

**MASTER UNIVERSITARIO DI PRIMO LIVELLO  
IN  
TECNOLOGIE PER LA GESTIONE  
DEI RIFIUTI**

*Organizzato da Alma Mater Studiorum Università di Bologna- Facoltà di Chimica  
Industriale in convenzione con Assoform Rimini*

**“INQUINAMENTO ATMOSFERICO DA  
EMISSIONI INDUSTRIALI”  
SILVIA BUGLI**

**Direttore del Master  
Prof. Luciano Morselli**

**Tutor Aziendali  
Dott.ssa Cinzia Zoli  
LAV s.r.l**

**Attività finanziata dal FSE – Ob. 3 Misura C 3 – Rif. 2002- 0066/SC3**

# **INDICE**

<b>Sommario</b>	<i>Pag. 2</i>
<b>Introduzione</b>	
<b>1      <i>Atmosfera e Inquinamento</i></b>	<i>Pag. 6</i>
1.1 <i>Atmosfera</i>	<i>Pag. 6</i>
1.2 <i>Inquinamento atmosferico</i>	<i>Pag. 8</i>
1.3 <i>Diffusione degli inquinanti</i>	<i>Pag. 12</i>
<b>2      <i>Inquinamento atmosferico secondo la legge</i></b>	<i>Pag. 16</i>
2.1 <i>La normativa Europea in materia di qualità dell'aria</i>	<i>Pag. 19</i>
2.2 <i>Panorama della legislazione italiana in materia di qualità dell'aria</i>	<i>Pag. 23</i>
2.3 <i>Limiti di emissione per gli inquinanti atmosferici</i>	<i>Pag. 33</i>
 <b>Parte generale</b>	
<b>3      <i>I vari tipi di emissione</i></b>	<i>Pag. 39</i>
3.1 <i>I valori delle emissioni convogliate</i>	<i>Pag. 40</i>
<b>4      <i>Metodi di campionamento di un'emissione gassosa</i></b>	<i>Pag. 41</i>
<b>5      <i>I grandi inquinanti dell'aria</i></b>	<i>Pag. 45</i>
5.1 <i>Inquinanti primari</i>	<i>Pag. 45</i>
5.2 <i>Inquinanti secondari</i>	<i>Pag. 52</i>
 <b>Parte sperimentale</b>	
<b>6      <i>Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati di composti inorganici del cloro sottoforma di gas e vapore</i></b>	<i>Pag 58</i>
6.1 <i>Metodi di campionamento</i>	<i>Pag. 58</i>
6.2 <i>Metodo per la determinazione analitica</i>	<i>Pag. 65</i>
<b>7      <i>Risultati e conclusioni</i></b>	<i>Pag. 73</i>
7.1 <i>Presentazione dei dati</i>	<i>Pag. 77</i>
7.2 <i>Conclusioni</i>	<i>Pag. 84</i>
 <b>Bibliografia</b>	<i>Pag. 85</i>

## ***SOMMARIO***

Le sostanze inquinanti emesse in atmosfera dalle attività umane sono responsabili di diversi problemi ambientali, alcuni già evidenti altri ritenuti potenzialmente molto pericolosi. Sono ormai generalmente discusse le problematiche relative alle piogge acide, all'effetto serra, all'impoverimento dell'ozono stratosferico ed agli episodi di degrado della qualità dell'aria che hanno avuto in diverse occasioni riflessi diretti sulla vita quotidiana di milioni di persone.

Il controllo dei reflui gassosi dell'industria diviene quindi un naturale componente degli interventi per il risanamento della qualità dell'aria.

In tale contesto va sottolineata la distinzione tra attività di monitoraggio e attività di controllo: le attività di monitoraggio sono destinate alla verifica spazio - temporale dello stato dell'ambiente e della efficacia ed efficienza delle misure di prevenzione, tutela e miglioramento del territorio; i controlli ambientali, nell'accezione più comune di attività di verifica, rispondono invece alle esigenze di accertare il rispetto delle prescrizioni e degli adempimenti richiesti dalla legislazione e dai regolamenti e, in caso di inadempienza o accertata non conformità, di promuovere adeguate azioni di sostegno per il raggiungimento della conformità richiesta, attraverso provvedimenti di carattere amministrativo e/o un'adeguata azione deterrente e sanzionatoria che consenta di identificare e circoscrivere i fenomeni d'irregolarità e illeciti. Le attività di controllo sono quindi una risposta per il contenimento dei fenomeni d'inquinamento e d'impatto ambientale.

Le possibili conseguenze amministrative o penali, derivanti dalle attività di controllo, impongono che siano garantite la qualità dei dati, dei metodi, delle procedure e delle strutture a loro dedicate.

Il lavoro da noi intrapreso si prefigge di confrontare due differenti procedure di campionamento per la determinazione di acidi inorganici nelle emissioni gassose convogliate di impianti produttivi. Il nostro studio si è focalizzato sulla determinazione dell'acido cloridrico.

Le due metodiche prese in esame sono:

- ✓ il metodo ufficiale di campionamento per il rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati del cloro e del fluoro sottoforma di gas e vapore, riportato nell'allegato 2 del Decreto Ministeriale del 25/08/2000, pubblicato sulla gazzetta ufficiale 223 del 23/09/2000
- ✓ il metodo di campionamento NIOSH 7903, solitamente utilizzato per campionamenti personali di acidi inorganici.

La decisione di effettuare questo confronto deriva dalle esigenze di poter campionare con una metodica alternativa a quella ufficiale, indicata nel decreto ministeriale del 25/08/2000, che permetta l'utilizzo di una strumentazione meno delicata e di dimensioni più contenute, tale da poter essere facilmente utilizzata anche in condizioni di campionamento estremamente disagiati. Inoltre la metodica di confronto non necessita di una preparazione strumentale lunga e laboriosa come quella ufficiale.

I risultati ottenuti in questa analisi preliminare hanno evidenziato problematiche, quali l'inquinamento esogeno da cloruri, da affondare prima di considerare la possibilità di poter utilizzare indistintamente le due metodiche. La comparazione dei due metodi di campionamento ha quindi rappresentato, in questa prima fase, un punto di partenza per l'effettuazione di ulteriori studi in merito.

## ***INTRODUZIONE***

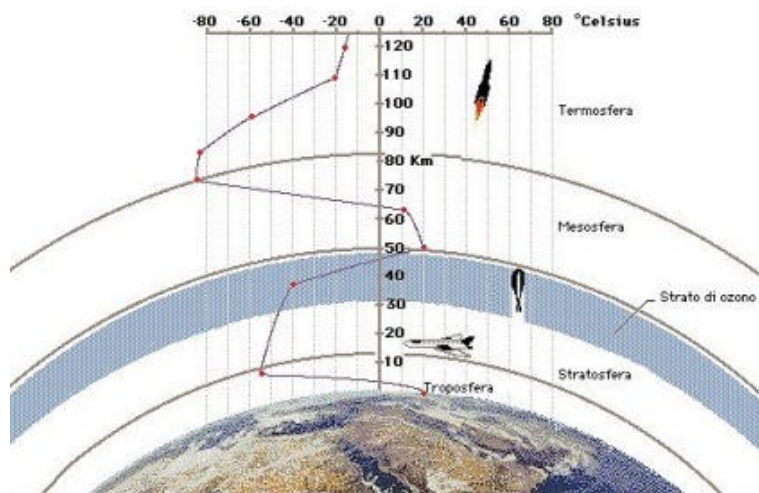
# 1. ATMOSFERA E INQUINAMENTO

## 1.1 L'ATMOSFERA

Le origini del termine atmosfera provengono dal greco "sfera di gas". Infatti l'atmosfera si può definire come un involucro gassoso che circonda la terra e, in genere, tutti i pianeti.

La distribuzione verticale dell'atmosfera la suddivide in cinque differenti strati principali: troposfera, stratosfera, mesosfera, termosfera ed esosfera (Fig. 1).

Nella stratosfera, che occupa la parte alta dell'atmosfera, mediamente oltre gli 11 mila metri, i gas non sono mescolati ma stratificati, disposti l'uno sopra l'altro; mentre la troposfera, che occupa la parte più bassa, per uno spessore di 10-12 mila metri, è la parte più densa dell'atmosfera nella quale i componenti gassosi sono mescolati in maniera omogenea, e rappresenta il regno delle più vaste perturbazioni meteorologiche. In essa è concentrata una porzione considerevole (75%) dell'intera massa gassosa e quasi tutto il vapore acqueo.



**Fig. 1** : Distribuzione verticale dell'atmosfera

Dovendoci occupare dell'aria e in particolare dell'inquinamento atmosferico, è necessario fare un cenno sulla composizione dell'atmosfera. Prendendo un campione di aria pura allo stato secco, cioè priva di vapore acqueo e senza mescolanza di altri elementi, i gas che la compongono sono riportati nella seguente Tabella 1 come percentuali in volume dei componenti dell'aria secca a livello del mare. Inoltre sono sempre presenti nell'aria: il vapore acqueo, che varia da luogo a luogo e anche da istante a istante nello stesso luogo e il pulviscolo atmosferico, che diminuisce con l'altitudine, dato che le particelle più pesanti tendono a cadere verso il basso.

Componente	Formula	% in volume
Azoto	N <sub>2</sub>	78,08
Ossigeno	O <sub>2</sub>	20,9
Argon	Ar	0,93
Anidride carbonica	CO <sub>2</sub>	0,033
Neon	Ne	18 ppm
Elio	He	5,2 ppm
Metano	CH <sub>4</sub>	1,5 ppm
Kripto	Kr	1,1 ppm
Idrogeno	H <sub>2</sub>	0,5 ppm
Xenon	Xe	0,087 ppm
Ozono	O <sub>3</sub>	0,01 ppm
Biossido di Azoto	NO <sub>2</sub>	0,001 ppm
Biossido di Zolfo	SO <sub>2</sub>	0,0002 ppm
Monossido di Azoto	NO	0,0002 ppm
Acido Solfidrico	H <sub>2</sub> S	0,0002 ppm
Monossido di Carbonio	CO	tracce

**Tabella 1:** Percentuale in volume dei componenti dell'aria secca a livello del mare

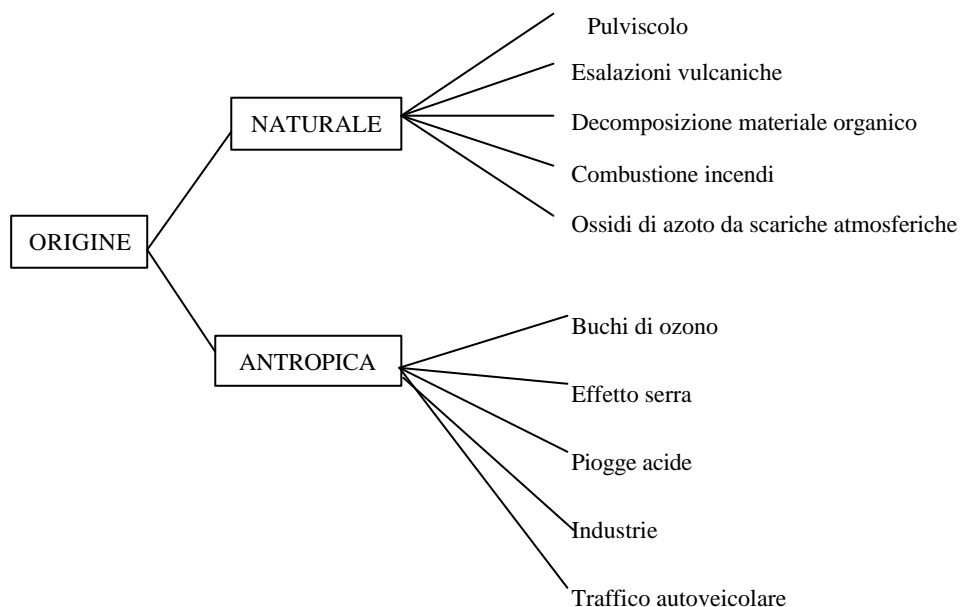


## 1.2 INQUINAMENTO ATMOSFERICO

I primi rapporti sullo stato dell'ambiente negli anni settanta ponevano in prima linea il problema dell'esauribilità delle materie prime, in particolare delle fonti di energia derivanti dai combustibili fossili, che proprio per questa loro caratteristica ponevano un evidente freno ad uno sviluppo economico che invece pareva in crescita continua. Questa era però solo una visione parziale dei possibili limiti alla crescita, infatti, allo stato attuale, il problema principale non è più la scarsità delle materie prime, ma la limitata capacità dei sistemi ecologici di ricevere sostanze inquinanti di ogni tipo senza che essi vengano danneggiati in modo irreversibile. Tra questi sistemi ecologici c'è l'aria, in cui vengono giornalmente immesse sostanze chimiche di ogni tipo prodotte dalle attività umane.

Si parla di **inquinamento atmosferico** quando lo stato della qualità dell'aria subisce dei mutamenti, a causa dell'immissione nella stessa di sostanze di qualsiasi natura e in misura e condizioni tali da alterarne la salubrità e da costituire pregiudizio diretto o indiretto per la salute dei cittadini o danno dei beni pubblici e/o privati.

L'inquinamento atmosferico, nella sua natura complessa, può essere definito in base all'origine dei fenomeni che lo determinano. Si possono quindi riscontrare cause naturali oppure cause antropiche (Fig. 2 ).



**Fig. 2 :** Cause naturali ed antropiche di inquinamento.

Le cause di tipo **naturale** sono rilevabili in concomitanza di particolari condizioni meteorologiche che provocano il trasporto delle sabbie sahariane nei paesi europei oppure le esalazioni vulcaniche che riversano in atmosfera, oltre al vapor d'acqua, diversi gas tra i quali CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ecc. Altro fenomeno, le scariche elettriche in atmosfera che hanno origine in concomitanza di temporali provocano la reazione fra ossigeno e azoto dell'aria con formazione di ossidi di azoto e di ozono.

Le cause di tipo **antropico** sono sia le emissioni industriali che quelle civili e tra queste molto importanti sono quelle derivanti dal trasporto autoveicolare. Per quanto riguarda le emissioni industriali la parte preponderante la fanno le centrali termoelettriche, le raffinerie di petrolio, le cokerie, i cementifici e gli inceneritori di rifiuti con particolare riferimento alle emissioni di inquinanti convenzionali (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NOX). Tra le emissioni civili si hanno quelle derivanti dagli impianti di riscaldamento civile e soprattutto dal traffico auto e motoveicolare con particolare riferimento alle emissioni di benzene e PM10 e di ozono.

Per una valutazione della qualità dell'ambiente è fondamentale il controllo della qualità dell'aria e della sua influenza diretta ed indiretta sulla salute umana. L'uomo, infatti, è continuamente sottoposto all'azione di sostanze presenti nell'atmosfera che possono costituire anche un rischio per la salute. In realtà nella maggior parte dei casi non si tratta di esposizioni acute in grado di causare danni immediati all'organismo, tuttavia un'esposizione continua a lungo termine può indurre delle patologie.

L'aria, ma anche l'ambiente stesso modificato dall'inquinamento atmosferico (piogge acide, effetto serra,..), può provocare effetti biologici ancora più pericolosi mediante un processo di scambio diretto con gli organismi animali e vegetali (ad es. attraverso il contatto con la cute, le mucose, l'apparato respiratorio).

Ogni composto emesso in atmosfera, per effetto di reazioni fisiche, chimiche, biologiche (prodotte dalla respirazione delle piante e dei batteri) può essere trasformato, distrutto, disperso, accumulato e trasportato. Il tempo di permanenza in atmosfera di un inquinante varia da sostanza a sostanza ed è in funzione di fattori ambientali, meteorologici, climatici, geografici, ecc...

I principali meccanismi di rimozione degli inquinanti atmosferici sono, l'assorbimento in sistemi idrici, l'adsorbimento su solidi o nel terreno, i lavaggi dell'atmosfera a seguito delle piogge e le reazioni chimiche, anche se bisogna ricordare che queste ultime non

sempre comportano una riduzione del potere inquinante di una certa sostanza, ma possono talvolta generare composti ancora più nocivi di quelli di partenza.

Gli inquinanti atmosferici possono essere classificati in base alle loro caratteristiche fisiche in due grandi categorie: **gas e vapori** e **aerosol e polveri** (vedi Tabella 2).

Un'ulteriore classificazione può essere effettuata in base alla loro produzione: vengono definiti **inquinanti primari** gli inquinanti direttamente emessi dalle sorgenti; mentre sono definiti **inquinanti secondari** quelle specie inquinanti che si formano a seguito di trasformazioni chimico fisiche degli inquinanti primari, ovvero delle specie chimiche direttamente emesse nell'atmosfera dalle sorgenti. (vedi Tabella 3)

<b><i>GAS E VAPORI</i></b>	Sostanze allo stato aeriforme che a seguito del loro stato fisico possono penetrare facilmente nell'apparato respiratorio e nel sangue: la sostanza può essere disciolta senza subire trasformazioni (ad es.:solvente), reagire chimicamente con altre sostanze (ad es.: monossido di carbonio), oppure può andare incontro a reazioni metaboliche che possono portare ad una eliminazione della tossicità della sostanza, o dare origine a composti a tossicità ancora più elevata.
<b><i>AEROSOL E POLVERI</i></b>	<p>Particelle solide o liquide che rimangono in sospensione per lungo tempo grazie alle loro dimensioni estremamente ridotte; possono essere suddivisi in:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>FUMI</b> hanno origine dai processi di combustione e la loro pericolosità dipende dalla composizione e dalla persistenza in atmosfera;</li> <li>• <b>NEBBIE</b> quelle provocate da attività umane, contenenti idrocarburi, solventi, pesticidi ecc..., possono essere estremamente tossiche se le concentrazioni raggiunte sono elevate;</li> <li>• <b>SMOG</b>: aerosol composto di fumo e nebbia, che si forma in particolari aree geografiche;</li> <li>• <b>POLVERI</b>: particelle solide di origine naturale o artificiale, che possono provocare danni all'apparato respiratorio a seconda della loro composizione chimica e delle loro dimensioni.</li> </ul>

**Tabella 2:** *Suddivisione degli inquinanti sulla base delle loro caratteristiche fisiche.*

<b><i>INQUINANTI PRIMARI</i></b>	Inquinanti naturali o artificiali che mantengono in atmosfera la stessa composizione chimica che avevano alla sorgente: particelle, anidride solforosa ed anidride solforica, monossido di carbonio, anidride carbonica, idrocarburi, piombo, vanadio, ecc...
<b><i>INQUINANTI SECONDARI</i></b>	Inquinanti che derivano da reazioni chimiche, che possono essere attivate dall'energia solare, tra inquinanti primari o tra un inquinante primario ed un componente atmosferico.

**Tabella 3:** *Classificazione degli inquinanti in base alla loro produzione*

### **1.3 DIFFUSIONE DEGLI INQUINANTI**

Gli inquinanti emessi in atmosfera da una sorgente sono soggetti a fenomeni di diffusione e dispersione. Sull'andamento di un fenomeno di inquinamento, che non riguardi un luogo chiuso, sono determinanti le condizioni meteorologiche, poiché il trasporto delle sostanze immesse nell'aria è determinato dal movimento delle masse d'aria.

La concentrazione degli inquinanti nell'atmosfera è determinata quindi non solo dal numero e dall'intensità delle sorgenti di inquinamento, dalla distanza da tali sorgenti e dalle trasformazioni chimico-fisiche cui vengono sottoposti, ma anche dalle condizioni meteorologiche locali (per i fenomeni di inquinamento a scala locale) e dalle condizioni meteorologiche a grande scala (per i fenomeni di inquinamento a grande distanza dalle sorgenti), che spesso costituiscono il parametro chiave per la comprensione della genesi, dell'entità e dello sviluppo nel tempo di un evento di inquinamento atmosferico.

Per i fenomeni di inquinamento a scala locale l'influenza maggiore sul trasporto e la diffusione atmosferica degli inquinanti è dovuta all'intensità del vento, alle condizioni di turbolenza (meccanica e termodinamica) dei bassi strati atmosferici ed ad effetti meteorologici particolari quali le brezze (di mare o di monte), all'incanalamento del vento in valli strette, o nelle strade delle zone urbane, ecc.

Per i fenomeni di inquinamento a grande scala, l'influenza maggiore sul trasporto e sulla diffusione degli inquinanti è dovuta alle variazioni del vento con la quota (shear del vento) e alla turbolenza determinata dalle aree cicloniche e anticicloniche.

In genere, a parità di emissione d'inquinanti dalle sorgenti, le concentrazioni in aria a piccola scala (zone urbane, zone industriali, ecc.) sono minori quando il vento è moderato o forte e l'atmosfera è instabile nei bassi strati, oppure quando il vento è debole o assente ma vi è forte insolazione con cielo sereno e sole alto sull'orizzonte. Viceversa, le concentrazioni diventano elevate quando vi è inversione del gradiente termico verticale o in condizioni di alta pressione di notte e con vento debole, oppure in condizioni di nebbia persistente che provoca processi di accumulo. La nebbia assorbe le particelle pulviscolari e solubilizza molti inquinanti; in presenza di basse temperature rende più duratura la vita dei microrganismi inquinanti; stabilisce un più intimo contatto fra l'organismo umano e l'ambiente diminuendo le difese del primo agli attacchi del secondo; e costituisce un filtro impenetrabile ai raggi ultravioletti. Al contrario le

piogge favoriscono la diminuzione delle condizioni di concentrazione che determinano l'inquinamento.

Un fenomeno che influenza fortemente la diffusione e la distribuzione degli inquinanti in atmosfera è rappresentato dalle **inversioni termiche**.

Nei 10 km inferiori dell'atmosfera (troposfera) la temperatura dell'aria generalmente decresce con l'altezza di circa  $7^{\circ}\text{C}$  per Km; le masse d'aria più calde, vicine alla superficie terrestre, a causa della loro minore densità tendono a salire verso l'alto e vengono sostituite da masse d'aria più fredde provenienti dall'alto. La conseguenza di questo processo è il rimescolamento degli strati inferiori della troposfera.

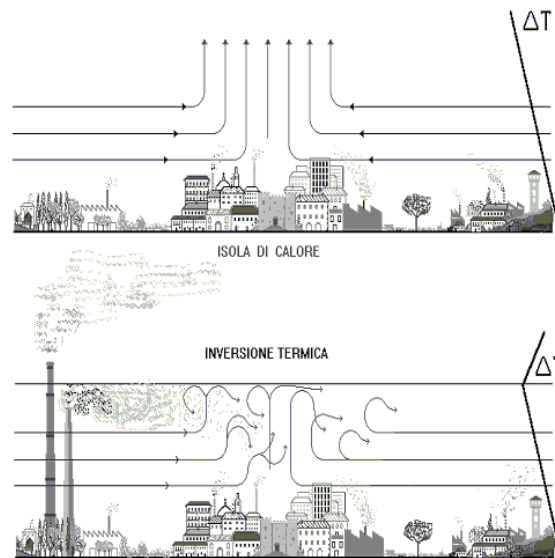
In alcuni casi, tuttavia, la temperatura dell'aria ad una certa altezza e per alcune decine o centinaia di metri, può avere un andamento crescente con l'altitudine, per poi cominciare a decrescere di nuovo. Questa zona, nota come strato di inversione, agisce come un ostacolo sugli strati inferiori di aria più freddi che, a causa della loro maggiore densità, non possono attraversarla. In queste condizioni, gli inquinanti prodotti al suolo non vengono rapidamente miscelati con l'intera troposfera, ma restano confinati nel volume di aria al di sotto dello strato di inversione, con conseguente aumento della loro concentrazione.

Gli elementi che caratterizzano un'inversione sono: la dimensione geometrica (spessore), la posizione nello spazio e l'intensità del gradiente di temperatura. Lo spessore dell'inversione è definito dalla distanza verticale che intercorre fra la base e la sommità dell'inversione (per base e sommità si intende il luogo dei punti in cui la temperatura comincia, rispettivamente, ad aumentare e a diminuire con l'altezza). Per quanto riguarda la posizione nello spazio, l'inversione termica può essere al suolo, se la base coincide con la superficie terrestre, o in quota se la base è posizionata ad una certa altezza dal suolo (vedi Figura 3). Questi due casi possono verificarsi su terreni liberi da costruzioni: negli agglomerati urbani infatti le inversioni solo raramente possono avere inizio dal suolo a causa del fenomeno della cosiddetta "isola di calore urbana".

Questa determina nei primi strati un continuo mescolamento, ragione per cui la base dell'inversione viene ad essere spostata al di sopra dei tetti. Tale situazione porta all'accumulo degli inquinanti e ad una loro diffusione in area urbana in quanto i gas emessi al di sotto dell'inversione (soprattutto scarichi domestici e degli autoveicoli) rimangono "intrappolati" dalla base dell'inversione stessa.

L'inversione termica è un fenomeno tipico soprattutto dei mesi autunnali ed invernali, nei quali condizioni di cielo sereno e di alta pressione favoriscono l'irradiazione

notturna. Lo strato d'aria a contatto del suolo si raffredda fortemente; mentre a terra si forma un cuscinetto d'aria fredda pesante, spesso con formazione di nebbia, al di sopra si trova aria calda più leggera. Tale stratificazione è sorprendentemente stabile (può durare anche alcune decine di ore) e impedisce qualsiasi circolazione verticale dell'aria fredda più in basso e quindi la dispersione degli inquinanti immessi in questi strati dell'atmosfera.



**Fig. 3** – Esempio di inversione termica in quota in prossimità di un centro urbanizzato.

Naturalmente il verificarsi del fenomeno di inversione termica può non essere sufficiente a provocare episodi critici. Il vento gioca un ruolo fondamentale, e quando è debole può consentire aumenti delle concentrazioni. La temperatura è a sua volta importante, in quanto le emissioni da traffico e da impianti di riscaldamento sono più elevate quando l'aria è più fredda (moltissimi impianti possiedono una regolazione automatica in relazione alla temperatura interna o esterna).

Un primo tipo di inversione termica che è spesso causa di eventi di inquinamento nei siti urbani è l'inversione di tipo radiativo. L'inversione radiativa è generata dal rapido raffreddamento sia della superficie terrestre che dello strato di aria immediatamente al di sopra di questa, dovuto all'emissione di radiazione infrarossa subito dopo il tramonto.

Durante le notti limpide, in condizione di alta pressione, questo raffreddamento può essere così rapido che lo strato d'aria adiacente alla superficie terrestre diviene più freddo dello strato immediatamente superiore, con formazione di uno strato di inversione in genere a quote piuttosto basse (50 metri). Questa condizione persiste fino a che il riscaldamento mattutino della superficie e dell'aria al di sopra di essa risulta sufficiente a "rompere" lo strato di inversione.

Un altro tipo di inversione termica che si verifica in aree prossime al mare è quella generata dalla brezza di mare, ovvero dallo spostamento orizzontale delle masse d'aria che si trovano al di sopra di una superficie più calda, quale il mare nelle ore notturne, verso una massa d'aria o una superficie più fredda, quale la terra. Questo tipo di inversione ha in genere un'altezza maggiore di quella di tipo radiativo (poche centinaia di metri) e la sua intensità e persistenza è spesso la causa dell'insorgere di fenomeni di inquinamento fotochimico di notevole intensità. L'inversione ha termine quando il riscaldamento mattutino della superficie terrestre è sufficientemente intenso per generare una efficace spinta verso l'alto delle masse d'aria sovrastanti; in caso contrario, l'inversione può persistere in quota anche per diversi giorni, innescando un fenomeno di smog fotochimico, che si prolunga, con intensità crescente, per più giorni consecutivi.

Altri parametri meteorologici che rivestono un'importanza notevole per i fenomeni di inquinamento urbano sono i campi di vento, che favoriscono il trasporto orizzontale degli inquinanti, e la temperatura ed intensità della radiazione solare, che hanno una importanza fondamentale nella genesi degli episodi di inquinamento fotochimico.



## 2. INQUINAMENTO ATMOSFERICO SECONDO LA LEGGE

L'inquinamento atmosferico viene così definito da quella che, come si vedrà , rappresenta oggi la legge quadro italiana che regola la materia, e cioè il Dpr n. 203 del 1988: *"Ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità o con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali di salubrità dell'aria, da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi e i beni materiali pubblici e privati"*.

Per meglio comprendere la complessità del problema, si può ricordare la definizione di inquinante atmosferico contenuta nella proposta di direttiva quadro comunitaria riguardante il monitoraggio e la valutazione della qualità dell'aria (marzo 1993), secondo cui è inquinante atmosferico *"ogni sostanza presente nell'atmosfera che può essere identificata sulla base dei seguenti criteri:*

- a) gravità e frequenza di effetti negativi, osservati o sospetti, sulla salute umana con particolare attenzione agli effetti irreversibili;*
- b) ubiquità e abbondanza dell'agente nell'ambiente riguardante l'uomo, con enfasi sulle sostanze presenti nell'atmosfera;*
- c) trasformazioni ambientali o alterazioni metaboliche, se queste modificazioni possono portare alla produzione di sostanze chimiche a maggiore tossicità potenziale;*
- d) persistenza nell'ambiente, particolarmente se l'inquinante dovesse resistere alla degradazione ambientale e si accumulasse nell'uomo, nell'ambiente e nella catena alimentare*
- e) popolazione esposta, dimensione della popolazione esposta e speciali gruppi a rischio"*.

In queste definizioni si possono individuare alcuni principi che è utile richiamare per meglio inquadrare l'intera problematica del controllo dell'inquinamento atmosferico e dei mezzi tecnici che si possono utilizzare:

✓ **Le sostanze che inquinano e le quantità pericolose.** La prima osservazione è che vengono prese in considerazione singole sostanze con le loro particolari caratteristiche chimiche, chimico-fisiche e tossicologiche, capaci di arrecare danno

all'uomo, o, nel caso della normativa nazionale, anche disturbo agli ecosistemi e alterazioni ai beni materiali. Si giunge pertanto a classificare le diverse sostanze in funzione della loro pericolosità. Inoltre per avere inquinamento, queste sostanze devono essere presenti nell'atmosfera in quantità tale da determinare gli effetti negativi sopra ricordati. Pertanto si considera una soglia di concentrazione sotto la quale la presenza di una sostanza nell'aria non determina uno stato di inquinamento. Conseguentemente, l'emissione in atmosfera di una sostanza non viene considerata come inquinamento se, in funzione delle caratteristiche della sostanza, non si raggiunge una concentrazione tale da causare un danno.

✓ **Stato dell'aria e condizioni dell'ambiente.** Altro aspetto critico è la definizione della normale composizione dell'aria nei riguardi dei cosiddetti componenti in tracce. Si è già visto che la concentrazione di queste sostanze varia a seconda delle condizioni meteorologiche, della zona geografica e così via. Nelle diverse situazioni si possono avere effetti sull'uomo anche gravi, dovuti sia ad alte concentrazioni di sostanze pericolose a seguito di eventi particolari, sia alla somma di più inquinanti che possono interagire in funzione delle particolari condizioni ambientali. Infine, occorre considerare la durata della possibile esposizione dell'uomo a quella determinata concentrazione di inquinante.

Quando si parla di inquinamento atmosferico, si può quindi definire l'emissione nel seguente modo: "qualsiasi sostanza solida, liquida o gassosa introdotta nell'atmosfera, proveniente da un impianto, che possa produrre inquinamento atmosferico" (Dpr n. 203/1988).

✓ **Fonti naturali e antropiche.** Le fonti dell'inquinamento atmosferico sono molteplici. Come già accennato in precedenza si possono individuare fonti di origine naturale, come le emissioni legate a effetti vulcanici o alle reazioni di decomposizione di materiali organici naturali che avvengono nelle paludi, nelle torbiere ecc.; e fonti dette antropiche, che sono strettamente legate all'attività dell'uomo e possono essere ricollegate alla produzione di energia, all'attività industriale e dei servizi, ai trasporti, all'allevamento del bestiame, all'attività agricola, al riscaldamento domestico, alla gestione dei rifiuti, al tempo libero e così via.

Ogni fonte di emissione è caratterizzata da una serie di fattori che riguardano:

- a) la natura della sostanza o delle sostanze contemporaneamente immesse nell'atmosfera;
- b) la quantità e la durata dell'emissione;
- c) le modalità con le quali questa emissione avviene;
- d) la localizzazione dell'emissione;
- e) la porzione di atmosfera direttamente interessata all'emissione.

## 2.1 LA NORMATIVA EUROPEA IN MATERIA DI QUALITÀ DELL'ARIA

Le azioni intraprese per contenere il degrado dell'ambiente atmosferico sono numerose e possono essere suddivise in due grandi gruppi: i provvedimenti volti alla limitazione delle emissioni, tra cui i protocolli di Montreal e Kyoto, e le norme emanate per il contenimento dei valori di concentrazione degli inquinanti in aria.

Complessivamente la materia è governata da 25 trattati, convenzioni e protocolli internazionali, 50 norme comunitarie e 80 norme nazionali.

I protocolli di Montreal del 1987 e di Kyoto del 1997 sono tra i più importanti accordi a livello internazionale e costituiscono uno sforzo notevole di mediazione tra interessi di tipo economico e problematiche ambientali. Il primo ha determinato la scomparsa graduale dal mercato delle sostanze responsabili della riduzione dell'Ozono stratosferico e si può dire che gli obiettivi prefissati siano stati ormai raggiunti, il secondo, invece, più recente, è relativo alla diminuzione secondo tappe prestabilite dei gas climalteranti responsabili dell'effetto serra.

In questo campo il cammino è ancora lungo e gli impegni presi richiedono una drastica riduzione dei consumi energetici in tutti i settori, oltre che ingenti investimenti per lo sviluppo di nuove tecnologie ad alta efficienza e basso impatto ambientale. Entrambi i protocolli indicano comunque la stessa strada per la protezione dell'ambiente globale: minimizzare il consumo delle risorse, investire in tecnologia e ridurre l'impatto ambientale determinato dalla crescita economica dei paesi di nuova industrializzazione.

Relativamente alle norme per il contenimento dei valori di concentrazione degli inquinanti in aria, la normativa europea e quella nazionale sono profondamente mutate in questi ultimi anni. La comunità Europea negli ultimi anni ha provveduto a modificare l'assetto normativo relativo agli aspetti legati alla tutela e alla gestione della qualità dell'aria, con l'emanazione di alcune direttive concernenti il tema dell'inquinamento atmosferico. Le direttive in oggetto sono le seguenti:

- La **Direttiva quadro 1996/62/CE** del 27 settembre 1996 del Parlamento Europeo e del Consiglio in materia di valutazione e gestione della qualità dell'aria e dell'ambiente (recepita in Italia con il D.Lgs. 4 agosto 1999 n. 351). Questa direttiva definisce i principi base della strategia per il miglioramento della qualità dell'aria. Tali principi prevedono la fissazione di valori limite e delle soglie di allarme per la protezione della salute umana e dell'ambiente, del valore obiettivo per l'ozono e la definizione di metodi

di valutazione della qualità dell'aria. Tali metodi sono costruiti sulla base di criteri comuni che permettano l'individuazione di zone ove sia necessario il miglioramento o il mantenimento della qualità dell'aria.

In sintesi, per mantenere e migliorare la qualità dell'aria nella Comunità, la presente direttiva definisce i principi di base che consentono di:

- fissare obiettivi concernenti la qualità dell'aria ambiente (aria esterna della troposfera);
- stabilire metodi e sistemi comuni di valutazione dell'aria;
- disporre e diffondere informazioni sulla qualità dell'aria.

La direttiva quadro definisce inoltre il contesto generale e individua un elenco di inquinanti sui quali intervenire in via prioritaria (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, Pb, O<sub>3</sub>, CO, Benzene, PHA, Hg, Cd, As, Ni). I valori limite e le soglie di allarme, per gli inquinanti di seguito elencati, sono fissati dal Consiglio:

- anidride solforosa, diossido di azoto e ossidi di azoto, particelle e piombo;
- benzene e monossido di carbonio;
- ozono;
- idrocarburi policiclici aromatici, cadmio, arsenico, nickel ed mercurio.

La qualità dell'aria ambiente è controllata sul territorio degli Stati membri. Questa valutazione si svolge con vari metodi: per misurazione o per modellizzazione, oppure attraverso una combinazione di questi due metodi o, infine, per stima. Tale valutazione è obbligatoria negli agglomerati di più di 250 000 abitanti oppure nelle zone in cui le concentrazioni sono vicine ai valori limite.

In caso di superamento delle soglie di allarme, gli Stati membri devono stabilire un programma che consenta di raggiungere i valori limite entro un termine fissato. Tale programma, accessibile alla popolazione, deve in particolare contenere le seguenti informazioni: il luogo di superamento del livello di inquinamento; il tipo e la valutazione dell'inquinamento e l'origine dell'inquinamento.

Gli Stati sono inoltre obbligati a fissare un elenco delle zone e dei centri urbani in cui i livelli di inquinamento sono superiori ai valori limite. In caso di superamento dei valori limite, gli Stati membri ne informano la popolazione e trasmettono alla Commissione tutte le informazioni pertinenti (livello registrato dell'inquinamento, durata dell'allarme ...).

Qualora zone geografiche e agglomerati abbiano livelli di inquinamento inferiori ai valori limite, gli Stati membri devono mantenere tali livelli al di sotto degli stessi. La

direttiva contiene inoltre disposizioni relative alla trasmissione delle informazioni ed alle relazioni sui livelli di inquinamento e le zone interessate.

Per gli inquinanti dell'aria ambiente elencati nell'allegato I della direttiva quadro, l'Unione Europea ha adottato ulteriori "*direttive figlie*" per la disciplina e la definizione dei seguenti aspetti tecnico-operativi:

- obiettivi di qualità dell'aria (valore limite, valore bersaglio, valore obiettivo a lungo termine, eventuale soglia di allarme e margine di tolleranza in relazione alla protezione della salute e alla protezione della vegetazione);
- requisiti di monitoraggio (ubicazione dei punti di campionamento, numero minimo degli stessi, tecniche di misurazione e campionamento);
- requisiti per le tecniche di valutazione (risoluzione spaziale e tecniche di riferimento per la modellizzazione);
- requisiti di informazione al pubblico e soglie di informazione.

Vengono inoltre individuati, oltre al grado di esposizione della popolazione, tra i fattori da tenere in considerazione per fissare valori limite, soglie di allarme e valori obiettivo più restrittivi, anche la vulnerabilità della flora, della fauna e dei loro habitat, nonché il patrimonio storico esposto agli inquinanti.

Le direttive figlie della direttiva quadro 1996/62/CE sono le seguenti:

- **Direttiva 1999/30/CE** del 22 aprile 1999 del Parlamento Europeo e del Consiglio concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo. Si tratta della terza direttiva derivata dalla direttiva 96/62/CE.

- **Direttiva 2000/69/CE** del 16 novembre 2000 del Parlamento Europeo e del Consiglio concernente i valori limite per il benzene ed il monossido di carbonio nell'aria ambiente. Questa seconda direttiva derivata completa le disposizioni concernenti i valori limite della direttiva quadro con valori limite specifici per due singole sostanze inquinanti (il benzene e il monossido di carbonio). Il valore limite per il benzene è fissato a 5 µg/m<sup>3</sup> dal 1° gennaio 2010 e per il monossido di carbonio a 10 mg/m<sup>3</sup> dal 1° gennaio 2005. La direttiva dispone che gli Stati membri sono tenuti ad informare sistematicamente il pubblico sulle concentrazioni di tali sostanze nell'aria ambiente. Gli Stati membri devono conformarsi alla presente direttiva entro il 13 dicembre 2002.

• **Direttiva 2002/3/CE** del 12 febbraio 2002 del Parlamento Europeo e del Consiglio relativa all'ozono nell'aria. Si tratta della terza direttiva derivata dalla direttiva quadro sulla qualità dell'aria ambiente (96/62/CE). L'obiettivo di questa direttiva derivata è di fissare obiettivi a lungo termine (punto III dell'allegato I della direttiva), fissare valori obiettivo per il 2010 (punto II dell'allegato I), stabilire una soglia di allarme e un inizio di informazione (punto I dell'allegato II) sulle concentrazioni di ozono nell'aria ambiente della Comunità. Si prefigge inoltre di stabilire metodi e criteri comuni per valutare le concentrazioni di ozono nell'aria ambiente; garantire il conseguimento e la messa a disposizione dei cittadini dell'informazione pertinente sull'ozono nell'aria ambiente; conservare o migliorare la qualità dell'aria ambiente; promuovere la cooperazione tra gli Stati membri per diminuire l'ozono nell'aria ambiente.

Gli obiettivi a lungo termine fissati dalla direttiva rispettano le linee direttrici dell'Organizzazione mondiale della Sanità relative all'ozono. L'inosservanza dei valori obiettivo costringe gli Stati membri a stabilire un piano di azione per la riduzione dell'ozono nell'aria ambiente. Al più tardi il 31 dicembre 2004, la Commissione presenta una relazione di applicazione della presente direttiva al Parlamento europeo ed al Consiglio, accompagnata, se necessario, da proposte di modifica. Gli Stati membri devono conformarsi a questa direttiva entro il 9 settembre 2003.

## 2.2 PANORAMA DELLA LEGISLAZIONE ITALIANA IN MATERIA DI QUALITÀ DELL'ARIA

L'inquinamento atmosferico, che è stato il primo tra i settori ambientali ad essere disciplinato da una legge quadro (Legge n. 615/66), ormai superata, ha attualmente come riferimenti legislativi un così elevato numero di norme che da più parti è stata manifestata l'esigenza di una nuova disciplina unitaria in materia.

Tale quadro è tutt'altro che stabile e la normativa in materia di inquinamento atmosferico è ancora oggi in fase di evoluzione a distanza di oltre trent'anni dalla promulgazione della prima legge organica in materia, e cioè la Legge n. 615/66 "Provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico".

Di seguito l'emanazione del **DPCM 28/03/83** prima, e del **DPR 203 del 24/5/1988** in un secondo tempo, hanno fornito nel quadro evolutivo della normativa, un nuovo strumento di gestione con l'introduzione di standard di qualità dell'aria.

Il primo, comunemente considerato il testo quadro in materia di emissioni industriali, oltre a contenere importanti disposizioni in materia di qualità dell'aria (i valori limite e i valori guida di qualità dell'aria derivano infatti dal D.P.R. 203/88 e dalle norme derivate), regola soprattutto gli aspetti amministrativi del procedimento autorizzativo.

Il secondo definisce, invece, le linee guida per il contenimento delle emissioni, i valori minimi e massimi di emissione degli impianti (sia generali che specifici), oltre a fornire, fra le altre, indicazioni sui metodi generali di campionamento, analisi e valutazione delle emissioni e sui criteri per l'utilizzazione delle migliori tecnologie disponibili per il contenimento delle emissioni. Questo decreto si applica a tutti gli impianti che possono dar luogo ad emissione in atmosfera, valutando le caratteristiche merceologiche dei combustibili ed il loro impiego, e dettando i limiti delle emissioni inquinanti.

Il DPCM 28/3/83 ha introdotto per la prima volta il concetto di *Standard di Qualità dell'Aria (SQA)* (vedi Tabella 4), di valori limite di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione per alcuni inquinanti atmosferici (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, Pb, F, Particelle sospese) ed i relativi metodi di prelievo e di analisi, allo scopo di tutelare la popolazione dal punto di vista igienico/sanitario.

Secondo il decreto i nuovi standard vengono applicati in tutto il territorio nazionale, attraverso la verifica delle concentrazioni, qualunque sia la fonte di inquinamento, industriale o civile. Una volta fissati questi valori, l'Ente preposto al controllo (la Regione) qualora le concentrazioni siano superiori ad essi, provvede a predisporre



appositi piani di risanamento, atti a garantire il miglioramento progressivo della qualità dell'aria.

Il decreto evidenzia peraltro l'importanza dell'aggiornamento dei metodi di prelievo e di analisi e, cosa molto innovativa rispetto alle norme precedenti, dedica un intero allegato ai sistemi di misura automatizzati. Per questi sistemi viene indicato quali siano i criteri generali, le varie operazioni e procedure da attuare affinché un sistema automatico possa venire impiegato ai fini del controllo dell'inquinamento atmosferico, in alternativa ai metodi classici di analisi. Le caratteristiche di tali sistemi devono sempre risultare in accordo alle specifiche tecniche indicate nell'appendice stessa, e devono essere comunque verificabili in base ai criteri in essa contenuti. L'introduzione dei requisiti minimi di prestazione ed i cosiddetti metodi di prova per i sistemi automatizzati sono infatti quei criteri e quelle procedure utili a verificare l'accuratezza e la precisione dell'analizzatore in fase di collaudo.

Inquinante	Tempo di mediazione	Valori limite
Biossido di Zolfo	Mediana delle concentrazioni medie di 24 ore nell'arco di 1 anno	80 µg/mc
	88° percentile delle concentrazioni medie di 24 ore nell'arco di 1 anno	250 µg/mc
Biossido di Azoto	Concentrazione media di 1 ora da non superare più di 1 volta al giorno	200 µg/mc
Ozono	Concentrazione media di 1 ora da non raggiungere più di una volta al mese	200 µg/mc
Monossido di Carbonio	Concentrazione media di 8 ore	10 mg/mc
	Concentrazione media di 1 ora	40 mg/mc
Piombo	Media aritmetica delle concentrazioni medie di 64 ore nell'arco di 1 anno	2 µg/mc
Fluoro	Concentrazione media di 24 ore	20 µg/mc
	Media delle concentrazioni medie di 24 ore nell'arco di 1 mese	10 µg/mc
Particelle Sospese	Medie aritmetica delle conc. medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno	150 µg/mc
	95° percentile di tutte le conc. Medie di 24 ore nell'arco di 1 anno	300 µg/mc

**Tabella 4.** *Standard di qualità dell'aria (DPCM 28 marzo 1983)*

Il **DPR n. 203/88**, “legge quadro” sull’inquinamento atmosferico, si è rilevata uno strumento fortemente innovativo nei contenuti e nelle procedure autorizzative, in quanto:

- definisce le linee guida per il contenimento delle emissioni;
- conferisce alle regioni di un ruolo di controllo e di vigilanza e di competenze come la fissazione di valori limite di qualità dell’aria anche inferiori ai valori guida imposti dalle norme nazionali;
- definisce le modalità e gli iter autorizzativi diversificati per i nuovi impianti e per quelli esistenti, in sostituzione in parte di quanto previsto dalla Legge 615 del 1966, che è rimasta in vigore solo per quel che riguarda gli impianti termici, e dal DPR 322 del 1971;
- definisce le sanzioni penali per le inadempienze procedurali e per il superamento dei valori di emissione.

Per quanto riguarda gli inquinanti, sono fissati i tempi di mediazione delle misure da utilizzare per la verifica dello standard (ventiquattrore ore, otto ore etc.); sono modificati i limiti della qualità dell’aria del DPCM del 1983 per quanto riguarda SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> che vengono applicati su tutto il territorio nazionale e sono introdotti i valori guida (vedi Tabella 5) per la qualità dell’aria SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e particelle sospese;

Inquinante	Valore guida	Periodo di riferimento
Biossido di zolfo (SO <sub>2</sub> )	media aritmetica delle conc. medie di 24 ore nell’arco di 1 anno: da 40 a 60 µg/mc	1° Aprile - 31 Marzo
	valore medio delle 24 ore da 100 a 150 µg/mc	dalle 00 alle 24 di ciascun giorno
Biossido di Azoto (NO <sub>2</sub> )	50° Percentile delle conc. medie di 1 ora nell’arco di 1 anno: 50 µg/mc	1° Gennaio - 31 Dicembre
	98° percentile delle conc. medie di 1 ora nell’arco di 1 anno: 135 µg/mc	1° Gennaio - 31 Dicembre
Particelle sospese (PTS misurate con il metodo dei fumi neri FN)	media aritmetica delle conc. medie di 24 ore nell’arco di 1 anno: da 40 a 60 µg/mc fumo nero equivalente/mc	1° Aprile - 31 Marzo
	valore medio delle 24 ore: da 100 a 150 µg fumo nero equivalente/mc	dalle 00 alle 24 di ciascun giorno

**Tabella 5:** Valori guida (DPR 203/88)

Ad integrazione di quanto già previsto nel DPCM dell'83 vengono anche specificati i metodi di campionamento, le analisi e le valutazioni da fare per verificare gli standard di qualità dell'aria e dei valori guida. Gli standard di qualità introdotti, validi su tutto il territorio nazionale, sono definiti in base a criteri di tipo sanitario, per la tutela della popolazione esposta.

Oltre a questo, proprio per meglio tutelare le condizioni ambientali, vengono posti sotto controllo tutti gli impianti industriali ed artigianali che danno luogo ad emissioni in atmosfera contribuendo all'alterazione delle normali condizioni di salubrità dell'aria. I proprietari di impianti, sia nuovi che esistenti, devono quindi presentare all'autorità competente (la regione o la provincia, secondo quanto previsto dalle legislazioni regionali) una richiesta di autorizzazione contenente tutte le indicazioni sulle qualitative e quantitative relative alle emissioni, nonché sulle tecniche adottate per la prevenzione dell'inquinamento.

In una nota al DPR n. 203/88 si trova inoltre un primo suggerimento sulla scelta dei luoghi e sul numero di postazioni da installare per effettuare misure di concentrazione di biossido di azoto nelle aree da sottoporre a verifica.

Questo rappresenta solo un primo approccio per i criteri generali sul monitoraggio della qualità dell'aria, in quanto in nessuno dei due citati decreti vengono dettagliati i criteri di progettazione delle reti di rilevamento, di elaborazione statistica dei dati e della loro restituzione al pubblico.

Nel 1989 viene emanato il **DPCM 21/07/89** per integrare ed interpretare il DPR 203/88 e per fare una distinzione nel dettaglio tra impianto nuovo ed esistente. Per una completa attuazione del DPR 203 era stata prevista l'uscita di un successivo decreto, per consentire alle imprese di definire gli interventi di adeguamento degli impianti ai limiti di emissione nei tempi previsti dal DPR 203 stesso; questo decreto è uscito solo nel luglio del 1990, il **DM del 12/7/90**, per cui si rese necessaria una proroga dei termini per la presentazione delle domande e dei progetti di adeguamento.

In seguito, il **DPR 25/07/91** ha specificato quali sono le attività che non necessitano di autorizzazione alle emissioni (attività ad inquinamento poco significativo) e quelle che possono essere sottoposte ad una procedura semplificata (attività a ridotto inquinamento atmosferico) ed il **DPCM 02/10/95** è stato emanato per disciplinare le caratteristiche dei combustibili da usare negli impianti.

Con il decreto **D.M. del 20/05/91** viene ripreso il discorso sulla qualità dell'aria che era lasciato aperto con il DPCM dell'88 e si indicano criteri per l'elaborazione dei piani

regionali per il risanamento e la tutela della qualità dell'aria, con l'obiettivo di risanare le aree nelle quali si abbia il superamento o il rischio di superamento delle norme per la qualità dell'aria e in via generale per garantire la tutela dell'ambiente dall'inquinamento atmosferico

Alcuni di questi aspetti erano stati curati nei rapporti ISTISAN che avevano colmato le carenze normative e, contribuendo negli anni a fornire un supporto tecnico, rappresentano uno dei punti di riferimento nazionali per la normativa tecnica del settore. In particolare nel rapporto ISTISAN 89/10 e nel successivo 90/32, viene fortemente suggerita l'utilizzazione di specifici modelli matematici nella fase di progettazione di una rete di rilevamento, e nella valutazione dei dati che da essa scaturiscono. L'utilizzazione di questi modelli matematici è poi ripresa nei provvedimenti legislativi successivi al DPR 203. Infatti un primo riferimento al loro utilizzo, appare proprio nel Decreto del Ministro dell'Ambiente del 20/05/91, nel quale sono descritti i criteri e gli obiettivi generali di un sistema di rilevamento della qualità dell'aria. L'obiettivo è quello di individuare le cause dei fenomeni d'inquinamento e di fornire indicazioni per la valutazione dei livelli raggiunti, al fine di prevedere possibili situazioni di emergenza. Per fare ciò è fondamentale la realizzazione di una rete di monitoraggio, che deve essere preceduta da uno studio sull'area da monitorare (urbana o industriale) che fornisca notizie certe sulla natura delle sorgenti di inquinamento presenti, sulle caratteristiche meteorologiche e geofisiche dell'area, nonché sulla densità e sulla distribuzione della popolazione.

Questi elementi permettono di ipotizzare la dispersione d'inquinanti al suolo e di adottare di conseguenza le scelte opportune sul dimensionamento della rete, sulla localizzazione delle stazioni, sul tipo degli analizzatori da dislocare in ciascuna stazione, nonché sulle previsioni di sviluppo futuro della rete stessa. Sulla base della natura delle principali fonti di emissione vengono monitorati gli inquinanti primari e gli inquinanti secondari.

Il DM 20/05/91 divide le aree urbane in tre classi di centri urbani, e stabilisce per ciascuna di esse il numero minimo di stazioni. (vedi Tabella 6). Il numero delle stazioni necessarie per una corretta valutazione dell'inquinamento in un'area urbana dipende dalla densità e dalla struttura degli insediamenti, dalla presenza di sorgenti emittenti, dalla situazione meteorologica e dal numero degli abitanti.

La struttura generale di una rete urbana di rilevamento è articolata in quattro tipi di stazioni:

*tipo A:* stazioni di base in cui vengono monitorati tutti gli inquinanti sia primari che secondari, localizzate in aree non interessate direttamente dalle fonti emissive, come parchi urbani o aree pedonali;

*tipo B:* stazioni situate in zone ad alta densità abitativa, ma lontane dai flussi veicolari, in cui vengono misurati sia gli inquinanti primari che secondari, con particolare attenzione agli ossidi di azoto biossido di zolfo e alle polveri sospese;

*tipo C:* stazioni poste in zone con traffico autoveicolare molto intenso in cui dove vengono monitorati in particolare l'ossido di carbonio e gli idrocarburi non metanici;

*tipo D:* stazioni situate in zone periferiche per la misurazione degli inquinanti secondari ozono, biossido di azoto, etc. le cui concentrazioni sono più significative in aree lontane dalle fonti emissive e poste sottovento rispetto alla città.

Numero di abitanti	Tipo di stazione			
	Classe A	Classe B	Classe C	Classe D
Inferiore a 500.000	1	2	2	1
da 500.000 a 1.500.000	1	3	3	1
superiore a 1.500.000	2	4	4	2

**Tabella 6:** Numero minimo e tipo di stazioni per numero di abitanti di aree urbane (DM 20/05/91)

**Il Decreto del Ministro dell'Ambiente del 12.11.92** (annullato e poi sostituito dal D.M. 15/04/1994, di seguito descritto), definisce i criteri e i procedimenti per la prevenzione e la tutela sanitaria della popolazione e per il progressivo miglioramento della qualità dell'aria.

In questo Decreto si definiscono i livelli di attenzione e di allarme e cioè quelle concentrazioni di sostanze inquinanti (vedi Tabella 7) che se superate, anche nel breve periodo, determinano condizioni di rischio ambientale e sanitario tale da far scattare lo stato di attenzione o di allarme.

Considerata l'importanza dell'argomento è utile fare chiarezza sul significato di stato di attenzione e di stato di allarme. Per stato di attenzione si intende una situazione acuta di inquinamento atmosferico, non ancora di per sé pericolosa per la salute dei cittadini che, se persistente può anche determinare il raggiungimento dello stato di allarme. Per evitare ciò le autorità competenti, di norma, al raggiungimento dello stato di attenzione,

adottano provvedimenti restrittivi. Per stato di allarme si intende invece una situazione acuta di inquinamento atmosferico che determina condizioni di pericolo per la salute dei cittadini.

Il decreto stabilisce le modalità per dichiarare lo stato di attenzione o di allarme per una rete di rilevamento per i seguenti inquinanti: monossido di carbonio, biossido di azoto, biossido di zolfo, polveri totali sospese e ozono. Per decretare lo stato di attenzione o di allarme tali soglie devono essere superate in un certo numero di stazioni, da scegliere secondo il tipo (A, B, C o D) in relazione al tipo di inquinante, come specificato in Tabella 8.

Inquinante	Livello di attenzione	Livello di allarme
Biossido di Zolfo (media giornaliera) µg/mc	125	250
Particelle sospese totali (media giornaliera) µg/mc	90	180
Biossido di Azoto (media oraria) µg/mc	200	400
Monossido di carbonio (media oraria) mg/mc	15	30
Ozono (media oraria) µg/mc	120	240

**Tabella 7** Livelli di attenzione e di allarme (Decreto del 12/11/92)

Inquinante	Stazioni
Biossido di zolfo	50% del totale delle stazioni di tipo A, B, C
Particelle Sospese Totali	50% del totale delle stazioni di tipo A, B, C
Biossido di Azoto	50% delle stazioni di tipo A e B
Monossido di Carbonio	50% delle stazioni di tipo A e C
Ozono	una qualsiasi stazione di tipo A o D

**Tabella 8** Criteri di superamento dei limiti per decretare lo stato di attenzione o allarme (Decreto del 12/11/92)

Il raggiungimento dello stato di attenzione o di allarme obbliga l'autorità competente (individuata dalla Regione nel Sindaco o in un suo delegato) ad adottare opportune misure volte a contenere le concentrazioni di inquinanti e i periodi di esposizione, secondo piani di intervento operativi sviluppati e resi pubblici attraverso una tempestiva informazione alla popolazione.

Per queste procedure l'autorità competente si avvale di un organo tecnico, di cui fanno parte i rappresentanti dei servizi di prevenzione ambientale e, ove esista, del Centro

Operativo Provinciale (COP); questi organismi hanno il compito di accertare il raggiungimento degli stati di attenzione e di allarme, individuare le eventuali fonti di emissione, formulare delle previsioni sull'evoluzione degli inquinanti anche avvalendosi di complessi sistemi previsionali, nonché pianificare campagne intensive di misura di inquinanti normati e non. Qualora vi sia un superamento dello stato di attenzione o di allarme l'organo tecnico deve trasmettere i dati, le valutazioni tecniche, le eventuali previsioni sull'evoluzione meteorologica all'autorità competente a conclusione del ciclo giornaliero di monitoraggio, al fine di consentire l'adozione dei provvedimenti previsti che andranno in vigore alle ore sei del secondo giorno successivo alla comunicazione.

Il Decreto 12/11/92 viene applicato su tutto il territorio nazionale ed in particolare nei comuni nell'ambito regionale particolarmente esposti al rischio di inquinamento, individuati ai sensi del Decreto del 20/05/91 e del DPR del 10/01/92, nel quadro dei piani di risanamento ambientale fissati dalle Regioni. Il decreto in questione è stato annullato dalla Corte Costituzionale con sentenza n.113/1994 e successivamente sostituito dal **Decreto del Ministro dell'Ambiente del 15.04.1994**.

Il nuovo decreto ripristina quasi integralmente le norme del decreto annullato riguardo agli stati di attenzione ed allarme nelle zone urbane. C'è una variazione significativa per i livelli di attenzione e di allarme dell'ozono; i nuovi valori infatti corrispondono rispettivamente alla soglia per l'informazione alla popolazione ed alla soglia di allarme previste dalla direttiva CEE del 21/09/92 sull'inquinamento dell'aria provocato dall'ozono.

Il **Decreto Legislativo n° 351 del 4 agosto 1999**, ha recepito la Direttiva 96/62/CE con la quale l'Unione Europea ha espresso le politiche generali "in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria", individuando le azioni fondamentali che gli Stati Membri debbono attuare per definire e stabilire obiettivi di qualità dell'aria finalizzati a prevenire o ridurre effetti nocivi sulla salute e sull'ambiente nel suo complesso.

Il DLgs 351/99 si configura come un provvedimento programmatico, che definisce i principi base di una strategia per la qualità dell'aria ed affronta anche, il non facile compito di avviare un processo dinamico di adeguamento della normativa nazionale con il sistema delle "direttive figlie" cui è demandata la regolamentazione sia degli inquinanti atmosferici già normati (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PTS, PM<sub>10</sub>, Pb, O<sub>3</sub>, Benzene, IPA e CO), che per i nuovi inquinanti: Cadmio (Cd), Arsenico (As), Nichel (Ni) e Mercurio (Hg).

Il DL 351/99 prevede l'aggiornamento della normativa nazionale, non solo relativamente ai nuovi valori limite e valori obiettivo fissati dalle "direttive figlie", ma anche della normativa tecnica comprensiva degli strumenti della pianificazione: le reti di monitoraggio, gli inventari delle emissioni, gli strumenti di analisi e stima.

Punti chiave del nuovo impianto normativo sono la valutazione della qualità dell'aria, intesa come integrazione tra monitoraggio e utilizzo di strumenti di stima, e la gestione della qualità dell'aria, intesa come l'insieme delle azioni che permettono di evitare, prevenire o ridurre gli effetti dannosi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso. In particolare, il D.Lgs. 351 definisce i principi base per il mantenimento/miglioramento della qualità dell'aria, individuando:

- I metodi di valutazione ;
- Gli obiettivi di qualità: valore limite, valore obiettivo, soglia di allarme, margine di tolleranza
- I requisiti per l'informazione la pubblico.

Prevede inoltre la suddivisione del territorio in zone e agglomerati in base al rischio di superamento dei valori limite e delle soglie di allarme, individuando la necessità di attuare in queste aree piani di azione a breve termine o piani e programmi a lungo termine, la cui predisposizione è in capo alle regioni.

In Emilia Romagna, a seguito della **L.R. 3 del 21/4/99** che riforma il sistema regionale e locale, questo compito viene demandato alle Province, mentre la Regione mantiene il proprio ruolo in termini di indirizzi, obiettivi ed omogeneità degli strumenti tecnici. In coerenza con questa scelta la Regione ha predisposto linee di indirizzo per l'espletamento delle funzioni assegnate agli Enti locali in materia di inquinamento atmosferico.

Ai fini dell'applicazione del DL 351/99, vengono inoltre definiti gli agglomerati, che rappresentano zone del territorio a rischio di episodi acuti di inquinamento atmosferico.

Il decreto legislativo non modifica, inoltre, la normativa italiana che ha, di fatto anticipato il recepimento della direttiva 96/62/CE: il **Decreto 27 Marzo 1998** "Mobilità sostenibile nelle aree urbane" e il **Decreto del 21 aprile 1999**, "Individuazione dei criteri ambientali e sanitari in base ai quali i sindaci adottano le misure di limitazione della circolazione".

I due decreti agiscono entrambi, in via prioritaria, sulla fonte di generazione dell'inquinamento atmosferico più significativo: il traffico autoveicolare. Infatti, il primo obbliga le amministrazioni pubbliche e le aziende che prestano servizi pubblici a



rinnovare il proprio parco autoveicolare con quote crescenti di mezzi elettrici o alimentati a gas. Il secondo impone, invece, il passaggio da misure temporanee, in caso di episodi acuti, alla definizione di un piano comunale di intervento in grado di garantire il rispetto dei valori medi annui dei vari inquinanti incidendo sulle diverse fonti di emissioni.

Il decreto di recepimento modifica, in attuazione ai principi stabiliti dalla direttiva 96/62/CE, la legislazione vigente in Italia sulla qualità dell'aria e ne prevede la progressiva abrogazione, in particolare, per quanto riguarda la disciplina dettata dal D.P.R. 203/88 e dai suoi decreti attuativi.

Rimangono quindi in vigore fino all'emanazione dei decreti attuativi delle "direttive figlie", i valori limite, i valori guida, i livelli di attenzione e di allarme, gli obiettivi di qualità ed i livelli per la protezione della salute e della vegetazione previsti dalla normativa vigente. Il decreto legislativo prevede che le regioni e le province autonome, laddove non siano disponibili misure rappresentative dei livelli degli inquinanti, provvedano ad effettuare una valutazione della qualità dell'aria in modo da individuare le zone in cui i livelli sono più alti dei valori limite. Lo scopo di tale valutazione preliminare è quello di individuare zone che, in base al livello d'inquinamento rilevato, dovranno dotarsi per la valutazione della qualità dell'aria di una rete di monitoraggio oppure potranno avvalersi di metodi di stima.

Per i nuovi valori limite, che verranno adottati, il decreto prevede un margine di superamento da ridursi progressivamente entro un termine stabilito per ciascun inquinante.

E' previsto, comunque, un piano di risanamento, per le zone e gli agglomerati in cui i livelli di uno o più inquinanti eccedono i valori limite oltre il margine di superamento. Sono inoltre, previsti piani d'azione, in caso di rischio di superamento delle soglie d'allarme e dei valori limite.

Il decreto legislativo, in linea con il dettato della direttiva, dà grande rilievo all'aspetto dell'informazione ed, al riguardo, prevede che le autorità competenti garantiscano a tutti i cittadini la disponibilità di informazioni chiare, comprensibili ed accessibili.

## 2.3 LIMITI DI EMISSIONE PER GLI INQUINANTI ATMOSFERICI

Se si considera una particolare porzione di atmosfera, si possono definire alcuni valori limite di qualità dell'aria che rappresentano soglie di concentrazione di determinati inquinanti. Se questi valori limite vengono superati, gli inquinanti considerati generano un rischio per la salute.

Le strategie adottate dalla legislazione italiana per la prevenzione ed il contenimento dell'inquinamento atmosferico, fissano limiti di emissione per gli inquinanti atmosferici che possono essere suddivisi nei seguenti argomenti:

- Limiti di qualità dell'aria in ambiente esterno
- Limiti di qualità dell'aria in aree urbane;
- Limiti di emissione per attività di incenerimento;
- Limiti di emissione per gli impianti termici
- Limiti di emissione per le attività industriali

Le norme sui limiti degli inquinanti atmosferici sono quasi sempre accompagnate da quelle che disciplinano le modalità di campionamento e di analisi degli inquinanti stessi, nonché da norme guida indicanti quali siano le migliori tecnologie da adottare per la prevenzione, in particolare in materia di emissioni da impianti industriali.

Entrando nel dettaglio le **norme di qualità dell'aria** (DPR 203/88 e DPCM 28/03/83) fissano standard (o limiti) di qualità dell'aria (vedi Tabella 9), ovvero concentrazioni e tempi di esposizione massimi consentiti per i singoli inquinanti, tali da non costituire un rischio per la popolazione; e valori guida di qualità dell'aria (vedi Tabella 10), cioè parametri di riferimento per una prevenzione a lungo termine in materia di salute e protezione dell'ambiente.

Per determinare il livello di inquinamento atmosferico nelle aree urbane, sono stati prescelti alcuni composti chimici (cosiddetti agenti inquinanti), adottati come punti di riferimento nel controllo della qualità dell'aria per la loro pericolosità per l'uomo. Per quel che riguarda i limiti di qualità dell'aria in aree urbane il decreto ministeriale 15/04/94: (che sostituisce l'abrogato DM 12/11/92) istituisce "livelli di attenzione" e "livelli di allarme" per alcuni inquinanti, riportati in Tabella 11 (modificati dal Dm 25/11/94).

<b>BIOSSIDO DI ZOLFO</b> espresso come SO <sub>2</sub>	mediana delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate dal 1° aprile al 31 marzo.	80 µg/m <sup>3</sup>
	98° percentile delle concentrazioni medie di 24 ore nell'arco di 1 anno .(*)	250 µg/m <sup>3</sup>
	mediana delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate durante l'inverno (1° ottobre-31 marzo)	130 µg/m <sup>3</sup>
<b>BIOSSIDO DI AZOTO</b> espresso come NO <sub>2</sub>	98° percentile delle concentrazioni medie di 1 ora rilevate durante l'anno (1° gennaio-31 dicembre)	200 µg/m <sup>3</sup>
<b>OZONO</b> espresso come O <sub>3</sub>	concentrazione media di 1 ora da non raggiungere più di una volta al mese.	200 µg/m <sup>3</sup>
<b>MONOSSIDO DI CARBONIO</b>	concentrazione media di 8 ore	10 mg/m <sup>3</sup>
	concentrazione media di 1 ora	40 mg/m <sup>3</sup>
<b>PIOMBO</b>	media aritmetica delle concentrazioni medie di 64 ore rilevate in 1 anno	2 µg/m <sup>3</sup>
<b>FLUORO</b>	concentrazione media di 24 ore	20 µg/m <sup>3</sup>
	media delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate in un mese	10 µg/m <sup>3</sup>
<b>PARTICELLE SOSPES E</b>	media aritmetica di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di un anno	150 µg/m <sup>3</sup>
	95° percentile di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno	300 µg/m <sup>3</sup>

**Tabella 9:** Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e limiti massimi di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno (standards di qualità)

(\*) si devono prendere tutte le misure atte ad evitare il superamento di questo valore per più di tre giorni consecutivi; inoltre si deve cercare di prevenire e ridurre detti superamenti.

<b>BIOSSIDO DI ZOLFO</b> espresso come SO <sub>2</sub>	media aritmetica delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno (dal 1° aprile al 31 marzo)	da 40 a 60 µg/m <sup>3</sup>
	valore medio delle 24 ore (dalle 00 alle 24 di ciascun giorno)	da 100 a 150 µg/m <sup>3</sup>
<b>BIOSSIDO DI AZOTO</b> espresso come NO <sub>2</sub>	50° percentile delle concentrazioni medie di 1 ora rilevate durante l'anno (1° gennaio-31 dicembre)	50 µg/m <sup>3</sup>
	98° percentile delle concentrazioni medie di 1 ora rilevate durante l'anno (1° gennaio- 31 dicembre)	135 µg/m <sup>3</sup>
<b>PARTICELLE SOSPESSE</b> (misurate con il metodo dei fumi neri)	media aritmetica delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno (1° aprile-31 marzo)	da 40 a 60 µg/fumo nero equivalente/m <sup>3</sup>
	valore medio delle 24 ore (dalle 00 alle 24 di ciascun giorno)	da 100 a 150 µg/fumo nero equivalente/m <sup>3</sup>

**Tabella 10:** Valori guida di qualità dell'aria, in cui valgono le stesse note della tabella precedente.

<b>LIVELLI E STATI DI ATTENZIONE E DI ALLARME</b>		
<b>INQUINANTE</b>	<b>LIVELLO DI ATTENZIONE</b>	<b>LIVELLO DI ALLARME</b>
<b>BIOSSIDO DI ZOLFO</b> (media giornaliera) [µg/m <sup>3</sup> ]	125 (1)	250 (1)
<b>PARTICELLE SOSPESSE TOTALI</b> (media giornaliera) [µg/m <sup>3</sup> ]	150 (2) (3)	300 (2) (3)
<b>BIOSSIDO DI AZOTO</b> (media oraria) [µg/m <sup>3</sup> ]	200	400
<b>MONOSSIDO DI CARBONIO</b> (media giornaliera) [mg/m <sup>3</sup> ]	15	30
<b>OZONO</b> (media giornaliera) [µg/m <sup>3</sup> ]	180 (4)	360 (4)

**Tabella 11:** Limiti di qualità dell'aria in aree urbane: livelli di attenzione e di allarme

(1) Ai sensi del D.P.R. 203/88 il limite di 250 microg/m<sup>3</sup> non può essere superato per più del 2% delle misure valide su base annua e si devono prendere tutte le misure atte ad evitare il superamento di questo valore per più di 3 giorni consecutivi. (2) I valori delle concentrazioni di particelle sospese totali, misurate in modo non automatico con metodo gravimetrico, concorrono alla determinazione degli statidi attenzione e di allarme e ai conseguenti provvedimenti da adottare, compatibilmente con i tempi necessari per il completamento delle operazioni di prelievo e di misurazione. (3) Questi valori corrispondono ai valori fissati come standards di qualità nel D.P.C.M. 28.3.1983. (4) Questi valori corrispondono rispettivamente alla soglia per l'informazione alla popolazione e alla soglia di allarme previste dalla direttiva 92/72/CEE sull'inquinamento dell'aria provocato dall'ozono. La media oraria è la media delle misure effettuate nell'arco di un'ora. La media giornaliera è la media delle medie orarie rilevate nell'arco di ventiquattro ore.

Relativamente ai **limiti di emissione delle attività di incenerimento** Il Decreto n° 503/97 disciplina le emissioni e le condizioni di combustione degli impianti di incenerimento di rifiuti solidi urbani (RSU), di rifiuti speciali non pericolosi, nonché di rifiuti sanitari contagiosi (purché non contenuti i costituenti elencati all'allegato II della direttiva 689/91/CE). Il 18 maggio 2000 è stato pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale il DM 124 del 25/02/00 *"Regolamento recante i valori limite di emissione e le norme tecniche riguardanti le caratteristiche e le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti pericolosi.."*; per impianti di coincenerimento di intendono impianti non destinati principalmente all'incenerimento di rifiuti pericolosi che bruciano tali rifiuti come combustibile ausiliario.

Per i **limiti di emissioni delle attività industriali** il DM 12/07/90 fissa i valori di emissione minimi e massimi per gli impianti esistenti (ai sensi del DPR 203/88 e del DPCM 21/07/89), ossia quelli già funzionanti, oppure pur non essendo ancora funzionanti, costruiti e autorizzati alla data del 1° luglio 1988. E' frequente il caso che su un impianto esistente vengano effettuate modifiche dovute, ad esempio, a interventi di manutenzione straordinaria o legate a esigenze produttive. E' pertanto opportuno individuare quali modifiche possono essere apportate all'impianto esistente senza che questo debba essere considerato come un nuovo impianto, per il quale sarebbe necessaria una preventiva autorizzazione. Il Dpr n. 203 del 1988 dà la seguente definizione di impianto esistente: "un impianto che sia in funzione, costruito ovvero autorizzato" prima della data di entrata in vigore del decreto stesso. L'art. 15 dello stesso decreto indica quando, a seguito di modifiche, un impianto esistente cessa di essere tale e deve essere considerato un nuovo impianto: "sarà sottoposta a preventiva autorizzazione: a) la modifica sostanziale dell'impianto che comporti variazioni qualitative e/o quantitative delle emissioni inquinanti; b) il trasferimento dell'impianto in altra località".

Sul significato di variazioni qualitative e/o quantitative delle emissioni, il Dpcm 21 luglio 1989 chiarisce che "devono ritenersi sottoposte a preventiva autorizzazione la realizzazione di strutture, le modifiche strutturali del ciclo produttivo inerenti il singolo impianto che comportino variazioni qualitative delle emissioni inquinanti ovvero aumento significativo delle emissioni già prodotte".

Dall'insieme della normativa risulta che ancora una volta l'unità di riferimento è lo stabilimento o l'impianto e non le singole macchine o parti dell'impianto stesso, che -

pur avendo propri punti di scarico - possono essere variate purché le variazioni nel complesso non comportino aumenti significativi delle emissioni.

Nel DM 12/07/90, per le differenti sostanze inquinanti , vengono stabiliti i valori di emissione, fatta eccezione per quelle emesse da alcune tipologie di impianti per le quali vengono stabiliti valori limiti differenti. Nei vari allegati vengono riportati i seguenti limiti:

ALLEGATO 1 - Valori di emissione per:

- sostanze cancerogene e/o teratogene e/o mutagene;
- sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevate;
- sostanze inorganiche che si presentano prevalentemente sotto forma di polvere;
- sostanze inorganiche che si presentano prevalentemente sotto forma di vapore o gas;
- sostanze organiche sotto forma di gas, vapori o polveri
- polveri

ALLEGATO 2 - Valori di emissioni per specificate tipologie di impianti (54), quali ad esempio:

- impianti di combustione con potenza termica inferiore a 50 MW;
- impianti di essiccazione;
- motori fissi a combustione interna;
- turbine a gas fisse;
- inceneritori di rifiuti (vedi ora Dm 503/97)
- cementifici;
- forni per la calcinazione di bauxite, dolomite, gesso, calcare, diatomite, magnesite, quarzite
- forni per la produzione del vetro, per la ottura di prodotti ceramici, ecc..
- per le sostanze inquinanti emesse da queste tipologie di impianti non valgono quindi i limiti riportati all'allegato 1.

ALLEGATO 3 - Limiti di emissione per:

- grandi impianti di combustione (P superiore a 50 MW);
- raffinerie di oli minerali;
- impianti per la coltivazione degli idrocarburi e dei fluidi geotermici.

Il DM 12/07/90 ha fissato valori limite di emissione limitatamente per gli impianti esistenti; per quanto riguarda i nuovi impianti, le Regioni, non essendo tenute a rispettare i limiti riportati, sono libere di fissare, in sede di rilascio dell'autorizzazione, limiti alle emissioni anche più bassi.

## ***PARTE GENERALE***

### 3. I VARI TIPI DI EMISSIONI

A seconda della natura della sorgente si parla di emissioni provenienti da fonti fisse e da fonti mobili; emissioni convogliate in camini, emissioni non convogliate ed emissioni diffuse; emissioni continue, emissioni periodiche ed emissioni episodiche; emissioni in quota ed emissioni al suolo. Sia le emissioni antropiche sia quelle naturali possono essere classificate in una o più delle classi appena ricordate.

Gli interventi che possono essere attuati per la gestione di un'emissione antropica dipendono pertanto dalle caratteristiche della fonte dell'emissione stessa.

**Fonti convogliate e diffuse :** in molti casi le emissioni provenienti da una fonte, che può essere un insediamento industriale, una centrale termica e così via, vengono convogliate per essere immesse in atmosfera attraverso un camino a una determinata altezza dal suolo; in questo camino possono essere raccolte emissioni provenienti da più impianti. In altre circostanze, ogni fonte di emissione può avere un proprio camino e pertanto si individua, per ogni unità, una varietà di punti di emissione, ognuna con le proprie caratteristiche. In molti casi le emissioni non sono convogliate anche se la fonte è unitaria, come nel caso di una combustione al di fuori di una caldaia, durante il travaso di liquidi facilmente volatili (ad esempio durante il rifornimento di benzina) e per molte emissioni da fonti naturali (si pensi a un vulcano).

Altre emissioni non convogliate si possono avere in impianti con un rilevante numero di tubazioni nelle quali circolino gas o liquidi facilmente volatili: attraverso le flange o i premistoppa delle pompe, si possono rilevare emissioni sia continue sia discontinue, che assumono il carattere di emissioni diffuse. Nella maggior parte dei casi le emissioni non convogliate sono di tipo diffuso e possono interessare anche vaste aree, come ad esempio una discarica di rifiuti dove, a causa dei processi fermentativi, si può avere da tutta la superficie emissione di sostanze in atmosfera (attualmente vi è la tendenza a convogliare con opportuni interventi di impermeabilizzazione superficiale anche questi scarichi). Lo stesso può valere per i depositi di materiali polverulenti disposti in cumuli all'aperto.

**Fonti mobili e fisse:** alcune emissioni convogliate sono anche mobili, come avviene nel caso dei mezzi di trasporto, autoveicoli, treni non elettrici, aeromobili. In questo caso la sorgente viene a interessare una vasta area non tanto per la sua intensità specifica, quanto per la sua mobilità. Se poi vi è la contemporanea presenza di più sorgenti mobili in una certa zona, si determina una sommatoria di sorgenti con effetti anche rilevanti



sull'ambiente (problema dell'inquinamento da traffico nelle città). In generale un'emissione vicina al suolo ha sull'inquinamento un'incidenza superiore a quella di una emissione convogliata in un camino che scarichi a una altezza tale da favorire i fenomeni di diluizione da parte del moto dell'aria.

### **3.1 I VALORI DELLE EMISSIONI CONVOGLIATE**

Le emissioni convogliate sono caratterizzate da valori che riguardano tre parametri: la concentrazione dell'inquinante nell'effluente, espressa dal rapporto tra la massa dell'inquinante e il volume dell'effluente normalmente in milligrammi al metro cubo (Mg/M<sup>3</sup>); il flusso di massa, rappresentato dalla massa di inquinante emessa nell'unità di tempo (ad esempio grammi in un'ora, g/h); il fattore di emissione, che rappresenta il rapporto tra la massa dell'inquinante emesso e una quantità specifica di prodotto fabbricato (ad esempio chilogrammi di inquinante per tonnellate di prodotto fabbricato kg/t).

La concentrazione è la grandezza più comunemente utilizzata nella definizione dei limiti di emissione ed è spesso associata a un particolare valore di flusso di massa sopra o sotto il quale si possono avere valori diversi nei limiti.

Per le emissioni non convogliate si può fare riferimento alla concentrazione dell'inquinante in un dato volume di aria, misurato in determinate posizioni rispetto alla zona dalla quale si genera l'emissione stessa.

## **4 METODI DI CAMPIONAMENTO DI UN'EMISSIONE GASSOSA**

La valutazione delle emissioni di una sorgente può essere condotta in diversi modi, variabili in base alle esigenze di accuratezza e alle risorse disponibili. In linea generale i dati di emissione posso derivare:

- dal monitoraggio delle emissioni nelle condizioni di interesse;
- dalla stima condotta sulla base di un indicatore che caratterizza l'attività della sorgente e di un fattore di emissione, specifico del tipo di processo e della tecnologia di depurazione adottata;
- dal riferimento ai limiti alle emissioni imposti dalle normative.

L'utilizzo di dati di emissione appositamente rilevati in impianti esistenti è raramente possibile per via dei costi e delle difficoltà operative di campionamenti rappresentativi. È quindi necessario ricorrere a delle stime, effettuate in base a una formula che a livello generale può essere ricondotta alla seguente:

$$Q = A \cdot FE \cdot (1-ED)$$

dove:

Q: portata emessa inquinante (per esempio g/ora)

A: indicatore di attività (per esempio kg prodotto/ora)

FE: fattore emissione (per esempio g/ kg prodotto)

ED: efficienza sistemi di depurazione (-) (solo sistemi a valle del punto in cui è stato calcolato il fattore di emissione).

La bontà di questa stima dipende dalla precisione dei “fattori di emissione”, ed aumenta tanto più si scende nel dettaglio dei singoli processi produttivi, utilizzando specifici fattori di emissione caratteristici “della tipologia impiantistica”.

Per i processi di combustione viene generalmente scelto come indicatore di attività il consumo di combustibile, mentre per processi industriali gli indicatori privilegiati sono la quantità di prodotto processata nell'unità di tempo o il numero di addetti nel settore in cui si vuole stimare l'emissione. Anche per cicli industriali che hanno come base la combustione (per esempio cementifici) il contatto con i materiali può alterare, a volte in modo sostanziale, l'emissione attesa dalla combustione senza contatto. L'indicatore utilizzato è naturalmente lo stesso a cui fa riferimento il fattore di emissione.

Un altro metodo consiste nello scegliere, in mancanza di dati sicuri sui fattori di emissione, il valore massimo di emissione ammesso dalla normativa. Naturalmente

questo criterio può essere cautelativo nella misura in cui i dispositivi di abbattimento sono in grado di garantire il rispetto dello standard; le emissioni sono quindi tanto più sovrastimate tanto più le emissioni reali sono basse e lontane dai massimi consentiti.

Per valutare l'impatto di una data emissione sulle concentrazioni atmosferiche al suolo risulta importante poter disporre, oltre che della portata di inquinante emesso, anche del valore degli altri parametri che influiscono sulle modalità di dispersione in atmosfera: tipologia della sorgente, altezza dell'emissione, velocità di uscita, temperatura dei gas ecc. Questi fattori hanno infatti una notevole influenza sui fenomeni di innalzamento del pennacchio, dovuti sia alla turbolenza meccanica nelle vicinanze del camino che alla spinta termica di galleggiamento del pennacchio.

Anche nel settore industriale le sorgenti possono essere a rigore di tipo puntiforme o diffuso. Al primo appartengono le emissioni localizzate in un punto (camino, sfiato) mentre al secondo sono riconducibili le emissioni provenienti da stoccaggi, trasferimenti e manipolazioni di materiali, o da sfiati, spurghi, evaporazioni lungo le linee di processo. Tipico è l'esempio degli idrocarburi volatili emessi da sorgenti diffuse nelle raffinerie o delle polveri emesse da cumuli di materiali stoccati sui piazzali.

Un altro aspetto importante è la caratterizzazione qualitativa delle emissioni per quanto riguarda la definizione della ripartizione dell'inquinante fra fase gassosa e fase particolata. Queste informazioni, raramente disponibili negli inventari delle emissioni, sono un dato chiave per determinare le possibilità di trasporto degli inquinanti nell'ambiente in seguito a fenomeni di deposizione secca e umida. Il rapporto fra i quantitativi di inquinante nelle due fasi può variare, dipendendo dalla temperatura e dalla pressione di vapore, anche con variazioni giornaliere e stagionali.

Per quanto riguarda gli inquinanti in fase particolata (per forma particolata di un inquinante non si intendono di norma particelle omogenee costituite da quella particolare sostanza, ma piuttosto polveri, o ceneri volanti, che trasportano la sostanza su di esse adsorbita o contenuta), ancora molto limitate sono le informazioni sulle distribuzioni granulometriche e i fenomeni di arricchimento delle piccole granulometrie che, a parità di emissione totale, possono influire pesantemente sulla distribuzione dell'inquinante nell'ambiente.

Il campionamento di un'emissione gassosa consiste nel prelevarne un dato volume e nell'analizzarne la composizione; il prelievo può avvenire in modo sia **discontinuo** che **continuo**.

Per rendere possibile la determinazione dell'inquinante, il volume di gas prelevato deve essere tale da consentire l'analisi. Pertanto anche un prelievo discontinuo ha una certa durata e rappresenta la media delle concentrazioni di inquinante nel tempo impiegato per la captazione. Misure più rappresentative si possono ottenere con i metodi continui di analisi, che tuttavia richiedono sistemi molto complessi e pertanto si applicano solo a particolari tipi di emissioni.

Poiché si è in presenza di gas, durante il campionamento è indispensabile la determinazione della pressione e della temperatura per poter riportare il volume prelevato alle condizioni normali (temperatura = 0° C; pressione = 0,1013 Mpa G'atmosfera). Durante il campionamento, avviene normalmente la separazione dell'inquinante in esame dal flusso degli altri gas presenti, come aria, vapore e altri, e la sua concentrazione su un filtro, su un materiale adsorbente o in una soluzione contenente un particolare reagente.

Successivamente, su questa frazione concentrata si esegue la determinazione quantitativa dell'inquinante e, rapportandola al volume di emissione prelevato e riportato nelle condizioni normali, si calcola la concentrazione che viene confrontata con i limiti di concentrazione fissati dalle norme. I valori analitici che si ottengono dipendono, nella maggioranza dei casi, dalle modalità con le quali si eseguono i campionamenti, dalla natura dei mezzi di assorbimento e dalle procedure analitiche che possono avere intervalli diversi di sensibilità e di precisione.

Per questi motivi, è indispensabile che le normative riguardanti il controllo delle emissioni, oltre a fissare i limiti per i diversi inquinanti, provvedano anche a indicare le modalità di campionamento, i metodi di analisi e i criteri di valutazione.

Per quanto riguarda i metodi di campionamento e di analisi, questi dovrebbero essere continuamente aggiornati per seguire l'evoluzione della tecnologia. Il Dpr n. 203 del 1988 riporta in dettaglio i metodi di prelievo e di analisi degli inquinanti dell'aria, anidride solforosa, ossido di azoto. Il Dm 12 luglio 1990 fa riferimento a una serie di norme pubblicate da Unichim, che tuttavia non coprono tutte le situazioni e tutti gli inquinanti che si possono incontrare. E' quindi opportuno, quando si esegue una determinazione su un'emissione, indicare i metodi di campionamento e di analisi adottati in modo da conferire significatività al valore numerico individuato. La composizione di un'emissione può variare nel tempo e pertanto è possibile ottenere valori analitici diversi a seconda dei periodi di analisi.

Nel caso di rilevamenti con metodi discontinui, che sono generalmente utilizzati nella maggior parte degli impianti, il Dm 30 luglio 1990 stabilisce che si considera il valore medio dei rilevamenti effettuati secondo le indicazioni del manuale Unichim 158/88.

Per misure in continuo, come nel caso di raffinerie e di grandi impianti di combustione, vengono indicati metodi prevalentemente fisici in grado di dare valori puntuali. In questi casi, si considera il valore medio dei rilevamenti effettuati nelle 24 ore con singoli valori di concentrazione oraria che non superino il 125% del limite.

La composizione di un'emissione, nella quale in genere sono presenti uno o più inquinanti dispersi in una massa d'aria, dipende dalle condizioni di marcia dell'impianto e dalla quantità di aria convogliata insieme all'inquinante. L'articolo 3 del Dm 12 luglio 1990 prescrive che "i valori limite di emissione espressi in concentrazione si riferiscono alla quantità di effluente gassoso non diluito più di quanto sia inevitabile dal punto di vista tecnico e dell'esercizio". Quando nel camino, nel quale si esegue la misura, venga convogliato un altro flusso gassoso che possa agire da diluente, le concentrazioni rilevate devono essere corrette per tenere conto di questa diluizione.

## **5 I GRANDI INQUINANTI DELL'ARIA**

Va aperto a questo punto uno dei capitoli più spinosi dei controlli sull'inquinamento atmosferico: quello della qualità dell'aria nelle città. Un capitolo che coinvolge più che mai la nostra esperienza di vita quotidiana e che, proprio per la sua grande importanza pratica, ha stimolato una specifica produzione normativa e regolamentare rivolta a prevenire e limitare le emissioni inquinanti prodotte non solo dalla circolazione dei veicoli, ma anche dagli impianti termici e dagli impianti industriali situati nelle vicinanze dei centri urbani.

Come ricordato in precedenza, gli inquinanti possono essere suddivisi in primari e secondari.

### **5.1 INQUINANTI PRIMARI**

Vengono definiti inquinanti primari gli inquinanti direttamente emessi dalle sorgenti.

I principali inquinanti primari sono quelli emessi dai processi di combustione di qualunque natura, ovvero gli idrocarburi incombusti, il monossido di carbonio, gli ossidi di azoto (principalmente sotto forma di monossido) ed il materiale particolato. Nel caso in cui i combustibili contengano zolfo, si ha inoltre anche emissione di anidride solforosa.

A seguito dell'emissione in atmosfera, gli inquinanti primari sono soggetti a processi di diffusione, trasporto e deposizione, nonché a processi di trasformazione chimico-fisica che possono portare alla formazione di nuove specie inquinanti, che spesso risultano più tossiche e a più ampio raggio di azione degli inquinanti originari. La dispersione degli inquinanti in atmosfera, determinata dai fenomeni di diffusione turbolenta e di trasporto delle masse di aria, come pure la loro rimozione, determinata dai processi di deposizione, è strettamente dipendente dal comportamento dinamico dei bassi strati dell'atmosfera. Ne consegue che per lo studio del comportamento degli inquinanti primari è necessario sia conoscere il profilo qualitativo, quantitativo e temporale delle emissioni, sia avere informazioni sui processi meteorologici che regolano il comportamento dinamico della bassa troposfera (classi di stabilità, direzione ed intensità del vento).

I principali inquinanti primari sono:

• **Monossido Di Carbonio (CO):** il monossido di carbonio è un composto inodore, incolore e insapore; alle temperature presenti nell'ambiente è gassoso; non è apprezzabilmente solubile in acqua. Il monossido di carbonio si forma durante la combustione delle sostanze organiche, quando questa è incompleta per difetto di ossigeno.

La più importante sorgente di CO è costituita dai mezzi di trasporto (circa il 90%); tra questi gli autoveicoli a benzina risultano essere i maggiori inquinanti. Le emissioni industriali di CO (circa 3%) sono dovute essenzialmente ai processi di produzione della ghisa e dell'acciaio. Tali processi consistono nell'arricchimento dei minerali in impianti di sinterizzazione (che ne migliora le proprietà chimiche e fisiche), nella produzione della ghisa in altoforno e nell'attività di fonderia. L'emissione di CO nelle raffinerie di petrolio è dovuta in gran parte al processo di rigenerazione dei catalizzatori usati nei processi di trasformazione del petrolio. Le industrie del legno e della carta emettono CO durante la distillazione per il recupero di prodotti chimici pregiati e di energia calorifica del liquido nero che si forma nel processo di trattamento del legno. Altre emissioni di CO vengono da forni usati per rigenerare la calce dal carbonato di calcio. Si hanno poi le emissioni di CO dovute alla combustione in impianti fissi con l'impiego di carbone, olio combustibile, legno, mentre la combustione di gas naturale produce delle emissioni di CO in quantitativi pressoché trascurabili.

L'inquinamento da ossidi di carbonio è un inquinamento tipicamente urbano, e la sua concentrazione nell'aria è determinata soprattutto dal grado di emissione del gas nell'atmosfera da parte delle autovetture, dal grado di rimozione del terreno, che nella città è molto basso, e, come per ogni inquinante atmosferico, e come ogni inquinante atmosferico, dal grado di dispersione dell'atmosfera.

Riguardo agli effetti sull'uomo, è noto che inalazioni d'aria ad alta concentrazione di CO (superiore a 500 mg/m<sup>3</sup>) possono portare alla morte. Il CO esplica la sua azione tossica sull'uomo formando con l'emoglobina un complesso irreversibile che inibisce il trasporto di ossigeno nel sangue, causando problemi al sistema respiratorio e, ad elevate concentrazioni, la morte per asfissia.

La concentrazione atmosferica di CO è di circa 120 ppm nella troposfera non inquinata e 1- 10 ppm nell'aria inquinata di aree industrializzate. Il ruolo del CO nella chimica troposferica delle aree industrializzate è di trascurabile importanza, data la scarsa reattività di questa molecola. Il tempo medio di CO in atmosfera è di circa quattro mesi,

e quindi il monossido di carbonio può essere utilizzato come tracciante dell'andamento temporale degli inquinanti primari a livello del suolo.

• **Ossidi Di Zolfo ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ):** dalla combustione di ogni materiale contenente zolfo si producono particolari tipi di ossidi di questo elemento: l'anidride solforosa ( $SO_2$ ) e l'anidride solforica ( $SO_3$ ). Lo zolfo può essere inoltre immesso in atmosfera come  $H_2S$ ,  $H_2SO_3$  e  $H_2SO_4$ .

$SO_2$  e  $SO_3$  sono i principali imputati dell'inquinamento atmosferico da ossidi di zolfo e le loro caratteristiche più importanti sono: l'assenza di colore, l'odore pungente, il fatto che l' $SO_2$  non brucia nell'aria e l'elevata reattività dell' $SO_3$ .

Lo zolfo presente in atmosfera proviene per circa due terzi da fonti naturali (tipicamente i vulcani) e per la restante parte dall'attività dell'uomo. Il problema principale è legato al fatto che il secondo tipo di emissioni, essendo concentrato su aree urbane e industriali abbastanza ristrette, non è distribuito equamente.

Tra le sorgenti di origine antropica la maggiore fonte di inquinamento da ossidi di zolfo sono gli impianti di combustione fissi (maggiore del 60%). Una parte proviene dalla combustione di carbone e la restante dall'uso di oli combustibili (lo zolfo è infatti presente come impurità nei combustibili fossili, carbone e petrolio). Il traffico non è una fonte principale dell'inquinamento da ossidi di zolfo e anzi vi contribuisce in piccola parte (2%).

Per quanto riguarda la distribuzione delle emissioni dovute a fonte fissa, il primo posto è occupato dalle centrali elettriche, seguite dagli impianti industriali, fra i quali i più importanti sono le fonderie, le raffinerie di petrolio, gli impianti di acido solforico e gli impianti per la conversione del carbon fossile in coke. Il contributo delle fonderie è predominante essendo molti dei metalli utili (rame, zinco, piombo, mercurio, ecc.) presenti in natura sotto forma di solfuri nei minerali. L'anidride solforosa è infatti un sottoprodotto abituale nelle normali operazioni metallurgiche dato che, essendo lo zolfo un'impurità non desiderata nei metalli, è più facile ed economico eliminarlo dai minerali piuttosto che dal metallo finito.

I primi segnali della presenza di  $SO_2$  (odore pungente) sono avvertiti ad una concentrazione di circa  $800 \text{ g/m}^3$ , oltre la quale l'odore comincia a raggiungere il limite di tollerabilità. Poiché l' $SO_2$  è molto solubile, i suoi effetti irritanti sono per lo più ristretti al tratto superiore dell'apparato respiratorio.

Gli effetti irritanti riguardano le vie respiratorie (aumento di resistenza al passaggio dell'aria durante la respirazione) e gli occhi. I danni maggiori all'apparato respiratorio



sembrano comunque derivare dalla combinazione con i particolati sospesi nell'aria, che possono raggiungere i polmoni.

I soggetti più esposti a questi effetti nocivi sono gli anziani e coloro che già soffrono di malattie croniche alle vie respiratorie, mentre non vi sono prove di una relazione diretta fra esposizione continua a SO<sub>2</sub> (alle concentrazioni normalmente presenti nell'aria ambiente) e malattie respiratorie in persone sane.

**. Gli Ossidi Di Azoto (NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>):** In termini di inquinamento atmosferico gli ossidi di azoto che destano più preoccupazione sono il monossido di azoto (NO) e il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>). Tali prodotti si ottengono dalla reazione di due gas (azoto, N<sub>2</sub>, e ossigeno, O<sub>2</sub>) comunemente presenti nell'aria e di cui sono i maggiori costituenti. I due gas reagiscono però solo ad alte temperature (T > 2000 °C); ne consegue che le combustioni producono collateralmente monossido e biossido di azoto.

La principale fonte di ossidi di azoto è l'azione batterica. L'emissione di origine antropica ha però la caratteristica di essere presente in alte concentrazioni in aree limitate.

Il tempo di permanenza medio degli ossidi di azoto nell'atmosfera è molto breve: circa tre giorni per l'NO<sub>2</sub> e circa quattro per l'NO. Non sono ancora ben chiari i processi che permettono una trasformazione così veloce degli ossidi di azoto.

La concentrazione atmosferica del monossido di azoto è di 10-50 ppb nella troposfera non inquinata e di 50-70 ppb nell'aria inquinata. L'importanza del ruolo del monossido di azoto in atmosfera è legata alla reazione di ossidazione che produce biossido di azoto, intermedio fondamentale nei processi di inquinamento secondario ed in particolare di smog fotochimico.

Riguardo agli effetti sull'uomo, il maggior pericolo legato alla presenza degli ossidi di azoto nell'aria, deriva dal loro coinvolgimento nella formazione di inquinanti fotochimici, i più pericolosi componenti dello smog.

L'inalazione del biossido di azoto determina un'intensa irritazione delle vie aeree. L'inspirazione del gas a concentrazioni elevate può portare a bronchiti, edema polmonare, enfisema o fibrosi.

**. COV – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (Benzene):** Per composti organici volatili (COV) si intende un insieme di classi di specie di natura organica caratterizzate da basse pressioni di vapore a temperatura ambiente che si trovano quindi in atmosfera principalmente in fase gassosa.

Il numero di composti organici volatili osservati in atmosfera, sia in aree urbane sia remote, è estremamente alto e comprende oltre agli idrocarburi (composti contenenti soltanto carbonio e ossigeno) anche specie ossigenate quali chetoni, aldeidi (quelle presenti in elevata quantità sono l'aldeide formica e acetica), alcoli, acidi ed esteri.

Le emissioni naturali dei COV comprendono l'emissione diretta dalla vegetazione e la degradazione del materiale organico; le emissioni antropogeniche sono principalmente dovute alla combustione incompleta degli idrocarburi, all'evaporazione di solventi e carburanti, e alle industrie di trasformazione. L'emissione di benzene nell'atmosfera è principalmente dovuta ai processi combustivi per la produzione di energia (inclusi i veicoli a motore) e per il riscaldamento domestico. Il benzene prodotto commercialmente da petrolio, gas naturale e carbone, viene utilizzato come solvente e come intermedio nella produzione di composti chimici; tuttavia quando è stata riconosciuta la sua potenziale cancerogenicità, l'utilizzo di questa specie è stato notevolmente ridotto.

Per gli effetti diretti sulla salute umana, particolare attenzione viene rivolta ai composti organici aromatici, che rientrano nella classe dei COV; tra gli aromatici volatili, la specie di maggior interesse per l'inquinamento urbano è il benzene, relativamente stabile (tempo di vita medio circa 4 gg) e con accertate proprietà cancerogene.

Il principale ruolo atmosferico dei composti organici volatili è connesso alla formazione di inquinanti secondari. In particolare, di maggior interesse in campo atmosferico, a causa del loro importante ruolo nella formazione di specie ossidanti, è la classe degli alcheni, tra cui l'isoprene e i monoterpeni, composti particolarmente reattivi emessi naturalmente dalle piante.

• **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA):** Sono composti organici la cui struttura è formata dalla fusione di due o più anelli aromatici; possono derivare da sorgenti naturali (alghe, microrganismi, piante, incendi) ma la principale sorgente atmosferica è di origine antropica, ed è la combustione incompleta degli idrocarburi., nelle aree urbane principalmente rappresentata dagli scarichi autoveicolari.

Gli IPA si sono rilevati potenti cancerogeni, favorendo l'insorgenza di tumori polmonari. Inoltre insieme all'ossido di carbonio e al piombo tetraetile, gli idrocarburi concorrono a livello cellulare, al blocco enzimatico della catena respiratoria. In particolare il benzopirene è dotato di forte azione cancerogena, soprattutto sulla cute e sulle strutture dell'apparato respiratorio. Gli IPA sono stati i primi inquinanti

atmosferici ad essere classificati come cancerogeni e tra questi, quelli costituiti da 4 o più anelli aromatici sono ritenuti i più pericolosi. Data la stabilità della loro struttura, gli IPA risultano piuttosto inerti, in atmosfera questi composti si trovano principalmente nel materiale particolato: benché essi vengano emessi in fase vapore, infatti a causa della loro bassa tensione di vapore, condensano rapidamente e si adsorbono sulle particelle carboniose.

• **Particolati:** I particolati consistono in particelle solide e liquide di diametro variabile fra 100 nm e 0.1 nm. Le particelle più grandi di 10 nm sono in genere polveri o ceneri volatili derivanti da processi industriali ed erosivi.

Attorno a tale dimensione si hanno particolati che restano più a lungo sospesi in aria, mentre attorno ai 5 nm si hanno particelle che costituiscono quell'insieme denominato comunemente con "fumi e nebbie". Gli aerosol sono invece caratterizzati da dimensioni inferiori a 1 nm.

Questo insieme di piccole particelle solide e di goccioline liquide volatili presenti nell'aria costituisce il più delle volte un serio problema di inquinamento atmosferico. In condizione di calma di vento esiste una relazione tra dimensione e velocità di sedimentazione, per cui il periodo di tempo in cui le particelle rimangono in sospensione può variare da pochi secondi a molti mesi.

I particolati presenti in atmosfera provengono in buona parte anche da processi naturali, quali le eruzioni vulcaniche e l'azione del vento sulla polvere e sul terreno. L'inquinamento da particolati invece è da ricercarsi nelle attività dell'uomo, tipicamente l'industria delle costruzioni (particelle di polvere), le fonderie (ceneri volatili) e i processi di combustione incompleta (fumi).

In particolare sia la combustione in impianti fissi che i processi industriali sono responsabili ciascuno di quasi un terzo del totale. Per quanto riguarda gli impianti fissi, il maggior contributo è fornito dalle centrali termoelettriche, mentre tra i processi industriali quelli metallurgici occupano il primo posto nella emissione di polveri inquinanti, seguiti dalle industrie di lavorazione delle pietre e del cemento; al terzo posto si ha l'industria della lavorazione e stoccaggio del grano.

Un fatto curioso da notare è che il traffico urbano contribuisce all'inquinamento dell'aria da particolati attraverso la lenta polverizzazione della gomma dei pneumatici.

Il diametro delle particelle in sospensione è indicativamente così correlato alla fonte di provenienza:

- diametro maggiore di 10  $\mu$ m: processi meccanici (ad esempio erosione del vento, macinazione e diffusione), polverizzazione di materiali da parte di veicoli e pedoni;
- diametro compreso tra 1  $\mu$ m e 10  $\mu$ m: provenienza da particolari tipi di terreno, da polveri e prodotti di combustione di determinate industrie e da sali marini in determinate località;
- diametro compreso tra 0.1  $\mu$ m e 1  $\mu$ m: combustione ed aerosol fotochimici;
- diametro inferiore a 0.1  $\mu$ m: processi di combustione.

Il sistema maggiormente attaccato dagli inquinanti particolati è l'apparato respiratorio e il fattore di maggior rilievo per lo studio degli effetti è probabilmente la dimensione delle particelle, in quanto da essa dipende l'estensione della penetrazione nelle vie respiratorie.

Prima di raggiungere i polmoni, i particolati devono oltrepassare delle barriere naturali, predisposte dall'apparato respiratorio stesso. Alcuni particolati sono efficacemente bloccati. Si può ritenere che le particelle con diametro superiore a 5  $\mu$ m siano fermate e depositate nel naso e nella gola. Le particelle di dimensioni tra 0.5  $\mu$ m e 5  $\mu$ m possono depositarsi nei bronchioli e per azione delle ciglia vengono rimosse nello spazio di due ore circa e convogliate verso la gola. Il pericolo è invece rappresentato dalla parte che raggiunge gli alveoli, dai quali viene eliminata in modo meno rapido e completo, dando luogo ad un possibile assorbimento nel sangue con conseguente intossicazione.

Il materiale infine che permane nei polmoni può avere un'intrinseca tossicità, a causa delle caratteristiche fisiche o chimiche.

• **Altri Inquinanti Primari:** Il solfuro di idrogeno,  $H_2S$ , si forma dai processi di desolforazione dei petroli in genere, delle benzine in particolare e dei gas naturali.

Tiofene e mercaptani emessi da raffinerie e cokerie, sono facilmente individuabili a causa del loro sgradevole odore.

Il piombo, in varie forme volatili, viene diffuso dai gas di scarico dei veicoli alimentati con benzine etilate, contenenti cioè piombo tetraetile come additivo antidetonante; acidi inorganici e organici (solforico, cloridrico, fluoridrico, bromidrico, acetico, fumarico, tannico, ecc..) liberati nelle combustioni o in cicli industriali diversi.

Cloro, acido cloridrico e microinquinanti organoclorurati sono liberati dalla decomposizione di materie plastiche clorate per incenerimento.

## 5.2 INQUINANTI SECONDARI

Vengono definiti inquinanti secondari quelle specie inquinanti che si formano a seguito di trasformazioni chimico fisiche degli inquinanti primari, ovvero delle specie chimiche direttamente emesse nell'atmosfera dalle sorgenti. Fra i processi di formazione di inquinanti secondari, particolare importanza è assunta dalla serie di reazioni che avvengono fra gli ossidi di azoto e gli idrocarburi in presenza di luce solare. Questa catena di reazioni porta all'ossidazione del monossido di azoto (NO) a biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), alla produzione di ozono (O<sub>3</sub>) ed all'ossidazione degli idrocarburi, con formazione di perossiacetilnitrato (PAN), formaldeide, acido nitrico, nitrati e nitroderivati in fase particellare, e centinaia di altre specie chimiche minori. L'insieme dei prodotti di queste reazioni viene definito come smog fotochimico, che rappresenta una delle forme di inquinamento più dannose per l'ecosistema. L'uso del termine smog è dovuto alla forte riduzione della visibilità che si determina nel corso degli episodi di inquinamento fotochimico, dovuta alla formazione di un grande numero di particelle di notevoli dimensioni.

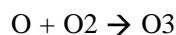
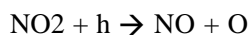
I principali inquinanti secondari sono:

• **L'ozono (O<sub>3</sub>):** L'ozono è un gas formato da tre atomi di ossigeno (O<sub>3</sub>), naturalmente presente nell'aria in concentrazioni dell'ordine di 20 - 80 g/m<sup>3</sup>.

Se la presenza dell'ozono nella parte alta della stratosfera è di particolare importanza per la salute dell'ambiente, in quanto assorbe buona parte delle radiazioni ultraviolette dirette sulla terra, a livello del suolo in alte concentrazioni può provocare effetti dannosi sull'organismo.

L'ozono è un agente inquinante secondario nel senso che non è prodotto direttamente dall'attività dell'uomo, ma in genere è originato nell'aria dalla reazione di inquinanti primari in condizioni climatiche caratterizzate da una forte radiazione solare e temperatura elevata; in presenza di alta pressione, bassa ventilazione; fenomeni quindi che favoriscono il ristagno e l'accumulo degli inquinanti.

Nella troposfera la sorgente principale di ozono è rappresentata dall'ossigeno atomico messo a disposizione dalla fotolisi del biossido di azoto:



L'ozono viene rimosso per fotolisi e per reazione con composti organici volatili e con ossidi di azoto.

Nella stagione calda l'azione della luce solare può quindi innescare reazioni fotochimiche con produzione di ozono. In estate inoltre, con l'aumento della temperatura, aumenta anche la concentrazione degli idrocarburi reattivi (NMHC) che aggrava le conseguenze dello smog fotochimico. L'ozono è quindi un tipico inquinante estivo e i valori massimi sono raggiunti nelle ore più calde della giornata.

L'ozono è un gas a forte azione irritante che attacca le mucose. Fra gli effetti acuti, dipendenti dalla concentrazione e dalla durata dell'esposizione, vi sono le irritazioni agli occhi, al naso, alla gola e all'apparato respiratorio, un senso di pressione sul torace e la tosse. In caso di sforzi fisici l'azione irritante risulta più intensa e le prestazioni fisiche possono diminuire. Gli effetti dell'ozono sono contraddistinti da grandi differenze individuali: ci sono persone più sensibili di altre agli effetti dell'ozono. Più la concentrazione di ozono aumenta, più aumenta il numero di persone colpite e più forti sono i sintomi e le disfunzioni. Secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS, 1987) la funzione respiratoria diminuisce in media del 10% nelle persone sensibili che praticano un'attività fisica all'aperto, se la concentrazione dell'ozono nell'aria raggiunge  $200 \text{ g/m}^3$ .

Oltre agli effetti acuti, diretti, si possono osservare anche effetti a lungo termine. La diminuzione della funzione respiratoria può provocare una modifica infiammatoria del tessuto polmonare, la quale, a lungo termine, può causare invecchiamento precoce dei polmoni. Ci sono indicazioni in base alle quali esposizioni ripetute e frequenti all'ozono, in concomitanza con altri inquinanti atmosferici, possono avere un influsso sull'insorgere e sul decorso di malattie dell'apparato respiratorio. Le più recenti indagini mostrano inoltre che lo smog estivo e il forte inquinamento atmosferico possono portare ad una maggiore predisposizione alle allergie delle vie respiratorie.

Elevate concentrazioni di ozono in atmosfera arrecano danni anche alla vegetazione e ai prodotti agricoli. L'ozono viene infatti assorbito dalle piante a livello fogliare ed esplica un'azione dannosa sul metabolismo della fotosintesi clorofilliana. Infine vi è pure una lunga serie di materiali la cui durata viene limitata dall'esposizione ad elevate concentrazioni di ozono atmosferico.

• **Biossido di Azoto ( $\text{NO}_2$ ):** L'emissione diretta del  $\text{NO}_2$  nei processi di combustione costituisce non più del 5% degli ossidi di azoto totali. La presenza in atmosfera di quantità elevate di biossido di azoto è dovuta alla rapida ossidazione del monossido di

azoto da parte di ossidanti quali l'ozono e i radicali perossido generati durante i processi di ossidazione dei composti organici volatili.

Concentrazioni atmosferiche elevate di biossido di azoto possono causare all'uomo irritazione delle vie respiratorie e diminuzione delle funzioni polmonari. Questo composto gioca un ruolo centrale nei fenomeni di inquinamento fotochimico, in quanto è l'intermedio fondamentale per la produzione di ozono, acido nitrico, perossiacetilnitrato, acido nitroso e tutta una serie di nitrocomposti tra cui gli idrocarburi policiclici aromatici nitrati. La concentrazione atmosferica di biossido di azoto varia tra alcune decine a circa 200 ppb.

• **PerossiAcetilNitrato (IPA)** -  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{-O-ONO}_2$  : Il PAN è un nitrocomposto organico che si forma in atmosfera in periodi di intensa attività ossidativa. Si forma dalla reazione tra biossido di azoto e radicale perossiacetile, derivante a sua volta dall'ossidazione fotochimica di idrocarburi, aldeidi e chetoni, ovvero a partire da specie che a loro volta sono inquinanti secondari. La reazione di dissociazione del PAN a riformare  $\text{NO}_2$  e radicale perossiacetile è fortemente dipendente dalla temperatura: ad esempio, il suo tempo di vita medio, che a  $27^\circ\text{C}$  è di circa 30 min, sale a tre giorni alla temperatura di  $17^\circ\text{C}$ . L'effetto del PAN sulla salute consiste nell'irritazione degli occhi. Inoltre a causa della sua via di formazione esclusivamente fotochimica, è possibile osservare concentrazioni atmosferiche elevate di PAN se e solo se sono attivi ed intensi in atmosfera i processi ossidativi. Per questa ragione il PAN viene considerato come un'efficace indicatore di attività fotochimica. Il suo ridotto tempo di vita medio lo rende inoltre un utile indicatore dei trasporti a breve distanza.

• **Acido Nitrico ( $\text{HNO}_3$ )**: La principale sorgente dell'acido nitrico in atmosfera è la reazione del biossido di azoto con i radicali ossidrile ( $\text{OH}$ ) durante gli eventi di smog fotochimico.

Gli effetti diretti dell'acido nitrico sono legati al carattere fortemente acido della molecola. La molecola di acido nitrico è molto stabile, ma in atmosfera viene velocemente rimossa sia per reazione con ammoniaca (con formazione di particelle di nitrato di ammonio, che causano diminuzione della visibilità), che per deposizione diretta delle superfici e adsorbimento sulle gocce di acqua; mediante quest'ultima via l'acido nitrico contribuisce ai processi di deposizione acida.

In atmosfera l'acido nitrico rappresenta uno dei composti terminali della catena fotochimica, nonché un'importante via di rimozione del biossido di azoto. La presenza di acido nitrico in atmosfera costituisce un indice di attività fotochimica. La concentrazione atmosferica dell'acido nitrico varia da poche unità a 20- 30 ppb.

• **Acido Nitroso ( $HNO_2$ ):** L'acido nitroso ha origine principalmente dalla reazione tra biossido di azoto e acqua, che ha carattere eterogeneo.

Gli effetti sulla salute dell'acido nitroso sono attualmente poco noti; sembra accertato che l'acido nitroso sia uno dei precursori delle nitrosammine cancerogene ed abbia effetti mutagenici. In atmosfera l'acido nitroso è un composto chiave per il realizzarsi di fenomeni di smog fotochimico, in quanto la sua fotolisi costituisce la principale sorgente di radicali ossidrilici (OH) in periodi di bassa intensità della radiazione solare (prime ore del mattino e periodi invernali), ovvero nei periodi in cui la fotolisi delle altre specie che danno origine ai radicali OH (ozono e formaldeide) è ancora scarsamente efficace. La concentrazione atmosferica dell'acido nitroso varia da poche unità a 10 –20 ppb.

• **Formaldeide ( $HCHO$ ):** le sorgenti atmosferiche di formaldeide, composto organico ossigenato volatile, sono costituite principalmente dall'ossidazione degli idrocarburi.

La formaldeide è stata recentemente indicata come potenziale composto mutagenico. In presenza di radiazioni UV la formaldeide si dissocia a formare radicali OH, che innescano la catena fotochimica. Insieme all'ozono e all'acido nitroso la formaldeide è quindi un precursore dello smog fotochimico, oltre ad essere un prodotto di tali processi. La concentrazione di formaldeide atmosferica varia da poche unità a qualche decina di ppb.

• **Composti inorganici in fase particellare: Nitrati ( $NO_3$ .)** In condizioni di smog fotochimico, le specie inorganiche più abbondanti in fase particellare sono i nitrati, formati a partire dall'acido nitrico (uno dei prodotti terminali della catena ossidativa) sia per reazione veloce con l'ammoniaca, con formazione di nitrato di ammonio, che per deposizione sul materiale particellare. Concentrazioni elevate di composti inorganici in fase particellare possono causare irritazione delle vie respiratorie.



• **Nitro-IPA:** *2-Nitrofluorantene* ( $C_{16}H_9NO_2$ ) Gli idrocarburi policiclici aromatici nitrati (Nitro-IPA) sono composti organici caratterizzati dalla presenza di 1 o più gruppi nitro ( $NO_2$ ) che sostituiscono gli idrogeni presenti nelle strutture degli idrocarburi policiclici aromatici.

Le sorgenti atmosferiche dei nitro-IPA sono le reazioni di combustione in presenza di ossidi di azoto e le reazioni radicaliche tra gli IPA e gli agenti nitrati prodotti durante i fenomeni di smog fotochimico.

## ***PARTE SPERIMENTALE***

## **6 “RILEVAMENTO DELLE EMISSIONI IN FLUSSI GASSOSI CONVOGLIATI DI COMPOSTI INORGANICI DEL CLORO SOTTOFORMA DI GAS E VAPORE”**

Il lavoro da noi intrapreso si prefigge di testare la validità di due differenti procedure di campionamento per la determinazione di acidi inorganici (HCl) nelle emissioni gassose convogliate di impianti produttivi. La decisione di effettuare questo tipo di studio deriva dalle esigenze di campionare con metodiche affidabili, anche dal punto di vista del possibile inquinamento esterno, precise e possibilmente con tempi non troppo estesi.

Il rilevamento dell'acido cloridrico è stato effettuato con diverse metodiche di campionamento e di analisi, di seguito riportate.

### **6.1 METODI DI CAMPIONAMENTO**

Il primo metodo che abbiamo utilizzato è quello riportato nell'**allegato 2 del Decreto Ministeriale del 25/08/2000**, pubblicato sulla gazzetta ufficiale 223 del 23/09/2000 . Nella normativa, in riferimento alle emissioni inquinanti in atmosfera, per “composti inorganici del cloro espressi come HCl”, si deve intendere anche “Acido cloridrico”, “Cloruro di idrogeno”, “HCl” e “Composti a base di cloro espressi come acido cloridrico”.

***I° metodo di campionamento: Allegato 2 del Decreto Ministeriale del 25/08/2000:***

*1) Oggetto e campo di applicazione:*

Metodo per la determinazione dell'acido cloridrico (HCl) e dell'acido fluoridrico (HF) in flussi gassosi convogliati. Il metodo è applicabile per diverse concentrazioni di HF e HCl variando la concentrazione del liquido di assorbimento impiegato.

L'assorbimento dell'acido cloridrico e dell'acido fluoridrico avviene per gorgogliamento del flusso gassoso, preventivamente filtrato, in una soluzione alcalina di idrossido di sodio (NaOH) e successiva determinazione mediante cromatografia a scambio ionico dei prodotti provenienti dalla reazione con idrossido di sodio.

2) *Interferenze:*

La presenza di cloro, di cloruri e fluoruri particellari (che non vengono trattenuti dal sistema filtrante) comporta il loro assorbimento e la loro successiva determinazione analitica in cromatografia ionica.

3) *Reagenti:*

Nel corso dell'analisi usare acqua bidistillata e reattivi di qualità analitica. Soluzione di assorbimento: idrossido di sodio 0.1 N.

4) *Apparecchiatura:*

Attrezzatura di uso comune di laboratorio e :

**4.1** Sonda di prelievo, in materiale idoneo, fornita di sistema filtrante, riscaldato, con filtro in fibra di quarzo o PTFE.

**4.2** Tre assorbitori a gorgogliamento con setto poroso (tipo A del DPCM 28/03/83)

**4.3** Bagno refrigerante termostato

**4.4** Colonna di disidratazione con gel di silice.

**4.5** Pompa di aspirazione per portate costanti 0.1- 1 L/min.

**4.6** Cromatografo ionico, equipaggiato con precolonna, colonna, soppressore e integratore o sistema computerizzato.

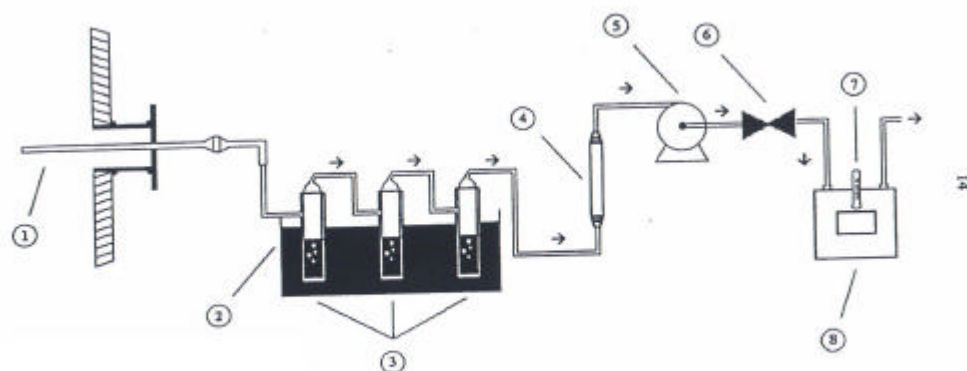
**4.7** Siringa da 5 mL munita di accessorio per filtrazione dei liquidi.

5) *Campionamento:*

- Introdurre in ciascun assorbitore 30 mL di soluzione di assorbimento 3.1.
- Riempire la colonna di disidratazione con gel di silice.
- Predisporre la linea di campionamento collegando i componenti secondo lo schema illustrato in Fig. 4.
- Portare a temperatura il sistema riscaldante ( $\sim 120 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- Portare a temperatura il bagno refrigerante ( $\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- Annotare l'indicazione del contatore volumetrico  $V_l$ , l'ora di inizio del campionamento ( $t_1$ ), la temperatura ( $T_1$ ) del contatore volumetrico o dell'ambiente, la pressione atmosferica (P) (in generale si può assumere  $P = 101.3\text{ hPa}$ )
- Iniziare l'aspirazione con la pompa a portata costante utilizzando la linea di campionamento descritta. Si consiglia di aspirare a portata definita di 0.5 L/minuto.
- Continuare l'aspirazione per il tempo previsto dal campionamento (60 minuti).

- Al termine del campionamento annotare l'ora di fine campionamento ( $t_2$ ), l'indicazione del contatore volumetrico ( $V_2$ ) e la Temperatura ( $T_2$ ) del contatore volumetrico o dell'ambiente.
- Raccogliere in uno stesso contenitore la soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori e separatamente quella del terzo.
- Lavare i gorgogliatori con acqua bidistillata e raccogliere la stessa nei contenitori delle rispettive soluzioni di assorbimento.
- Effettuare il lavaggio, della sezione della sonda a valle del filtro riscaldato, con acqua bidistillata e raccogliere l'eventuale condensa presente insieme all'acqua di lavaggio. Riunire l'acqua di lavaggio alla soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori.

**Figura 4:** Schema di linea di campionamento per il prelievo di HCl ed HF



**LEGENDA:**

- 1) SONDA CON FILTRO RISCALDATA ( $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- 2) REFRIGERANTE
- 3) GORGOLIATORI REFRIGERATI
- 4) ASSORBITORE A GEL DI SILICE
- 5) POMPA
- 6) REGOLATORE DI POTATA
- 7) TERMOMETRO

6) *Calcolo dei risultati:*

**6.1 Calcolo del volume del gas campionato**

$$V = V^I \times [273 / (T + 273)] \times (P / 0.1013)$$

dove:

V = volume espresso in litri di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 101.3 hPa, secco).

$V^I$  = volume secco, in litri, di gas prelevato. (il volume misurato al contatore può considerarsi secco poiché ha attraversato la colonna di disidratazione 4.4).

T = temperatura in °C del sistema di misura del volume.

P = valore medio della pressione barometrica espresso in hPa rilevata durante il prelievo.

**6.2 Calcolo della concentrazione di HCl in emissione:**

$$(mg/L_I \times V_I + mg/L_{II} \times V_{II}) \times 1.03 = mg_{totali} \text{ HCl}$$

dove:

mg/L<sub>I</sub> = mg/L di Cl<sup>-</sup> rilevate nelle analisi della soluzione A (lavaggio nella linea di campionamento + I e II gorgogliatore);

mg/L<sub>II</sub> = mg/L di Cl<sup>-</sup> rilevate nelle analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

V<sub>I</sub> = volume della soluzione, matraccio A (0.100 L);

V<sub>II</sub> = volume della soluzione, matraccio B (0.050 L);

1.03 = fattore di conversione HCl/Cl<sup>-</sup>.

$$mg_{tot} \text{ HCl} / V = mg/Nm^3 \text{ HCl}$$

dove:

V = volume espresso in m<sup>3</sup> di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 101.3 hPa, secco).

### 6.3 Calcolo della concentrazione di HF in emissione:

$$(mg/L_I \times V_I + mg/L_{II} \times V_{II}) \times 1.05 = mg_{totali} HF$$

dove:

$mg/L_I$  =  $mg/L$  di  $F^-$  rilevate nelle analisi della soluzione A (lavaggio nella linea di campionamento + I e II gorgogliatore);

$mg/L_{II}$  =  $mg / L$  di  $F^-$  rilevate nelle analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

$V_I$  = volume della soluzione , matraccio A (0.100 L);

$V_{II}$  = volume della soluzione , matraccio B (0.050 L);

1.05 = fattore di conversione  $HF/F^-$ .

$$mg_{tot} HF / V = mg/Nm^3 HF$$

dove:

V = volume espresso in  $m^3$  di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 101.3 hPa, secco).

Si consiglia di effettuare separatamente l'analisi della soluzione di assorbimento dell'ultimo gorgogliatore al fine di verificare l'efficienza del campionamento. Si possono considerare idonei rilevamenti nei quali la concentrazione dell'inquinante rivelata nell'ultimo gorgogliatore sia  $< 10 \%$  del totale rilevato.

## **II• Metododi campionamento: Metodo Niosh 7903**

### *1) Oggetto e campo di applicazione:*

Metodo per la determinazione degli acidi inorganici (HF; HCl;  $H_3PO_4$ ; HBr;  $HNO_3$ ;  $H_2SO_4$ ).

Il metodo è applicabile per diverse concentrazioni di acidi inorganici comprese tra 0.01 e  $5 mg/m^3$  per 50 L di aria campionata.

Il metodo misura la concentrazione totale dei sei anioni areodispersi i cui corrispettivi acidi vengono campionati nella stessa fiala e determinati simultaneamente.

2) *Interferenze:*

I sali particellari di tutti gli acidi possono dare interferenze positive. Lo ione clorito e/o ipoclorito interferisce con la determinazione dei cloruri, mentre i bromiti interferiscono con la determinazione dei bromati.

Il gel di silice è in grado di assorbire circa il 30% del  $\text{Cl}_2$  e del  $\text{Br}_2$  presenti nell'atmosfera.

Acetati, formiati e propionati hanno un tempo di eluizione simile agli ioni  $\text{F}^-$  e  $\text{Cl}^-$ ; se questi anioni sono presenti è consigliabile utilizzare un eluente più debole per una migliore separazione dei picchi.

3) *Reagenti:*

Nel corso dell'analisi usare acqua bidistillata e reattivi di qualità analitica. Soluzione di desorbimento:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1.8 mM

4) *Apparecchiatura:*

Attrezzatura di uso comune di laboratorio e :

**4.1** Fiale contenenti gel di silice separato in due sezioni da 400 mg e 200 mg . La fiala, che presenta in testa un filtro in lana di vetro, è reperibile sul catalogo SUPELCO (ORBO 53).

**4.2** Pompe per campionamenti regolate ad un flusso di 0.2 – 0.5 L/min.

**4.3** Cromatografo ionico equipaggiato con precolonna, colonna, soppressore e integratore o sistema computerizzato

**4.4** Siringa da 10 mL in polietilene munita di filtri da 13 mm con porosità di 0.8  $\mu\text{m}$ .

5) *Campionamento:*

- Collegare la fiala, con un tubo flessibile in gomma siliconica, alla pompa precedentemente tarata ad un flusso noto compreso tra 0.2 e 0.5 L/min., per un volume totale di aria aspirata compreso tra 3 e 100 L.
- Trasferire il filtro in fibra di vetro in un pallone da 15 ml. Le polveri contenenti HCl, HB, HF e  $\text{HNO}_3$  se presenti nell'aria campionata saranno raccolti dal filtro in fibra di vetro. Per stimare la concentrazione di questi sali occorre analizzare separatamente il filtro dalle due porzioni di gel di silice.



- Versare le due porzioni di gel di silice in due palloni da 15 ml.
- Aggiungere da 6 a 8 ml di soluzione di desorbimento 3.1.
- Mettere i palloni in un bagno di acqua bollente per 10 min. Una volta raffreddati diluire a 10 ml con la soluzione di desorbimento.
- Agitare e filtrare .

6) *Calcolo dei risultati:*

Determinare la massa, in µg, degli anioni trovati nella sezione assorbente anteriore ( $W_f$ ) e posteriore ( $W_b$ ) del campione e del bianco ( $B_f$ ;  $B_b$ )

Calcolare la concentrazione di acido presente nel volume di aria campionata:

$$C = [(W_f + W_b - B_f - B_b) \times F] / V \text{ mg/m}^3$$

Dove:

C = concentrazione di acido presente nel volume di aria campionata

V = volume di aria campionata

F (fattore di conversione da anione ad acido) = 1.053 per HF; 1.028 per HCl; 1.032 per  $H_3PO_4$ ; 1.012 per HBr; 1.016 per  $HNO_3$ ; 1.021 per  $H_2SO_4$

## 6.2 METODO PER LA DETERMINAZIONE ANALITICA

Per la determinazione analitica abbiamo utilizzato un metodo basato sull'analisi cromatografica .

L'analisi cromatografica, messa a punto agli inizi del secolo scorso, e successivamente perfezionata, non solo permette di ottenere risposte dal punto di vista qualitativo, attraverso una separazione selettiva, ma permette anche di poter determinare quantitativamente la presenza di un elemento, in concentrazioni anche infinitesime.

Con il termine di cromatografia si indicano in realtà diverse tecniche di analisi, in cui però, il campione viene disciolto in una fase mobile, che può essere un gas, un liquido o un fluido supercritico. Questa fase mobile viene fatta passare successivamente su di una fase stazionaria immiscibile, che può essere posta all'interno di una colonna, oppure su di una superficie solida.

Si scelgono le due fasi in modo tale che il campione si distribuisca proporzionalmente tra la fase mobile e quella stazionaria.

Per quanto riguarda i tipi di cromatografia si possono definire due famiglie: la cromatografia su colonna, che rappresenta la quasi totalità delle tecniche cromatografiche, e la cromatografia planare.

A sua volta la cromatografia su colonna si divide in diverse branche, in funzione del tipo di colonna, di metodo ecc. Quelle più importanti sono:

- ✓ Cromatografia di eluizione su colonna
- ✓ GC: gas-cromatografia
- ✓ HPLC: cromatografia liquida ad alte prestazioni
- ✓ Cromatografia in fluido supercritico

Tutte le tecniche d'analisi sopra elencate vengono effettuate facendo attraversare una colonna contenente la fase stazionaria, opportunamente scelta, dalla fase mobile contenente il campione da analizzare.

Ponendo alla fine della colonna un rivelatore capace di segnalare la presenza dell'analita, e mettendo su di un grafico il segnale del rivelatore in funzione del tempo (o del volume di fase mobile aggiunto), ciò che osserveremo sarà la presenza di picchi. Questo grafico prende il nome di cromatogramma.

La posizione dei picchi sull'asse dei tempi ci permette di determinare il tipo di componente, poiché ciascuna specie chimica, a parità di condizioni operative (vedi uguale colonna, temperatura, pressione, eluente) avrà uno ed un solo tempo di

ritenzione. Le dimensioni dei picchi invece permettono di determinare quantitativamente la presenza del campione.

Se consideriamo il caso semplice di due specie A e B che vengono introdotte in colonna contemporaneamente, e sia B la specie che interagisce maggiormente con la fase stazionaria, man mano che si procede con l'eluizione la distanza in colonna tra le due specie aumenterà, ottenendo due bande distinte, comportando così la separazione. Contemporaneamente però si ha un allargamento delle bande, che comporta una diminuzione dell'efficienza del potere risolutivo della colonna.

I fattori che influenzano l'efficienza di una colonna sono molteplici: di seguito verranno descritti i principali:

*la velocità di migrazione dei componenti all'interno della colonna* ha una notevole influenza sull'efficienza della colonna e dipende dagli equilibri di ripartizione che il componente instaura tra la fase mobile e quella stazionaria.

Si definisce il *coefficiente di ripartizione K* il rapporto

$$K = \frac{c_s}{c_M}, \text{ dove } c_s \text{ è la concentrazione di analita nella fase stazionaria e } c_M \text{ quella nella}$$

fase mobile.

Si definisce *tempo di ritenzione*  $t_R$ , il tempo intercorso tra l'iniezione del campione in colonna e la sua rivelazione. Se indichiamo con  $t_M$  il tempo impiegato da una sostanza non trattenuta in colonna che corrisponde al tempo impiegato dalle molecole della fase mobile a percorrere la colonna si ha:

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R} \text{ dove } \bar{v} \text{ rappresenta la velocità media lineare dell'analita, con } L \text{ lunghezza della}$$

colonna.

I coefficienti di ripartizione ci permettono di definire un ulteriore parametro importante: il

*fattore di selettività  $\alpha$*  relativo a due specie:  $\alpha = \frac{K_B}{K_A}$

dove B è la specie più trattenuta in colonna, quindi  $\alpha$  sarà sempre  $\geq 1$ .

Per determinare l'efficienza di una colonna si utilizzano due termini:

- 1) l'altezza di un piatto teorico  $H$ , e
- 2) il numero di piatti teorici  $N$ .

I due termini sono tra di loro correlati dall'equazione:  $N = \frac{L}{H}$ , con  $L$  lunghezza della colonna.

Come si vede una colonna cromatografica può essere considerata come formata da strati sottili contigui detti *piatti teorici*. È ovvio che l'efficienza di una colonna aumenta con l'aumentare del numero di piatti teorici.

Come abbiamo visto uno dei parametri che più influenza l'efficienza di una colonna è la velocità di migrazione. L'efficienza (H) di una colonna può essere espressa dalla seguente equazione:

$$H = \frac{B}{u} + C_S u + C_M u .$$

Il termine  $B/u$  tiene conto della diffusione longitudinale, che porta all'allargamento della banda. Esso consiste in una diffusione dell'analita dalla zona centrale più concentrata, verso regioni più diluite, disposte simmetricamente rispetto al centro. L'effetto della diffusione longitudinale risulta essere inversamente proporzionale alla velocità della fase mobile.

I termini  $C_S$  e  $C_M$  esprimono l'allargamento delle bande a causa del trasferimento di massa. Tale fenomeno nasce dal fatto che all'interno della colonna i possibili camini per la fase mobile e per il liquido che costituisce la fase stazionaria hanno un'ampiezza finita. Di conseguenza è necessario un certo tempo affinché l'analita diffonda da una fase all'altra. Ne consegue che a differenza della diffusione longitudinale, nel caso del trasferimento di massa all'aumentare della velocità si ha un aumento dell'allargamento della banda, poiché l'analita non ha il tempo di instaurare l'equilibrio tra le due fasi.

Il prodotto  $C_S u$  rappresenta il termine di trasferimento di massa relativo alla fase stazionaria. Esso è diverso a seconda che la fase sia un liquido immobilizzato oppure una superficie solida.

Il prodotto  $C_M u$  esprime invece il termine di trasferimento di massa relativo alla fase mobile.

Il tempo necessario a completare un'analisi è dato dal componente più lento.

Uno dei problemi che più si riscontra in un'analisi cromatografica è la sovrapposizione dei picchi. Questo è indicato come *problema generale dell'eluizione*. Una soluzione consiste nel variare le condizioni che regolano i valori del coefficiente di ripartizione ( $k'$ ) durante il procedere dell'analisi. Nel caso della cromatografia liquida, si ottengono variazioni di  $k'$  modificando la composizione della fase mobile durante l'eluizione (*eluizione a gradiente*). Nel caso della gas-cromatografia per ottimizzare le separazioni si gioca sull'aumento della temperatura (*programmata di temperatura*).

Come detto precedentemente, la cromatografia permette sia un'analisi qualitativa sia quantitativa degli analiti. Nel caso del riconoscimento qualitativo, si utilizzano i tempi di ritenzione come indice di riconoscimento.

Per quanto riguarda l'analisi quantitativa, essa si basa sul confronto tra l'area, l'altezza del picco, oppure l'altezza del picco con quelli relativi ad uno o più componenti standard.

I metodi più utilizzati sono sicuramente quelli che si basano sul confronto delle aree. Il metodo più semplice consiste nel preparare una serie di soluzioni standard che si avvicinano in composizione a quella da analizzare. Riportando i valori dei vari cromatogrammi su di un grafico, per estrapolazione si ottiene il valore della composizione del campione incognito.

La fonte di maggior errore con questo tipo di metodo è dato dall'incertezza sul volume di soluzione iniettato. Per evitare ciò si fa ricorso a valvole campionatrici, che permettono di inserire in colonna volumi riproducibili.

Il metodo dello standard interno permette di ottenere la precisione più alta. Esso consiste nell'aggiungere alla soluzione da analizzare, uno standard di composizione nota e di cui sia noto il tempo di ritenzione in modo che non lo si confonda con quello di qualche componente del campione.

Il rapporto tra l'area dell'analita e quella dello standard funge da parametro analitico. Un altro metodo che permette di evitare errori associati all'iniezione del campione, è quello della normalizzazione delle aree. Si calcolano le aree di tutti i picchi eluiti; dopo aver applicato opportuni fattori di correzione che tengano conto della risposta diversa di ciascun composto al rivelatore, si calcola la concentrazione di ciascun analita come rapporto tra la sua area e l'area totale di tutti i picchi.

Il metodo da noi utilizzato effettua la determinazione degli analiti mediante cromatografia a scambio ionico.

Nella **cromatografia a scambio ionico (IEC)** la fase stazionaria è costituita da una resina polimerica, solitamente stirene reticolato con divinilbenzene, dove i gruppi aromatici sono funzionalizzati normalmente con gruppi solforici. Le resine, che vengono utilizzate quasi esclusivamente per le analisi delle acque, si suddividono in resine cationiche, forti e deboli, che permettono di analizzare i vari cationi, ed in resine anioniche, forti e deboli, con il quale si analizzano gli anioni. All'interfaccia tra la resina e la soluzione si ha un equilibrio tra l'acquaione metallico libero e lo ione legato alla resina. Il processo di scambio all'interno della resina avviene in base alla diversa

affinità elettrostatica degli ioni nei confronti della resina. Così nel caso di una resina cationica acida forte, tutti i cationi, ad eccezione del litio, scambieranno con il protone legato alla resina. Analogamente per l'anionica, tutti gli anioni ad eccezione del fluoruro, scambieranno con lo ione idrossido legato alla resina.

Il rivelatore universale della cromatografia a scambio ionico è basato sulla conducibilità. Poiché come eluenti, vengono utilizzate soluzioni acide e basiche, all'uscita della colonna si ha una concentrazione elevatissima di ioni  $H^+$  o  $OH^-$ . Questo impedirebbe la rivelazione dei vari ioni, poiché lo strumento rivelerebbe soltanto la presenza di questi due ioni. Per evitare ciò dopo la colonna analitica viene posta una colonna, detta soppressore, che nel caso di una analisi dei cationi, esso è rappresentato da una colonna anionica. Questa scambia con gli anioni presenti, neutralizzando l'acido presente, permettendo la rivelazione dei cationi. Il procedimento inverso si ha nel caso di una anionica.

Per la determinazione degli anioni (cloruro) abbiamo utilizzato il metodo IRSA 4020 che si basa su cromatografia a scambio ionico.

#### ***Metodo per la determinazione analitica: Metodo IRSA 4020***

##### ***1) Oggetto e campo di applicazione:***

Il metodo è basato sulla determinazione simultanea di specie anioniche mediante cromatografia ionica. Questa tecnica si basa sulla separazione degli analiti mediante colonna di scambio anionico in base alla loro affinità per la fase stazionaria. L'eluente, contenente gli analiti separati, passa poi attraverso un dispositivo di derivatizzazione chimica post-colonna detto soppressore che, scambiando protoni con la fase mobile, ha lo scopo di abbassare la conducibilità di fondo dell'eluente, per formazione dell'acido debole coniugato, e di esaltare il segnale dell'analita, che viene rivelato mediante un conduttimetro in linea.

Il riconoscimento degli analiti viene effettuato confrontando il tempo di ritenzione dei picchi del campione con il tempo di ritenzione di standard. La concentrazione viene determinata confrontando l'area del picco con la curva di taratura dell'analita costruita mediante una serie di standard a diverse concentrazioni.

## 2) *Interferenze:*

Sostanze con i tempi di ritenzione simili a quelli degli analiti di interesse possono interferire con la determinazione, specie se presenti in elevate quantità. Questo tipo di interferenza, facilmente individuabile nei cromatogrammi per la presenza di picchi parzialmente sovrapposti, è dipendente dalla fase stazionaria e dalla forza dell'eluente. Ogni qual volta si verifichi un evento del genere, è necessario modificare la forza dell'eluente oppure cambiare il tipo di colonna, secondo le indicazioni dalle case produttrici.

Acidi organici poco ritenuti (ad esempio acido acetico e formico) ad elevate quantità di cationi interferiscono col fluoruro; gli acidi organici, se presenti in concentrazioni superiori a 100 mg/L possono interferire col cloruro. In questo caso, per determinare il fluoruro è necessario utilizzare una fase stazionaria con maggiore capacità di ritenzione, oppure utilizzare un eluente con una minore forza ionica. Nel caso si utilizzi un eluente con una minore forza ionica non è possibile determinare simultaneamente gli anioni più ritenuti (bromuro, nitrato, fosfato e solfato). In generale i picchi cromatografici delle coppie cloruro/nitrito e bromuro/nitrato possono presentare una risoluzione incompleta in funzione delle concentrazioni relative. In questo caso è necessario ottimizzare la separazione per ottenere un fattore di risoluzione,  $R > 1$ .

## 3) *Reagenti:*

Tutti i reattivi devono essere di grado analitico. Le soluzioni devono essere preparate con acqua ad elevata purezza, caratterizzata da conducibilità specifica  $< 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$  e filtrata su membrana da  $0.2 \mu\text{m}$ . la molarità deve essere scelta secondo le condizioni della casa produttrice della colonna.

- 3.1 Carbonato di sodio anidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- 3.2 Idrogeno carbonato di sodio ( $\text{NaHCO}_3$ )
- 3.3 Acido solforico concentrato ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- 3.4 Bromuro di sodio ( $\text{NaBr}$ )
- 3.5 Cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$ )
- 3.6 Fluoruro di sodio ( $\text{NaF}$ )
- 3.7 Fosfato di potassio monobasico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )
- 3.8 Nitrato di sodio ( $\text{NaNO}_3$ )
- 3.9 Nitrito di sodio ( $\text{NaNO}_2$ )
- 3.10 Solfato di potassio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )

3.11 Soluzione eluente: (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)/NaHCO<sub>3</sub>). L'eluente deve essere preparato fresco ogni qual volta si inizi una sessione di analisi.

3.12 Rigenerante (per i soppressori chimici): soluzione H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

3.13 *Soluzioni standard concentrate*: preparare una serie di soluzioni concentrate 1000 mg/L di analita, pesando i rispettivi sali conservati in essiccatore e precedentemente essiccati in stufa per almeno 30 min. a 105 °C. queste soluzioni, conservate a 4 °C al buio in bottiglie di polietilene o propilene, sono stabili 6 mesi, eccetto la soluzione standard di nitrito che è stabile un mese.

3.13.1. soluzione standard concentrata di bromuro(1000 mg/L): sciogliere in acqua 1.288 g di bromuro di sodio (3.4) in un matraccio tarato 1000 mL e portare a volume con acqua.

3.13.2. soluzione standard concentrata di cloruro (1000 mg/L): sciogliere in acqua 1.648 g di cloruro di sodio (3.5) in un matraccio tarato 1000 mL e portare a volume con acqua.

3.13.3. soluzione standard concentrata di fluoruro (1000 mg/L): sciogliere in acqua 2.210 g di fluoruro di sodio (3.6) in un matraccio tarato 1000 mL e portare a volume con acqua.

3.13.4. soluzione standard concentrata di fosfato (1000 mg/L): sciogliere in acqua 4.394 g di Fosfato di potassio monobasico (3.7) in un matraccio tarato 1000 mL e portare a volume con acqua.

3.13.5. soluzione standard concentrata di nitrato (1000 mg/L): sciogliere in acqua 1.371 g di nitrato di sodio (3.8) in un matraccio tarato 1000 mL e portare a volume con acqua.

3.13.6. soluzione standard concentrata di nitrito (1000 mg/L): sciogliere in acqua 1.500 g di nitrito di sodio (3.4) in un matraccio tarato 1000 mL e portare a volume con acqua.

3.13.7. soluzione standard concentrata di solfato (1000 mg/L): sciogliere in acqua 1.814 g di solfato di potassio anidro (3.4) in un matraccio tarato 1000 mL e portare a volume con acqua.

1) *Procedimento :*

– Le condizioni strumentali da controllare sono: il volume di iniezione; la composizione dell'eluente; il flusso dell'eluente; la conducibilità di fondo; la pressione del sistema.

–Effettuare la taratura, le cui modalità dipendono dall'intervallo di concentrazioni che si vuole analizzare con una singola taratura.



–Determinazione: iniettare un'aliquota del campione ed acquisire il cromatogramma. Il riconoscimento qualitativo degli anioni viene effettuato per confronto con i tempi di ritenzione delle soluzioni standard di taratura.

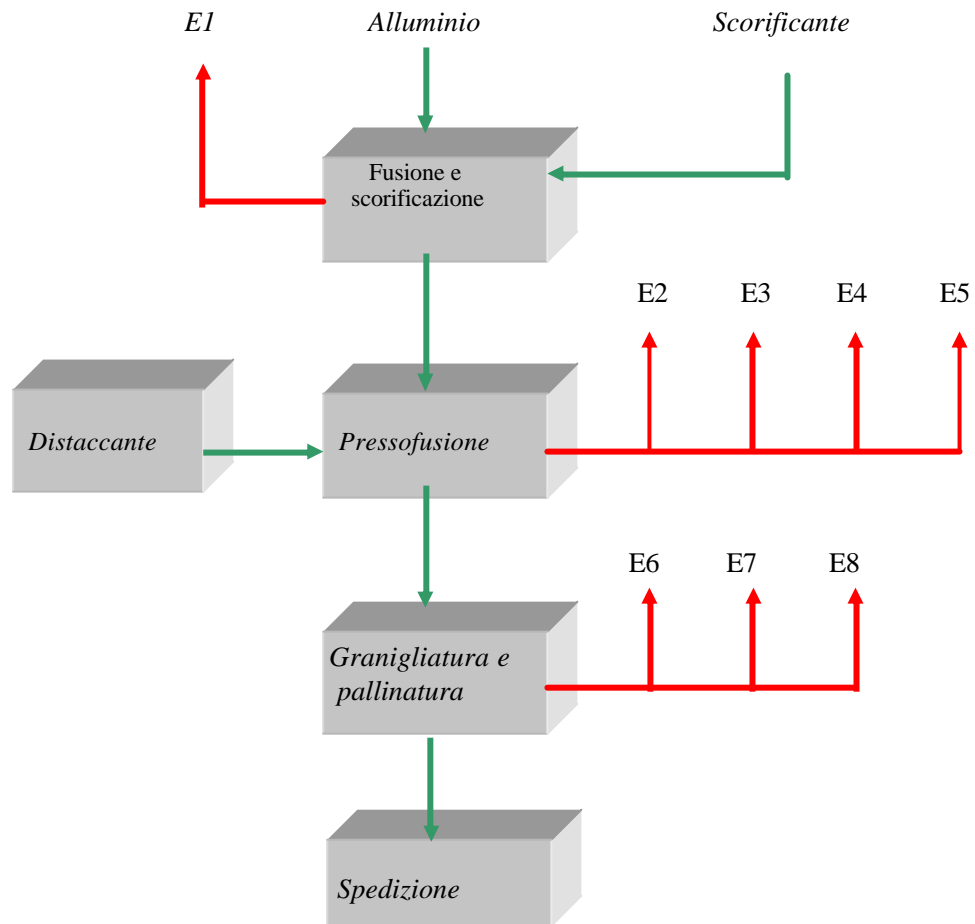
–Completata l'identificazione qualitativa dei picchi, si procede all'analisi quantitativa ricavando le concentrazioni dalla curva di taratura costruita per ogni analita.

## 7 RISULTATI E CONCLUSIONI

I campionamenti di HCl sono stati effettuati in tre diverse tipologie di azienda:

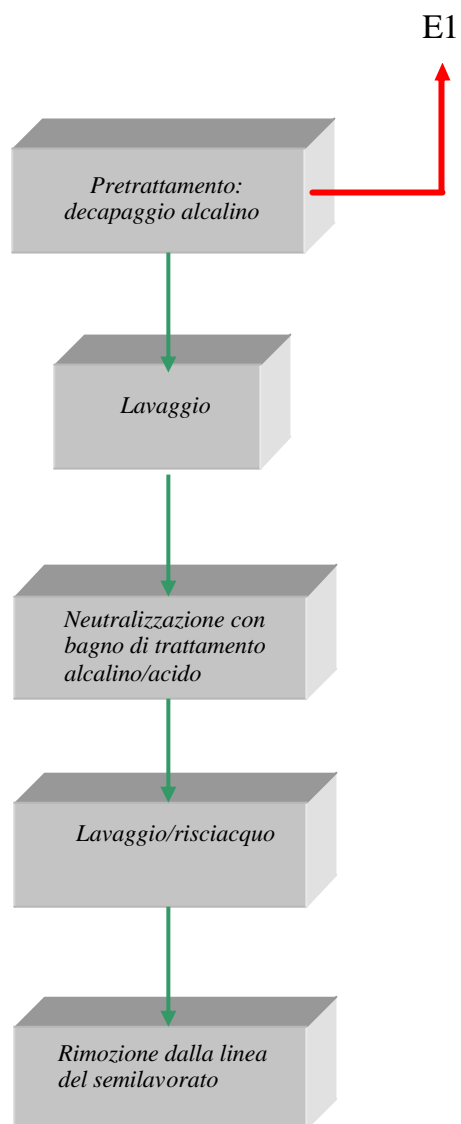
- una *Fonderia* che produce manufatti in alluminio mediante stampaggio a caldo (pressofusione). Il punto di emissione in cui abbiamo campionato è il camino in cui vengono convogliate le emissioni del forno di fusione e scorificazione (punto E1). Il processo produttivo è riportato in Fig.5.
- un *Cromaturificio* che effettua cromatura a freddo. Il punto di emissione campionato è il camino in cui vengono convogliate le emissioni del decapaggio alcalino (E1). Il processo produttivo è riportato in Fig.6.
- uno *Zincaturificio*, la cui attività consiste nella zincatura a caldo di manufatti metallici provenienti da altri insediamenti produttivi. Il punto di emissione campionato è il camino che convoglia i fumi delle vasche di decapaggio contenenti un bagno di acido cloridrico (diluito al 50%) in cui vengono immersi i manufatti. Il processo consta delle fasi riportate in Fig. 7.

## FONDERIA



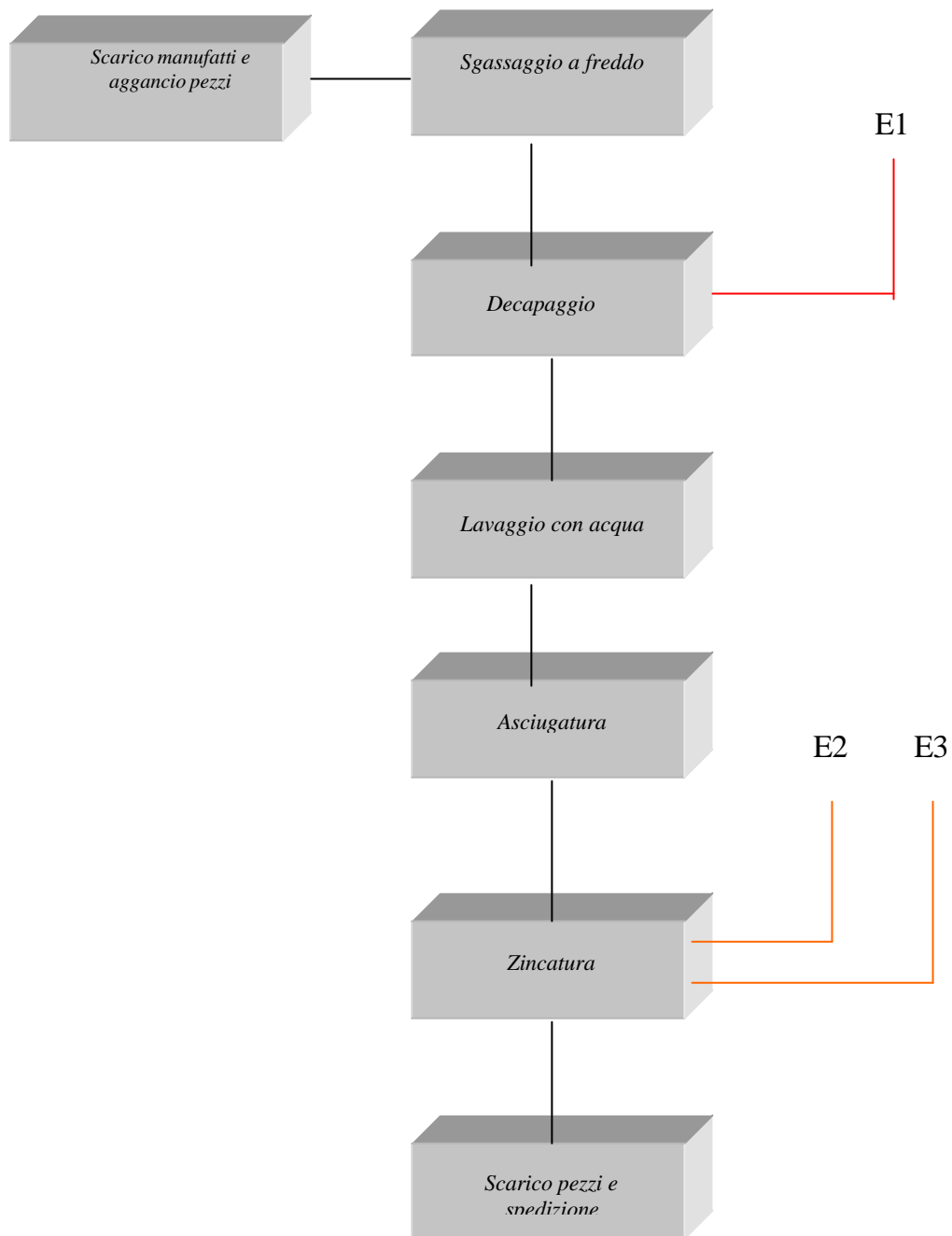
**Fig. 5** Processo produttivo per la produzione di manufatti in alluminio mediante pressofusione

## CROMATURIFICIO



**Fig. 6** Processo produttivo della cromatura a freddo

## ZINCATURIFICIO



**Fig. 7:** Processo produttivo della zincatura

## **7.1 PRESENTAZIONE DEI DATI**

Per ogni ditta abbiamo campionato per tre volte consecutive su ogni punto utilizzando contemporaneamente entrambe le metodiche prese in esame.

Come già precedentemente riportato, il metodo ufficiale utilizza tre impinger (A, B e C), contenenti idrossido di sodio 0.1 N, collegati in serie. Il contenuto dei primi due gorgogliatori, come da procedura, è stato raccolto in un unico contenitore (A+B) mentre il contenuto del terzo gorgogliatore (C) è stato analizzato separatamente.

Per ogni lotto di campioni è stato utilizzato idrossido di sodio 0.1 N come bianco e delle soluzioni standard di controllo.

Il metodo NIOSH utilizza fiale Orbo 53 della Supelco, suddivise in due porzioni da 400 (A) e 200 (B) mg di gel di silice, separate da un setto di schiuma nera.

Per ogni lotto di campioni è stata utilizzata acqua bidistillata come bianco e delle soluzioni standard di controllo

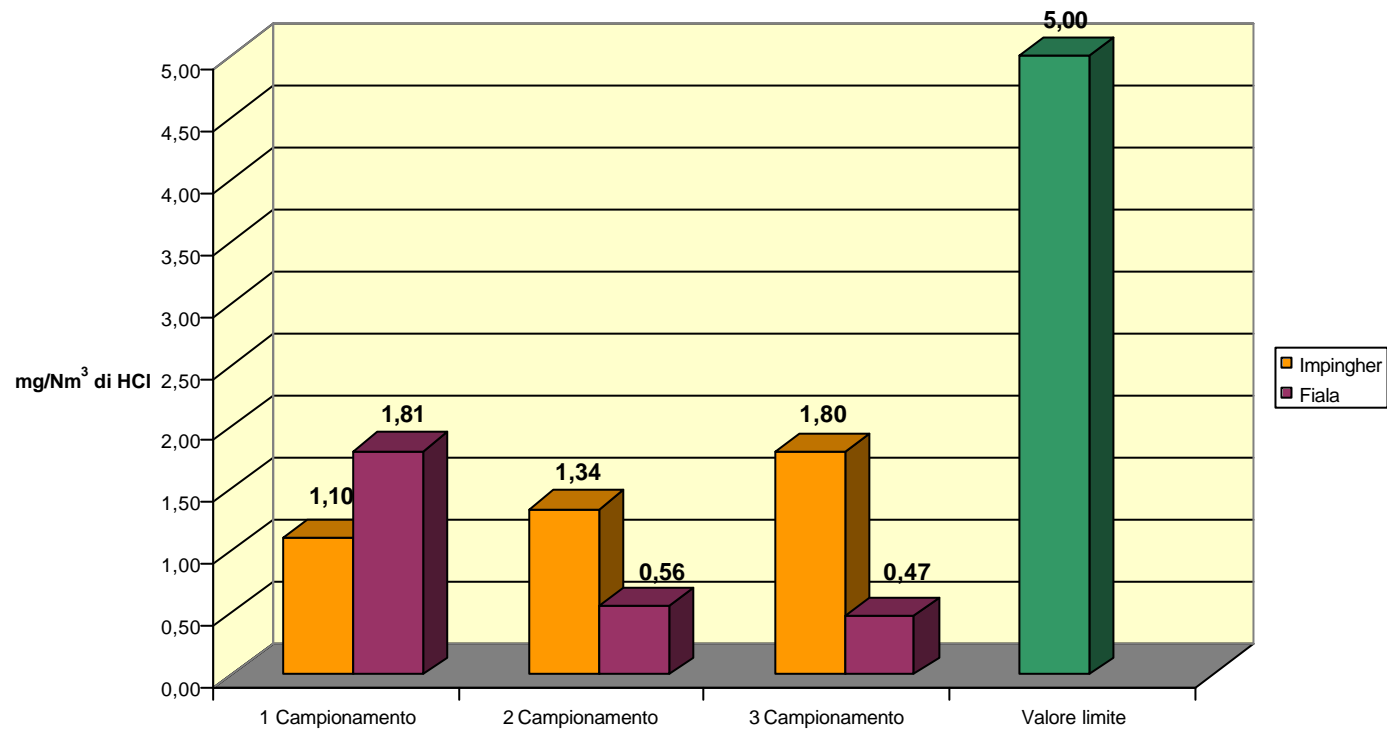
Ogni campione è poi stato analizzato in cromatografo a scambio ionico, per tre volte.

I risultati vengono di seguito mostrati sia in tabelle che in grafici. Nelle tabelle (vedi tabelle 12, 13 e 14) sono riportate le deviazioni standard calcolate sulle tre repliche.

Negli istogrammi, che presentano il confronto dei valori ottenuti con i due metodi utilizzati, è stato inserito, per ogni ditta, anche il valore limite di HCl per le emissioni in atmosfera fissato dall'autorizzazione provinciale.

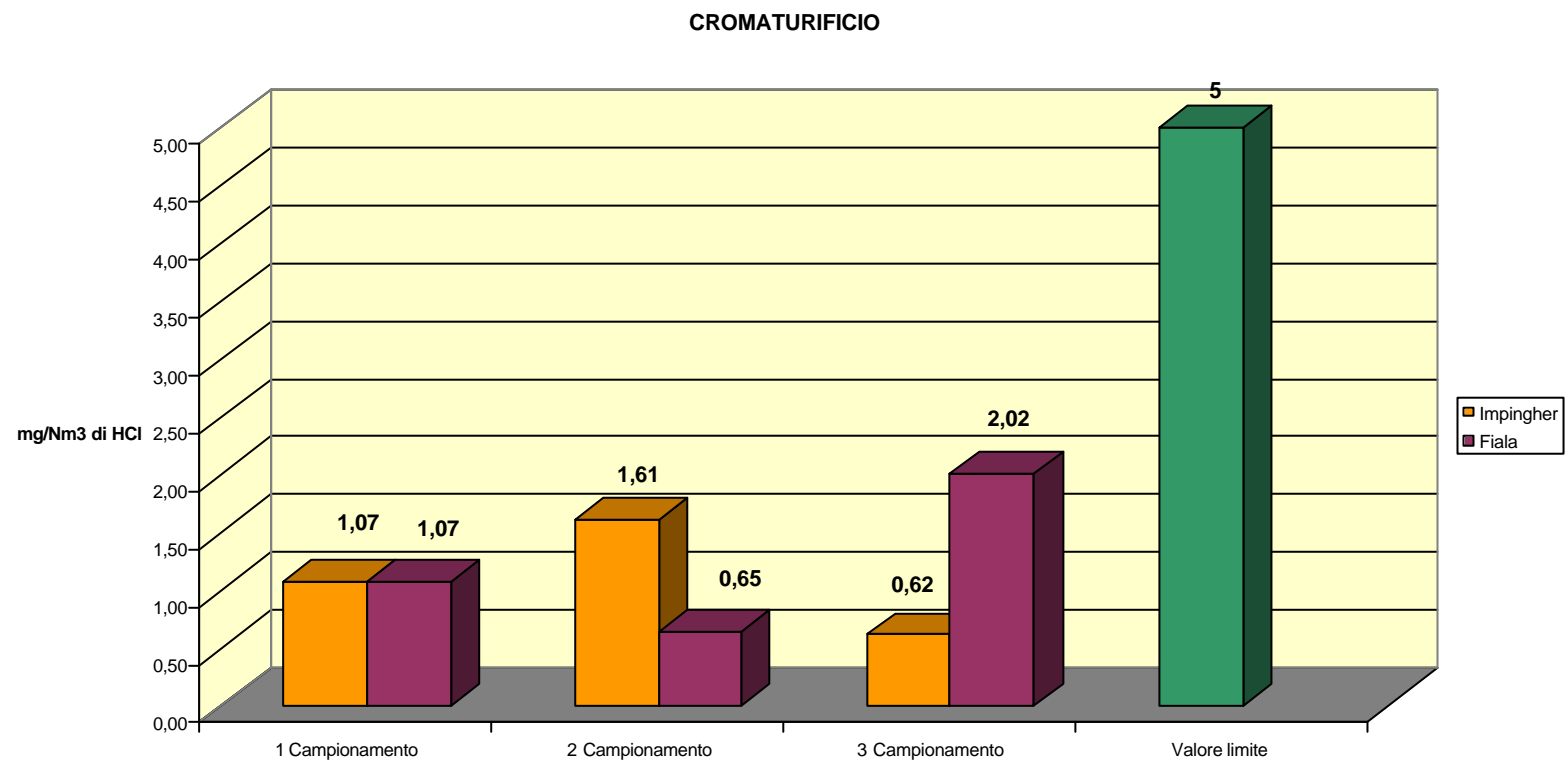
ZINCATURIFICIO							
METODO UFFICIALE							
Campione	Conc Cl <sup>-</sup> [mg/L]	Conc Cl <sup>-</sup> [mg/L]	Conc media Cl <sup>-</sup> [mg/L]	mg <sub>tot</sub> di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di HCl
NaOH	0,22	0,13	0,15±0,03	0,013±0,003	0,87± 0,17	1,07± 0,17	1,10±0,18
1 A+B	0,35						
1 A+B	0,40						
1 A+B	0,37						
1 C	0,24	0,10	0,10±0,00	0,003±0,00	0,20±0,00		
1 C	0,26						
1 C	0,29						
1 C	0,29						
2 A+B	0,47	0,25	0,24±0,08	0,017±0,005	1,10±0,36	1,30±0,36	1,34±0,37
2 A+B	0,54						
2 A+B	0,38						
2 C	0,29						
2 C	0,28	0,10	0,10±0,00	0,003±0,00	0,20±0,00		
2 C	0,28						
2 C	0,24						
2 C	0,24						
3 A+B	0,57	0,35	0,33±0,02	0,023±0,001	1,55±0,09	1,75±0,09	1,80±0,10
3 A+B	0,54						
3 A+B	0,53						
3 C	0,31						
3 C	0,31	0,10	0,10±0,00	0,003±0,00	0,20±0,00		
3 C	0,32						
3 C	0,32						
METODO NIOSH 7903							
Campione	Conc Cl <sup>-</sup> [mg/L]	Conc media Cl <sup>-</sup> [mg/L]	mg di Cl <sup>-</sup>	mg <sub>tot</sub> di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di HCl
Fiala 1 A	1,65	1,15 ± 0,43	0,023±0,009	0,026±0,01	1,76±0,67	1,81±0,69	
Fiala 1 A	0,90						
Fiala 1 A	0,90						
Fiala 1 B	0,25	0,17±0,07	0,003±0,001				
Fiala 1 B	0,12						
Fiala 1 B	0,13						
Fiala 2 A	0,46	0,25±0,19	0,005±0,004	0,008±0,006	0,54±0,39	0,56±0,40	
Fiala 2 A	0,16						
Fiala 2 A	0,12						
Fiala 2 B	0,28	0,16±0,10	0,003±0,002				
Fiala 2 B	0,11						
Fiala 2 B	0,09						
Fiala 3 A	0,30	0,19±0,10	0,004±0,002	0,007±0,003	0,45±0,23	0,47±0,23	
Fiala 3 A	0,16						
Fiala 3 A	0,11						
Fiala 3 B	0,23	0,15±0,07	0,003±0,001				
Fiala 3 B	0,11						
Fiala 3 B	0,11						

# ZINCATURIFICIO



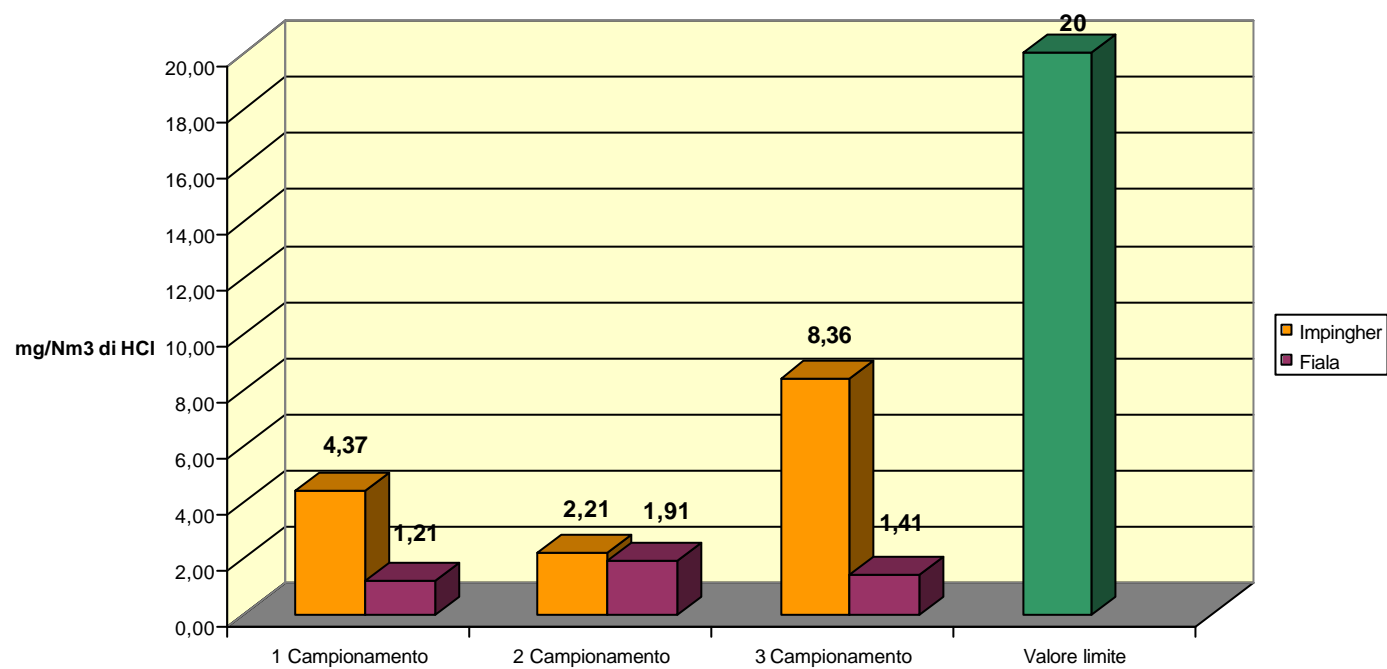


CROMATURIFICIO							
METODO UFFICIALE							
Campio ne	Conc Cl <sup>-</sup> [mg/L]	Conc Cl <sup>-</sup> [mg/L]	Conc media Cl <sup>-</sup> [mg/L]	mg <sub>tot</sub> di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di HCl
NaOH	-0,06		0,15±0,03	0,013±0,003	0,87±0,17	1,04±0,21	1,07±0,22
1 A+B	0,07	0,13					
1 A+B	0,12	0,18					
1 A+B	0,09	0,15					
1 C	0,04	0,10	0,08±0,02	0,003±0,001	0,17±0,04		
1 C	0,02	0,08					
1 C	0,01	0,07					
2 A+B	0,25	0,31	0,31±0,00	0,021±0,00	1,41±0,00	1,57±0,04	1,61±0,04
2 A+B	0,25	0,31					
2 A+B	0,25	0,31					
2 C	0,00	0,06	0,08±0,02	0,002±0,001	0,16±0,04		
2 C	0,03	0,09					
2 C	0,03	0,09					
3 A+B	0,03	0,09	0,10±0,01	0,007±0,001	0,46±0,05	0,60±0,11	0,62±0,11
3 A+B	0,05	0,11					
3 A+B	0,03	0,09					
3 C	0,00	0,06	0,07±0,03	0,002±0,001	0,15±0,06		
3 C	-0,01	0,05					
3 C	0,05±	0,11±					
METODO NIOSH 7903							
Campione	Conc Cl <sup>-</sup> [mg/L]	Conc media Cl <sup>-</sup> [mg/L]	mg di Cl <sup>-</sup>	mg <sub>tot</sub> di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di HCl
Fiala 1 A	0,46	0,53±0,07	0,011±0,001	0,016±0,002	1,04±0,12	1,07±0,12	
Fiala 1 A	0,55						
Fiala 1 A	0,59						
Fiala 1 B	0,26	0,25±0,02	0,005±0,00				
Fiala 1 B	0,25						
Fiala 1 B	0,23						
Fiala 2 A	0,29	0,23±0,07	0,005±0,001	0,009±0,003	0,63±0,17	0,65±0,18	
Fiala 2 A	0,25						
Fiala 2 A	0,15						
Fiala 2 B	0,31	0,24±0,06	0,005±0,001				
Fiala 2 B	0,22						
Fiala 2 B	0,20						
Fiala 3 A	1,21	1,08±0,12	0,022±0,002	0,029±0,004	1,96±0,29	2,02±0,30	
Fiala 3 A	1,07						
Fiala 3 A	0,97						
Fiala 3 B	0,29	0,39±0,10	0,008±0,002				
Fiala 3 B	0,39						
Fiala 3 B	0,48						



FONDERIA							
METODO UFFICIALE0							
Camp	Conc Cl <sup>-</sup> [mg/L]	Conc Cl <sup>-</sup> [mg/L]	Conc media Cl <sup>-</sup> [mg/L]	mg <sub>tot</sub> di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di HCl
NaOH	0,16	0,25	0,74±0,48	0,06±0,041	4,21±2,72	4,24±2,72	4,37±2,80
1 A+B	0,41						
1 A+B	1,36						
1 A+B	0,94						
1 C	0,18	0,02	0,01±0,01	0,00±0,00	0,03±0,00		
1 C	0,14	0,01					
1 C	0,08	0,01					
2 A+B	1,01	0,85	0,32±0,46	0,022±0,031	1,44±2,09	2,14±2,95	2,21±3,03
2 A+B	0,20	0,04					
2 A+B	0,22	0,06					
2 C	1,01	0,85	0,35±0,43	0,011±0,013	0,71±0,86		
2 C	0,26	0,10					
2 C	0,27	0,11					
3 A+B	1,04	0,88	0,99±0,11	0,070±0,008	4,69±0,52	8,12±2,48	8,36±2,56
3 A+B	1,25	1,09					
3 A+B	1,16	1,00					
3 C	1,03	0,87	1,72±0,98	0,052±0,29	3,43±1,96		
3 C	1,65	1,49					
3 C	2,95	2,79					
METODO NIOSCH 7930							
Camp		Conc Cl <sup>-</sup> [mg/L]	Conc media Cl <sup>-</sup> [mg/L]	mg di Cl <sup>-</sup>	mg <sub>tot</sub> di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di Cl <sup>-</sup>	mg/Nm3 di HCl
FIA		0,37	0,43±0,06	0,009±0,01	0,018±0,002	1,18±0,13	1,21±0,14
FIA		0,47					
FIA		0,46					
FIB		0,41	0,45±0,04	0,009±0,001			
FIB		0,49					
FIB		0,45					
FIIA		0,71	0,75±0,05	0,015±0,001	0,028±0,002	1,86±0,11	1,91±0,11
FIIA		0,80					
FIIA		0,75					
FIIB		0,62	0,64±0,03	0,013±0,001			
FIIB		0,67					
FIIB		0,63					
FIIIA		0,57	0,66±0,08	0,013±0,002	0,021±0,002	1,37±0,16	1,41±0,16
FIIIA		0,72					
FIIIA		0,68					
FIIBB		0,33	0,37±0,04	0,007±0,001			
FIIBB		0,41					
FIIBB		0,38±					

## Fonderia



## 7.2 CONCLUSIONI

Il lavoro da noi intrapreso si prefigge di confrontare due differenti procedure di campionamento per la determinazione di acido cloridrico nelle emissioni gassose convogliate di impianti produttivi.

La decisione di effettuare questo confronto deriva dalle esigenze di poter campionare con una metodica alternativa a quella ufficiale, indicata nel decreto ministeriale del 25/08/2000 , che permetta l'utilizzo di una strumentazione meno delicata e di dimensioni più contenute, tale da poter essere facilmente utilizzata anche in condizioni di campionamento estremamente disagiati. Inoltre la metodica di confronto non necessita di una preparazione strumentale lunga e laboriosa come quella ufficiale.

I risultati ottenuti presentano una notevole variabilità, correlata in maniera evidente, ai differenti cicli di lavorazione di cui abbiamo campionato le emissioni convogliate; andrebbero quindi effettuate valutazioni per ogni singolo gruppo di campionamento.

L'analisi dei dati ottenuti, mostra dei valori che, anche se al di sotto del limite di legge indicato dall'autorizzazione per le emissioni in atmosfera, presentano delle concentrazioni di HCl molto diverse, forse a causa di un probabile inquinamento. Le principali problematiche riscontrate riguardano in maniera preponderante la facilità di inquinamento associata alla metodica ufficiale.

Le cause più frequenti di questo disturbo potrebbero risiedere nelle tecniche di lavaggio dei supporti per l'assorbimento (gorgogliatori) e dei tubi in gomma siliconica utilizzati nella fase di campionamento. Non è trascurabile il fatto che i cloruri, essendo presenti quasi ovunque, incidano fortemente sulla probabilità di inquinamento, dando origine a falsi positivi. Inoltre l'influenza dell'inquinamento viene amplificata a causa delle basse concentrazioni di HCl rilevate, che sono prossime ai limiti di sensibilità strumentali.

Le due metodiche prese in esame, al momento non risultano intercambiabili, in quanto meritano un successivo approfondimento, da noi non effettuato per problemi logistici e di tempo.

Questa prima fase rappresenta quindi un punto di partenza per l'effettuazione di ulteriori studi in merito.

## **RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI**

Camusso M. & Polesello S. : “Determinazione di cloruro, nitrato, solfato mediante cromatografia ionica”, notiziario dei metodi analitici IRSA, Settembre 1999, 1-14

Cassinelli, M.E. and D.G. Taylor. Airborne Inorganic Acids, ACS Symposium Series 149, 137 – 152 (1981)

Decreto 20 marzo 1991 “*Criteri per la raccolta dei dati inerenti la qualità dell'aria*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 31/05/91 n° 126

Decreto 20 marzo 1991 “*Criteri per l'elaborazione dei piani regionali per il risanamento e la tutela della qualità dell'aria*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 31/05/91 n° 126

Decreto 12 novembre 1992 “*Criteri generali per la prevenzione dell'inquinamento atmosferico nelle grandi zone urbane e disposizioni per il miglioramento della qualità dell'aria*” Pubblicato su Gazzetta Ufficiale 18/11/92 n° 272

Decreto 15 aprile 1994 “*Norme tecniche in materia di livelli e di stati di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane, ai sensi degli articoli 3 e 4 del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203, e dell'art. 9 del decreto min.*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 10/05/94 n° 107

Decreto 19 novembre 1997 n° 503 “*Regolamento recante le norme per l'attuazione delle direttive 89/369/CEE e 89/429/CEE concernenti la prevenzione dell'inquinamento atmosferico provocato dagli impianti di incenerimento dei rifiuti urbani e la disciplina delle emissioni e delle condizioni di combustione degli impianti di incenerimento di rifiuti urbani, di rifiuti speciali non pericolosi, nonché di taluni rifiuti sanitari*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 29/01/98 n° 23

Decreto 27 marzo 1998 “*Mobilità sostenibile nelle aree urbane*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale n. 179 del 3 agosto 1998

Decreto 21 aprile 1999, n. 163 “*Regolamento recante norme per l'individuazione dei criteri ambientali e sanitari in base ai quali i sindaci adottano le misure di limitazione della circolazione*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 11 giugno 1999 n. 135

Decreto Legislativo 4 agosto 1999 n° 351 “*Attuazione della direttiva 96/62/CE in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente.*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 13/10/99 n° 241

Decreto Ministeriale 12 luglio 1990 “*Linee guida per il contenimento delle emissioni degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione*” pubblicato sul supplemento ordinario alla Gazzetta ufficiale 30 luglio 1990 n. 176

Decreto Ministeriale 25 novembre 1994 “*Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15/04/1994*” pubblicato sul supplemento ordinario alla Gazzetta ufficiale 13/12/94 n° 290

Decreto Ministeriale del 25 febbraio 2000 n° 124 “*Regolamento recante i valori limite di emissione e le norme tecniche riguardanti le caratteristiche e le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento dei rifiuti pericolosi.*”

Decreto Ministeriale. del 25 agosto 2000; Pubblicato su Gazzetta Ufficiale 223 del 29/09/2000

- Decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 28/03/1983 “Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno” pubblicato sul supplemento ordinario alla Gazzetta ufficiale 28/05/93 n° 145
- Decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 21 luglio 1989 “*Atto di indirizzo e coordinamento alle Regioni, ai sensi dell'articolo 9 della legge 8 luglio 1986, n. 349, per l'attuazione e l'interpretazione del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203, recante norme in materia di qualità dell'aria relativamente a specifici agenti inquinanti e di inquinamento prodotto da impianti industriali*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 24 luglio 1989 n. 171
- Decreto del Presidente della Repubblica del 15/04/1971 n° 322 “*Regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente al settore delle industrie*” pubblicato sul supplemento ordinario alla Gazzetta ufficiale 09/06/71 n°145
- Decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203 “*Attuazione delle direttive CEE numeri 80/779, 82/884, 84/360 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell'aria, relativamente a specifici agenti inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali, ai sensi dell'articolo 15 della legge 16 aprile 1987, n. 183*” pubblicato sul supplemento ordinario alla Gazzetta ufficiale 16 giugno 1988 n. 140
- Decreto del Presidente della Repubblica del 25 luglio 1991 “Modifiche dell'atto di indirizzo e coordinamento in materia di emissioni poco significative e di attività a ridotto inquinamento atmosferico, emanato con decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri in data 21 luglio 1989” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 27 luglio 1991 n.175
- Decreto del Presidente della Repubblica del 10/01/1992 “*Atto di indirizzo e coordinamento in materia di sistemi di rilevazione dell'inquinamento urbano*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 10/01/92 n° 7
- Decreto del Presidente della Repubblica del 2 ottobre 1995 “*Disciplina delle caratteristiche dei combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico nonché delle caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 25/11/95 n° 276
- Direttiva 96/62/CE del Consiglio del 27 settembre 1996 in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente
- Direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo
- Direttiva 2000/69/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 16 novembre 2000 concernente i valori limite per il benzene ed il monossido di carbonio nell'aria ambiente
- Direttiva 2002/3/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 12 febbraio 2002 *relativa all'ozono nell'aria*
- F.A Settle - Handbook Of Instrumental Techniques For Analytical Chemistry-
- H.F. Hammond, E.J. Fechner-Levy - Chemical Fate and Transport in the Enviroment - - Academic Press
- ISO (1994): “Accuracy (trueness and precision) of meurement methods and results”, Method 5725, Parte 1-6, ISO, Geneva.
- IUPAC (1995): “Protocol for the desing, conduct adn interpretation of method performance studiæ”, Pure &Appl. Chem., 67, 331-343.
- .J.A.Dean - Analytical Chemistry Handbook
- Legge 13/07/66 n 615 “*Provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico*” pubblicato sulla Gazzetta ufficiale 13/08/66 201
- Morselli L., Marassi R.- “I rifiuti” , Franco Angeli Editore, 2002

NIOSH manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, (8 Agosto 1994).

P. Mazziali, A. Zavatti: "L'inquinamento atmosferico – Origine Prevenzione e Controllo" Quaderni di tecniche di prevenzione ambientale; 1989.

Protocollo di Kyoto (convenzione sui cambiamenti climatici) 11 dicembre 1997

Protocollo di Montreal del 16 settembre 1987 sulle sostanze che impoveriscono lo strato di ozono

Skoog Leary - Chimica Analitica

Youden W. J. & Steiner E. H. (1975): "Statistical Manual of the association of Official Analytical Chemists", AOAC, Arlington, VA.