
	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Caviglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 1/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

## Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Caviglia" (AR) - anno solare 2018




00	09/04/2018	Renato NACCI	Francesca CUCCI Graziano GHERI Claudio MAGI		Francesca CUCCI	Annalisa CARDELLI
		Italy TS			Italy TS	Italy TS
Rev.	Data	Redazione	Collaborazioni		Approvazione	Emissione



	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 3/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

## Indice

1.	PREMESSA .....	4
2.	CONTESTO TERRITORIALE DELLA CENTRALE E DEL PUNTO DI CAMPIONAMENTO .....	4
3.	POSIZIONE, ATTREZZATURA DI CAMPIONAMENTO E METODO DI PROVA .....	5
3.1.	Metodo del campionamento .....	6
4.	RISULTATI PER L'ANNO SOLARE 2018 .....	6
4.1.	Deposizione di metalli.....	6
4.2.	Deposizione delle specie ioniche.....	12
5.	CORRELAZIONI TRA SPECIE DEPOSITATE E PARAMETRI METEOROLOGICI	14
5.1.	Correlazione tra deposizioni di metalli e condizioni meteo .....	15
5.2.	Correlazioni tra deposizioni di specie ioniche e direzione del vento .....	16
6.	CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE .....	16
	APPENDICE A.....	18

 E&TS	Relazione Tecnica	19CHIRT010-00	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 4/20
			Uso Confidenziale

## 1. PREMESSA

A seguito della autorizzazione al potenziamento della centrale termoelettrica di Santa Barbara (AR), ENEL Thermal Generation, Italy Technical Support, ha provveduto ad installare una postazione "rurale" di fondo per la raccolta delle deposizioni atmosferiche come previsto dal DM 55/11/2004 (art. 2, p.to 7) confermata anche come prescrizione nel Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, prot. 0000044 del 07/02/13 "Autorizzazione integrata ambientale per l'esercizio della centrale termoelettrica "Santa Barbara" della società ENEL Produzione S.p.A., sita nel Comune di Cavriglia (AR) – Rinnovo".

Il sistema di campionamento delle deposizioni raccolte, è in ossequio al documento "ISTISAN 06/38 - *Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche*" dell'Istituto Superiore di Sanità.

I dati di deposizione di metalli e delle specie ioniche sono riassunti nel presente rapporto che include anche una elaborazione per ricercare e valutare eventuali correlazioni tra i dati analitici e quelli meteorologici, in primo luogo la direzione del vento; ciò allo scopo di individuare possibili direzioni preferenziali di provenienza delle specie chimiche depositate al suolo nella postazione di Parco Cavriglia. I dati meteorologici (anemologici e pluviometrici) utilizzati nel 2018 sono relativi alla stazione meteorologica di Pratomagno della rete SIR Toscana. Nel presente Rapporto sono presenti i risultati delle determinazioni di metalli totali e specie ioniche nelle deposizioni atmosferiche per l'anno solare 2018.

## 2. CONTESTO TERRITORIALE DELLA CENTRALE E DEL PUNTO DI CAMPIONAMENTO

La Centrale termoelettrica ENEL di S. Barbara, si trova in una zona pressoché pianeggiante (147 m s.l.m.) della omonima zona industriale del comune di Cavriglia (AR); essa ha una potenza complessiva di poco inferiore a 400 MW ed è esercita con gas naturale, come combustibile.

Il punto in cui è stata definita la postazione di campionamento, si trova all'interno del Parco naturale di Cavriglia; il suo posizionamento è a SO rispetto all'impianto ENEL, come mostrato dalla seguente Fig. 1, ad una quota di 698 m s.l.m.

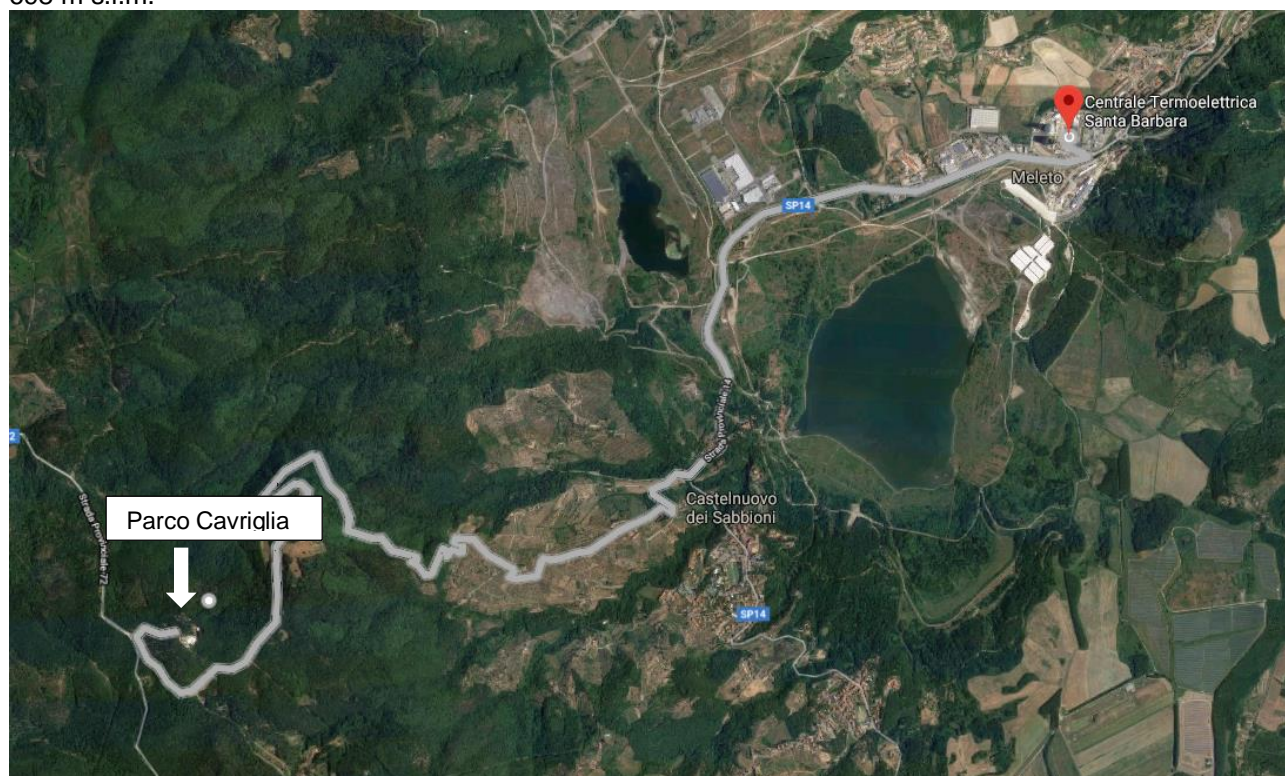



Fig.1 – Contesto territoriale del luogo d'indagine

	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 5/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

### 3. POSIZIONE, ATTREZZATURA DI CAMPIONAMENTO E METODO DI PROVA

La postazione di campionamento denominata "Parco Cavriglia" è ubicata presso la località di Cavriglia (AR) ed è identificata con le seguenti coordinate geografiche:

Nord	4823454 m
Est	695602 m
Altitudine	698 m s.l.m.

Sulla postazione è stato installato un deposimetro tipo "bulk", modello Depobulk® realizzato da Labservice Analytica S.r.l., secondo quanto previsto dal Rapporto Istisan 06/38 dell'Istituto Superiore di Sanità per il campionamento e l'analisi dei tassi di deposizione, in riferimento al D.Lgs.155/10 (attuazione della direttiva 2004/107/CE).

Il deposimetro è costituito da un recipiente di raccolta, da 10 L, munito di tappo (con guarnizione in PTFE), e da un sovrastante imbuto a parete cilindrica (diametro 25 cm  $\pm$  10%, rapporto tra altezza del parete cilindrica e diametro pari a 1:1 o maggiore, gambo corto), entrambi in materiale plastico (HDPE). L'imbuto e la bottiglia devono essere separabili per facilitarne la pulizia e il trasporto. Nessuna parte del deposimetro destinata a possibile contatto con il campione può essere in materiale metallico.


Per proteggere il campione dall'esposizione alla luce e al calore, con conseguente possibile formazione di alghe, bottiglia e imbuto vengono alloggiati dentro un tubo in materiale plastico opaco, il cui bordo superiore si trova all'altezza del bordo dell'imbuto.

Per minimizzare il riscaldamento del campione raccolto, il tubo è di colore chiaro e tra il tubo e il sistema di raccolta in materiale plastico, vi è un'intercapedine d'aria.

Il tubo è munito, nella sua parte superiore, di un anello esterno per la protezione da animali ed in particolare, per impedire agli uccelli di utilizzare come posatoio il bordo del campionatore.

Tramite struttura di sostegno, il deposimetro viene posizionato in modo che il bordo superiore dell'imbuto, si trovi ad un'altezza di circa 180 cm dal suolo.



 E&TS	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 6/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

### 3.1. Metodo del campionamento

La durata della raccolta di un singolo campione è compresa tra una settimana e un mese ( $30 \pm 2$  giorni; normalmente 1 mese civile). Campioni relativi a raccolte inferiori al mese possono essere uniti a formare un unico campione mensile (12 misure l'anno); nel caso del presente lavoro di indagine, si è osservato il periodo di campionamento mensile.

Il tappo o il foglio di carta o pellicola "Parafilm®", usati per chiudere o proteggere la bottiglia e l'imbuto, vengono rimossi nel sito di campionamento subito prima dell'esposizione.

Alla fine del campionamento, la bottiglia e l'imbuto vengono scollegati e, dopo aver chiuso la bottiglia con il tappo e avvolto l'imbuto con foglio di carta bibula, vengono trasportati in laboratorio protetti dalla luce e da possibili contaminazioni: la bottiglia viene chiusa con il tappo e avvolta in un contenitore scuro (es. una busta nera); l'imbuto viene chiuso con foglio di carta bibula sul bordo superiore e sul gambo e poi avvolto in contenitore scuro.

Il campione deve essere trasportato nella bottiglia di raccolta e non suddiviso per praticità in bottiglie più piccole, al fine di ridurre il rischio di contaminazione.

Nella successiva Tab. 1, una sinossi dei parametri determinati e dei metodi di prova applicati, oltre che il tipo di raccoglitore utilizzato per il campionamento.

Parametro	Raccoglitore	Metodo d'analisi
Determinazione di metalli pesanti (Al, As, Ba, Be, Cr, Co, Fe, Ni, Cd, Ti, Se, Te, Sb, Mn, Pd, Pt, Pb, Cu, Rh, Sn, V, Zn, Ti) nella deposizione secca	Serbatoio in HDPE	ISTISAN 06/38 UNI EN ISO 17294-2:2016
Determinazione del pH e della Conducibilità nella deposizione umida	Serbatoio in HDPE	APAT CNR IRSA 2060 Man. 29 2003;
Determinazione delle specie ioniche: Ca, Mg, Na, K, NH <sub>4</sub> , nella deposizione umida	Serbatoio in HDPE	Pretrattamento ISTISAN 06/38; UNI EN ISO 14911:2001; UNI EN ISO
Determinazione delle specie ioniche: Cl, SO <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nella deposizione umida	Serbatoio in HDPE	Pretrattamento ISTISAN 06/38; UNI EN ISO 10304-1:2007
Determinazione della specie ionica HCO <sub>3</sub> , nella deposizione umida	Serbatoio in HDPE	Pretrattamento ISTISAN 06/38; APAT CNR IRSA 2010 Man 29:2003


Tabella 1 – Parametri determinati, tipo di raccoglitore per il campionamento e metodi di riferimento.

## 4. RISULTATI PER L'ANNO SOLARE 2018

Nel presente lavoro, sono riportati i dati relativi alle determinazioni analitiche delle deposizioni e la loro quantificazione in termini di rateo; per le deposizioni di specie ioniche, è riportato anche il dato in termini di concentrazione assoluta.

### 4.1. Deposizione di metalli

Ogni singolo campione rinveniente dalla raccolta mensile delle deposizioni bulk, è stato trattato per come previsto dal metodo Istisan 06/38; la parte relativa ai solidi sospesi, presenti nella fase acquosa, è stata filtrata ed il filtro, comprensivo della fase solida trattenuta è stato successivamente sottoposto a mineralizzazione ed analisi.

	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Caviglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 7/20
			<i>Uso Confidenziale</i>


Laddove la fase acquosa si è presentata relativamente ridotta per la scarsità di precipitazioni, si è proceduto al recupero della fase solida, conformemente a quanto prescritto dal metodo di riferimento, Istisan 06/38.

Nella successiva Tabella 2, sono riportati i ratei della deposizione di metalli, ponendo pari a 0 la quantità dell'analita, quando questa risulta minore del Limite di rilevabilità (LdR) analitico dei metodi strumentali impiegati per le determinazioni dei metalli nelle soluzioni di dissoluzione dei filtri e nelle fasi acquose.

Nel caso in cui, dall'analisi di entrambe le fasi, il valore risulti inferiore al LdR, il rateo per ciascun analita è non calcolabile ("n.c." in tabella).

Nel caso in cui, anche solo in una delle due soluzioni la concentrazione di un analita risulti inferiore al LdR, il calcolo viene effettuato ponendo uguale a 0 l'unico valore minore del LdR.

Anno 2018		GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU
Al	[µg/m2/d]	0,8	n.c.	n.c.	n.c.	43,6	n.c.
As	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,2	n.c.
Ba	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	8,9	4,0	0,3
Be	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Co	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fe	[µg/m2/d]	20,6	48,9	48,1	7,5	124,5	11,9
Cr	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	5,3	0,2
Ni	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	15,8	5,1	8,5
Cd	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Se	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Te	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Sb	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Mn	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	34,2	0,3
Pd	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Pt	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	18,7
Pb	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1,4
Cu	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	5,2
Rh	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,6
Tl	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,2
Sn	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	679,1
V	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,5	0,0
Zn	[µg/m2/d]	37,0	71,1	42,0	4,9	21,2	0,3
Ti	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
<b>Tot</b>	[µg/m2/d]	<b>58,4</b>	<b>120,0</b>	<b>90,1</b>	<b>37,0</b>	<b>238,5</b>	<b>726,4</b>


	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 8/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

Anno 2018		LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC
Al	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	70,8	83,4
As	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Ba	[µg/m2/d]	0,2	n.c.	0,1	n.c.	13,4	27,2
Be	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Co	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fe	[µg/m2/d]	31,2	6,7	131,6	163,9	53,6	58,3
Cr	[µg/m2/d]	0,1	n.c.	0,9	0,1	n.c.	n.c.
Ni	[µg/m2/d]	0,3	2,9	2,9	0,2	n.c.	n.c.
Cd	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Se	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1,6	3,5
Te	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	3,4	0,0	n.c.	n.c.
Sb	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Mn	[µg/m2/d]	1,8	0,0	7,0	0,4	23,3	18,9
Pd	[µg/m2/d]	3,6	30,3	577,4	9,6	14,2	n.c.
Pt	[µg/m2/d]	36,8	107,9	771,3	612,2	n.c.	n.c.
Pb	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Cu	[µg/m2/d]	3,9	3,8	5,4	5,0	n.c.	8,3
Rh	[µg/m2/d]	83,5	3,5	249,4	123,0	n.c.	n.c.
Tl	[µg/m2/d]	0,2	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Sn	[µg/m2/d]	552,6	213,8	253,8	105,3	n.c.	n.c.
V	[µg/m2/d]	0,1	n.c.	0,3	n.c.	n.c.	n.c.
Zn	[µg/m2/d]	3,2	0,1	n.c.	n.c.	96,0	230,6
Ti	[µg/m2/d]	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,0
<b>Tot</b>	[µg/m2/d]	<b>717,4</b>	<b>368,9</b>	<b>2003,4</b>	<b>1019,6</b>	<b>273,0</b>	<b>430,1</b>


Tabella 2 - Ratei di deposizione mensile di metalli per il 2018 (fase solida e liquida). Nel calcolo del totale non vengono compresi i valori inferiori al LdR.

Nella successiva Tabella 3, sono riportati i ratei di deposizione dei metalli, calcolati ponendo le concentrazioni inferiori al LdR pari a ½ del LdR stesso, in accordo con le indicazioni del Rapporto ISTISAN 06/38, che rimanda al Rapporto ISTISAN 04/15. In questo caso, si ottiene sempre un valore di deposizione e la deposizione totale annuale viene ottenuta dalla somma dei valori maggiori del LdR e di quelli pari al LdR. Con questa convenzione, i ratei di Tabella 3 sono conservativi e sempre uguali o superiori a quelli di Tabella 2. Nel caso che risultino superiori, significa che in una delle due soluzioni analizzate l'analita aveva una concentrazione minore del LdR.



	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 9/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

Anno 2018		GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU
Al	[µg/m2/d]	0,82	1,00	1,00	1,00	43,56	n.c.
As	[µg/m2/d]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,18	0,02
Ba	[µg/m2/d]	0,10	0,10	0,10	8,93	3,99	0,25
Be	[µg/m2/d]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Co	[µg/m2/d]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	[µg/m2/d]	20,57	48,89	48,11	7,46	124,46	11,88
Cr	[µg/m2/d]	0,20	0,20	0,20	0,20	5,25	0,17
Ni	[µg/m2/d]	0,03	0,03	0,03	15,79	5,12	8,49
Cd	[µg/m2/d]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Se	[µg/m2/d]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Te	[µg/m2/d]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Sb	[µg/m2/d]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mn	[µg/m2/d]	0,10	0,10	0,10	0,10	34,21	0,25
Pd	[µg/m2/d]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Pt	[µg/m2/d]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	18,68
Pb	[µg/m2/d]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	1,36
Cu	[µg/m2/d]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	5,18
Rh	[µg/m2/d]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,59
Tl	[µg/m2/d]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,17
Sn	[µg/m2/d]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	679,12
V	[µg/m2/d]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,54	0,00
Zn	[µg/m2/d]	37,01	71,11	42,02	4,86	21,15	0,25
Ti	[µg/m2/d]	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
<b>Tot</b>	[µg/m2/d]	<b>59,62</b>	<b>122,22</b>	<b>92,35</b>	<b>39,12</b>	<b>239,22</b>	<b>727,03</b>

	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 10/20
			<i>Uso Confidenziale</i>


Anno 2018		LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC
Al	[µg/m2/d]	1,00	1,00	1,00	1,00	70,75	83,36
As	[µg/m2/d]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ba	[µg/m2/d]	0,18	0,10	0,09	0,10	13,44	27,17
Be	[µg/m2/d]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Co	[µg/m2/d]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	[µg/m2/d]	31,17	6,67	131,58	163,88	53,62	58,33
Cr	[µg/m2/d]	0,09	0,20	0,94	0,09	0,20	0,20
Ni	[µg/m2/d]	0,29	2,87	2,91	0,18	0,03	0,03
Cd	[µg/m2/d]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Se	[µg/m2/d]	0,03	0,03	0,03	0,03	1,64	3,51
Te	[µg/m2/d]	0,01	0,01	3,39	0,00	0,01	0,01
Sb	[µg/m2/d]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mn	[µg/m2/d]	1,85	0,00	7,05	0,35	23,35	18,87
Pd	[µg/m2/d]	3,60	30,31	577,35	9,65	14,15	0,02
Pt	[µg/m2/d]	36,84	107,89	771,34	612,20	0,02	0,02
Pb	[µg/m2/d]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cu	[µg/m2/d]	3,86	3,78	5,36	5,00	0,05	8,30
Rh	[µg/m2/d]	83,46	3,45	249,35	122,97	0,01	0,01
Tl	[µg/m2/d]	0,18	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Sn	[µg/m2/d]	552,63	213,82	253,76	105,26	0,03	0,03
V	[µg/m2/d]	0,09	0,02	0,28	0,02	0,02	0,02
Zn	[µg/m2/d]	3,22	0,08	0,50	0,50	96,03	230,60
Ti	[µg/m2/d]	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00
<b>Tot</b>	[µg/m2/d]	<b>719,08</b>	<b>370,83</b>	<b>2005,54</b>	<b>1021,83</b>	<b>273,96</b>	<b>430,59</b>

Tabella 3 - Ratei di deposizione mensile di metalli per il 2018 (fase solida e liquida). Nel calcolo vengono compresi i valori inferiori al LdR valutati come ½ del LdR.

I dati ottenuti, includendo meta del LdR, evidenziano che le maggiori deposizioni di metalli sono ascrivibili a Fe, Zn, Mn e Ti. Più del Ti, è presente anche l'Al, in termini assoluti, ma la sua distribuzione nel periodo considerato (intero anno solare 2018), è alquanto limitata (soli primi tre mesi dell'anno) e pertanto lo si ritiene poco attendibile per una corretta correlazione con gli altri elementi. Rimane evidente come questi metalli, siano da considerare di origine crostale e non antropogenica.

Nell'intento di verificare se nel periodo considerato (2018) i metalli più abbondanti nelle deposizioni in esame, avessero un'origine comune, è stata eseguita un'analisi statistica delle correlazioni esistenti tra di essi, valutando il valore del coefficiente di correlazione di Pearson. Tale coefficiente assume il valore di +1 nel caso di massima correlazione positiva e -1 nel caso di massima correlazione negativa, mentre zero indica l'assenza di correlazione.


I risultati dell'elaborazione, sono riportati nella successiva Tabella 4.

	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Caviglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 11/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

2018	Fe	Pd	Pt	Rh	Sn	Zn
<b>Fe</b>	1,00					
<b>Pd</b>	0,43	1,00				
<b>Pt</b>	<b>0,73</b>	<b>0,77</b>	1,00			
<b>Rh</b>	<b>0,63</b>	<b>0,86</b>	<b>0,93</b>	1,00		
<b>Sn</b>	-0,21	0,14	0,12	0,27	1,00	
<b>Zn</b>	-0,05	-0,21	-0,33	-0,33	-0,42	1,00

Tabella 4 – Coefficiente di correlazione di Pearson tra i metalli maggiormente depositati nel 2018.

Per i campioni mensili di Parco Caviglia (n=12 dati), il coefficiente di Pearson  $r_P$  indica una correlazione significativa quando è pari o maggiore a 0,58 (ad un livello di probabilità del 95%, per il caso di 12 dati indipendenti, il coefficiente di Pearson  $r_P$ , indica una correlazione significativa quando è pari o maggiore a 0,58).

	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 12/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

#### 4.2. Deposizione delle specie ioniche

Nella Tabella 5, sono riportati i valori della precipitazione mensile raccolta, espressa in mm, e i risultati delle analisi chimiche condotte sui campioni di deposizioni umide, espressi in termini di concentrazione degli analiti (mg/L), ad esclusione del pH (unità di pH) e della conducibilità (mS/cm).


Anche per queste deposizioni, si applicano criteri già esposti per le deposizioni dei metalli.

Anno 2018		GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU
precipitazione mm		118,6	226,4	250	93,2	146,8	104,2
pH		5,61	6,61	6,89	7,89	7,64	8,22
Cond	[mS/cm]	0,8	13,9	14,9	0,8	0,3	2,2
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	<0,1	1,80	<0,1	4,00	32,00	2,80
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	1,70	2,50	0,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
K <sup>+</sup>	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	6,70
Na <sup>+</sup>	mg/l	4,00	1,50	1,10	5,60	7,80	2,60
Cl <sup>-</sup>	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	160,00	21,00	<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	14,00
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	5,20	6,30	7,50	42,20	43,50	45,10

Anno 2018		LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC
precipitazione mm		18,4	81	47,4	119,2	98,8	99,8
pH		8,38	8,28	8,25	8,34	7,2	8,4
Cond	[mS/cm]	3,8	2,4	2,8	2,6	0,03	0,04
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	7,20	1,80	2,10	4,60	1,00	1,40
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
K <sup>+</sup>	mg/l	1,40	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na <sup>+</sup>	mg/l	1,00	<0,1	<0,1	2,00	5,20	6,70
Cl <sup>-</sup>	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	21,00	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	57,40	45,50	45,10	57,50	22,00	22,00

Tab. 5 – Valori di concentrazione di specie ioniche nei campioni mensili di precipitazioni umide.


Nella successiva Tabella 6, i ratei di deposizione delle specie ioniche, comprensive dei i valori inferiori al LdR valutati come ½ del LdR

 E&TS	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 13/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

Anno 2018		GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU
precipitazione mm		118,6	226,4	250	93,2	146,8	104,2
pH		5,61	6,61	6,89	7,89	7,64	8,22
Cond	[mS/cm]	0,8	13,9	14,9	0,8	0,3	2,2
Ca <sup>2+</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,10</b>	<b>14,55</b>	<b>0,10</b>	<b>12,43</b>	<b>161,99</b>	<b>9,41</b>
Mg <sup>2+</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>5,28</b>	<b>12,66</b>	<b>0,10</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>
K <sup>+</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>22,52</b>
Na <sup>+</sup>	[mg/m2/d]	<b>14,83</b>	<b>12,13</b>	<b>8,59</b>	<b>17,40</b>	<b>39,48</b>	<b>8,74</b>
Cl <sup>-</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>497,07</b>	<b>106,30</b>	<b>0,01</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>47,06</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/m2/d]	<b>19,27</b>	<b>50,94</b>	<b>58,59</b>	<b>131,10</b>	<b>220,20</b>	<b>163,36</b>

Anno 2018		LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC
precipitazione mm		18,4	81	47,4	119,2	98,8	99,8
pH		8,38	8,28	8,25	8,34	7,2	8,4
Cond	[mS/cm]	3,8	2,4	2,8	2,6	0,03	0,04
Ca <sup>2+</sup>	[mg/m2/d]	<b>4,42</b>	<b>4,56</b>	<b>3,56</b>	<b>18,28</b>	<b>3,09</b>	<b>4,66</b>
Mg <sup>2+</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>
K <sup>+</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,86</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
Na <sup>+</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,61</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>7,95</b>	<b>16,06</b>	<b>22,29</b>
Cl <sup>-</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/m2/d]	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/m2/d]	<b>12,88</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/m2/d]	<b>37,66</b>	<b>125,30</b>	<b>82,27</b>	<b>244,36</b>	<b>67,93</b>	<b>73,19</b>

Tab. 6 – Ratei di deposizione di specie ioniche determinati nelle precipitazioni umide.

 E&TS	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 14/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

Anche sui dati delle deposizioni umide del 2018, è stata eseguita una ricerca delle possibili correlazioni fra le specie, sempre secondo la correlazione di Pearson.

I valori dei coefficienti di correlazione (Rp) sono mostrati di seguito, evidenziando in neretto i coefficienti pari o maggiori di 0,50.

2018	Ca	Mg	NH4	K	Na	Cl	SO4	NO3	HCO3
<b>Ca</b>	1,00								
<b>Mg</b>	<b>0,93</b>	1,00							
<b>NH4</b>	0,00	0,00	1,00						
<b>K</b>	-0,08	-0,13	0,00	1,00					
<b>Na</b>	<b>0,77</b>	<b>0,79</b>	0,00	-0,12	1,00				
<b>Cl</b>	0,00	0,00	<b>1,00</b>	0,00	0,00	1,00			
<b>SO4</b>	0,16	0,50	0,00	-0,11	0,31	0,00	1,00		
<b>NO3</b>	-0,10	-0,15	0,00	<b>0,97</b>	-0,19	0,00	-0,14	1,00	
<b>HCO3</b>	<b>0,57</b>	<b>0,52</b>	0,00	0,24	0,31	0,00	0,21	0,17	1,00

Tabella 7 – Coefficienti di correlazione di Pearson tra specie ioniche per l'anno 2018.

Come possibile osservare, le maggiori correlazioni riguardano bicarbonati di magnesio e calcio, oltre a nitrato di potassio e cloruro d'ammonio.

## 5. CORRELAZIONI TRA SPECIE DEPOSITATE E PARAMETRI METEOROLOGICI

Di seguito, si è proceduto ad un tentativo di individuare la correlazione tra le condizioni meteorologiche, e la deposizione di metalli e di specie ioniche. A tale scopo, sono stati considerati i dati meteorologici (direzione e velocità del vento e pluviometrici) della stazione meteo di Pratomagno della rete SIR della Toscana; le rose dei venti mensili sono riportate in Appendice A.

I dati di piovosità, in mm di precipitazione, sono riassunti nella Tabella 8. Essendo stati considerati i dati della postazione di Pratomagno, per le precipitazioni, esse pur avendo un andamento analogo a quello di Parco Cavriglia, possono differire per i valori assoluti rilevati al deposimetro; il numero di giorni piovosi è conteggiato per piovosità giornaliera > 1,0 mm.


Anno 2018	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC
n° giorni piovosi	9	13	17	7	12	4	4	6	5	6	11	13
piovosità totale (mm)	118,6	226,4	250	93,2	146,8	104,2	18,4	81	47,4	119,2	98,8	99,8
Media piovosità su giorni di pioggia	13,2	17,4	14,7	13,3	12,2	26,1	4,6	13,5	9,5	19,9	9,0	7,7

Tabella 8 – Andamento pluviometrico anno 2018

I dati di piovosità, mostrano un andamento caratteristico della zona, con precipitazioni essenzialmente verificatesi nel periodo autunno – inverno e tardo primaverile, con l'eccezione del mese di giugno, che ha presentato una abbondante piovosità.

Per quanto attiene il vento, nel 2018 si è avuto un forte predominio di correnti provenienti dai settori N-NE e poi, con minore frequenza, da SO-O mentre sono molto basse le componenti dagli altri settori.



	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Caviglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 15/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

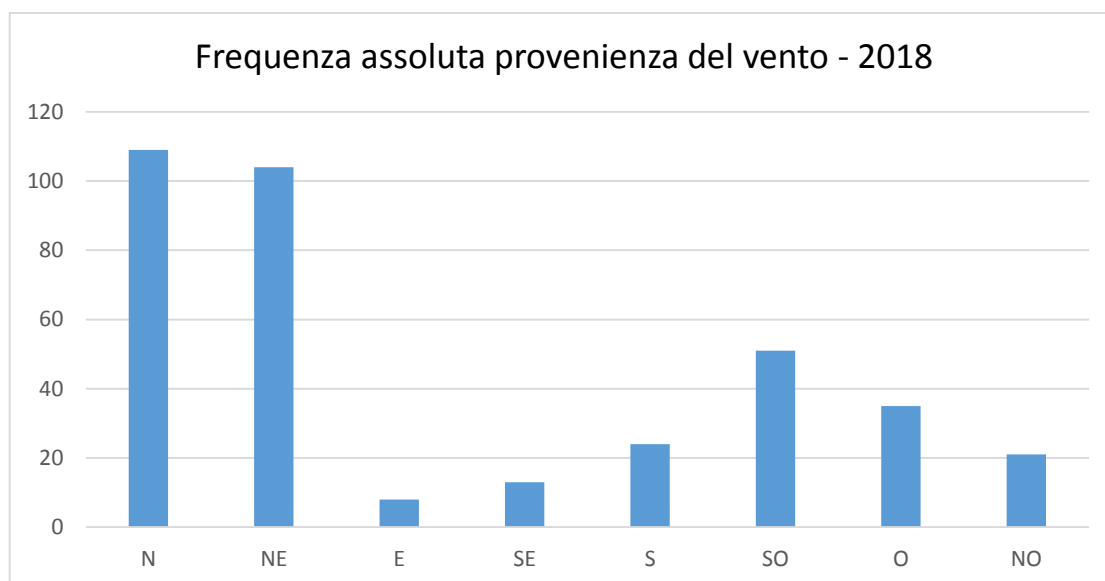


Grafico 2 – Frequenza assoluta annuale dei dati di provenienza del vento - 2018

### 5.1. Correlazione tra deposizioni di metalli e condizioni meteo

La metodologia di campionamento, impone una trattazione congiunta delle deposizioni, dal momento che secondo quanto dettato dal metodo Istisan 06/38, le precipitazioni devono essere valutate per come accadono, ed eventualmente, nella contemporaneità dei fenomeni di precipitazione atmosferica.

Pertanto, solo per comodità si riportano le valutazioni delle deposizioni, divise tra metalli e specie ioniche.


La ricerca di correlazioni tra la frequenza delle direzioni di provenienza del vento e il rateo di deposizione di alcuni metalli, espresso in  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ , è stata eseguita valutando il valore assunto dal coefficiente di Pearson e, per evitare di introdurre false correlazioni positive, sono stati utilizzati solo i dati dei metalli con la maggior parte dei valori mensili superiori al LdR. Come già introdotto, tale coefficiente assume il valore di +1 nel caso di massima correlazione positiva e -1 nel caso di massima correlazione negativa, mentre zero indica l'assenza di correlazione. I risultati di dettaglio dell'analisi di correlazione sono riportati in Tabella 9.

2018	N	NE	E	SE	S	SO	O	NO
<b>Fe</b>	0,30	0,24	-0,48	-0,52	-0,31	0,11	-0,32	-0,18
<b>Pd</b>	0,38	-0,17	-0,24	-0,33	-0,54	-0,16	0,18	0,09
<b>Pt</b>	0,33	0,03	-0,33	-0,50	-0,47	-0,10	-0,05	0,17
<b>Rh</b>	0,36	-0,11	-0,29	-0,36	-0,57	-0,10	0,08	0,20
<b>Sn</b>	<b>0,52</b>	-0,51	0,10	-0,06	-0,19	-0,50	0,15	<b>0,52</b>
<b>Zn</b>	0,02	-0,03	-0,25	0,11	0,23	0,14	0,03	-0,35

Tabella 9 – Coefficiente di Pearson per l'analisi di correlazione tra frequenza assoluta di provenienza del vento e rateo di deposizione di metalli.

Nella tabella precedente, sono stati riportati in grassetto i valori dei coefficienti di Pearson maggiori di 0,5 al fine di evidenziare la presenza di una potenziale correlazione, ma valori maggiori di 0,5 hanno anche ovviamente un maggiore significato statistico.

Come possibile osservare, le maggiori correlazioni tra deposizione di metalli e provenienza dei venti, riguardano correnti non legate alla direzione sottoposta al sito della Centrale di S. Barbara (NE) la quale, come già detto in precedenza, si trova in una zona pressoché pianeggiante (147 m. s.l.m.), ben al di sotto del punto di campionamento di Parco Caviglia, posto ad una quota di 698 m. s.l.m.

	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Caviglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 16/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

L'insieme delle osservazioni fatte fin qui, unite alle risultanze delle elaborazioni e la mancanza di nette correlazioni con direzioni ricorrenti di provenienza del vento è coerente con un meccanismo di deposizione riconducibile principalmente contributi locali dell'intorno della postazione di Parco Caviglia.

## 5.2. Correlazioni tra deposizioni di specie ioniche e direzione del vento

Per quanto attiene le deposizioni umide delle specie ioniche, la loro correlazione, sempre secondo Pearson, è riportata nella successiva tabella 10.

2018	N	NE	E	SE	S	SO	O	NO
<b>Ca</b>	0,20	0,22	-0,29	-0,38	-0,23	0,03	-0,17	-0,16
<b>Mg</b>	0,00	0,28	-0,18	-0,20	-0,25	0,02	0,12	-0,25
<b>NH4</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>K</b>	0,37	-0,26	0,12	-0,01	0,25	-0,47	0,02	0,06
<b>Na</b>	-0,07	0,30	-0,29	-0,05	0,07	0,19	-0,01	-0,53
<b>Cl</b>	-0,27	0,23	0,35	-0,18	0,00	0,12	-0,27	0,20
<b>SO4</b>	-0,48	0,43	0,07	0,20	-0,06	-0,12	<b>0,65</b>	-0,34
<b>NO3</b>	0,38	-0,34	0,15	0,05	0,19	-0,47	0,06	0,15
<b>HCO3</b>	0,06	0,19	-0,06	-0,01	0,14	-0,19	0,16	-0,47

Tabella 10 – Coefficiente di Pearson per l'analisi di correlazione tra frequenza assoluta di provenienza del vento e rateo di deposizione di specie ioniche.


Dalla precedente tabella 10, appare evidente come la correlazione per le specie ioniche, sia limitata a correnti occidentali, una direzione del vento non legata all'impianto termoelettrico di S. Barbara.

## 6. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

L'indagine condotta per il sito denominato "Parco Caviglia" si è svolta in ossequio a quanto riportato nel documento "ISTISAN 06/38 – *Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche*" dell'Istituto Superiore di Sanità.


A seguito delle valutazioni conseguenti ai dati resi disponibili dalle analisi dei campioni e dei fenomeni meteorologici, riportati nel presente documento, si ritiene possibile formulare le seguenti considerazioni conclusive:

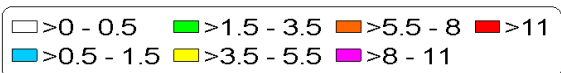
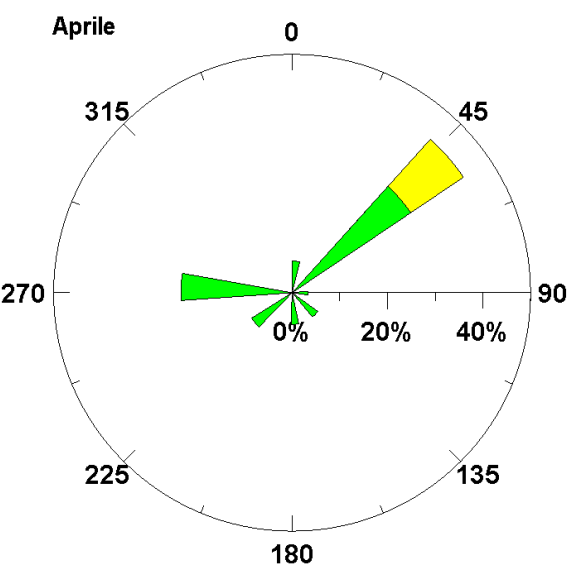
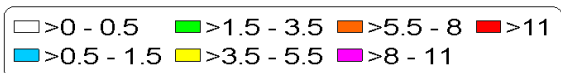
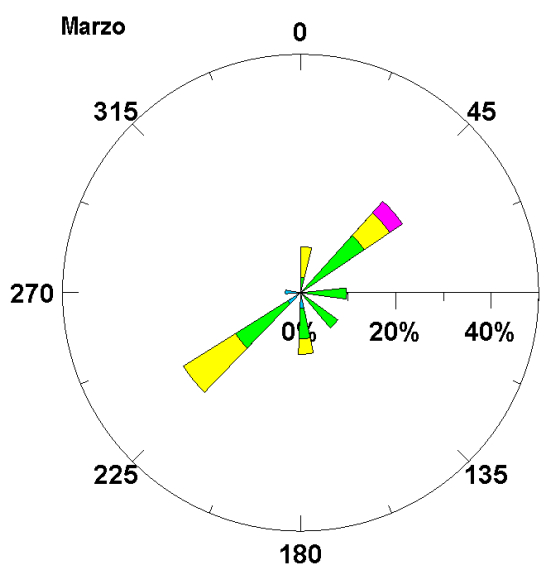
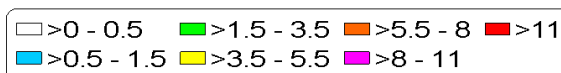
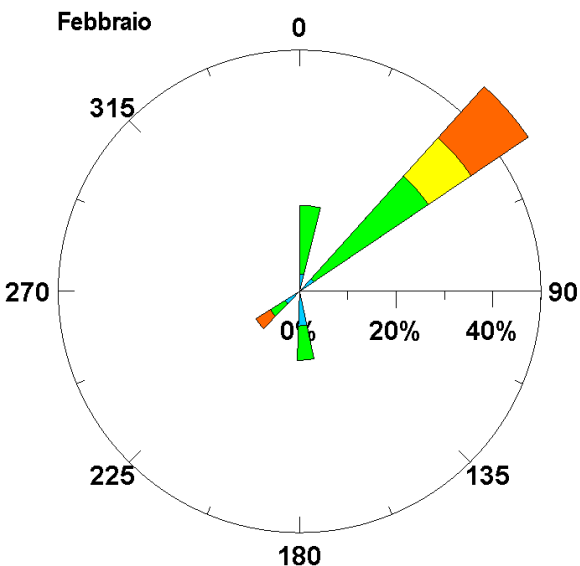
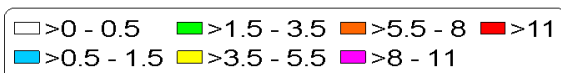
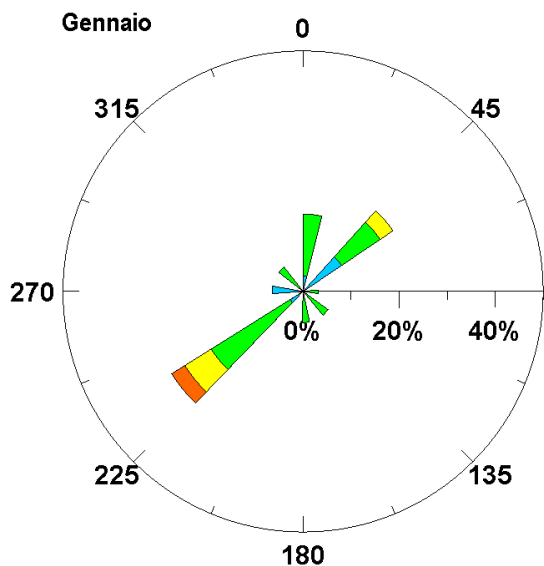
- La deposizione dei metalli, è costituita essenzialmente da Pt, Sn, Pd e Fe, che data la loro specificità, lasciano presumere un contributo locale, prossimo al punto di campionamento.
- I metalli pesanti, nel loro complesso, raggiungono valori di deposizione di poche decine di µg
- I valori di pH delle frazioni acquose, rivelano caratteristiche di lieve acidità nei primi tre mesi dell'anno, per poi stabilizzarsi su valori mediamente tendenti all'alcalinità, rimanendo comunque sempre appena al di sopra della neutralità;
- Le specie ioniche, sono essenzialmente costituite dallo ione bicarbonato e dai solfati, seguiti dal Ca e dal Na.
- Per quanto attiene la ricerca di possibili correlazioni tra metalli e specie ioniche e le variabili meteorologiche, in primo luogo piovosità e le direzioni dei venti, si è utilizzato un approccio relativo all'analisi del valore assunto dal coefficiente di correlazione di Pearson tra ratei di deposizione mensile delle specie chimiche e la frequenza mensile della direzione del vento: come mostrato, le principali correlazioni dei metalli maggiormente depositati, riguardano correnti provenienti da N e NO, quest'ultima di direzione diametralmente opposta al sito della CTE di S. Barbara e ciò, trova una possibile giustificazione con l'orografia del contesto territoriale del sito esaminato.


	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 17/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

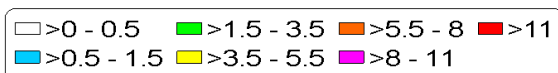
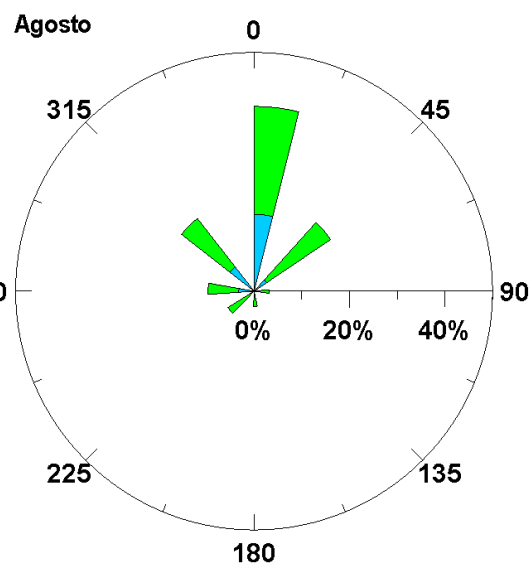
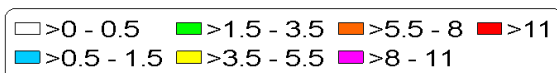
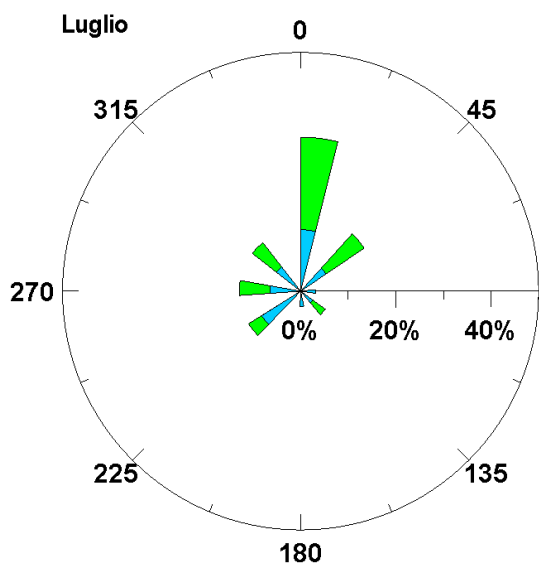
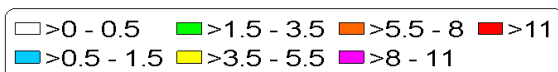
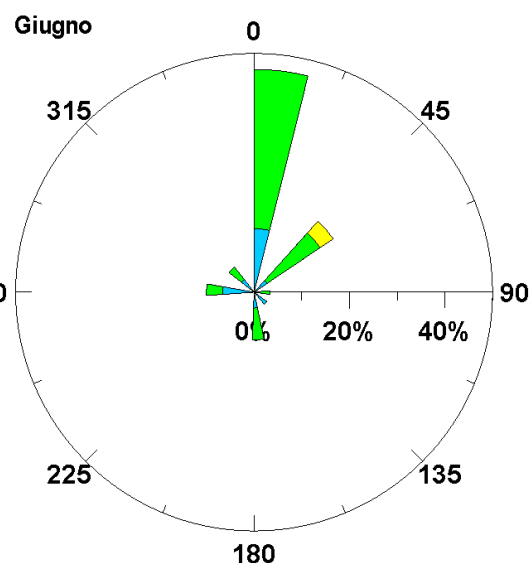
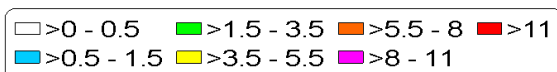
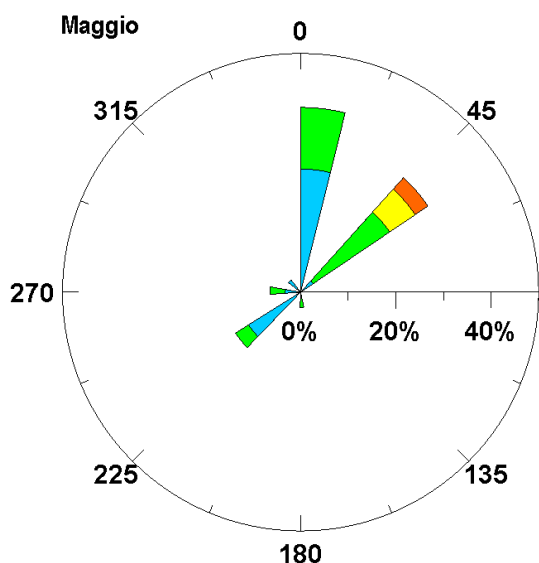
## APPENDICE


Rose dei venti mensili località Pratomagno- anno 2018  
(Fonte dei dati: SIR Toscana)

	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 18/20
			<i>Uso Confidenziale</i>



	Relazione Tecnica	19CHIRT010-00	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 19/20
			Uso Confidenziale



	<b>Relazione Tecnica</b>	<b>19CHIRT010-00</b>	09/04/2019
	Determinazione del rateo di deposizioni atmosferiche totali di metalli e di specie ioniche per la postazione di "Parco Cavriglia" (AR) - anno solare 2018		Pagina/Sheet 20/20
			<i>Uso Confidenziale</i>

