



Livorno, 31 Luglio 2008

## Allegato 16

### **Nota Tecnica – Emissioni di PM10 e PM2,5 (rif. Nota prot. DSA/2008/8996 del 1 Aprile 2008)**

*Richiesta DSA/2008/8996 sezione “Ulteriori informazioni e ragguagli sui punti seguenti”:*

*“Il decreto legislativo n. 59 del 2005, nell’allegato III, prescrive l’obbligatorietà di tener conto, se pertinenti, di una lista di sostanze definite “principali”. Il gestore, pertanto deve esplicitamente dichiarare se le sostanze inquinanti in allegato III sono pertinenti o meno, nella fattispecie trattate, e nel caso di sostanza pertinente deve valutarne la significatività dell’emissione, attraverso la valutazione degli effetti ambientali, così come illustrato nella guida alla compilazione della domanda di AIA disponibile sul sito “dsa.minambiente.it”. Il gestore, peraltro, non deve limitarsi ai soli inquinanti dell’allegato III. Ad esempio, è opportuna una valutazione di tutte le sostanze classificate “pericolose” ai sensi della normativa ambientale vigente. La pertinenza di una sostanza al caso trattato può essere stabilita dal gestore sulla base di considerazioni tecnologiche e di processo, ovvero ad esito di controlli analitici sui flussi di processo e sui reflui. In questo secondo caso, la non pertinenza è data dal fatto che qualsivoglia metodo analitico ufficiale non è in grado di determinare la presenza delle sostanze negli scarichi. **Nel caso specifico si richiama l’attenzione, in particolare, alla considerazione delle emissioni di PM10 e PM25, anche in relazione a possibili effetti cumulativi”.***

ooooO0000oooo

#### **1 - QUADRO DI SINTESI**

Il rilascio e la presenza di inquinanti critici per la salute dell’uomo è alla base della Direttiva 2008/50/CE del 21 Maggio 2008 nella quale, tra gli altri, è trattato il tema delle polveri fini (PM10 e PM2,5).

In questa prospettiva si colloca la nota della Commissione AIA (rif. Nota prot. DSA/2008/8996 del 1 Aprile 2008) nell’ambito della procedura istruttoria per la Raffineria di Livorno, che richiama l’attenzione alle emissioni di PM10 e PM2,5, anche in relazione a possibili effetti cumulativi.

## 2 - CONSIDERAZIONI DI CARATTERE GENERALE

Il *Particolato* può essere suddiviso, oltre che per la dimensione delle particelle che lo compongono, anche in funzione dei processi che lo hanno generato; normalmente si introducono le categorie di *Particolato Primario* e *Particolato Secondario*.

### **Origine del particolato primario**

Il *Particolato Primario* è costituito dalle particelle originatesi direttamente da processi meccanici di erosione, dilavamento e rottura di particelle grossolane, da processi di evaporazione dello spray marino in prossimità delle coste, e da processi di combustione; è costituito da particelle fini e grossolane.

Le principali origini del particolato primario sono le seguenti:

- polveri fuggitive, provenienti da attività di costruzione, attività agricole e in generale dal suolo. Le polveri fuggitive sono costituite principalmente da ossidi di alluminio, silicio, calcio, titanio, ferro e altri ossidi metallici. La loro combinazione dipende dalla geologia dell'area di interesse, dalla presenza di processi industriali come acciaierie, fonderie, miniere e cementifici;
- polveri legate ai processi di combustione, come il riscaldamento domestico, produzione industriale, funzionamento di motori diesel, ecc.;
- polveri depositate sulle strade e riportate in sospensione da veicoli, polveri di erosione delle superfici stradali, dei pneumatici e di degradazione di parti dei veicoli.

Normalmente, nell'ambito dei processi di raffinazione, il particolato primario presente nelle emissioni deriva da processi di combustione di combustibili pesanti (fuel oil, coke etc).

### **Origine del particolato secondario**

Il *Particolato Secondario* è costituito dagli aerosol generatisi dalla conversione dei gas in particelle solide. Esso si forma attraverso processi di condensazione di sostanze a bassa tensione di vapore, precedentemente formatesi attraverso evaporazione ad alte temperature, o attraverso reazioni chimiche dei gas presenti in atmosfera. Il *Particolato Secondario* è formato esclusivamente da particelle fini, generalmente con diametro inferiore a 1 µm.

Come riportato nel documento "*Air Quality Guidelines*", redatto nell'anno 2000 dall'*Organizzazione Mondiale della Sanità*, un recente studio effettuato sulla fenomenologia del particolato atmosferico ha individuato nei solfati e nelle sostanze organiche i maggiori componenti, in peso, del PM10 e del PM2,5, a cui si aggiungono i nitrati, generalmente significativi solo nei giorni con concentrazioni di  $PM_{10} > 50 \mu g/m^3$ .

Il documento "*Strategic Workplan for Particulate Matter Research: 2000 to 2004*" del U.S. *Department of Transportation* e il documento "*Air Quality Guidelines*" indicano che la sua origine è dovuta, in particolare, alle seguenti classi di sorgenti:

- metalli pesanti (vaporizzati attraverso combustione). Generalmente di provenienza industriale o veicolare;
- carbonio organico ed elementare (da molecole corte di carbonio generate attraverso la combustione). Nel particolato il carbonio può essere presente sia come carbonio organico, quindi legato ad altri componenti, sia come carbonio elementare. Nel primo caso è spesso in forma instabile e semivolatile, nel secondo forma materiali solitamente non volatili;
- solfati. Le forme più comuni di solfati presenti nel particolato sono il solfato ammonio, l'ammonio bisolfato e l'acido solforico. Questi composti derivano dalla conversione di SO<sub>x</sub> gassoso in particelle, sono solubili in acqua e hanno un diametro solitamente inferiore a 2,5 µm;

- nitrati. Tra i nitrati il più abbondante nel particolato è il nitrato di ammonio, che deriva da una reazione di equilibrio gas – particelle tra ammoniaca (NH<sub>3</sub>), acido nitrico allo stato gassoso e particolato di nitrato di ammonio.

Le particelle solide, dopo che si sono originate, crescono attraverso meccanismi di coagulazione, cioè attraverso la loro unione, o attraverso meccanismi di condensazione, cioè mediante la condensazione di gas o particelle sotto forma di vapore sulla superficie di particelle solide già formate.

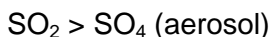
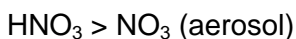
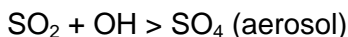
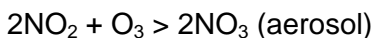
L'efficienza della coagulazione è maggiore in presenza di un'alta densità di particelle, quella della condensazione in presenza di grandi quantità di superfici di condensazione. L'efficienza di entrambe, quindi, diminuisce con il crescere della dimensione delle particelle. Il limite superiore all'accrescimento delle particelle mediante questo processo è pari a circa 1 µm.

Si ricava quindi che il PM<sub>10</sub> è in realtà composto da due frazioni abbastanza distinte per forma chimica e granulometria: una frazione fine (< 1-2 µm), fondamentalmente proveniente da processi di formazione in atmosfera, ed una frazione più grossolana, prevalentemente dovuta ad emissione diretta. Dal punto di vista chimico, nel primo prevalgono composti chimici quali i solfati o nitrati, mentre nel secondo si hanno maggiori presenze dei normali costituenti il terreno.

### **Meccanismo di formazione del particolato secondario da inquinanti primari**

Il particolato secondario si origina a causa di reazioni chimiche: per la stima delle concentrazioni occorre quindi conoscere la cinetica della reazione e le modalità di trasporto su lunga distanza. I modelli di previsione utilizzati a livello europeo generalmente fanno uso delle seguenti reazioni per i nitrati e i solfati, considerati tra i principali componenti del particolato secondario generato dalle emissioni in atmosfera di tipo antropico.

Le principali reazioni chimiche che determinano la formazione di *particolato secondario in atmosfera* sono:



Come più avanti indicato una parte del particolato atmosferico trae origine da processi di trasformazione di inquinanti emessi dalle operazioni di raffinazione e/o preesistenti in Raffineria.

La complessità dei meccanismi di formazione di particolato a partire da macroinquinanti emessi dalle raffinerie non permette valutazioni significative circa l'impatto del particolato secondario originatosi a partire dai macroinquinanti emessi dalla Raffineria nell'intorno dell'area della Raffineria stessa.

## **3 - QUADRO NORMATIVO**

Per potere valutare i livelli di inquinamento al suolo che saranno prodotti dalle emissioni generate dall'impianto in esame, è necessario confrontarli con la normativa vigente in Italia in materia di qualità dell'aria. Tale normativa è qui richiamata sinteticamente per completezza.

Il D.M. 60 del 2 Aprile 2002, recependo le direttive comunitarie 1999/30 e 2000/69, ha fissato, per quanto riguarda il particolato (PM<sub>10</sub>), i seguenti valori limite per la protezione della salute degli individui:

<b>PM10</b>	50 µg/m <sup>3</sup> come 90.4° percentile delle concentrazioni medie giornaliere (in vigore dal 2005)
	40 µg/m <sup>3</sup> come media annuale (in vigore dal 2005)

Inoltre, la recente direttiva comunitaria 2008/50 (del 21 Maggio 2008) relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa, non ancora recepita a livello nazionale, presenta dei valori obiettivo e valori limite riguardanti il valore della media annuale del PM2,5:

<b>PM2,5</b>	25 µg/m <sup>3</sup> come valore obiettivo per la media annuale (in vigore dal 1 gennaio 2010)
	25 µg/m <sup>3</sup> come valore limite per la media annuale (in vigore dal 1 gennaio 2015)

Non essendo tale direttiva stata ancora recepita a livello nazionale, si sottolinea come tali valori non costituiscano per il momento limiti di legge da rispettare ma semplicemente valori indicativi che la Commissione deve verificare nel 2013, alla luce di ulteriori informazioni in materia di conseguenze.

#### 4 - STATO DI QUALITA' DELL'ARIA

Per caratterizzare lo stato attuale della qualità dell'aria nel dominio di calcolo sono stati elaborati i rilevamenti effettuati dalle centraline di rilevamento dati della qualità dell'aria appartenenti alla rete provinciale ed alla rete ARIAL (Associazione per il Rilevamento di Inquinamento Atmosferico nella zona di Livorno).

I dati rilevati dalle due stazioni della rete provinciale posizionate rispettivamente in Via Gobetti (nella zona NordEst dell'area urbana distante circa 2450 metri in direzione Sud-SudOvest dallo stabilimento) ed in Viale Carducci (nella zona Est dell'area urbana ad una distanza di circa 3730 metri in direzione Sud-SudOvest dalla Raffineria) sono relativi alle polveri sottili (PM10 e PM2,5). La stazione in zona Corea appartenente alla rete ARIAL in Via La Pira (distante circa 2250 metri in direzione Sud-SudOvest dallo stabilimento) misura invece le polveri totali sospese (PTS).

In Figura 1 viene mostrata la posizione delle stazioni di rilevamento stazione rispetto alla Raffineria ed al centro abitato.

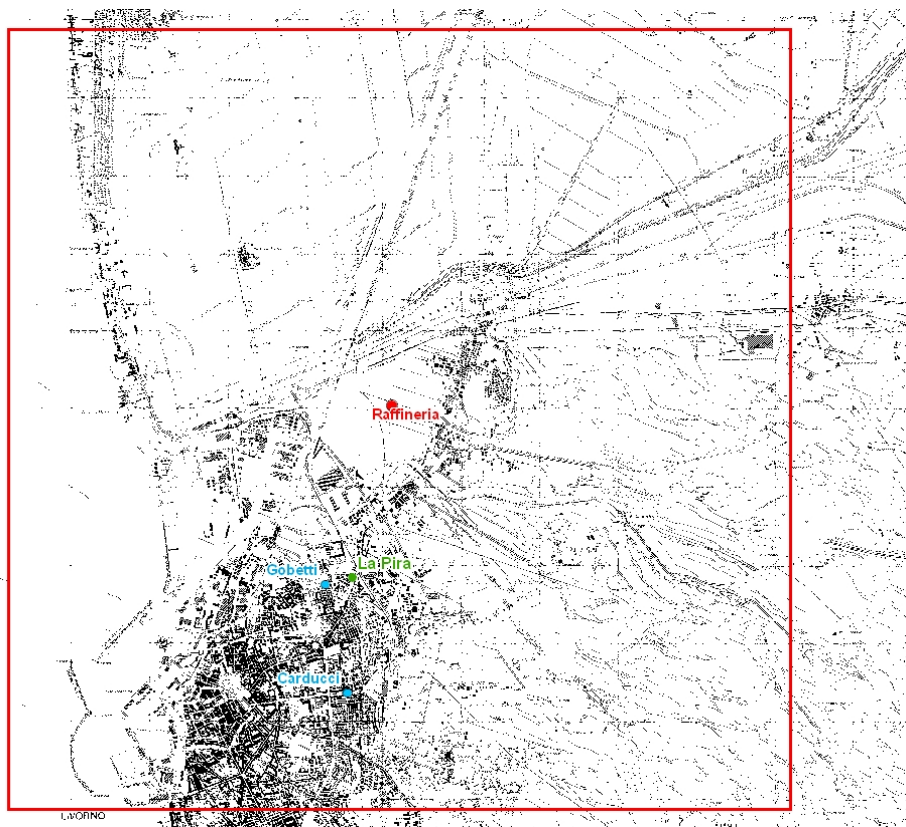


Figura 1: Posizione delle stazioni di rilevamento della rete provinciale (Gobetti e Carducci) e della rete ARIAL (La Pira) rispetto alla Raffineria, al centro urbano e al dominio di calcolo (indicato in rosso).

In Tabella 1 viene riportato sinteticamente il valore della concentrazione media annuale dei diversi inquinanti misurati presso le stazioni di rilevamento sopra elencate e un confronto con i limiti di legge vigenti ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per il PM10 e  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per le PTS) o i valori obiettivo proposti da direttive comunitarie e non ancora recepiti ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per il PM2,5).

Si nota come i valori medi annuali misurati, seppure non trascurabili, risultino inferiori ai limiti di legge per tutti gli inquinanti considerati e in tutte e tre le stazioni.

**Tabella 1: Medie annuali delle concentrazioni orarie dei diversi inquinanti misurati presso le stazioni di rilevamento situate in Via Gobetti, in Via Carducci ed in Via La Pira per l'anno 2007.**

Anno	Stazione	Inquinante	Media annuale	Valore limite
2007	Via Gobetti	PM10	$28.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$
	Via Carducci	PM10	$36.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$
		PM2,5	$16.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$25.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *
	Via La Pira	PTS	$33.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$150.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$

\* Valore obiettivo per la media annuale per la media annuale (in vigore dal 1 Gennaio 2010) secondo la direttiva comunitaria 2008/50 (del 21 Maggio 2008)

## 5 - VALORI CALCOLATI DAL MODELLO

Gli effetti ambientali delle emissioni puntuali della Raffineria di Livorno sono stati calcolati mediante l'applicazione di specifici modelli di calcolo (ADMS) - si veda in proposito l'Allegato D.6 dell'AIA.

Sono state calcolate le ricadute al suolo di diversi inquinanti ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , CO e Polveri) emessi dalle attività della Raffineria per lo scenario che prevede l'adozione delle migliori tecnologie disponibili per l'anno 2007 (Scenario BAT 2007).

In Tabella 2 vengono in particolare riportati le massime ricadute al suolo di Polveri Totali Sospese (PTS) calcolate dal modello sull'intero dominio di calcolo (risultati già presentati nell'Allegato D.6 dell'AIA) ed anche i valori calcolati dal modello in corrispondenza delle stazioni di rilevamento dati della qualità dell'aria appartenenti alla rete provinciale (Via Gobetti e Viale Carducci) ed alla rete ARIAL (Via La Pira).

E' possibile osservare come i valori calcolati dal modello risultano ampiamente al di sotto del limite di legge.

**Tabella 2: Valori massimi di concentrazione al suolo di PTS calcolati dal modello ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

Parametro	Valore massimo sull'intero dominio calcolato dal modello	Valore calcolato in corrispondenza della stazione di Via Gobetti	Valore calcolato in corrispondenza della stazione di Viale Carducci	Valore calcolato in corrispondenza della stazione di Via La Pira	Valore limite PM10
Media annuale	$0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$0.016 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$0.008 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$0.019 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$

## 6 - CONFRONTO CON LIMITI DI LEGGE E CONCLUSIONI

E' da sottolineare come, in assenza di informazioni di dettaglio riguardanti le emissioni di polveri sottili (PM10 e PM2,5) dalla Raffineria, nella simulazione siano state considerate le emissioni di Polveri Totali Sospese (PTS). Il confronto delle ricadute al suolo calcolate dal modello viene effettuato con i limiti di legge in vigore per le polveri sottili (PM10). Questo tipo di approccio è da considerarsi conservativo poiché in realtà solo una frazione delle PTS emesse dalla Raffineria può essere considerata come PM10 e PM2,5.

In particolare, per conoscere in realtà quale percentuale delle PTS emesse da una Raffineria sia costituita effettivamente da PM10 e PM2,5, si può fare riferimento alla Final Section della EPA AP 42, quinta edizione, Volume I (Appendice B.2: Generalized particle size distributions).

I fattori di emissione e i dati presentati nella EPA AP 42 sono quelli attualmente disponibili e sono stati rivisti e corretti dall'Environmental Protection Agency (EPA).

Stando a quanto riportato nel documento sopra indicato, per quanto riguarda i processi di combustione di miscele di diversi combustibili (petrolio, coke, gas naturale e carbone), la percentuale di polveri totali emesse che può essere considerata come PM10 è al massimo pari a circa l'80% del totale, mentre il PM 2,5 costituisce al massimo circa il 50% delle emissioni totali.

I valori calcolati dal modello in corrispondenza delle centraline di rilevamento riassunti in Tabella 2 possono dare un'indicazione del contributo riconducibile direttamente alle polveri sottili emesse dall'impianto. Il contributo della Raffineria è praticamente trascurabile.

Per quanto riguarda la stazione di rilevamento di PTS di Via La Pira, nella quale il valore calcolato dal modello è direttamente confrontabile con il valore di PTS misurato, il contributo della Raffineria per l'anno 2007 è pari allo 0.05%.

E' possibile effettuare una stima approssimativa delle concentrazioni di polveri sottili al suolo a partire dai valori calcolati dal modello in funzione dei coefficienti di ripartizione delle polveri totali (PTS) in PM10 e PM2,5 sulla base delle informazioni riportate dal documento AP42 dell'EPA.

In corrispondenza della stazione di rilevamento della qualità dell'aria in Via Gobetti si stimano valori medi annuali di PM10 pari a  $0.013 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Tali valori, sommati al background misurato per il 2007 ( $28.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) risultano decisamente inferiori al limite normativo ( $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Per la stazione di rilevamento della qualità dell'aria in Viale Carducci invece è possibile stimare valori medi annuali di PM10 pari a  $0.006 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Anche in questo caso tali valori, sommati al background misurato per il 2007 ( $36.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) risultano inferiori al limite normativo ( $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Con un ragionamento del tutto analogo, è possibile verificare come anche per quanto riguarda la media annuale del PM2,5 sommando il contributo della Raffineria stimato in funzione del valore delle polveri totali calcolato dal modello ( $0.008 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in Via Gobetti e  $0.004 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in Viale Carducci) al background misurato (il cui valore alle stazioni ove non disponibile è generalmente approssimabile per eccesso a circa il 60% del totale di PM10 e quindi approssimabile a circa  $16.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per quanto riguarda Via Gobetti, e invece misurato e pari a  $16.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per Viale Carducci), siano rispettati anche il valore obiettivo ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ed il valore limite ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) indicati dalla direttiva comunitaria 2008/50 del 21 Maggio 2008.

Alla luce delle considerazioni effettuate a riguardo del particolato sottile (PM10 e PM2,5) di origine primaria, è possibile dedurre che l'impatto derivante dalla Raffineria non vada in alcun modo ad alterare in maniera sensibile lo stato della qualità dell'aria locale per quanto riguarda le polveri sottili. Pertanto non si ritiene necessaria un'indagine più approfondita relativa all'impatto del particolato secondario riconducibile alle emissioni dell'impianto in oggetto.