



L'ENERGIA CHE TI ASCOLTA.

Divisione Generazione ed Energy Management  
 Unità di Business Termoelettrica Porto Empedocle  
 Via Gioeni, 65  
 92014 Porto Empedocle (AG)



Enel-PRO-08/03/2011-0010947



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e  
 del Mare - Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E.prot DVA - 2011 - 0005963 del 10/03/2011

Spett.le

ISPRA  
 Via Vitaliano Brancati, 47  
 00144 Roma (RM)  
 c.a. ing Alfredo Pini

e p. c.

Spett.le

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del  
 Territorio e del Mare  
 Divisione VI - RIS IPPC  
 Via Cristoforo Colombo n. 44  
 00147 Roma (RM)  
 c.a. dott. Giuseppe Lo Presti

ARPA - Sicilia  
 Corso Calatafimi, 217-219  
 90129 Palermo (PA)  
 c.a. ing. Salvatore Caldara

ARPA - Sicilia  
 Dipartimento Provinciale  
 Via Francesco Crispi, 46  
 92100 Agrigento (AG)  
 c.a. dott. Giuseppe Maragliano

ARPA - Sicilia  
 Struttura Territoriale di Messina  
 Via G. La Farina, is. 105  
 98100 Messina (ME)  
 c.a. dott. Giovanni Patti



RACCOMANDATA A/R

Oggetto: Decreto AIA DSA-DEC-2009-0001913 del 28/12/2009 ENEL Produzione S.p.A  
 centrale di Porto Empedocle (AG) - FAX ISPRA 0006775 del 22/02/2011 - Diffida  
 a trasmettere documentazione attesa e ulteriori richieste in materia di modalità di  
 monitoraggio

In relazione al Vs fax in oggetto, e alle richieste di documentazione riportate, si comunica:

1. Rispetto alla caratterizzazione delle tre tipologie di avviamento (freddo, tiepido e caldo) e della fermata, la campagna di prove si è conclusa, come previsto, il 31/12/2010, come già verbalizzato durante l'Ispezione programmata da parte di ISPRA/ARPA del 1-3 marzo 2010



L'ENERGIA CHE TI ASCOLTA.

Divisione Generazione ed Energy Management  
Unità di Business Termoelettrica Porto Empedocle  
Via Gioeni, 65  
92014 Porto Empedocle (AG)

(pag. 2 punto 5, Verbale di attività, Allegato 4). Le date e gli esiti delle campagne sono riportati in allegato 1, evidenza delle misure eseguite è mantenuta disponibile in impianto. Le prove hanno consentito di monitorare le tre tipologie di avviamento (da caldo, da freddo e da tiepido) per i due gruppi con la sola eccezione dell'avviamento da tiepido del gruppo 2, le cui condizioni di realizzazione sono difficilmente programmabili. In ogni caso, essendo i gruppi gemelli e le emissioni degli altri avviamenti confrontabili tra i due gruppi per tipologia, il computo delle emissioni massiche durante i rari avviamenti da tiepido di tale gruppo è attualmente effettuato assumendo come riferimento le emissioni massiche registrate durante l'avviamento da tiepido del gruppo 1.

In merito alla caratterizzazione delle emissioni durante gli eventi di fermata, come già comunicato nella nota ENEL PRO-14/09/2010-003701, approvata da ISPRA con fax 42014 del 09/12/2010, in considerazione della breve durata, tipicamente inferiore ai 30 minuti, non si è effettuata una campagna specifica, ma il computo degli inquinanti emessi viene effettuato, cautelativamente, considerando una durata standard di un'ora e sulla base del valore di concentrazione medio orario dell'ultima ora di normale funzionamento.

2. Relativamente alla gestione del deposito temporaneo dei rifiuti, si comunica l'utilizzo del criterio temporale, indipendentemente dalle quantità in deposito, ai sensi dell'art 183 comma bb) punto 2 del Dlgs 152/06 e s.m.i., come indicato espressamente nelle procedure operative disponibili in impianto e verbalizzato durante l'Ispezione programmata da parte di ISPRA/ARPA del 1-3 marzo 2010 (pag. 6, punto 25 Verbale di attività, Allegato 4). Tale criterio deve intendersi mantenuto in futuro a meno di ulteriori diverse preventive comunicazioni.
  
3. Rispetto alla richiesta di modifica ed integrazione della procedura LDAR, inviata con nota ENEL-PRO-30666 del 28/07/2010, si comunica che è stato effettuato uno screening iniziale delle possibili sorgenti di emissione (punto 1 del Vs fax 42014 del 09/12/2010), sulle linee dei fluidi identificati come potenziali fonte di perdite (punto 2): gasolio, OCD, acido cloridrico e soda. Tali sostanze sono le uniche, non coperte già da normativa specifica, quale quella per le apparecchiature a pressione o ATEX, per cui esistano dei collegamenti, dai serbatoi di stoccaggio alle unità di produzione o agli impianti di trattamento, che attraversano l'impianto. In merito alla richiesta di cui al punto 3, oltre ai controlli sensoriali da parte dell'operatore durante più ispezioni in un turno di lavoro giornaliero e ai controlli periodici con eventuali



L'ENERGIA CHE TI ASCOLTA.

Divisione Generazione ed Energy Management  
Unità di Business Termoelettrica Porto Empedocle  
Via Gioeni, 65  
92014 Porto Empedocle (AG)

interventi di ripristino previsti dal programma di manutenzione preventiva, già dettagliati dalla procedura inviata, si comunica che è stato dato mandato ad una società specializzata di effettuare una campagna di rilevazione delle perdite con dispositivi portatili. In particolare i circuiti di gasolio ed OCD verranno controllati con analizzatori che sfruttano la tecnologia FID (Flame Ionization Detection) secondo la metodologia standardizzata EN15466, accompagnati da esplosimetri portatili. I circuiti di acido cloridrico e soda saranno controllati con fialette colorimetriche. Nelle prossime settimane verrà effettuata la prima campagna di misura.

I dati riscontrati saranno caricati in un database.

E' in corso l'aggiornamento la procedura di "*Gestione delle emissioni fuggitive*" già in Vs possesso, con introduzione della scala di priorità e delle tempistiche degli interventi sulla base dell'entità e della tipologia della perdita di cui si ipotizza l'individuazione, nonché con la revisione del programma di manutenzione preventiva e della modalità di registrazione delle eventuali perdite (punti 4, 5 e 6). L'invio di tale documentazione, per vs approvazione, sarà effettuato entro aprile p.v.

Nel caso in cui l'attuazione dei controlli di cui sopra rilevasse una perdita effettiva o potenziale, si provvederà alla quantificazione delle emissioni annuali per l'inserimento del rapporto annuale.

4. Rispetto alla richiesta di relazione di equivalenza tra alcuni metodi analitici proposti per l'analisi delle acque di scarico e i metodi di riferimento, si allega l'elaborato del laboratorio incaricato dell'esecuzione di campionamenti e analisi (Allegato 2).

Nella tabella 1 si riportano gli esiti della verifica di equivalenza; laddove positiva si ritiene di poter utilizzare i metodi alternativi proposti nelle prossime occasioni di campionamento ed analisi.

Le analisi hanno evidenziato la criticità di applicazione dei metodi di riferimento per la determinazione di azoto nitrico e nitrato nelle acque di scarico per via dell'azione interferente dei cloruri presenti in elevate concentrazioni. Per tali analiti si propongono i metodi alternativi riportati in nota alla tabella 1.



L'ENERGIA CHE TI ASCOLTA.

Divisione Generazione ed Energy Management  
 Unità di Business Termoelettrica Porto Empedocle  
 Via Gioeni, 65  
 92014 Porto Empedocle (AG)

Tabella 1 - Esiti equivalenza metodi di analisi acque di scarico di cui alla relazione (Allegato 2)

Analita	Metodo ISPRA	Metodo proposto	Esito equivalenza	Note
Azoto ammoniacale	APAT 4030 C Man 29 2003	APAT 4030 A1 Man 29 2003	Metodi equivalenti	
Azoto nitroso	APAT 4020 Man 29 2003	APAT 4050 Man 29 2003		Si propone di continuare con l'uso del metodo APAT 4050 accreditato SINAL
Azoto nitrico	APAT 4020 Man 29 2003	APAT 4040 A2 Man 29 2003		Si propone di continuare con l'uso del metodo APAT 4040 accreditato SINAL
Cloruri	APAT 4020 Man 29 2003	APAT 4090 A1 Man 29 2003	Metodi equivalenti	
Solfati	APAT 4020 Man 29 2003	APAT 4140 B Man 29 2003	Metodi equivalenti	
Fluoruri	APAT 4100 Man 29 2003 EPA 9214:1996	APAT 4100 B Man 29 2003	Stesso metodo	
Mercurio	APA IRSA CNR 3200 A2	EPA 3015 A 2007 +EPA 6010C 2007	Metodo non equivalente	Si propone per le prossime campagne l'uso del metodo ISO 17294-2:2003, validato per l'applicazione al mercurio. (vedi allegato)
		ISO 17294-2:2003	Metodo equivalente	

In merito alla comunicazione della fermata per manutenzione a seguito di malfunzionamento dell'unità 1 dal 26 gennaio u.s., comunicata con nota ENEL-PRO-0003859 del 27/01/2011, come già evidenziato con la nostra Enel-PRO-24/02/2011-0008848 e come già verificato durante l'ispezione programmata da parte di ISPRA/ARPA del 1-3 marzo 2010 (pag.2 punto 2, Verbale di attività, Allegato 4), l'intervento di manutenzione si è reso necessario a seguito di un guasto meccanico alla turbina, è ancora in corso e non ha alcuna rilevanza ambientale. L'anomalia si è evidenziata attraverso un aumento delle vibrazioni alla macchina ed ha reso necessaria la fermata del gruppo e l'apertura della cassa di bassa pressione per la determinazione delle cause. Ad oggi si è evidenziata la necessità di sostituire alcune palette ed un cuscinetto e si prevede che la fermata si protrarrà per tutto il mese di marzo. Eventuali variazioni di programma Vi saranno prontamente comunicate.

In merito alla richiesta di motivare la necessità di ripetere le prove di verifica per l'assicurazione della qualità QAL2 sui nuovi Sistemi di Monitoraggio delle Emissioni delle due unità di produzione, si rappresenta come già evidenziato durante l'ispezione programmata del GI dall'1 al 3 marzo 2011



L'ENERGIA CHE TI ASCOLTA.

Divisione Generazione ed Energy Management  
 Unità di Business Termoelettrica Porto Empedocle  
 Via Gioeni, 65  
 92014 Porto Empedocle (AG)

(pagg. 2 e 3, punto 6 Verbale di attività, Allegato 4), la necessità, valutata d'intesa con la società che ha effettuato le verifiche nel periodo novembre-dicembre 2010, di ripetere le prove per potere risolvere alcuni dubbi interpretativi sulle procedure adottate.

In merito alla richiesta di dotare ciascun condotto fumi di 4 bocchelli di prelievo, secondo modalità e tempi da concordare con ARPA Sicilia, al fine di esplorare tutta la sezione di campionamento, si evidenzia che nel corso dell'ispezione programmata dei giorni 1-3/03/2011 da parte di ISPRA/ARPA Sicilia alla centrale, sono state concordate le modifiche al numero ed alla disposizione dei bocchelli esistenti (pag. 2, punto 1 Verbale di chiusura attività, Allegato 5).

La relazione contenente le caratteristiche di ciascun punto di emissione sarà inviata, a valle della realizzazione delle modifiche sopra riferite.

Rispetto al programma di prove precedentemente inviato, si comunicano le seguenti variazioni:

Unità 1 - Inizio previsto: 28 marzo - Fine prevista: 8 aprile

- Esecuzione delle prove di rappresentatività ed omogeneità utilizzando i 4 bocchelli nuovi
- ripetizione della QAL2 di cui alla nostra comunicazione Enel-PRO-15/02/2011-0007160

Unità 2 - Inizio previsto: 14 marzo - Fine prevista: 28 marzo

- Esecuzione delle prove di rappresentatività ed omogeneità utilizzando i 4 bocchelli nuovi
- ripetizione della QAL2 di cui alla nostra comunicazione Enel-PRO-15/02/2011-0007160

Le date di esecuzione delle prove sul gruppo 1 potranno comunque essere oggetto di variazioni dovute al possibile protrarsi della manutenzione in corso.

Vi comunicheremo, appena possibile, le date di esecuzione delle caratterizzazioni delle emissioni areodisperse (pag. 40, PI; pag. 10, PMC) che comunque saranno effettuate entro il primo semestre 2011.

Disponibili per eventuali ulteriori informazioni e integrazioni, si porgono distinti saluti.

**Ignazio Mancuso**

**RESPONSABILE UB PORTO EMPEDOCLE**

Il presente documento costituisce una riproduzione integra e fedele dell'originale informatico, sottoscritto con firma digitale, disponibile a richiesta presso l'Unità emittente. La riproduzione su supporto cartaceo è effettuata da Enel Servizi.



L'ENERGIA CHE TI ASCOLTA.

Divisione Generazione ed Energy Management  
Unità di Business Termoelettrica Porto Empedocle  
Via Gioeni, 65  
92014 Porto Empedocle (AG)

Allegato 1: Date ed esiti della campagna di monitoraggio dei transitori;

Allegato 2: Relazione di equivalenza dei metodi analisi delle acque di scarico elaborata dal laboratorio incaricato;

Allegato 3: Verbale di inizio attività di Ispezione programmata ai sensi del D.Lgs.128/2010 art. 29-decies comma 3;

Allegato 4: Verbale di attività di Ispezione programmata ai sensi del D.Lgs.128/2010 art. 29-decies comma 3;

Allegato 5: Verbale di chiusura attività di Ispezione programmata ai sensi del D.Lgs.128/2010 art. 29-decies comma 3;

Porto Empedocle li, 08.03.2011

Id: 7457765



## Allegato 1

## Date ed esiti della campagna di caratterizzazione delle tre tipologie di avviamento (freddo, caldo e tiepido)

Transitori tipici GR 1	Periodo monitorato	Durata [h]	Emissione CO [kg]	Emissione SO2 [kg]	Emissione polveri [kg]	Emissione NOx [kg]
Avviamento da caldo	03/09/2010 ore 07:10 - 11:00	3,83	24	32	31	37
Avviamento da tiepido	9/11/2010 ore 1:00-5:00	4	11	26	7	36
Avviamento da freddo	12/07/2010 ore 19:00 - 13/07/2010 ore 7:00	12	105	59	92	110

Transitori tipici GR 2	Riferimento	Durata [h]	Emissione CO [kg]	Emissione SO2 [kg]	Emissione polveri [kg]	Emissione NOx [kg]
Avviamento da caldo	08/07/2010 ore 4:15 - 8:00	3,75	12	40	47	67
Avviamento da tiepido**						
Avviamento da freddo	13/06/2010 ore 19:00 - 14/06/2010 ore 7:00	12	146	41	130	130

\* Dal 30/06/2010 al 31/10/2010 si fa riferimento all'ora legale. Dal 31/10/2010 al 31 dicembre 2010 si fa riferimento all'ora solare. I dati riportati derivano dal Registro dei transitori, compilato dal personale di esercizio. I dati acquisiti dallo SME sono sempre riferiti all'ora solare.

\*\* Non riuscendo a programmare un avviamento a tiepido del gruppo 2, si è proceduto al calcolo delle emissioni considerando come riferimento l'avviamento a tiepido del gruppo 1.



L'ENERGIA CHE TI ASCOLTA.

Allegato 1

## Avviamento a caldo PE1 03/09/2010 ore 07:10 - 11:00

GIORNO	da [ore]	a [ore]	ore	Carico lordo* [MW]	O2 MEDIA ORARIA [%]	OCD bruciato [t]	GASOLIO bruciato [l]	VOLUME FUMI TOTALE ORARIO*** [Nm <sup>3</sup> ]	CONC. MEDIA ORARIA NOX NORM CORR ** [mg/Nm <sup>3</sup> ]	NOX EMESSE [kg]	CONC. MEDIA ORARIA POL NORM CORR ** [mg/Nm <sup>3</sup> ]	POL EMESSE [kg]	CONC. MEDIA ORARIA SO2 NORM CORR ** [mg/Nm <sup>3</sup> ]	SO2 EMESSE [kg]	CONC. MEDIA ORARIA CO NORM CORR ** [mg/Nm <sup>3</sup> ]	CO EMESSE [kg]
03-set-10	6,10	7,00	0,83	0,00	19,49	0,73	0,00	8607,12	403,73	3,47	907,11	7,81	342,83	2,85	509,25	4,38
03-set-10	7,00	8,00	1,00	0,00	18,89	1,26	0,00	14809,94	484,75	7,18	177,58	2,63	333,99	4,95	526,69	7,80
03-set-10	8,00	9,00	1,00	0,00	19,15	1,29	0,00	15117,50	451,38	8,82	421,19	6,37	357,56	5,41	342,65	5,18
03-set-10	9,00	10,00	1,00	8,11	16,46	4,66	0,00	54804,12	380,75	19,77	259,35	14,16	343,14	18,81	124,01	6,80
DURATA	3,50,00		3,83				EMISSIONI [kg]		NOX		POLVERI		SO2		CO	

\*\* I dati indicati come NORM CORR si intendono normalizzati rispetto a temperatura, pressione ed umidità e corretti rispetto all'ossigeno considerando un valore di ossigeno di riferimento del 3%.

\*\*\* Riferito alle stesse condizioni delle concentrazioni degli inquinanti, ovvero normalizzato rispetto a temperatura, pressione e umidità e corretto rispetto ad un valore di ossigeno di riferimento pari al 3%.



## Avviamento a tiepido PE1 09/11/2010 ore 1:00 - 5:00

GIORNO	da [ore]	a [ore]	ore	Carico lordo* [MW]	O2 MEDIA ORARIA [%]	OCD bruciato [t]	GASOLIO bruciato [t]	VOLUME FUMI TOTALE ORARIO*** [Nm <sup>3</sup> ]	CONC. MEDIA ORARIA NOX NORM CORR ** [mg/Nm <sup>3</sup> ]	NOX EMESSE [kg]	CONC. MEDIA ORARIA POL NORM CORR ** [mg/Nm <sup>3</sup> ]	POL EMESSE [kg]	CONC. MEDIA ORARIA SO2 NORM CORR ** [mg/Nm <sup>3</sup> ]	SO2 EMESSE [kg]	CONC. MEDIA ORARIA CO NORM CORR ** [mg/Nm <sup>3</sup> ]	CO EMESSE [kg]
09-nov-10	1,00	2,00	1,00	0	18,72	1,26	0,00	14797,11	456,36	6,75	150,30	2,22	289,01	4,42	224,79	3,33
09-nov-10	2,00	3,00	1,00	0	18,35	1,22	0,00	14300,23	475,25	6,80	98,52	1,41	323,34	4,62	154,40	2,21
09-nov-10	3,00	4,00	1,00	0	18,57	0,92	0,00	10759,30	477,98	5,16	128,73	1,39	304,66	3,29	319,09	3,44
09-nov-10	4,00	5,00	1,00	5,64	16,39	3,31	0,00	38982,17	435,66	18,98	81,81	2,41	346,84	13,52	62,24	2,43
DURATA	4,00,00		4,00													

\*\* I dati indicati come NORM CORR si intendono normalizzati rispetto a temperatura, pressione ed umidità e corretti rispetto all'ossigeno considerando un valore di ossigeno di riferimento del 3%.

\*\*\* Riferito alle stesse condizioni della concentrazione degli inquinanti, ovvero normalizzato rispetto a temperatura, pressione e umidità e corretto rispetto ad un valore di ossigeno di riferimento pari al 3%.



Avviamento a freddo PE1 12/07/2010 ore 19:00-13/07/2010 ore 7:00

GIORNO	da [ore]	a [ore]	ore [h]	Carico fondo [MW]	O2 [%]	O2 [l]	GASOLIO [l]	VOLUME FUMI TOTALE ORARIO*** [Nm3]	CONC. MEDIA ORARIA NOX NORM CORR ** [mg/Nm3]	NOX EMERSO [kg]	CONC. MEDIA ORARIA POL NORM CORR ** [mg/Nm3]	POL EMERSE [kg]	CONC. MEDIA ORARIA SO2 NORM CORR ** [mg/Nm3]	SO2 EMERSA [kg]	CONC. MEDIA ORARIA CO NORM CORR **	CO - EMERSA [kg]
12-lug-10	18.00	19.00	1.00	0	19.89	0.00	2.00	24000.00	203.83	4.89	470.84	11.30	44.35	1.08	753.77	18.08
12-lug-10	19.00	20.00	1.00	0	19.42	0.00	2.00	24000.00	232.03	5.88	375.98	9.02	29.30	0.70	728.93	17.48
12-lug-10	20.00	21.00	1.00	0	19.02	0.00	2.00	24000.00	281.30	8.27	319.85	7.68	34.16	0.62	776.68	18.64
12-lug-10	21.00	22.00	1.00	0	18.472	0.00	2.00	24000.00	250.31	6.01	378.27	9.08	29.68	0.71	644.83	15.48
12-lug-10	22.00	23.00	1.00	0	19.045	0.00	2.00	24000.00	239.88	5.81	515.36	12.37	21.96	0.53	418.59	10.05
12-lug-10	23.00	0.00	1.00	0	18.902	1.88	0.00	23333.80	422.36	8.88	180.84	4.22	201.08	4.68	310.02	7.23
13-lug-10	0.00	1.00	1.00	0	19.268	1.10	0.00	12945.80	579.17	7.50	661.78	8.57	385.80	4.81	220.38	2.85
13-lug-10	1.00	2.00	1.00	0	19.03	1.30	0.00	15268.40	522.66	7.88	205.02	3.13	342.18	5.22	210.15	3.21
13-lug-10	2.00	3.00	1.00	0	18.985	1.37	0.00	18052.40	541.73	8.70	228.84	3.67	341.87	5.49	208.20	3.31
13-lug-10	3.00	4.00	1.00	0	19.104	1.26	0.00	14856.80	539.49	7.87	865.23	13.15	382.34	5.23	228.84	3.40
13-lug-10	4.00	5.00	1.00	2.32	18.646	1.53	0.00	17973.20	528.81	9.50	186.62	3.35	344.45	6.19	216.03	3.88
13-lug-10	5.00	8.00	1.00	26.87	19.915	6.68	0.00	77380.80	388.11	30.03	77.87	6.03	308.65	23.73	11.82	0.60
DURATA	12.00.00		12.00				EMMISSIONI [kg]		NDX		POLVERI		SO2		CO	

\*\* I dati indicati come NORM CORR si intendono normalizzati rispetto a temperatura, pressione ed umidità e corretti rispetto all'ossigeno considerando un valore di ossigeno di riferimento del 3%.

\*\*\* Riferito alle stesse condizioni delle concentrazioni degli inquinanti, ovvero normalizzato rispetto a temperatura, pressione e umidità e corretto rispetto ad un valore di ossigeno di riferimento pari al 3%.



Avviamento a freddo PE2 13/06/2010 ore 19:00-14/06/2010 ore 7:00



GIORNO	da [ora]	a [ora]	ore	Carico lordo* [MW]	OZ MEDIA ORARIA [%]	OCD bruciato [t]	GASOLIO bruciato [t]	VOLUME FUMI TOTALE ORARIO*** [Nm3]	CONC. MEDIA ORARIA NOX EMESSE [mg/Nm3]	CONC. MEDIA ORARIA POL EMESSE [mg/Nm3]	CONC. MEDIA ORARIA SO2 EMESSE [mg/Nm3]	EMISSIONI [kg]		
												NOX	POLVERI	
												SO2	CO	
13-giu-10	19.00	20.00	1.00	0	19.33	0.00	2.00	24000.00	246.90	654.70	17.89	0.43	882.43	23.82
13-giu-10	20.00	21.00	1.00	0	18.80	0.00	2.00	24000.00	241.20	511.69	14.14	0.34	891.31	21.39
13-giu-10	21.00	22.00	1.00	0	18.39	0.00	2.00	24000.00	228.74	689.03	9.02	0.22	679.25	16.30
13-giu-10	22.00	23.00	1.00	0	18.46	0.00	2.00	24000.00	232.01	679.80	8.39	0.20	638.40	15.32
13-giu-10	23.00	0.00	1.00	0	18.51	6.33	0.00	74391.80	246.46	639.22	9.92	0.74	684.03	43.45
14-giu-10	0.00	1.00	1.00	0	19.26	1.14	0.00	13465.80	808.16	229.80	94.07	1.26	295.75	3.97
14-giu-10	1.00	2.00	1.00	0	18.63	1.97	0.00	23216.20	573.83	165.68	170.14	3.95	134.84	3.13
14-giu-10	2.00	3.00	1.00	0	18.70	1.61	0.00	18693.00	569.57	198.78	252.20	4.78	230.17	4.38
14-giu-10	3.00	4.00	1.00	0	18.25	1.46	0.00	17434.20	613.08	229.46	243.37	4.24	401.24	7.00
14-giu-10	4.00	5.00	1.00	0	18.51	1.96	0.00	23048.60	563.78	167.54	252.00	5.81	128.09	2.95
14-giu-10	5.00	6.00	1.00	0	18.23	1.67	0.00	22040.20	634.81	182.79	277.31	6.11	137.22	3.02
14-giu-10	6.00	7.00	1.00	18.98	15.15	3.89	0.00	48861.60	458.41	90.94	273.39	12.84	33.46	1.57
DURATA	12.00.00		12.00											

\*\* I dati indicati come NORM CORR si intendono normalizzati rispetto a temperatura, pressione e umidità e corretti rispetto all'ossigeno considerando un valore di ossigeno di riferimento del 3%.

\*\*\* Riferito alle stesse condizioni delle concentrazioni degli inquinanti, ovvero normalizzato rispetto a temperatura, pressione e umidità e corretto rispetto ad un valore di ossigeno di riferimento pari al 3%.



**Chimica  
Applicata  
Depurazione  
Acque s.n.c.**

di Filippo Giglio & C.

- Autorizzazione Ministero Politiche Agricole e Forestali per analisi nel Settore Oleicolo D.M. 4-11-2008
- Autorizzazione Ministero Politiche Agricole e Forestali per analisi nel Settore Vitivinicolo D.M. 14-01-2009
- Inscrittura tra i "Tecnici Competenti" di cui al punto 7 art. n° 2 della Legge Quadro sull'inquinamento acustico per la redazione dei "Piani di Risanamento Acustico"
- Inscrittura tra i laboratori atti al rilievo dei materiali e/o polveri contenenti amianto di cui al D.M. 07/07/1997
- Laboratorio Accreditato ACCREDIA n° 0439 (UNI CEI EN ISO/IEC 17025)



L'attestazione si applica  
Via Pio La Torre n° 13  
Area P.I.P. 92013 Menfi (AG)

**"ENEL PRODUZIONE S.P.A."**  
Unità locale: Centrale Termoelettrica di Porto  
Empedocle  
Via Gioeni, 65  
**92014 PORTO EMPEDOCLE (AG)**

**Oggetto: Relazione di equivalenza metodi di analisi (Riferimento Decreto exDSA7DFC/2009/0001913 del 28 dicembre 2009 di autorizzazione della Centrale Termoelettrica ENEL Produzione S.p.a sita nel comune di Porto Empedocle**  
Il sottoscritto dott. Giuseppe Rocca, in qualità di Responsabile Tecnico del Laboratorio di analisi chimiche CADA s.n.c.,

- In riferimento alla nota ISPRA protocollo generale n° 0042014 Data 08/12/2010
  - A seguito della richiesta della relazione di equivalenza dei metodi di analisi per gli analiti: Azoto Ammoniacale, Azoto nitroso, azoto nitrico, cloruro, solfato, fluoruro e mercurio.
- Riporta di seguito le valutazioni tecniche effettuate a seguito delle attività analitiche eseguite.

**Descrizione Procedura di Verifica Equivalenza Metodi**

Sono state effettuate le attività analitiche utilizzando, ove possibile, sia i metodi proposti da ISPRA che quelli proposti da CADA sui campioni denominati: Scarico acqua di falda Pozzetto CI prelevati nei giorni 19-20-21/01/2011 (Campionamento medio effettuato con auto campionatore refrigerato. Durata Campionamento 3 ore) Successivamente sono stati confrontati i risultati ottenuti e valutati i parametri di equivalenza proposti da ISPRA. Si è proceduto inoltre alla verifica della compatibilità dei risultati ottenuti utilizzando il relativo intervallo di incertezza di misura.

**Azoto Ammoniacale**

	Metodo	Tecnica Analitica
CADA	APAT 4030 A1 Man 29 2003	Spettrofotometria Vis (Indofenolo)
ISPRA	APAT 4030 C Man 29 2003	Spettrofotometria Vis (Reattivo di Nessler)

**Principio dei Metodi**

Il metodo di analisi proposto da ISPRA (APAT 4030 C Man 29 2003) prevede la distillazione e la successiva determinazione spettrofotometrica mediante reattivo di Nessler. Il metodo di analisi proposto da CADA (APAT 4030 A1 Man 29 2003) prevede determinazione spettrofotometrica diretta mediante indofenolo.

**Risultati**

Data Prelievo	u.d.m.	Metodi	
		APAT 4030 A1 Man 29 2003	APAT 4030 C Man 29 2003
19/01/2011	mg/l	0,06±0,04	0,06±0,06
20/01/2011	mg/l	0,06±0,05	0,06±0,06
21/01/2011	mg/l	0,06±0,05	0,06±0,06



Chimica  
Applicata  
Depurazione  
Acque

### Criteria di Equivalenza

	METODO CADA	METODO ISPRA
	APAT 4030 A1 Man 29 2003	APAT 4030 C Man 29 2003
Specificità del metodo	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4030 A1 Man 29 2003 è riportato che: il metodo è applicabile alle acque naturali, dolci, salmastre o marine e alle acque sotterranee	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4030 A1 Man 29 2003 è riportato che: il metodo è applicabile alle acque naturali, dolci, salmastre o marine e alle acque sotterranee
Limite di rivelabilità	0,01 mg/l N	0,01 mg/l N
Incertezza	8%	10%
Limite di quantificazione	0,05 mg/l N	0,05 mg/l N

### Conclusioni

Le attività analitiche, relativamente al parametro Ammoniacca, sono state condotte utilizzando entrambi i metodi. Come si può notare, i risultati ottenuti considerando il valore determinato e l'incertezza di misura associata, sono sovrapponibili. Il laboratorio è nelle condizioni di eseguire entrambi i due metodi, anche se il metodo APAT 4030 C Man 29 2003 non risulta essere inserito nell'elenco prove accreditate da Accredia benché lo stesso venga effettuato con le stesse procedure di verifica e controllo previste dal proprio manuale della qualità, dalle relative procedure gestionali ed istruzioni operative.

Valutati i risultati ottenuti, considerati i criteri di equivalenza riportati e il valore dell'incertezza di misura associata alle due determinazioni è possibile affermare che i metodi utilizzati per la determinazione dell'ammoniacca APAT 4030 A Man 29 2003 e APAT 4030 C Man 29 2003 sono equivalenti.

Preso atto dell'equivalenza dei metodi, alla luce dei risultati ottenuti, valutati i valori del limite di quantificazione, il laboratorio CADA è disponibile ad utilizzare eventualmente, per i campioni relativi alle successive campagne di prelievo, il metodo APAT CNR IRSA 4030 C Man 29/2003.

### Azoto Nitroso

	Metodo	Tecnica Analitica
CADA	APAT 4050 Man 29 2003	Cromatografia ionica
ISPRA	APAT 4020 Man 29 2003	Spettrofotometria UV-Vis

#### Principio dei Metodi

Il metodo di analisi proposto da ISPRA (APAT 4020 Man 29 2003) prevede la determinazione mediante cromatografia ionica. Il metodo di analisi proposto da CADA (APAT 4050 A1 Man 29 2003) prevede determinazione spettrofotometrica mediante sulfanilammide e NEDA.



Chimica  
Applicata  
Depurazione  
Acque

Come si evince dai cromatogrammi allegati, i cloruri presenti nel campione (Circa 4000 mg/l) interferiscono nella determinazione dell'azoto nitroso in quanto il picco cromatografico intenso non ne permette la corretta quantificazione.

### Risultati

Data Prelievo	u.d.m.	Metodi	
		APAT 4050 A1 Man 29 2003	APAT 4020 Man 29 2003
19/01/2011	mg/l	0,09±0,01	Non determinabile a causa dell'interferenza dei cloruri
20/01/2011	mg/l	0,11±0,01	Non determinabile a causa dell'interferenza dei cloruri
21/01/2011	mg/l	0,08±0,01	Non determinabile a causa dell'interferenza dei cloruri

### Criteri di Equivalenza

	METODO CADA APAT 4050 A1 Man 29 2003	METODO ISPRA APAT 4020 Man 29 2003
Specificità del metodo	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4050 Man 29 2003 è riportato che: Il metodo è applicabile alle acque naturali, acqua di mare compresa, ed a quelle di scarico	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4020 Man 29 2003 è riportato che: Il metodo è applicabile alle acque dolci naturali (superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoriche), alle acque trattate e agli scarichi domestici ed industriali.
Limite di rivelabilità	0,005 mg/l	0,01 mg/l
Incertezza	10%	32,7%
Limite di quantificazione	0,01 mg/l	0,03 mg/l

### Conclusioni

Valutati i risultati ottenuti è possibile affermare che il metodo APAT 4020 Man 29 2003 (Cromatografia Ionica) non è applicabile per la determinazione dell'azoto nitroso in presenza di elevate quantità di cloruri. Di contro il metodo APAT 4050 Man 29 2003 (Spettrofotometria UV-Vis), come riportato al punto 3, non è influenzato dalla salinità e, di conseguenza, risulta essere più adatto ai fini della determinazione dell'azoto nitroso in campioni con elevato contenuto di cloruri come quello oggetto della presente relazione di equivalenza. Inoltre, il metodo APAT 4050 A1 Man 29 2003, ha un limite di quantificazione inferiore a quello del metodo APAT 4020 Man 29 2003.



Chimica  
Applicata  
Depurazione  
Acque

## Azoto Nitrico

	Metodo	Tecnica Analitica
CADA	APAT 4040 A2 Man 29 2003	Spettrofotometria UV-Vis
ISPRA	APAT 4020 Man 29 2003	Cromatografia ionica

### Principio dei Metodi

Il metodo di analisi proposto da ISPRA (APAT 4020 Man 29 2003) prevede la determinazione mediante cromatografia ionica. Il metodo di analisi proposto da CADA (APAT 4040 A2 Man 29 2003) prevede determinazione spettrofotometrica utilizzando sulfanilammide e NEDA previa riduzione dell'azoto nitrico ad azoto nitroso mediante una colonna di cadmio metallico a pH 5,5.

### Risultati

Data Prelievo	u.d.m.	Metodi	
		APAT 4040 A2 Man 29 2003	APAT 4020 Man 29 2003
19/01/2011	mg/l	0,16±0,04	Non determinabile a causa dell'interferenza dei cloruri
20/01/2011	mg/l	0,11±0,03	Non determinabile a causa dell'interferenza dei cloruri
21/01/2011	mg/l	0,12±0,03	Non determinabile a causa dell'interferenza dei cloruri

### Criteri di Equivalenza

	METODO CADA	METODO ISPRA
	APAT 4040 A 2 Man 29 2003	APAT 4020 Man 29 2003
Specificità del metodo	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4040 A2 Man 29 2003 è riportato che: Il metodo è applicabile alle acque naturali (dolci, salmastre e marine) e alle acque di scarico previo pretrattamento del campione	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4020 Man 29 2003 è riportato che: Il metodo è applicabile alle acque dolci naturali (superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoriche), alle acque trattate e agli scarichi domestici ed industriali.
Limite di rivelabilità	0,005 mg/l N	0,01 mg/l N
Incertezza	24 %	33%
Limite di quantificazione	0,01 mg/l N	0,02 mg/l N

### Conclusioni

Come si evince dai cromatogrammi allegati alla presente, i cloruri presenti nel campione (Circa 4000 mg/l) interferiscono nella determinazione dell'azoto nitrico il cui valore, peraltro, è risultato inferiore al limite di rivelabilità del metodo spettrofotometrico.



CEMICA  
Applicata  
Depurazione  
Acque

Avendo, quindi, effettuato le suddette prove, valutati i risultati ottenuti e verificato quanto riportato nel metodo analitico è possibile affermare che il metodo APAT 4020 Man 29 2003 (Cromatografia Ionica) non è applicabile per la determinazione dell'azoto nitrico in presenza di elevate quantità di cloruri. Di contro il metodo APAT 4040 A2 Man 29 2003 (Spettrofotometria UV-Vis) risulta essere adatto alla determinazione di azoto nitrico su campioni ad elevata salinità. Inoltre, il metodo APAT 4040 A 2 Man 29 2003, ha un limite di quantificazione pari alla metà del limite di quantificazione del metodo APAT 4020 Man 29 2003.

## Cloruri

	Metodo	Tecnica Analitica
CADA	APAT 4090 A1 Man 29 2003	Volumetria
ISPRA	APAT 4020 Man 29 2003	Cromatografia ionica

### Principio dei Metodi

Il metodo di analisi proposto da ISPRA (APAT 4020 Man 29 2003) prevede la determinazione mediante cromatografia ionica. Il metodo di analisi proposto da CADA (APAT 4090 A1 Man 29 2003) prevede determinazione volumetrica mediante una soluzione di nitrato di argento in ambiente neutro leggermente basico utilizzando in presenza di cromato di potassio come indicatore.

### Risultati

Data Prelievo	u.d.m.	Metodi	
		APAT 4020 Man 29 2003	APAT 4090 A1 Man 29 2003
19/01/2011	mg/l	4900±1030	4950±400
20/01/2011	mg/l	4710±990	4950±400
21/01/2011	mg/l	4300±900	4610±370

### Criteri di Equivalenza

	METODO CADA APAT 4020 Man 29 2003	METODO ISPRA APAT 4090 A1 Man 29 2003
Specificità del metodo	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4020 Man 29 2003 è riportato che: Questo metodo, applicabile alle acque di scarico, superficiali e sotterranee,	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4020 Man 29 2003 è riportato che: Il metodo è applicabile alle acque dolci naturali (superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoriche), alle acque trattate e agli scarichi domestici ed industriali.
Limite di rivelabilità	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Incertezza	21,0 %	8,0 %
Limite di quantificazione	0,2 mg/l	0,2 mg/l



Chimica  
Applicata  
Depurazione  
Acque

### Conclusioni

Gli intervalli di concentrazione misurati, ottenuti considerando il valore determinato e l'incertezza di misura associata alle due determinazioni, sono sovrapponibili. Valutati i risultati ottenuti, considerati i criteri di equivalenza riportati e il valore dell'incertezza di misura associata alle due determinazioni è possibile affermare che i metodi per la determinazione dei cloruri APAT 4020 Man 29 2003 (Cromatografia Ionica) e APAT 4090 A1 Man 29 2003 (Volumetria) sono equivalenti.

Preso atto dell'equivalenza dei metodi, alla luce dei risultati ottenuti, il laboratorio CADA è disponibile, eventualmente, ad utilizzare, per i campioni in oggetto, il metodo APAT CNR IRSA 4020 Man 29/2003. Si precisa, tuttavia, che il suddetto metodo non risulta essere accreditato da Accredia anche se le relative attività analitiche vengono effettuate con le stesse procedure di verifica e controllo previste dal proprio manuale della qualità, dalle relative procedure gestionali ed istruzioni operative. Il laboratorio CADA esegue, in regime di accreditamento Accredia, il metodo EPA 300.1 1999 che prevede la determinazione dei cloruri mediante Cromatografia Ionica in acque superficiali, sotterranee e destinate ad uso potabile.

### Solfati

	Metodo	Tecnica Analitica
CADA	APAT 4140 B Man 29 2003	Spettrofotometria UV-Vis
ISPRA	APAT 4020 Man 29 2003	Cromatografia ionica

### Principio dei Metodi

Il metodo di analisi proposto da ISPRA (APAT 4020 Man 29 2003) prevede la determinazione mediante cromatografia ionica. Il metodo di analisi proposto da CADA (APAT 4140 B Man 29 2003) prevede determinazione turbidimetrica.

### Risultati

Data Prelievo	u.d.m.	Metodi	
		APAT 4020 Man 29 2003	APAT 4140 A Man 29 2003
19/01/2011	mg/l	718±150	772±154
20/01/2011	mg/l	683±143	725±145
21/01/2011	mg/l	674±141	736±147

### Criteri di Equivalenza

	METODO CADA	METODO ISPRA
	APAT 4140 A Man 29 2003	APAT 4020 Man 29 2003
Specificità del metodo	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4140 B Man 29 2003 è riportato che: Il metodo è applicabile alle acque naturali (superficiali, sotterranee e salmastre), alle acque trattate, ed agli scarichi domestici ed industriali	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 4020 Man 29 2003 è riportato che: Il metodo è applicabile alle acque dolci naturali (superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoriche), alle acque trattate e agli scarichi domestici ed industriali.
Limite di rivelabilità	1 mg/l	0,1 mg/l
Incertezza	20,9%	21,0%
Limite di quantificazione	10 mg/l	0,4 mg/l



Chimica  
Applicata  
Depurazione  
Acque

## Conclusioni

Gli intervalli di concentrazione misurati, ottenuti considerando il valore determinato e l'incertezza di misura associata alle due determinazioni, sono sovrapponibili. Valutati i risultati ottenuti e considerato il valore dell'incertezza di misura associata alle due determinazioni è possibile affermare che i metodi per la determinazione dei solfati APAT 4020 Man 29 2003 (Cromatografia Ionica) APAT 4140 B Man 29 2003 (Turbidimetria) sono equivalenti.

Preso atto dell'equivalenza dei metodi, alla luce dei risultati ottenuti, il laboratorio CADA è disponibile, eventualmente, ad utilizzare, per i campioni in oggetto, il metodo APAT CNR IRSA 4020 Man 29/2003. Si precisa, tuttavia, che il suddetto metodo non risulta essere accreditato da Accredia anche se le relative attività analitiche vengono effettuate con le stesse procedure di verifica e controllo previste dal proprio manuale della qualità, dalle relative procedure gestionali ed istruzioni operative. Il laboratorio CADA esegue, in regime di accreditamento Accredia, il metodo EPA 300.1 1999 che prevede la determinazione dei solfati mediante Cromatografia Ionica in acque superficiali, sotterranee e destinate ad uso potabile.

## Fluoruri

	Metodo	Tecnica Analitica
CADA	APAT 4100 B Man 29 2003	Potenzimetria Ionoselettiva
ISPRA	APAT 4100 Man 29 2003 EPA 9214:1996	Potenzimetria Ionoselettiva

### Considerazione Tecniche

Il metodo di analisi proposto da CADA (APAT 4100 Man 29 2003) prevede la determinazione mediante elettrodo ionoselettivo. Il metodo proposto da ISPRA (APAT 4100 B Man 29 2003; EPA 9214:1996) prevedono la determinazione mediante ionoselettivo. I due metodi prevedono, quindi, la stessa tecnica e possono quindi considerarsi equivalenti.

## Mercurio

	Metodo	Tecnica Analitica
CADA	EPA 3015A: 2007+ EPA 6010C: 2007	Mineralizzazione a Microonde con determinazione ICP-OES
CADA	ISO 17294-2:2003	Mineralizzazione acida con determinazione ICP-MS
ISPRA	APAT IRSA CNR 3200 A2/A3	Spettrofotometria di Assorbimento Atomico a vapori freddi di idruro
ISPRA	EPA 3015 A + EPA 7470 A	Spettrofotometria di Assorbimento Atomico a vapori freddi di idruro
ISPRA	UNI EN ISO 12338: 2003	Determinazione del mercurio - Metodi di arricchimento per amalgamazione Voltammetria
ISPRA	UNI EN ISO 1483: 2008	Spettrofotometria di Assorbimento Atomico

### Principio dei Metodi

Il metodo di analisi proposto da ISPRA (APAT IRSA CNR 3200 A2/A3) prevede la determinazione mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con generazione di idruri così come il metodo UNI EN ISO 1483: 2008, mentre il metodo UNI EN ISO 12338: 2003 prevede la tecnica di arricchimento per amalgamazione e determinazione mediante voltammetria. Il metodo di analisi



Comune  
Applicata  
Depurazione  
Acque

proposti da CADA (EPA 3015A: 2007+ EPA 6010C: 2007) prevede un pretrattamento mediante Microonde, così come previsto dal Metodo APAT 3200 A2, e la successiva determinazione mediante ICP-Ottico. In oltre la CADA ha attivato un percorso di validazione e relativo accreditamento del metodo per la determinazione del mercurio mediante Spettrofotometria di Massa che risulta migliore in termini prestazionali di limiti di quantificazione e rilevabilità rispetto ad ICP-Ottico e Assorbimento atomico.

### Risultati

Data Prelievo	u.d.m.	Metodo	Metodo
		EPA 3015A: 2007+ EPA 6010C: 2007	ISO 17294-2:2003
19/01/2011	mg/l	NV<0,001	NV<0,00005
20/01/2011	mg/l	NV<0,001	NV<0,00005
21/01/2011	mg/l	NV<0,001	NV<0,00005

### Criteri di Equivalenza

	METODO CADA ICP-OES	METODO CADA ICP-MS	METODO ISPRA
	EPA 3015A: 2007+ EPA 6010C: 2007	ISO 17294-2:2003	APAT IRSA CNR 3200 A2
Specificità del metodo	Al punto 2 (Campo di Applicazione) è riportato che: il metodo è applicabile all'analisi di matrici solide e liquide	Al punto 1 (Scopo) del metodo ISO 17294-2:2003 è riportato che: il metodo è applicabile alle acque potabili, sotterranee, superficiali, reflue ed eluati. Inoltre è applicabile a acque pretrattate mediante digestione acida.	Al punto 2 (Campo di Applicazione) del metodo APAT 3200A Man 29 2003 è riportato che: il metodo è applicabile alle acque di scarico e naturali (dolci e di mare).
Limite di rivelabilità	0,001mg/L	0,00005 mg/l	0,0001 mg/L
Incertezza	25,9 %	18,5 %	(*)
Limite di quantificazione	0,003 mg/l	0,0001mg/l	0,0005 mg/l

(\*) Sul metodo è riportato il valore di CV (Coefficiente di variazione) entro il 5% ottenuto su acqua deionizzata e non su una matrice reale, di conseguenza il valore indicato, non può essere utilizzato ai fini del calcolo dell'incertezza di misura in quanto la precisione determinata su acqua deionizzata non è paragonabile a quella determinata su una matrice reale.

### Conclusioni

Valutati i risultati ottenuti, considerato che il laboratorio CADA ha inserito, all'interno dell'ultima richiesta di accreditamento datata 23/09/2010, il metodo ISO 17294-2:2003 (ICP-MS), considerato che l'inserimento dello stesso nell'elenco prove accreditate verrà ufficializzato a breve e considerato che il metodo ISO 17294-2:2003 (ICP-MS) risulta essere migliore, dal punto di vista delle prestazioni analitiche, il laboratorio propone di sostituire, per l'analisi del mercurio, il metodo con ICP-Ottico (EPA 3015A: 2007+ EPA 6010C: 2007) con il metodo in ISO 17294-2:2003 (ICP-MS)



Chimica  
Applicata  
Depurazione  
Acque

**Allegati:**

- Cromatogrammi Analisi Cromatografia Ionica
- Dati grezzi relativi all'attività di validazione della determinazione di mercurio su acque reflue (Metodo ISO ISO 17294-2:2003)

Menfi 04/03/2011

Il Responsabile Tecnico del Laboratorio  
(Dott. Giuseppe Rocca)

Pagina 9 di 9