

Allegato I.2

Metodologie di campionamento e analisi



1.ANALISI DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

1.1.DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI MONITORAGGIO



La stazione di monitoraggio è costituita da una unità mobile contenente gli strumenti necessari per il prelievo e l'analisi degli inquinanti, sulla quale è installata una centralina per la rilevazione dei dati meteorologici.

Il sistema allestito all'interno della cabina di monitoraggio (foto a lato) è costituito da una serie di analizzatori di misura collegati ad un elaboratore/registratore dei dati rilevati.

1.1.1.ANALIZZATORE DI MONOSSIDO E BIOSSIDO DI AZOTO (ENVIRONNEMENT MOD. AC30M)

Il principio di misura dell'analizzatore è quello della chemiluminescenza sviluppata dalla reazione dell'ozono con l'ossido di azoto presente nel campione in esame.

La tecnica a doppia cella di misura permette l'eliminazione degli errori di ritardo e delle letture negative di NO₂.

Il fotomoltiplicatore fornisce in modo continuo i valori di NO e NO_x rilevati sullo stesso campione ed il microprocessore calcola, per differenza, quello di NO₂.



Il programma operativo controlla inoltre il funzionamento dei principali componenti dell'analizzatore (chopper, generatore di ozono, regolazioni temperature, portata campione) e corregge in modo automatico la deriva di zero.

1.1.2.ANALIZZATORE DI BLOSSIDO DI ZOLFO (THERMO MOD. 43A)

Il principio di misura dell'analizzatore è quello della fluorescenza pulsata UV, con selezione di una lunghezza d'onda che elimina qualsiasi interferenza. Uno speciale dispositivo, che non richiede di essere rigenerato, provvede ad eliminare eventuali interferenti, quali gli idrocarburi aromatici.

Il programma operativo effettua la sorveglianza completa dell'analizzatore, apportando le opportune correzioni per variazioni di temperatura e pressione del campione, dell'energia di eccitazione della lampada UV, della temperatura del sistema di rilevazione, di zero, ecc.; provvede inoltre alla validazione della calibrazione e delle informazioni in genere.

1.1.3.ANALIZZATORE DI MONOSSIDO DI CARBONIO (ENVIRONNEMENT MOD. 10M)

Il campione da analizzare è inviato alla cella di misura costituita da una camera a multiriflessione attraversata dalla radiazione IR. Detta radiazione, prima di entrare nella cella, attraversa una ruota a filtri con tre settori: un settore opaco, un settore vuoto ed un settore costituito da un filtro gassoso ripieno di CO.

La radiazione IR uscente dalla cella a multiriflessione dà così origine a tre segnali:

- ✓ **un segnale di zero:** quando la radiazione è intercettata dal settore opaco;
- ✓ **un segnale di misura:** la radiazione, attraversando il settore vuoto, è parzialmente assorbita dal CO contenuto nel campione;



- ✓ **un segnale di riferimento:** la radiazione IR è attenuata a causa dell'assorbimento da parte del CO contenuto nel filtro gassoso e nel campione.

Il circuito elettrico gestito dal microprocessore provvede alla demodulazione dei segnali, alla loro correlazione ed alla conversione in concentrazione del CO presente nel campione.

1.1.4.ANALIZZATORE DI POLVERI PM₁₀ (ENVIRONNEMENT MOD. MP101)

L'APM-1 è un sistema di campionamento e misura della concentrazione del materiale particolato in sospensione in atmosfera. L'analizzatore permette il prelievo di campioni rappresentativi di particelle in sospensione che vengono accumulate su membrane filtranti. Il sistema consente di effettuare "on-line" la determinazione della massa del campione di particolato raccolto mediante il metodo di attenuazione di raggi β impiegando una sorgente radioattiva di Carbonio (¹⁴C).

L'aspirazione dell'aria esterna avviene attraverso una testa di campionamento. Detta testa viene impiegata per avere un'efficienza elevata anche per particelle avente granulometria tale da sfuggire al collezionamento dell'inverted inlet previsto dalla regolamentazione. Poiché l'efficienza si mantiene molto elevata anche per particelle aventi elevato diametro aerodinamico, essa viene equipaggiata con un impattore che, alla portata di ingresso di 20 L/min, possiede un diametro aerodinamico di taglio pari a 10 μ m.

1.1.5.ANALIZZATORE DI OZONO (THERMO MOD. 49)

Il principio di misura dell'analizzatore è quello dell'assorbimento UV (253,7 nm).

Lo strumento analizza alternativamente l'aria di zero e l'aria ambiente. La differenza fra le due misure è causata dall'assorbimento UV dovuto all'ozono contenuto nel campione di aria.

La concentrazione di ozono viene quindi calcolata secondo la relazione di Lambert Beer.



1.1.6.ANALIZZATORE DI NMHC (MARCA NIRA)

Il campione da analizzare viene aspirato da un eiettore o pompa posta a valle della valvola di campionamento, con un filtro in ingresso in acciaio sinterizzato.

Il sistema prevede una valvola di campionamento rotativa, mediante la quale si introduce nel circuito di analisi una quantità di circa 0,5 cc di campione portato a pressione atmosferica (per ottenere campionamenti ripetibili), il tutto assemblato in una camera a temperatura costante.

Il campione in esame è introdotto in una colonna cromatografica dove il metano, più volatile degli altri idrocarburi, si separa. Dopo la rilevazione del metano ad opera di un rivelatore FID (a ionizzazione di fiamma), viene invertito il flusso del gas di trasporto nella colonna (Back-Flush). Gli idrocarburi rimanenti vengono riportati all'inizio della colonna e rilevati come unico segnale. La calibrazione viene eseguita automaticamente con frequenze fissate.

Tutti i parametri e le varie fasi del ciclo di misura sono gestite da un "PC embedded".

1.1.7.STAZIONE METEO (MICROS)

La stazione meteo è costituita dai seguenti sensori meteorologici:

Termoigrometro	sensore di temperatura e umidità schermato a ventilazione naturale, basato su tecnologia a microprocessore, ricalibrabile in campo
Anemometro	sensore a tre coppe per la misura della velocità del vento, basato su tecnologia a microprocessore, con uscita normalizzata
Barometro	sensore di misura della pressione basato sul principio piezometrico, con uscita analogica
Radiazione	sensore di misura della radiazione globale , con uscita analogica

1.1.8.CENTRO DI ELABORAZIONE DATI

I segnali provenienti dagli analizzatori e dai sensori meteorologici sono inviati ad un apposito elaboratore locale, costituito da un PC collegato ai vari analizzatori mediante una interfaccia di acquisizione dati. Il PC provvede alla trasformazione dei segnali nelle rispettive unità ingegneristiche, controlla la validità dei dati e li memorizza in un archivio locale, consultabile ed acquisibile.



1.2.CAMPIONAMENTO ED ANALISI DI INQUINANTI SPECIFICI

Gli inquinanti specifici sono stati campionati nella stessa posizione dove è stata installata la cabina per il monitoraggio in continuo degli inquinanti.

In mancanza di riferimenti normativi specifici ed uniformi per le diverse famiglie di composti, si è ritenuto opportuno effettuare campionamenti della durata di 24 ore per tutti i parametri presi in considerazione.

1.2.1.ACIDI INORGANICI (HCL E HF)

Il campionamento degli acidi inorganici presenti nell'aria è stato effettuato per mezzo di denuder. La linea è composta di due denuder in serie, seguiti da un filtro in acetato di cellulosa.

Questi sono selettori che permettono di separare i gas dalle particelle sfruttando il fenomeno della diversa diffusione nell'aria delle varie componenti inquinanti. Infatti le specie gassose hanno coefficienti di diffusione di circa 3 ordini di grandezza superiori a quelli delle particelle solide. In questo modo i gas hanno la possibilità di andare verso le pareti del denuder e reagire con opportuni reattivi depositati preventivamente sulle pareti, mentre le particelle, non modificando la propria traiettoria, attraversano i denuder e si depositano sul filtro di acetato di cellulosa posto a valle dei due denuder stessi.

Nel caso specifico i denuder sono stati ricoperti con un film di sodio carbonato che trattiene le specie di natura acida in esame (HCl e HF).

Il campionamento dell'aria è stato effettuato mediante una pompa aspirante disposta a valle del sistema, che lavora al flusso di circa 15 l/min. In queste condizioni si ha un'efficienza di campionamento delle specie gassose dell'ordine del 99%.

I denuder sono stati eluiti con acqua distillata e la soluzione ottenuta è stata analizzata mediante cromatografia ionica, impiegando uno strumento un Dionex DX 100.

Negli estratti acquosi sono stati determinati cloruri e fluoruri.



1.2.2.PCDD/PCDF E IPA

Il campionamento dei microinquinanti organici è stato effettuato tramite un dispositivo di prelievo "*High Volume sampler*", che lavora al flusso di circa 1 m³/min. Il sistema permette il prelievo di campioni rappresentativi di particelle in sospensione che vengono accumulate su membrane filtranti in fibra di vetro. L'aria viene campionata per mezzo di un sistema di pompaggio a flusso prestabilito attraverso una testa di prelievo antivento e antipioggia che permette il campionamento rappresentativo del materiale particolato sospeso.

Prima di dare inizio alla fase di estrazione è stata aggiunta una miscela di standard marcati, idonei alla quantificazione ed alla determinazione isomerospecifica, nonché al calcolo del recupero durante le fasi di estrazione, purificazione e arricchimento.

I microinquinanti organici sono stati estratti dal materiale particellare con miscela toluene:metanolo (9:1) in soxhelet per 300 cicli. I solventi provenienti dall'estrazione sono stati percolati su colonna contenente Na₂SO₄ anidro per eliminare l'umidità residua. Gli estratti sono stati portati a piccolo volume (circa 10 ml), previa aggiunta di tetradecano, sotto flusso di azoto a temperatura ambiente. In seguito sono stati riuniti tra di loro e poi concentrati.

Un'aliquota è stata destinata all'analisi degli IPA (1/10) e la rimanente alla determinazione di PCDD/PCDF.

1.2.2.1.Policlorodibenzodiossine e furani (PCDD/PCDF)

Per l'analisi di PCDD/PCDF l'aliquota di concentrato è stata trasferita quantitativamente su colonna multistrato (mista Na₂SO₄ anidro, gel di silice, gel di silice/nitrato d'argento, gel di silice/acido solforico, gel di silice), in seguito eluita con esano. L'eluato, previa concentrazione, è stato trasferito su micro colonna di allumina.

Si è eluito con una soluzione al 2% di cloruro di metilene in esano per separare i PCB. Si è eluito poi con una miscela esano-cloruro di metilene (1÷1) per raccogliere PCDD e PCDF. All'eluato contenente le diossine ed i furani è stato



aggiunto uno standard interno ($^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,3,4-TCDD, $^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,4,7,8,9-EsaCDD), per il calcolo dei recuperi, ed è stato sottoposto ad analisi HRGC-LRMS operante in SIM (FISONS QMD 1000).

L'analisi è stata condotta su colonna di silice fusa DB-5MS 60 m, \varnothing 0,25 mm spessore del film 0,25 μm . Il campione è stato iniettato in splitless, gas di trasporto He al flusso di 1,0 ml/min.

Per l'identificazione e la quantificazione dei possibili PCDD e PCDF è stato impiegato un programma SIM, riportando le masse ioniche caratterizzate da un segnale più intenso e/o meno soggetto ad interferenze.

Il valore medio di diossine e furani è stato calcolato effettuando la somma dei congeneri previamente moltiplicati per il rispettivo fattore di tossicità equivalente relativo alla 2,3,7,8-TetraCDD (FTE), come previsto dalla normativa vigente, che vengono di seguito riportati.

2,3,7,8-TetraCDD	1	1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	1,2,3,4,7,8-EsaCDF	0,1
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-EsaCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	0,1	2,3,4,6,7,8-EsaCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-EsaCDD	0,1	1,2,3,7,8,9-EsaCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01
OctaCDD	0,001	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	OctaCDF	0,001
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5		

Per i composti risultati inferiori al limite di rilevabilità analitico è stato assunto, ai fini della quantificazione, un valore pari alla metà del limite stesso. Tale valore viene computato nel calcolo delle somme.

1.2.2.2. Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Per la determinazione degli IPA la soluzione di estrazione è costituita da 500 ng di pirene D₁₀, benzo(a)pirene D₁₂, benzo(g,h,i)perilene D₁₂ e dibenzo(a,e)pirene D₆.



L'aliquota di estratto è stata concentrata a piccolo volume e trasferita su di una colonna di gel di silice.

Per eliminare gli interferenti la colonna è stata eluita con esano; successivamente, sono stati raccolti gli IPA con toluene e sono stati sottoposti ad analisi in HRGC-LRMS operante in SIM (FISONS QMD 1000).

L'analisi è stata condotta su colonna di silice fusa DB5MS 60 m, Ø 0,25 mm spessore del film 0,25 µm. Il campione è stato iniettato in splitless, gas di trasporto He al flusso di 1,0 ml/min.

1.2.3.METALLI PESANTI

I filtri provenienti dalla linea di denuder sono stati sottoposti a digestione a caldo con miscela acido nitrico/acido perclorico, per la determinazione dei metalli pesanti.

L'analisi è stata effettuata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico (Spettrofotometro UNICAM mod.969).



2.ANALISI DELLA QUALITÀ DELLE ACQUE

2.1.CAMPIONAMENTO ED ANALISI

I metodi di campionamento ed analisi adottati sono quelli pubblicati dal Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di Ricerca Sulle Acque nel Quaderno 100 *“Metodi analitici per le acque”*, dal Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI) e da autorevoli organismi internazionali quali l'ente americano Environmental Protection Agency (EPA) per la ricerca degli idrocarburi policiclici aromatici (EPA 610).



3.ANALISI DELLA QUALITÀ DEL SUOLO

La caratterizzazione dei suoli è stata effettuata eseguendo prelievi in profondità (indagini geognostiche), con lo scopo di tracciare un profilo stratigrafico degli stessi, e eseguendo prelievi superficiali (terreno calpestabile), con lo scopo di darne una caratterizzazione chimica.

3.1.CAMPIONAMENTO ED ANALISI

3.1.1.METALLI

I campioni medi sono stati essiccati in stufa o all'aria (determinazione del mercurio) ed in seguito sottoposti ad attacco acido per la solubilizzazione dei metalli presenti. Le modalità di solubilizzazione differiscono in base alle caratteristiche dei metalli da determinare, ovvero:

- ◇ digestione a freddo con miscele ternarie acido nitrico – acido solforico – acido perclorico per l'arsenico;
- ◇ digestione a caldo in pallone, munito di refrigerante a ricadere, con miscela solfonitrica per il mercurio;
- ◇ digestione a caldo, con miscela acido nitrico – acido perclorico, per gli altri metalli ricercati.

L'analisi è stata effettuata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico (strumento UNICAM mod. 969).

3.1.2.PCDD/PCDF E IPA

Dopo un'accurata omogeneizzazione dei terreni, sono stati prelevati circa 40 g di campione.

Prima di dare inizio alla fase di estrazione è stata aggiunta una miscela di standard marcati, idonei alla quantificazione ed alla determinazione isomerospecifica, nonché al calcolo del recupero durante le fasi di estrazione, purificazione e arricchimento.



I terreni sono stati trattati con una soluzione di HCl.

I microinquinanti organici sono stati estratti con miscela toluene:metanolo (9:1) in soxhelet per 300 cicli, previa aggiunta di solfato di sodio anidro.

I solventi provenienti dall'estrazione sono stati percolati su colonna contenente Na_2SO_4 anidro per eliminare l'umidità residua. Gli estratti sono stati portati a piccolo volume (circa 10 ml), previa aggiunta di tetradecano, sotto flusso di azoto a temperatura ambiente. In seguito sono stati riuniti tra di loro e poi concentrati.

Un'aliquota è stata destinata all'analisi degli IPA (1/10) e la rimanente alla determinazione di PCDD/PCDF.

3.1.2.1.Policlorodibenzodiossine e furani (PCDD/PCDF)

Per l'analisi di PCDD/PCDF l'aliquota di concentrato è stata trasferita quantitativamente su colonna multistrato (mista Na_2SO_4 anidro, gel di silice, gel di silice/nitrato d'argento, gel di silice/acido solforico, gel di silice), in seguito eluita con esano.

L'eluato, previa concentrazione, è stato trasferito su micro colonna di allumina.

Si è eluito con una soluzione al 2% di cloruro di metilene in esano per separare i PCB. Si è eluito poi con una miscela esano-cloruro di metilene (1÷1) per raccogliere PCDD e PCDF.

All'eluato contenente le diossine ed i furani è stato aggiunto uno standard interno ($^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,3,4-TCDD, $^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,4,7,8,9-EsaCDD), per il calcolo dei recuperi, ed è stato sottoposto ad analisi HRGC-LRMS operante in SIM (FISONS QMD 1000).

L'analisi è stata condotta su colonna di silice fusa DB-5MS 60 m, \varnothing 0,25 mm spessore del film 0,25 μm . Il campione è stato iniettato in splitless, gas di trasporto He al flusso di 1,0 ml/min.



Per l'identificazione e la quantificazione dei possibili PCDD e PCDF è stato impiegato un programma SIM, riportando le masse ioniche caratterizzate da un segnale più intenso e/o meno soggetto ad interferenze.

Il valore medio di diossine e furani è stato calcolato effettuando la somma dei congeneri previamente moltiplicati per il rispettivo fattore di tossicità equivalente relativo alla 2,3,7,8-TetraCDD (FTE), come previsto dalla normativa vigente, che vengono di seguito riportati.

2,3,7,8-TetraCDD	1	1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	1,2,3,4,7,8-EsaCDF	0,1
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-EsaCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	0,1	2,3,4,6,7,8-EsaCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-EsaCDD	0,1	1,2,3,7,8,9-EsaCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01
OctaCDD	0,001	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	OctaCDF	0,001
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5		

Per i composti risultati inferiori al limite di rilevabilità analitico è stato assunto, ai fini della quantificazione, un valore pari alla metà del limite stesso. Tale valore viene computato nel calcolo delle somme.

3.1.2.2. Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Per la determinazione degli IPA la soluzione di estrazione è costituita da 500 ng di pirene D₁₀, benzo(a)pirene D₁₂, benzo(g,h,i)perilene D₁₂ e dibenzo(a,e)pirene D₆.

L'aliquota di estratto è stata concentrata a piccolo volume e trasferita su di una colonna di gel di silice.

Per eliminare gli interferenti la colonna è stata eluita con esano; successivamente, sono stati raccolti gli IPA con toluene e sono stati sottoposti ad analisi in HRGC-LRMS operante in SIM (FISONS QMD 1000).



L'analisi è stata condotta su colonna di silice fusa DB5MS 60 m, Ø 0,25 mm spessore del film 0,25 µm. Il campione è stato iniettato in splitless, gas di trasporto He al flusso di 1,0 ml/min.



4.ANALISI DEL RUMORE

4.1.CAMPIONAMENTO

Per l'esecuzione dei rilievi è stato utilizzato un fonometro integratore (Larson Davis mod. 800B) fornito di microfono condensatore; lo strumento è predisposto per la misura del livello equivalente continuo (Leq) ed è equipaggiato con un complesso di filtri in terzo d'ottava per l'analisi in frequenza del rumore rilevato. Tutte le misure sono state eseguite in dB(A) (decibel A) con costante di tempo integrato "slow".

Lo strumento risponde alle norme omologative IEC per la classe 1 e viene tarato con frequenza annuale presso centri di taratura accreditati SIT.

Strumento	Modello	Costruttore	Matricola
Fonometro	800B	Larson & Davis	902
Preamplificatore	826B	Larson & Davis	780
Microfono	2541	Larson & Davis	2656
Calibratore acustico	CA250	Larson & Davis	1463

Durante tutte le misure il microfono del fonometro era munito di idonea cuffia anti vento; i rilievi sono stati eseguiti in assenza di precipitazioni ed in condizioni meteorologiche idonee.

Secondo le indicazioni della vigente normativa, le misurazioni sono state eseguite con tempi di misura sino ad un livello equivalente continuo (Leq) del rumore ambientale che non subisce più variazioni in assenza di fattori estranei di disturbo.

