

Area Vasta Costa – Dipartimento di Livorno
Via G. Marradi, 114 – 57126 LIVORNO

N. Prot Vedi segnatura informatica cl. LI.01.17.08/1.303

Del 06/02/2019

a mezzo:

PEC

Comune di Rosignano Mar.mo
U. O. Ambiente, Igiene Urbane e Tutela degli Animali
comune.rosignanomarittimo@postacert.toscana.it

Alla Capitaneria di Porto di Livorno – Guardia Costiera
Ufficio Locale Marittimo di Vada Att.ne C 1° cl Np G. Laganà
dm.livorno@pec.mit.gov.it

Oggetto: Esiti delle attività svolte durante l'intervento presso le "Spiagge Bianche" e Solvay Chimica Italia S.p.A. del 14/01/2019 e 18/01/2019

Facendo seguito alla nostra relazione del 07/11/2018 prot 78861, sul fenomeno di ritrovamento di materiale solido biancastro granulare trovato sulla battigia a nord del Fosso Bianco in Località Spiagge Bianche di Vada, visto il ripetersi del fenomeno nel gennaio u.s., si riportano le attività svolte dai tecnici del Dipartimento ARPAT di Livorno sulle matrici ambientali interessate con sopralluoghi e campionamenti nelle giornate del 14 e 18 gennaio 2019 nonché i risultati analitici sui campioni prelevati.

ATTIVITA' EFFETTUATE IN CAMPO

In data 14 gennaio 2019 nostri tecnici sono intervenuti presso le "Spiagge Bianche" in Località Vada -Rosignano Marittimo effettuando le seguenti verifiche:

- ispezione presso lo scarico generale della Solvay Chimica Italia S.p.A dove il cosiddetto Fosso Bianco recapita a mare. Dalla visione dello scarico, all'altezza del punto in cui è installata la telecamera di Solvay Chimica Italia S.p.A. (esterno al punto di prelievo ufficiale e nella zona di posizionamento delle panne), non si è osservato nulla di anomalo, ovvero non vi era presenza di materiale granulare in sospensione, né presenza di schiume; la verifica delle panne posizionate stabilmente nel Fosso non ha evidenziato presenza di materiale trattenuto.



Foto 1: Confluenza del fosso bianco prima delle panne



Foto 2: Vista del fosso bianco dopo le panne e della telecamera di videosorveglianza della Solvay



Foto 3: Vista del fosso bianco dopo le panne e della telecamera di videosorveglianza della Solvay

- Ispezione del tratto di spiaggia antistante lo scarico Solvay, dove risultava presente una ridottissima quantità di materiale granulare; una quantità rilevante di tale materiale è stata invece rinvenuta alla fine della spiaggia bianca (in direzione Nord) e più precisamente sulla scogliera prima del canale di adduzione acqua dell'impianto Solvay. La quantità di materiale spiaggiato, risultava più consistente rispetto a quanto evidenziato durante il fenomeno dell'ottobre 2018. (foto 4)
- è stato effettuato il campionamento di tale materiale (foto 5 e 6) costituente un sottile strato (massimo un centimetro di spessore) dalla zona di maggior accumulo (la scogliera a nord della spiaggia) (**campione n. 100 e 101**).



Foto 4: Particolare del materiale granulare depositato dal mare sulla battigia delle spiagge bianche



Foto 5: Particolare del campionamento del materiale granulare rinvenuto sulla battigia

- è stato effettuato un campionamento di acqua di mare (foto 7) antistante la scogliera per la valutazione della tossicità (**campione n. 99**).



Foto 6: Particolare del campionamento del materiale granulare rinvenuto sulla battigia delle spiagge bianche



Foto 7: Particolare del campionamento delle acque di mare

- Ispezione all'interno dello stabilimento Solvay Chimica Italia S.p.A., con acquisizione di informazioni e documentazione inerente registrazioni delle attività svolte per il rispetto delle prescrizioni sul monitoraggio dell'insorgenza di schiume e valori relativi alle portate dell'impianto, alla marcia, al valore di pH nelle giornate da venerdì 05 ottobre 2018 alla data del sopralluogo (14/01).

Successivamente, in data 18 gennaio 2019, ARPAT ha effettuato un secondo sopralluogo presso le spiagge bianche, per valutare lo stato dei luoghi, anche in riferimento ad ulteriori segnalazioni sopraggiunte, potendo verificare che:

- è stata riscontrata ancora una volta la presenza di materiale solido, di tipo granulare e di colore biancastro, nella stessa zona in cui è stato riscontrato nel sopralluogo precedente; .

Nel corso di tale sopralluogo è stato effettuato un ulteriore campionamento del materiale biancastro spiaggiato per determinazioni chimiche (metalli e tensioattivi) (**campione n. 166**).

Durante la stessa giornata è stata eseguita una ispezione all'interno dello stabilimento Solvay Chimica Italia S.p.A., con acquisizione di informazioni e documentazione inerente registrazioni delle attività svolte per il rispetto delle prescrizioni sul monitoraggio dell'insorgenza di schiume e valori relativi alle portate dell'impianto, alla marcia, al valore di pH nelle giornate dal 15 gennaio 2019 alla data del sopralluogo. E' stato inoltre effettuato un campione dello scarico generale Solvay per la ricerca dei parametri solidi sospesi totali, ammoniaca e pH (**campione n. 165**);

ATTIVITA' DI VERIFICA DOCUMENTALE

In data 22/01/2019 la Soc Solvay ha inviato la documentazione richiesta nei sopralluoghi effettuati; in merito alla documentazione trasmessa sopra richiamata si rappresenta quanto segue.

La Società ha dichiarato che l'impianto Sodiera nel periodo 14/01/2019 – 18/01/2019 era regolarmente in marcia, mediamente alta e regolare (1850÷1900 t/g), con variazioni di marcia in due occasioni:

- nella giornata del 15 gennaio, dalle ore 13,30 circa fino alle ore 19:00 circa, per normali ed usuali manovre sulla rete vapore di stabilimento;
- nella giornata del 16 gennaio, dalle ore 7.00 circa alle ore 13,00 circa, si è verificata una riduzione di marcia, pari a circa 400 t/g, a causa della fermata di un trasportatore di soda leggera verso gli stoccaggi relativi e della concomitante indisponibilità di un seccatoio della soda densa che era stato fermato per manutenzione.

La Società ha inoltre dichiarato che gli scarichi provenienti dall'impianto Sodiera non hanno presentato alcuna anomalia nel periodo in questione, evidenziando a corredo di tali affermazioni una tabella riassuntiva riportante i valori medi orari di portata allo scarico finale (SF) e della marcia della Sodiera stessa.

È stato ulteriormente dichiarato che anche su altri impianti Solvay (cloruro di calcio e bicarbonato di sodio, acqua ossigenata tecnica e grado elettronico e acido peracetico), nel periodo di interesse, non si sono evidenziate anomalie a carico degli effluenti.

In riferimento alle misurazioni del pH effettuate in continuo dalla Soc. Solvay allo scarico finale (SF), si notano variazioni anche di varie unità di pH nel corso di brevi lassi di tempo. Si riporta a titolo di esempio una tabella di dati orari registrati in data 04/01/19, dove nel corso di 6 ore si è registrata una variazione di 3 unità di pH.

orario	pH	T °C	Q (m³/h)
15,00	9,3	24,7	7607
16,00	8,4	22,6	7399
17,00	7,9	20,8	6823
18,00	8,4	20,8	6584
19,00	7,3	20,1	6058
20,00	6,3	20,3	6593

In relazione al sistema di dosaggio di antischiuma nel periodo in questione la Società ha dichiarato che esso era regolarmente in servizio. Il personale di conduzione dell'Unità Produttiva ha il compito di effettuare un controllo sistematico sia sul livello del serbatoio di dosaggio dell'antischiuma che sul funzionamento della pompa regolatrice e, secondo quanto dichiarato, non sono state rilevate anomalie.

La Società ha inviato i quantitativi di antischiuma dosati nelle giornate di interesse da cui si evince un consumo di 1,5 m³/h, in linea con i dati valutati in occasioni precedenti.

Per quanto riguarda la richiesta dei dati relativi alle acque provenienti dall'impianto di Aretusa (eventuali rapporti di prova presenti e quant'altro rappresentativo almeno degli ultimi 3 mesi) la Società ha fornito una tabella riassuntiva riportante gli esiti degli autocontrolli svolti nei mesi di settembre 2018 – gennaio 2019, con una cadenza circa mensile per quanto attiene i parametri batteriologici, accompagnati in alcuni casi anche da ricerche rispetto ai parametri chimici).

ATTIVITA' DI LABORATORIO

Risultati relativi all'attività di prova svolta sui campioni prelevati

Si riassumono i campionamenti svolti:

1. 14/01/2019- campione di materiale solido , dalla zona di maggior accumulo (la scogliera a nord della spiaggia) : **n. 100 analisi tossicologica, 101 analisi chimica**).
2. 14/01/2019- campione di acqua di mare (antistante la scogliera per la valutazione della tossicità : **n. 99**.
3. 18/01/2019- campione di materiale solido spiaggiato: **n. 166**
4. 18/01/2019- campione di acqua reflua scarico generale Solvay (**campione n. 165**)

Tutte i risultati analitici sono riportati in allegato (RdP e tabelle riassuntive)

Nella tabella seguente si riportano i dati chimici dei materiali solidi rinvenuti sulla battigia sia dell'ottobre 2018 che del gennaio 2019. Dalla comparazione dei risultati analitici si può affermare che la composizione di detti granuli risulta pressoché simile, con concentrazioni marcate di Alluminio, Ferro, Manganese, Boro ed in misura minore di Zinco. In tutti i campioni non è stata riscontrata presenza di tensioattivi , sia anionici che non ionici.

Aliquote dei solidi sono state sottoposte ad acidificazione con acido cloridrico (HCl 1:1) evidenziando la presenza di carbonati, con solubilizzazione pressoché completa del solido.

Inoltre sul campione di solido 166 è stata eseguita una sospensione in acqua che ha dato origine ad una fase surnatante (Unità campionaria 1) ed un precipitato (Unità campionaria 2).

Tali fasi sono state quindi separate e successivamente sottoposte ad analisi finalizzate alla ricerca dei metalli. I risultati analitici non evidenziano variazioni significative; in particolare il rapporto Mg/Ca risulta essere pressoché identico (UC1 = 2,5; UC2 = 2,27).

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



MOD LAB AVL 097 REV. 0 del
30/05/2014

campione di		N. registro	data																			
Tipologia	prelevato c/o		prelievo	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Co	V	Hg	Be	Sb	Se	Fe	Mn	Al	Sn	Ba	B
			mg/Kg																			
solido spiaggiato	Scogliera Lillatro	8119	10/10/18	2,9	2,7	4,1	70	6,6	1,4	13	2,1	5,5	<0,1	0,2	0,9	0,2	657	340	1325	0,5	11	44
solido spiaggiato	Scogliera Lillatro(Prelevato Solavay)	8120	10/10/18	1,1	5,4	2,5	68	4,7	0,7	8,7	14	3,8	<0,1	0,1	0,6	<0,1	226	165	283	0,2	4,3	24
solido spiaggiato	Scogliera Lillatro	8158	12/10/18	2,7	2,8	3,2	44	3,5	0,9	11	1,7	3,7	<0,1	0,2	0,5	0,2	925	288	1500	0,2	18	21
solido spiaggiato	Scogliera Lillatro	166 UC1*	18/01/19	1,1	1,4	< 1	37	6,1	0,6	5,7	n.d.	< 1	n.d.	< 5	< 5	657	172	351	< 2	3,7	53	
solido spiaggiato	Scogliera Lillatro	166 UC2	18/01/19	1,6	3,0	< 1	29	9,7	0,6	8,1	n.d.	< 1	n.d.	< 5	< 5	226	199	884	< 2	14	75	
solido spiaggiato	Scogliera Lillatro	101	14/01/2019	1,5	1,8	3,2	42	7,8	0,8	7,4	n.d.	4,2	n.d.	< 5	< 5	282	231	449	< 2	5,3	48	
* materiale solido in sospensione acquosa			Mg/Kg	Mg		Ca																
**materiale sedimentato dopo sospensione in H2O		8119		227843		90134																
		8120		149290		72153																
		8158		105160		124610																
		166 UC1		191224		76583																
		166 UC2		305913		134923																
		101		244654		112027																

Il saggio di tossicità con batteri bioluminescenti sul **campione 100** è stato determinato sull'elutriato (il campione è stato posto in agitazione per 1h a temperatura ambiente in rapporto 1/4 con acqua di mare sintetica) allo scopo di valutare la tossicità degli eventuali tossici idrosolubili.

Il risultato ha evidenziato una $EC_{50} = 19,13\%$, evidenziando una tossicità elevata per *Vibrio fischeri* . Per confronto il saggio di tossicità sul campione 8158 prelevato in data 12/10/2018 aveva evidenziato una $EC_{50} = 90,4\%$, mostrando un grado di tossicità medio.

Questa situazione è meritevole di un approfondimento con ulteriori test di tossicità da eseguirsi al verificarsi di nuove formazioni del fenomeno di spiaggiamento.

L'analisi tossicologica sull'acqua di mare (**campione n. 99**) effettuata con *Vibrio fischeri* ha mostrato assenza di tossicità

CONCLUSIONI

Gli accertamenti analitici svolti sui campioni di solido spiaggiato prelevati nelle date 14 e 18/01/2019 hanno sostanzialmente confermato la natura e la composizione dei materiali rinvenuti nell'ottobre scorso, con le seguenti caratteristiche: il solido è formato interamente da sali di carbonati, contiene metalli tipicamente presenti nei solidi scaricati dalla Solvay (Fe, Mn, Al, Zn e B), il rapporto Mg/Ca è compreso fra 2,0 e 2,5. Da sottolineare che il campione n. 100 ha mostrato un grado di tossicità più elevato di quello raccolto il 12/10/2018.

In merito ai rapporti Ca/Mg determinati sui vari campioni, si evidenzia per i materiali depositati sull'arenile concentrazioni più elevate di Mg rispetto a quanto rilevato nei solidi presenti nello scarico Solvay. E' presumibile che l'arricchimento in magnesio possa essere attribuito ad un processo di parziale solubilizzazione e successiva ricristallizzazione da acqua di mare che, notoriamente, è più ricca in magnesio che in calcio. Da sottolineare il fatto che i materiali spiaggiati sono una minima quantità se confrontata con i quantitativi di solidi scaricati dalla Società Solvay.

Come già riportato sono sicuramente vari i fattori da tenere in considerazione nella formazione degli aggregati ritrovati sulla spiaggia, come la temperatura dello scarico e delle acque marine, il moto ondoso, nonché la portata dello scarico, la concentrazione dei solidi sospesi e l'eventuale presenza di sostanze, anche di origine naturale, con capacità schiumogene. La ricerca di tensioattivi sia anionici che non ionici sui campioni prelevati ha dato esito negativo.

A nostro avviso, un fattore che potrebbe giocare un ruolo importante nella dissoluzione dei solidi scaricati dalla Soc., Solvay è il valore del pH nello scarico. Come esplicitato nel paragrafo precedente nello scarico generale, che ricordiamo avere una portata mediamente intorno a 10.000 m³/h, si notano variazioni anche di varie unità di pH nel corso di brevi lassi di tempo.

La Società regola il pH con un presidio posto a valle dell'apporto derivante dalle colonne di distillazione dell'ammoniaca, con aggiunta di acido cloridrico concentrato (vedi figura e legenda derivate dall'AIA vigente). Certamente l'aggiunta in un unico punto di acido concentrato presuppone un abbassamento significativo del pH in quel punto del Fosso Bianco, con probabile attacco dell'acido sulle particelle di solido sospeso, che potranno vedere modificata la superficie, oppure disciogliersi totalmente.

Le fluttuazioni di pH che si rilevano nel punto di controllo finale dello scarico generale sono un segnale per fasi di processo non governate perfettamente; infatti, in considerazione dell'elevata portata dello scarico e di produzioni aventi cicli continui, sarebbero da attendersi valori di pH stabili nel tempo, mediati dall'insieme dei flussi costituenti lo scarico generale, non facilmente influenzabili da fattori incidenti sulla composizione delle acque reflue.



6) Acido: questo effluente è costituito dall'apporto di acido cloridrico necessario alla regolazione fine del valore di pH allo scarico finale, in aggiunta alla regolazione principale data dai bicarbonati contenuti nell'acqua di mare.

Il Gestore dichiara che gli inquinanti derivano essenzialmente dagli organoclorurati contenuti nell'acido in quantità max. di 50 mg/l (essenzialmente a base di diclorometano) e, eventualmente, da metalli ivi contenuti in conseguenza a corrosioni;

Sarà nostra cura sottoporre la problematica all'autorità competente, per una valutazione nel corretto contesto dell'ispezione ministeriale, con eventuali proposte di miglioramento ai sensi dell'art. 29 decies c.5 del D.Lgs.152/2006 e s.m.i.

Rimaniamo a disposizione per chiarimenti e approfondimenti

Livorno, 08/02/2019

La Responsabile del Dipartimento di Livorno

Dr.ssa Lucia Rocchi*

(*) "Documento informatico sottoscritto con firma digitale ai sensi del D.Lgs 82/2005. L'originale informatico è stato predisposto e conservato presso ARPAT in conformità alle regole tecniche di cui all'art. 71 del D.Lgs 82/2005. Nella copia analogica la sottoscrizione con firma autografa è sostituita dall'indicazione a stampa del nominativo del soggetto responsabile secondo le disposizioni di cui all'art. 3 del D.Lgs 39/1993."

Allegati: Rapporti di prova;
 tabella matrici solide