



DIPARTIMENTO TERIITORIALE PIEMONTE SUD EST Struttura Semplice Attività di Produzione Sud-Est Nucleo Operativo Qualità dell'Aria

Rapporto di sintesi sui dati prodotti dalla stazione di monitoraggio della qualità dell'aria ubicata nel comune di Alessandria-località Spinetta Marengo via Genova, di Proprietà di SOLVAY S.p.A.

ANNO 2019







Redazione dei testi e delle elaborazioni a cura di:

C. Littera e C. Otta del Dipartimento ARPA Piemonte Sud Est

Per la gestione tecnica della stazione di monitoraggio hanno collaborato:

G. Mensi, V. Ameglio, L. Erbetta, E.Scagliotti del Dipartimento ARPA Piemonte Sud Est

Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Regione Piemonte ARPA PIEMONTE
Sede centrale di via Pio VII, 9
10135 Torino





1. INTRODUZIONE

La presente relazione costituisce il rapporto di sintesi e giudizio relativo ai dati forniti dalla stazione di monitoraggio industriale sita in Via Genova a Spinetta M.go – Alessandria relativi all'anno 2019 secondo quanto previsto dall'art. 4.1 della "Convenzione per le attività di gestione della stazione di monitoraggio della qualità dell'aria relativa allo stabilimento Solvay Speciality Polimers Italy S.p.A." sottoscritta da Arpa Piemonte e Solvay Speciality Polimers Italy S.p.A.

Tale atto trae origine dalla Determina Dirigenziale n.206 DEL 24/06/2010, con cui la Provincia di Alessandria ha rilasciato l'Autorizzazione Integrata Ambientale (A.I.A.) alla citata società relativamente all'impianto sito in Spinetta Marengo, Alessandria.

Tra le prescrizioni, infatti, era prevista l'installazione di una cabina di monitoraggio della qualità dell'aria da collocarsi in posizione significativa, con l'obbligo per Solvay Speciality Polimers Italy S.p.A. di affidarne la gestione tecnica a Arpa Piemonte. Come previsto nella citata convenzione, il Dipartimento scrivente ha predisposto nel 20151 la stesura di una relazione tecnica di collaudo, e redige annualmente, a partire dal 2016, una relazione tecnica sullo stato di funzionamento della stazione e sui dati monitorati da consegnarsi agli enti preposti entro il 31 gennaio dell'anno successivo.

2. LA STAZIONE

2.1 UBICAZIONE DELLA STAZIONE

La stazione è sita nel comune di Alessandria fraz. Spinetta M.go in via Genova (fg.203, mapp.1376 e 1270, coordinate UTM WGS84 X474191 Y4970717), a circa 500m in linea d'aria dal polo chimico.



Immagine n° 1: Centralina di via Genova Spinetta M.go Alessandria

2.2 DOTAZIONE STRUMENTALE

La stazione risulta dotata attualmente di uno strumento per la determinazione simultanea di acido cloridrico e acido fluoridrico e dei principali sensori meteorologici per la determinazione di temperatura, umidità, pressione atmosferica, velocità e direzione del vento.

¹ Relazione tecnica SC 07-1370/2015







Immagine n° 2: ubicazione della stazione

L'acido fluoridrico (HF) e l'acido cloridrico (HCl) sono stati monitorati attraverso l'analizzatore di HCl/HF della LGR (Los Gatos Research) che effettua misure in tempo reale di gas atmosferici con spettrometria di assorbimento laser Off-axis ICOS (OA-ICOS).

Cuore dello strumento è una cavità dotata di specchi ad elevatissima riflettività in cui una sorgente laser a microonde emette un segnale di assorbimento specifico per le specie di inquinanti gassosi di interesse. La variazione di intensità del raggio laser è correlabile e proporzionale alla concentrazione di HCl e HF presenti nella cavità di misura (legge di Beer-Lambert). Il cammino ottico percorso dalla radiazione raggiuge i 25 km grazie alla presenza di due specchi (cavity mirror) ad elevata riflettività (>0.99) nella cella di misura: per questo motivo lo strumento è in grado di raggiungere elevata sensibilità e precisione.

La sorgente è costituita da due laser TDL (tunable diode lasers) che emettono simultaneamente a lunghezza d'onda specifica, nella banda del vicino infrarosso (1.3 \pm 1.8 μ m), legata all'assorbimento delle molecole di HCI e HF.

La linea di prelievo dell'aria ambiente è mantenuta alla temperatura di 60°C per mantenere condizioni standard di bassa umidità.

La cella di misura è mantenuta in depressione a 100 mbar (circa 1/10 della pressione atmosferica) per limitare le interferenze e ad una temperatura di circa 45°C.

La misura del picco di assorbimento dell'acqua è necessaria per il "riconoscimento" dei picchi delle specie chimiche ricercate (la molecola dell'acqua funge da line look).





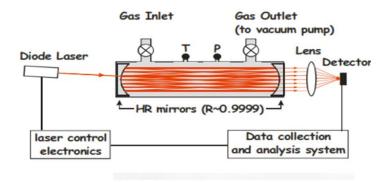


Immagine n° 3: schema a blocchi dell'analizzatore HCI/HF

Gli spettri di assorbimento tipici degli acidi determinati sono rappresentati nelle immagini seguenti. Il pannello superiore visualizza la risposta del rivelatore grezzo in volt, mentre il pannello inferiore visualizza lo spettro di assorbimento.

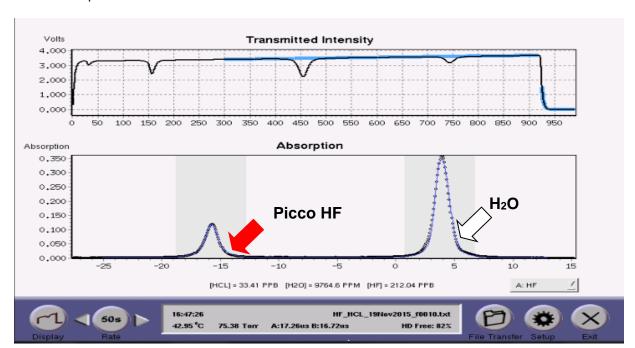


Immagine n° 4: spettro di assorbimento dell'HF





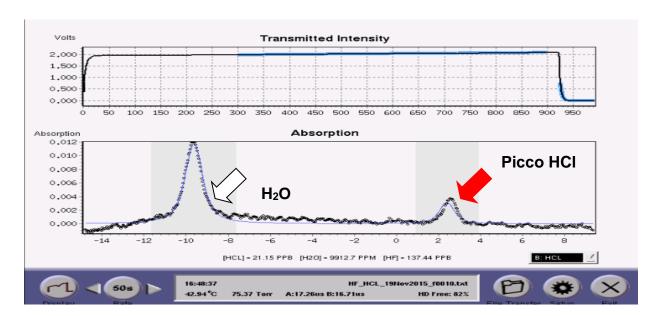


Immagine 5: spettro di assorbimento dell'HCI

I parametri di controllo del processo sono la pressione della cavità ed il cosiddetto *cavity ring down time*, ovvero il tempo di decadimento del segnale laser che costituisce una misura indiretta dell'efficienza degli specchi, in quanto tende a diminuire se gli specchi si "sporcano" ovvero diminuiscono di riflettività perdendo efficienza.

Le specie interferenti per HCl sono N_2O e CH_4^2 , per HF è la molecola acqua (alti valori di umidità). Il controllo degli interferenti va eseguito periodicamente mediante l'analisi degli spettri di assorbimento che evidenzia l'eventuale presenza di dati anomali.

I parametri HCI (ppm / μg/m³) e HF (ppm / μg/m³), acquisiti ogni minuto dallo strumento, vengono aggregati ogni 10 e 60 minuti, registrati dal personal computer di stazione e trasmessi al COR (centro operativo regionale). Giornalmente le concentrazioni misurate vengono validate da tecnici adeguatamente formati e infine i dati sono "archiviati" nel database del COR (gestito da Arpa Piemonte) e nel database di Regione Piemonte. Le concentrazioni sono visualizzabili dal portale Aria Web https://secure.regione.piemonte.it/ambiente/aria/rilev/ariaweb/ tramite credenziali di accesso per gli enti autorizzati.

2.3 CRITERI DI VALIDAZIONE DEI DATI

I dati utilizzati nelle elaborazioni seguenti sono dati validati giornalmente dai tecnici abilitati ARPA. La validazione è eseguita sulle concentrazioni misurate nel giorno precedente a quello di validazione, tramite accesso al validatore automatico (software dedicato alla validazione di tutti i dati della qualità dell'aria ambiente misurati nelle stazioni della rete fissa della Regione Piemonte). I criteri di validazione utilizzati sono analoghi a quelli degli altri inquinanti normati determinati nelle stazioni della Rete Regionale di qualità dell'aria gestita da Arpa Piemonte.

In particolare, relativamente al trattamento dei dati inferiori al DL (Detection Limit o limite di quantificazione), il confronto tra i valori di concentrazione C ed il DL va effettuato dopo aver approssimato C secondo la tabella seguente:

_

² Relazione ARPA G07_2017_02223_" Interconfronto analizzatori acidi 2017"





concentrazione C	Arrotondamento
<i>C</i> ≥ 10	Intero
1 ≤ C < 10	1 decimale
$0.1 \le C < 1$	2 decimali
$0.01 \le C < 0.1$	3 decimali
$10^{-n} \le C < 10^{-(n-1)}$	(n+1) decimali

I dati inferiori al DL sono trattati secondo la seguente procedura:

- 1. $C \ge DL$: I valori di concentrazione superiori o uguali al valore del DL sono accettati "tal quali" e utilizzati nel calcolo dei dati aggregati.
- **2.** $-DL \le C \le DL$: In questo caso, è necessario sostituire tali valori con $C = \frac{DL}{2}$; questi valori sono utilizzati nel calcolo dei dati aggregati (Approccio medium bound)
- C < -DL: I valori di concentrazione strettamente inferiori al -DL sono considerati non validi ai fini della trasmissione dei dati e ai fini del calcolo dei dati aggregati.
- I DL³ per i due parametri misurati risultano pari a:

	НСІ	HF
DL (μg/m³)	0.4	0.7

tabella n°1 -Detection Limit

2.4 DEFINIZIONE DEL VALORE SOGLIA DI INTERVENTO

Allo scopo di individuare le pressioni e gli impatti esercitati sulla componente atmosfera è stato definito un opportuno valore soglia "di intervento" per i parametri monitorati, al superamento della quale intraprendere tempestivamente opportune azioni di verifica sul campo di eventuali anomalie legate a malfunzionamenti strumentali o ad eventuali fughe di contaminanti gassosi dal polo chimico. Il valore soglia di intervento fissato è pari a 5 μg/m³ per HCl e HF ed è stato individuato come valore indicativo di potenziali eventi anomali e/o fughe dagli impianti del polo chimico, sulla scorta dello storico dei dati acquisiti oltre che dai valori di riferimento adottati per l'esposizione cronica della popolazione da qualificati enti governativi statunitensi quali US-EPA e RAIS (Risk Assessment Information System) pari a 20 μg/m³ per HCl⁴ e a 14 μg/m³ per HF⁵. L'intervento dei

⁴ https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=396)

_

³ Relazione Tecnica ARPA SC07-01370/2015

⁵ https://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search





tecnici Arpa si attiva a seguito di acquisizione da parte della stazione di dati di HCl o HF superiori a 5 µg/m³ in successivi tre intervalli temporali di 10 minuti ⁶.

3. ESAME DEI DATI

Come dettagliato nella relazione annuale 2018⁷, in accordo con i tecnici della ditta manutentrice e con i tecnici Solvay a partire dal 28/08/2018 è stato installato presso la stazione un nuovo analizzatore sostitutivo LGR-ICOS 927S a causa dei problemi strumentali riscontrati nel corso del 2018 sugli analizzatori destinati alla misura degli acidi⁸. La validazione dei dati è ripresa a partire dal 27/09/2018 come visionabile dal sito internet.

In seguito a malfunzionamento dello strumento a partire dal 10 febbraio 2019 i valori misurati sono stati invalidati e l'analizzatore è stato inviato presso la casa madre.

Al fine di ovviare l'assenza dello strumento Provincia di Alessandria e Arpa Piemonte hanno richiesto all'azienda di eseguire, a partire da 18 marzo 2019, un monitoraggio straordinario con campionatori passivi tipo Radiello® per tutto il periodo di non presenza dell'analizzatore presso due postazioni del centro abitato di Spinetta Marengo: uno in prossimità della stazione di monitoraggio di via Genova, l'altro presso il lato est dello stabilimento, ovvero in direzione del centro abitato⁹.

In data 21 giugno l'analizzatore LGR 15-0010 è stato riposizionato nella stazione di monitoraggio, conseguentemente al lungo periodo di manutenzione presso la casa madre, e a partire dal 1° luglio Arpa Piemonte ha iniziato a rivalidare i dati giornalieri acquisiti e parallelamente Solvay ha terminato il monitoraggio con campionatori passivi.

A inizio settembre 2019 è rientrato dalla manutenzione anche lo strumento LGR 13-0287.

Sui due analizzatori e alla presenza di tecnici Solvay e della ditta specialistica con cui Solvay ha stipulato apposito contratto di manutenzione, sono state seguite prove di buon funzionamento non del tutto esaustive a causa dell'assenza del materiale certificato indispensabile per eseguire i test relativamente all'acido cloridrico. Le prove sono terminate il 24 settembre e di comune accordo si è deciso di posticipare i test all'arrivo dei materiali certificati necessari.

Arpa Piemonte ha più volte sollecitato, senza esito, Solvay e ditta specialistica di manutenzione in merito all'arrivo del materiale certificato sopra citato, pertanto i valori misurati a partire dal 4 settembre sino a fine anno 2019 sono stati considerati "non validi". In data 18 dicembre si è inoltre provveduto a modificare sistema di campionamento e temperatura linea di prelievo così come indicato dai tecnici della ditta specialistica. Nel mese di gennaio 2020 le prove di verifica necessarie per considerare attendibili i dati acquisiti dallo strumento dovranno essere necessariamente completate.

Complessivamente quest'anno si riscontra una perdita del 70% dei dati.

3.1 SINTESI DEI RISULTATI

I grafici seguenti raffigurano le concentrazioni misurate e mediate ogni 10 minuti di HCl e HF rilevate nel 2019 presso la stazione di via Genova. I valori acquisiti sono confrontati con il valore "soglia di intervento" di 5 μg/m³, rappresentato nel grafico con la linea rossa e, come visibile, nell'anno considerato i dati a disposizione risultano pari al 30% circa, per via del gran numero di dati invalidati a causa del malfunzionamento strumentale, e quindi insufficienti se confrontati con

_

⁶ Procedura Interna ARPA "Criteri di consultazione dei dati delle stazioni di monitoraggio qualità dell'aria Solvay a Spinetta M.go" rev.04

⁷ G07_2019_00090_Relazione anno 2018 stazione Via Genova

⁸ Verbale Arpa G07_2018_00116_11

⁹ Resoconto riunione tecnica malf anali 08-03-19.pdf





gli obiettivi di qualità previsti dall'allegato I del D.Lgs 155/2010 che impongono una raccolta minima di dati pari al 90% per le misurazioni in siti fissi per gli inquinanti normati.

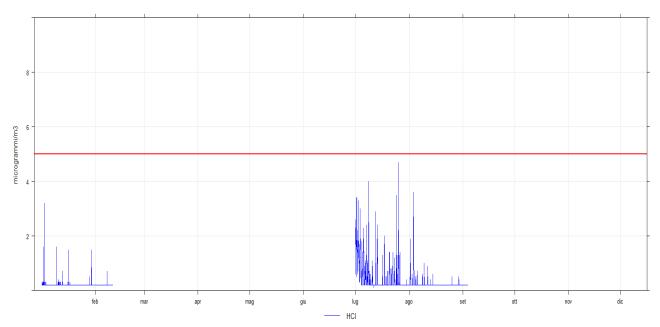


Grafico n°1 - Concentrazioni medie acido cloridrico μg/m³ - via Genova- anno 2019 (in rosso valore soglia di "intervento" pari a 5 μg/m³)

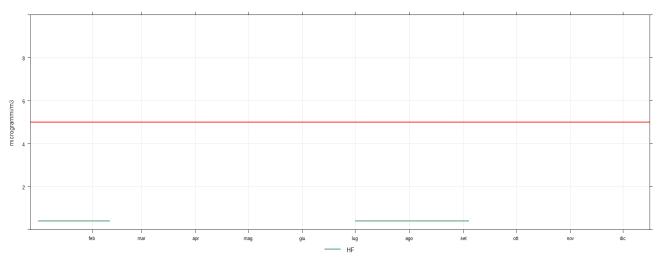


Grafico n°2 -Concentrazioni medie acido fluoridrico μg/m³ - via Genova- anno 2019 (in rosso valore soglia di "intervento" pari a 5 μg/m³)

Nella tabella seguente sono riassunti i principali indicatori statistici relativi ai due acidi monitorati calcolati considerando le concentrazioni ogni 10 minuti.

PARAMETRO	HCL μg/m3	HF μg/m3
DL	0.4	0.7
MIN	0.1	0.4
MEDIA	0.3	0.4
MEDIA STIMATA MODELLO	0.7	1.9





PARAMETRO	HCL μg/m3	HF μg/m3
MEDIANA	0.2	0.4
75° perc	0.2	0.4
90° perc	0.5	0.4
95° perc	1.1	0.4
MAX	4.7	0.4
% dati validati	31%	31%

tabella n°1 -Statistiche annuali acido cloridrico e acido fluoridrico µg/m³ - via Genova- anno 2019

Per entrambi i parametri la media annuale risulta essere ben inferiore ai valori di riferimento fissati da US-EPA (banca dati EPA-IRIS) e adottati da Arpa. in assenza di valori limite. pari a 20 μg/m³ per HCl e 14 μg/m³ per HF (riferiti all'esposizione prolungata della popolazione).

A causa della scarsa ed insufficiente percentuale di dati validati non si ritiene corretto eseguire un confronto con quanto misurato negli anni precedenti.

Nella tabella seguente sono sintetizzate le concentrazioni medie e le percentuali dei dati validati suddivisi per mese per acido cloridrico e fluoridrico misurati dall'analizzatore LGR.

MESE 2019	CONCENTRAZIONE MEDIA HCL (µg/m3)	% DATI VALIDATI	CONCENTRAZIONE MEDIA HF (µg/m3)	% DATI VALIDATI
Gennaio	0.2	100	0.4	100
Febbraio	0.2	35	0.4	35
Marzo	ND (campionatori passivi dal 18/03/19)	ND	ND (campionatori passivi dal 18/03/19)	ND
Aprile	ND (campionatori passivi)	ND	ND (campionatori passivi)	ND
Maggio	ND (campionatori passivi)	ND	ND (campionatori passivi)	ND
Giugno	ND (campionatori passivi)	ND	ND (campionatori passivi)	ND
Luglio	0.55	100	0.4	100
Agosto	0.23	100	0.4	100
Settembre	0.2	13	0.4	13
Ottobre	ND	ND	ND	ND
Novembre	ND	ND	ND	ND
Dicembre	ND	ND	ND	ND

tabella n°2 -Concentrazioni medie mensili acido cloridrico e acido fluoridrico $\mu g/m^3$ - via Genova- **anno 2019**

3.2 MONITORAGGIO STRAORDINARIO CON CAMPIONATORI PASSIVI (18 marzo-30giugno)

Come già specificato nei paragrafi precedenti, conseguentemente a quanto concordato nella riunione tecnica del 8 marzo 2019, in cui Arpa Piemonte e Provincia di Alessandria richiedevano a Solvay di effettuare una campagna di monitoraggio con strumentazione passiva (Radiello®) per tutto il periodo di assenza dell'analizzatore di acidi collocato presso la centralina di monitoraggio sita in via Genova, Solvay ha provveduto a eseguire i campionamenti straordinari.





I campionatori passivi sono stati posizionati come concordato e come indicato dal metodo analitico, per 48 ore in prossimità della centralina di via Genova (punto via Genova) e presso l'ingresso di stabilimento lato Est (punto 1) con cadenza bisettimanale ed in giorni sfalsati.

Le determinazioni analitiche sono state eseguite presso un laboratorio privato individuato dalla ditta e i risultati analitici trasmessi all'Agenzia scrivente tramite posta certificata.

Solvay ha altresì inoltrato ad Arpa i risultati dei campionamenti mensili periodici con campionatori passivi eseguiti come da Piano di monitoraggio e controllo-AIA Solvay relativi ai primi 7 mesi del 2019. in corrispondenza dei 4 punti cardinali di stabilimento (Punto1-Est stabilimento; Punto 2-Sud stabilimento; Punto 3-Ovest stabilimento; Punto 4-Nord stabilimento -Portineria ingresso merci).

Relativamente alle concentrazioni di acidi rilevate nei punti 1-Est dello Stabilimento e Punto-via Genova, si evidenziano le seguenti statistiche:

	statistica	HF_μg/mc	HCl_µg/mc		statistica	HF_μg/mc	HCl_µg/mc
Punto 1_ Est	Min	0.3	0.3	punto	Min	0.3	0.3
Stabiliment	25 nerc	0.4	0.5	5_via	25 perc	0.4	0.5
o dal 29/01	50 perc	0.6	0.5	Genova	50 perc	0.6	0.5
al 31/07	media	0.6205	0.6273	dal 20/03	media	0.581	1.414
di 31/0/	75 perc	0.6	0.5	al 26/06	75 perc	0.6	0.5
	max	2.4	3.6		max	1.1	12.3

Tabella n° 3: Statistiche acido cloridrico e acido fluoridrico μg/m³ monitoraggi straordinari con radiello nei punti 1 (est Stabilimento) e punto via Genova

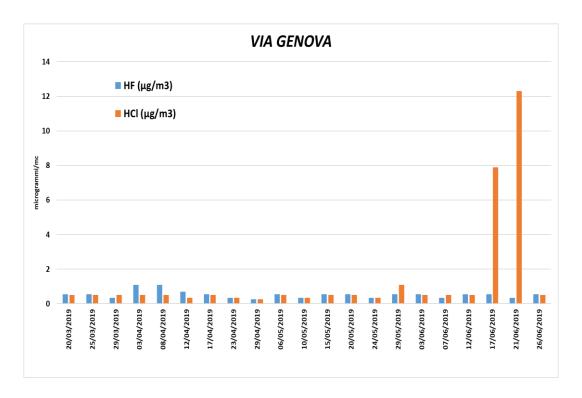
Come visibile dalla tabella si riscontra che:

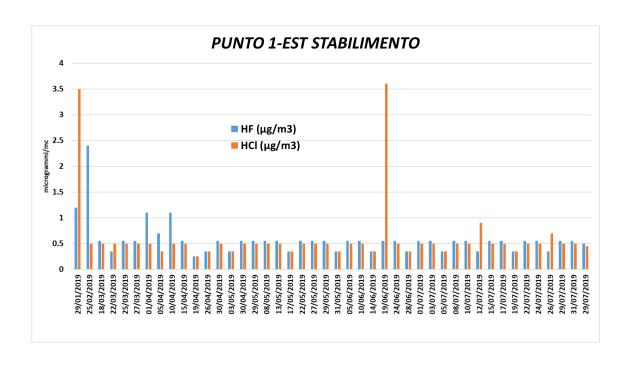
- I valori minimi di acido fluoridrico e acido cloridrico misurati nei due punti confrontati risultano analoghi
- I valori medi e massimi di acido fluoridrico risultano inferiori in via Genova rispetto al lato Est dello Stabilimento
- I valori medi e massimi di acido cloridrico risultano maggiori in via Genova rispetto al lato Est dello Stabilimento

Di seguito i time-Plot delle campagne in via Genova e lato Est dello Stabilimento. Come visibile dai grafici si evidenzia un innalzamento delle concentrazioni di acido cloridrico nelle giornate del 17 e 21 giugno presso il punto di via Genova con valori leggermente superiori al valore soglia di intervento pari a 5 microgrammi/m³: tali valori risultano comunque ben inferiori ai valori di riferimento fissati US-EPA AEGL per esposizione acuta di breve durata della popolazione pari a 2650 μ g/m³ per HCl e pari a 820 μ g/m³ per HF (soglia EPA-AEGL1rif.to https://www.epa.gov/aegl)











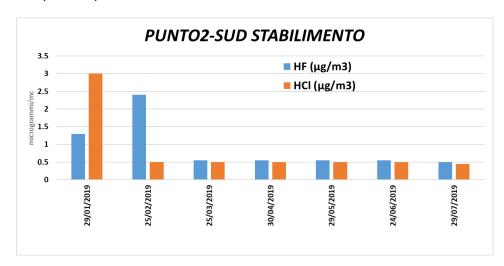


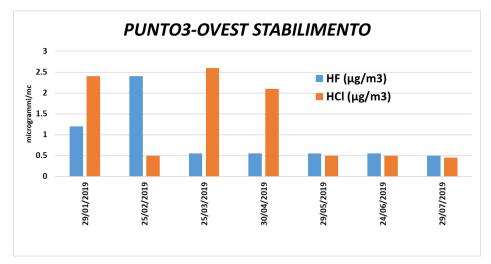
Per quanto riguarda i risultati dei campionamenti mensili periodici eseguiti nei punti 2/3/4 rispettivamente lato Sud. Ovest e Nord dello Stabilimento. non si evidenziano differenze significative per entrambi gli acidi relativamente ai tre punti di monitoraggio considerati.

Punto 2_Sud Stab		Punto 3 ovest Stab		Punto 4 nord Stab				
	dal 29/01 al 29/07							
statistica	HF_µg/m ³	HF_µg/m³	HCI_µg/m ³					
Min	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
25 perc	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5		
50 perc	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5		
media	0.9429	0.8571	0.9286	1.3	0.9714	1.157		
75 perc	0.95	0.5	0.9	2.25	0.95	1.6		
max	2.4	3	2.4	2.6	2.6	2.9		

Tabella n° 4: Statistiche acido cloridrico e acido fluoridrico μg/m³ monitoraggi mensili periodici con radiello nei punti 2 (sud Stabilimento) 3 (ovest stabilimento) e 4 (nord stabilimento)

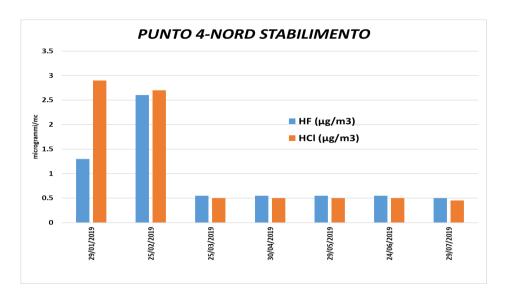
Di seguito i time-plot dei punti monitorati-











5.CONCLUSIONI

La presente relazione riporta i dati di misura di acido cloridrico (HCl) e acido fluoridrico (HF) rilevati nel corso del 2019 dalla stazione di monitoraggio industriale di Via Genova, installata da Solvay e gestita da Arpa Piemonte secondo quanto previsto dall'autorizzazione AIA e dalla convenzione in essere tra Arpa e Solvay Speciality Polimers Italy più sopra richiamate.

Le principali considerazioni che si possono trarre dall'analisi dei dati raccolti sono le seguenti:

- La media annuale di HCL e HF risulta essere pari a 0.3 μg/m³ e 0.4 μg/m³ con una disponibilità di dati validati pari a 30% per via del gran numero episodi di malfunzionamento strumentale, che risulta insufficiente se confrontata con gli obiettivi di qualità previsti dall'allegato I del D.Lgs 155/2010 che impongono una raccolta minima di dati pari al 90% per le misurazioni in siti fissi per gli inquinanti normati.
- I valori medi rilevati risultano ben inferiori ai valori di riferimento fissati da US-EPA e adottati
 da Arpa in assenza di valori limite pari a 20 microgrammi/m³ per HCl e 14 microgrammi/m³
 per HF riferiti all'esposizione prolungata della popolazione (rif.to https://www.epa.gov/iris).
- Relativamente ai pochi dati acquisiti i valori massimi di HCl e HF registrati come medie su 10 minuti sono stati pari a 4.7 μg/m³ e 0.4 μg/m³; tali valori risultano inferiori ai valori di riferimento US-EPA AEGL per esposizione acuta di breve durata della popolazione pari a 2650 μg/m³ per HCl e pari a 820 μg/m³ per HF (soglia EPA-AEGL1 rif.to https://www.epa.gov/aegl)
- Risulta necessario per poter far fronte al gran numero episodi di malfunzionamento strumentale e alle difficoltà collegate ad una non soddisfacente ed esaustiva attività di manutenzione definire con Solvay per l'anno 2020 un preciso protocollo di intervento indicando con precisione sia la frequenza delle manutenzioni necessarie sia i tempi massimi di azione