- Per la determinazione del contenuto di umidità del gas incondensabile si fa riferimento al metodo UNICHIM 467.

- Per la determinazione dei metalli presenti in fase gassosa si eseguono due serie di campionamenti, selettivamente destinati alla misura del mercurio e degli altri metalli (As e Sb) rispettivamente. Ciascuna serie consiste di n° 3 prelievi di volumi noti di gas umido, eseguiti utilizzando apposite fiale di campionamento. Il contenuto delle fiale è stabilizzato con specifiche soluzioni di fissaggio che hanno le stesse caratteristiche di quelle di cui al metodo EPA 29, senza gorgogliamento (metodo EPA modificato). Le soluzioni stabilizzate sono analizzate con le tecniche di determinazione analitica di cui all'allegato 3. Il metodo delle fiale è stato preferito al metodo EPA 29 classico in quanto quest'ultimo sottostima i valori ottenibili.
- Per la determinazione dell'Ammoniaca nel gas incondensabile è adottato il metodo UNICHIM 632.

Torre di raffreddamento

Le misure di emissione alla torre sono condotte a livello della cella di riferimento, che di norma è quella caratterizzata dalla maggior portata di aria, ossia dal maggior assorbimento di potenza da parte del ventilatore indotto (la maggior portata d'aria favorisce il desorbimento degli inquinanti presenti nell'acqua ed aumenta il "drift"). Per le torri a tiraggio indotto, durante le misure il convogliamento dello scarico del compressore alla cella esaminata deve essere intercettato. In tale componente impiantistica sono determinate le sostanze di cui all'allegato 1, punto 2:

- Per la misura della portata volumetrica dell'aeriforme si utilizza un trasduttore a turbina (norma UNI 10727), che fornisce il valore della velocità del fluido nella cella, eseguendo i rilevamenti nei punti di un reticolo strutturato, ispirandosi ai criteri indicate dal metodo UNICHIM 10169. La portata volumetrica è ricavata per calcolo dalla velocità media e dalla sezione del condotto;
- Per la misura della temperatura e della pressione assoluta del fluido sono impiegati rispettivamente una termoresistenza Pt 100 classe A, secondo quanto indicato nella norma CEI 60751 e nella successiva norma di integrazione CEI 60751/A2, ed un trasduttore "strain gauge";
- Per la determinazione del "drift" si effettuano campionamenti all'interno della torre, in posizioni poste sotto i ventilatori di tiraggio indotto, ovvero, nel caso delle torri a tiraggio naturale, al di sotto dell'ingresso nella torre dello scarico dell'estrattore. A tal fine, viene prelevato isocineticamente e per durate temporali costanti l'aerosol in punti prestabiliti di un opportuno reticolo, che tiene conto delle possibilità di accesso alla sezione di misura. La

costruzione del reticolo è fatta ispirandosi ai criteri indicati dalla norma UNI 10169. In base a tali criteri, l'intera superficie della cella, che costituisce la sezione di misura, è suddivisa in sottosezioni di forma quadrata, al centro delle quali sono individuati i punti di misura. Durante i campionamenti deve essere verificato in continuo l'isocinetismo del prelievo mediante misura sequenziale della velocità del fluido nei punti di prelievo. Per la determinazione dell'acido solfidrico nell'aeriforme della torre è adottato il metodo UNICHIM n° 634. I campionamenti dell'aeriforme sono effettuati all'interno della torre, in posizioni poste sotto gli estrattori per la ventilazione negli stessi punti individuati per il campionamento del drift.

- Per la determinazione del Mercurio, Arsenico, Antimonio in fase gassosa nell'aeriforme della torre è adottato il metodo EPA 29. I campionamenti dell'aeriforme sono anch'essi effettuati in posizioni poste al di sotto dei ventilatori di tiraggio indotto, ovvero, nel caso delle torri a tiraggio naturale, al di sotto dell'ingresso nella torre dello scarico dell'estrattore. Per la determinazione dell'Ammoniaca presente in fase gassosa nell'aeriforme della torre è adottato il metodo UNICHIM 632.

Per la valutazione del contributo della torre alle emissioni della centrale, si assume che le altre celle, di cui è composta la torre, siano equivalenti a quella di misura ed il risultato complessivo è ottenuto moltiplicando i risultati parziali relativi alla cella esaminata per il numero di celle.

Acque circolanti nella torre di raffreddamento

Le acque sono prelevate a livello della torre, campionando le acque calde in ingresso.

ALLEGATO N°3: ELENCO DELLE TECNICHE ANALITICHE PER LE DETERMINAZIONI

Le analisi chimiche sono eseguite con le tecniche indicate nella tabella seguente.

Tabella: tecniche analitiche utilizzate

	Hg	As	Sb	H ₃ BO ₃	CO ₂	H ₂ S	H ₂	Ar+O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ O
<i>GAS scaricato dal compressore</i>	VF	FG	ID	ICP	GC	GC	GC	GC	GC	GC	GC
<i>AREIFORME in uscita dalla torre di raffreddamento</i>	VF	FG	ID	ICP							

ACQUA circolante nella TORRE

Hg	As	Sb	H ₃ BO ₃	Se	Al	Cd	Co	Cr tot.	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	V	Zn	NH ₄ ⁺	SO ₄ ⁼	NO ₃ ⁻
ID	FG	ID	ICP	ID	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	VIS	CI	CI

- Note:
- FG Assorbimento atomico con fornetto di grafite
 - ID Assorbimento atomico con sviluppo di idruri
 - VF Assorbimento atomico con tecnica ai vapori freddi
 - ICP Plasma ad accoppiamento induttivo
 - GC Gascromatografia
 - CI Cromatografia Ionica
 - VIS Spettrofotometria molecolare nel visibile

ALLEGATO N° 4: ELENCO PARAMETRI AGGIUNTIVI DA MISURARE CON CAMPAGNE STRAODINARIE

ARPAT stabilisce di determinare i seguenti parametri aggiuntivi:

1. nel drift

antimonio, selenio, alluminio, cadmio, cobalto, cromo totale, ferro, manganese, nichel, piombo, rame, vanadio, zinco, cloruri, nitrati, fosfati e solfati presenti come sali disciolti;

2. nell'aeriforme della torre

antimonio, selenio e ammoniaca;

3. nelle acque in ingresso alla torre

ammoniaca, alluminio, antimonio, cadmio, cobalto, cromo totale, ferro, manganese, nichel, piombo, rame, selenio, vanadio, zinco, cloruri, nitrati, fosfati e solfati. a tal fine, una parte delle aliquote sono tratte con le apposite soluzioni di fissaggio previste dal metodo EPA 29 per i metalli, con acido solforico per l'ammoniaca.

GlossarioTermini e Definizioni

<u>Termini e Definizioni inerenti la qualità dell'aria</u>	
Aria ambiente	aria esterna presente nella troposfera, ad esclusione di quella presente nei luoghi di lavoro;
Inquinante	qualsiasi sostanza immessa direttamente o indirettamente dall'uomo nell'aria ambiente che può avere effetti dannosi sulla salute umana o sull'ambiente nel suo complesso;
Livello	concentrazione nell'aria ambiente di un inquinante o deposito di un inquinante su una superficie in un dato periodo di tempo;
Valore limite di qualità dell'aria	livello fissato in base alle conoscenze scientifiche al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti dannosi sulla salute umana o per l'ambiente nel suo complesso, tale livello deve essere raggiunto entro un determinato termine e in seguito non superato. I valori limite sono pertanto requisiti (ossia norma di qualità ambientale) che devono sussistere in un dato momento in un determinato ambiente o in una parte specifica di esso
Soglia di allarme	livello oltre il quale vi è un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata e raggiunto il quale si deve intervenire con misure strutturali/gestionali e precauzionali (piani di azione) per ridurre il rischio di superamento dei valori limite e limitare le conseguenze degli episodi d'inquinamento sulla salute umana
Valore obiettivo	livello fissato al fine di evitare, a lungo termine, ulteriori effetti dannosi sulla salute umana o per l'ambiente nel suo complesso, tale livello deve essere raggiunto per quanto possibile nel corso di un dato periodo. I valori obiettivo non costituiscono norma di qualità ambientale (ossia i requisiti che devono sussistere in un dato momento in un determinato ambiente o in una parte specifica di esso) e per il loro raggiungimento richiedono condizioni più rigorose di quelle ottenibili con l'applicazione delle migliori tecniche disponibili.
<p>Le definizioni sopra citate sono riportate sul D. Lgs. 4.08.1999 n° 351 e sulla Direttiva 96/62/CE del Consiglio Europeo. La vigente normativa, europea ed italiana, ha finora stabilito:</p> <ul style="list-style-type: none"> - i valori limite di qualità dell'aria e le soglie di allarme per gli inquinanti "Biossido di zolfo" e "Biossido di azoto e ossidi di azoto"; - i valori limite per gli inquinanti "Materiale particolato fino PM₁₀", "Piombo", "Benzene" e "Monossido di carbonio"; - i valori obiettivo per gli inquinanti "Ozono", "Arsenico", "Nichel", "Cadmio" e "IPA" (gli ultimi quattro contenuti nella Direttiva 2004/107/CE non ancora recepita nell'ordinamento italiano). 	
Valori guida	livelli indicati per la prevenzione a lungo termine degli effetti sulla salute umana o sull'ambiente, per il benessere della popolazione o per costituire parametri di riferimento per l'istituzione di zone specifiche di protezione ambientale
<p>Si tratta di riferimenti improntati su criteri di estrema cautela, proposti da Organizzazioni riconosciute in campo internazionale e basati sui risultati dei lavori condotti da gruppi scientifici. Per il principio della cautela i valori guida sono significativamente inferiori (100 o più volte) rispetto ai livelli che possono costituire oggetto di disturbi sanitari, anche lievi, nei soggetti esposti. Come il Valore obiettivo non sono norme di qualità ambientale, ossia Valori limite.</p> <p>Ad esempio l'OMS per la definizione del Valore guida per l'esposizione continuativa all'Acido Solfidrico, indicato pari a 150 µg/m³ come media giornaliera, si è basata sul concetto di LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level, ossia la più bassa concentrazione di una sostanza in grado di causare effetto sulla salute umana) assunto pari a 15.000 µg/m³ (≅ 15 mg/m³, ossia ~ 11 ppm) che provoca l'insorgenza di sintomi iniziali di irritazione della congiuntiva oculare umana. Da questo valore di LOAEL diviso per un fattore di protezione relativamente elevato (fattore 100) è stato ricavato il Valore guida proposto dalla OMS-WHO.</p>	

Igiene Industriale

La Occupational Safety and Health Administration (OSHA) ha pubblicato i *limiti di esposizione permessi* (PELs) che hanno una funzione di regolatori dell'esposizione negli ambienti di lavoro, pertanto sono delle norme. Molti di questi limiti sono basati sui *valore limite della soglia* (TLVs) della ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists - congresso americano degli igienisti industriali riconosciuti dal governo), mentre in parte si riferiscono ai *limiti di esposizione raccomandati* (RELs) pubblicati dalla NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health - istituto nazionale di sicurezza e salubrità professionale) ed introdotti in luogo dei preesistenti TLVs in occasione delle periodiche revisioni. A titolo di esempio sono descritti i TLVs della ACGIH.

Il TLVs ACGIH di una sostanza definiscono il livello ragionevole a cui un lavoratore può essere esposto senza un rischio avverso di malattia o di ferita.

I TLV sono espressi in ppm (parti per milione) o in mg/m^3 .

I TLVs sono distinti in base al tempo di mediazione in:

- TLV-TWA, limite di esposizione espresso come media ponderata di 8 ore, per giorno lavorativo e su una settimana lavorativa di 40 ore
- TLV-STEL, limite di esposizione di breve durata (15 minuti) che può essere raggiunto per 4 volte nell'arco della giornata
- TLV-C, limite assoluto di esposizione che non dovrebbe essere superato in nessun momento

Sostanza	TLV-TWA		TLV-STEL	
	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm
Ammoniaca	18	25	25	35
Acido Solfidrico	14 (1,4)*	10 (1)*	21 (7)*	15 (5)*
Mercurio, vapori inorganici	0,025		-	
Borati, sali inorganici	2		6	
Arsenico, sali inorganici	0,01		-	

* nuovi valori di TLV contenuti nella proposta di modifica non ancora accettata

Termini e definizioni inerenti le emissioni degli impianti

Sostanze	gli elementi chimici e loro composti, escluse le sostanze radioattive e gli organismi geneticamente modificati
Inquinamento	Introduzione diretta o indiretta, a seguito di attività umana, di sostanze, vibrazioni, calore o rumore nell'aria, nell'acqua o nel terreno, che potrebbero nuocere alla salute umana o alla qualità dell'ambiente, causare deterioramento di beni materiali, oppure danni o perturbazioni a valori ricreativi dell'ambiente o ad altri suoi legittimi usi
Inquinamento atmosferico	ogni modificazione dell'aria atmosferica, dovuta all'introduzione nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da ledere o da costituire un pericolo per la salute umana o per la qualità dell'ambiente oppure tali da ledere i beni materiali e compromettere gli usi legittimi dell'ambiente
Emissioni	lo scarico diretto o indiretto, da fonti puntiformi o diffuse degli impianti, di sostanze, vibrazioni, calore o rumore nell'aria, nell'acqua ovvero nel terreno
Effluente gassoso	lo scarico gassoso, contenente emissioni solide, liquide o gassose; la relativa portata volumetrica è espressa in metri cubi all'ora, riportata alle condizioni normali (Nm^3/h), previa detrazione del tenore del vapore acqueo, se non diversamente stabilito
Condizioni normali	una temperatura di 273,15 °K ed una pressione di 101,3 kPa (ossia 1,013 bar)
Emissioni in atmosfera	qualsiasi sostanza solida, liquida o gassosa introdotta nell'atmosfera che possa causare inquinamento atmosferico
Emissione convogliata	emissione di un effluente gassoso effettuata attraverso uno o più appositi punti (condotti)
Valore limite di emissione	il fattore di emissione, la concentrazione, la percentuale o il flusso di massa di sostanze inquinanti nelle emissioni che non devono essere superati
Fattore di emissione	Rapporto tra massa di sostanza inquinante emessa e unità di misura specifica di

	prodotto o di servizio
Concentrazione	Rapporto tra massa di sostanza inquinante emessa e volume dell'effluente gassoso (es. mg/Nm ³)
Flusso di massa	Massa di sostanza emessa nell'unità di tempo (es. kg/h o g/h)
Soglia di rilevanza dell'emissione	Flusso di massa, per singolo inquinante, misurato a monte di eventuali sistemi di abbattimento e nelle condizioni di esercizio più gravose dell'impianto, al di sotto del quale non si applicano i valori limite di emissione
Le definizioni sopra citate sono riportate sul D. Lgs. 3.04.2006 n° 152 e sulla Direttiva 96/61/CE del Consiglio Europeo.	