

STRUTTURA COMPLESSA

DIPARTIMENTO TERRITORIALE PIEMONTE SUD EST

Struttura Semplice Produzione – Nucleo Operativo Qualità dell’Aria

**COMUNE DI ALESSANDRIA
fraz. SPINETTA MARENCO**

**CAMPAGNA DI MONITORAGGIO DI ACIDO CLORIDRICO,
ACIDO FLUORIDRICO E COMPOSTI CLORURATI IN ARIA
AMBIENTE**

RELAZIONE TECNICA

**RISULTATO ATTESO B5.16
PRATICA N°G07_2017_1681**

PERIODO DI MONITORAGGIO: agosto 2017

Redazione	Funzione: Coll. tecnico professionale	Data: 04/12/2017	
Verifica	Funzione: Responsabile S.S. Produzione Nome: Dott.ssa Donatella BIANCHI	Firmato digitalmente	
Visto	Funzione: Responsabile Dipartimento Nome: Dott. Alberto Maffiotti	Firmato digitalmente	

Arpa Piemonte

Codice Fiscale – Partita IVA 07176380017
Dipartimento territoriale Piemonte Sud Est
Struttura Semplice Attività di produzione
Spalto Marengo, 33 – 15121 Alessandria – tel. 0131276200 – fax 0131276231
Email: dip.alessandria@arpa.piemonte.it PEC: dip.alessandria@pec.arpa.piemonte.it
Email: dip.asti@arpa.piemonte.it PEC: dip.asti@pec.arpa.piemonte.it

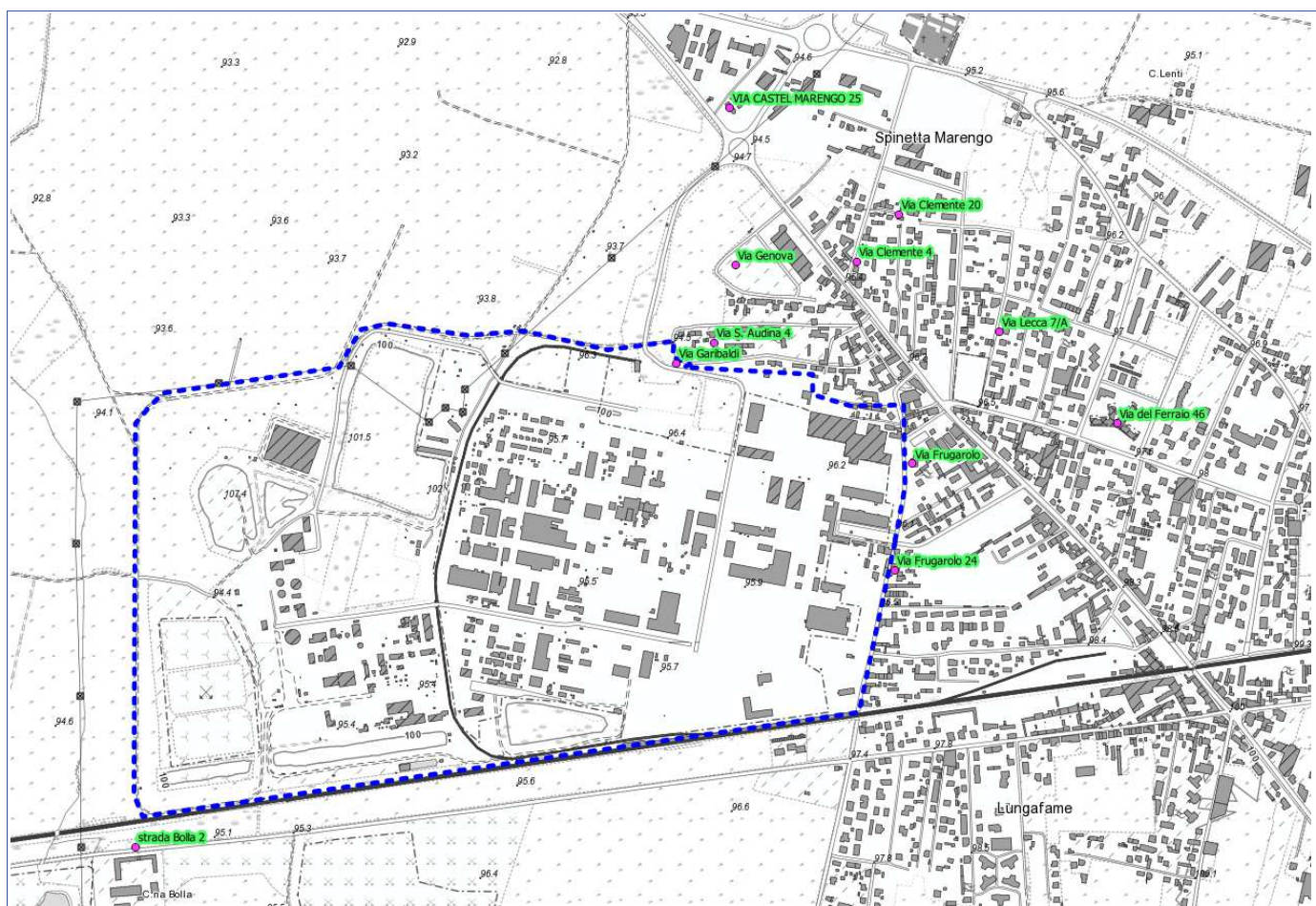
SOMMARIO

1. INTRODUZIONE	3
2. MODALITA' OPERATIVE	4
2.1 MISURE DI HCL CON CAMPIONATORI PASSIVI	5
2.2 MISURE DI HF CON CAMPIONATORI PASSIVI.....	7
2.3 MISURE DI COV CON CAMPIONATORI PASSIVI	8
3. CONCLUSIONI.....	13

1. INTRODUZIONE

Nel mese di agosto 2017 è stata realizzata una verifica periodica dei livelli di acido cloridrico, fluoridrico e composti organici clorurati in aria ambiente per monitorare le emissioni del polo chimico di Spinetta Marengo, attraverso l'uso di campionatori passivi. I prelievi sono stati effettuati, come nelle precedenti campagne in 11 postazioni ritenute maggiormente significative tenuto conto delle direzioni dei venti, degli studi modellistici di ricaduta e della presenza di ricettori sensibili. Tale monitoraggio si affianca e completa il monitoraggio in continuo di acidi inorganici (acido fluoridrico e cloridrico) svolto presso la stazione di monitoraggio privata Solvay di via Genova che dal 2016, è entrata a far parte delle stazioni fisse della Rete Regionale di Monitoraggio della Qualità dell'Aria gestita da Arpa Piemonte.

Le concentrazioni determinate sono state confrontate sia con le precedenti campagne di monitoraggio, eseguite nel corso del 2014 e 2016, sia con le concentrazioni misurate dagli analizzatori in continuo di acidi LGR presenti nella stazione di via Genova e in quella di monitoraggio urbano di via del Ferraio.



Punti di misura - campagna agosto 2017

Si riporta di seguito una sintesi dei risultati relativi ai campionamenti effettuati ed il confronto con lo storico delle campagne.

2. MODALITA' OPERATIVE

I campionatori passivi sono dei dispositivi in grado di raccogliere gas e vapori inquinanti presenti nell'aria senza utilizzo di sistemi di pompaggio per aspirazione forzata. Il tipico campionatore passivo è un tubo di diffusione, che sfrutta il processo fisico di diffusione degli inquinanti. All'interno del campionatore è presente una cartuccia assorbente contenente una sostanza in grado di reagire oppure di trattenere l'inquinante da monitorare: il suo accumulo nel dispositivo per tempi lunghi (da 1 a 14 giorni) permette di concentrare il campione e quindi di determinare l'inquinante anche se presente a basse concentrazioni. La determinazione viene effettuata mediante analisi di laboratorio con differenti metodiche a seconda del tipo di supporto e di inquinante da ricercare. Per i dettagli circa i campionamenti e le metodiche si rimanda al sito www.radiello.it ed ai rapporti di prova analitici allegati alla presente relazione.



I campionatori passivi utilizzati per effettuare campagne di monitoraggio ambientale periodiche vengono scelti come miglior metodo per via sia della facilità di posizionamento e ritiro, dall'assenza di manutenzione e di alimentazione elettrica.

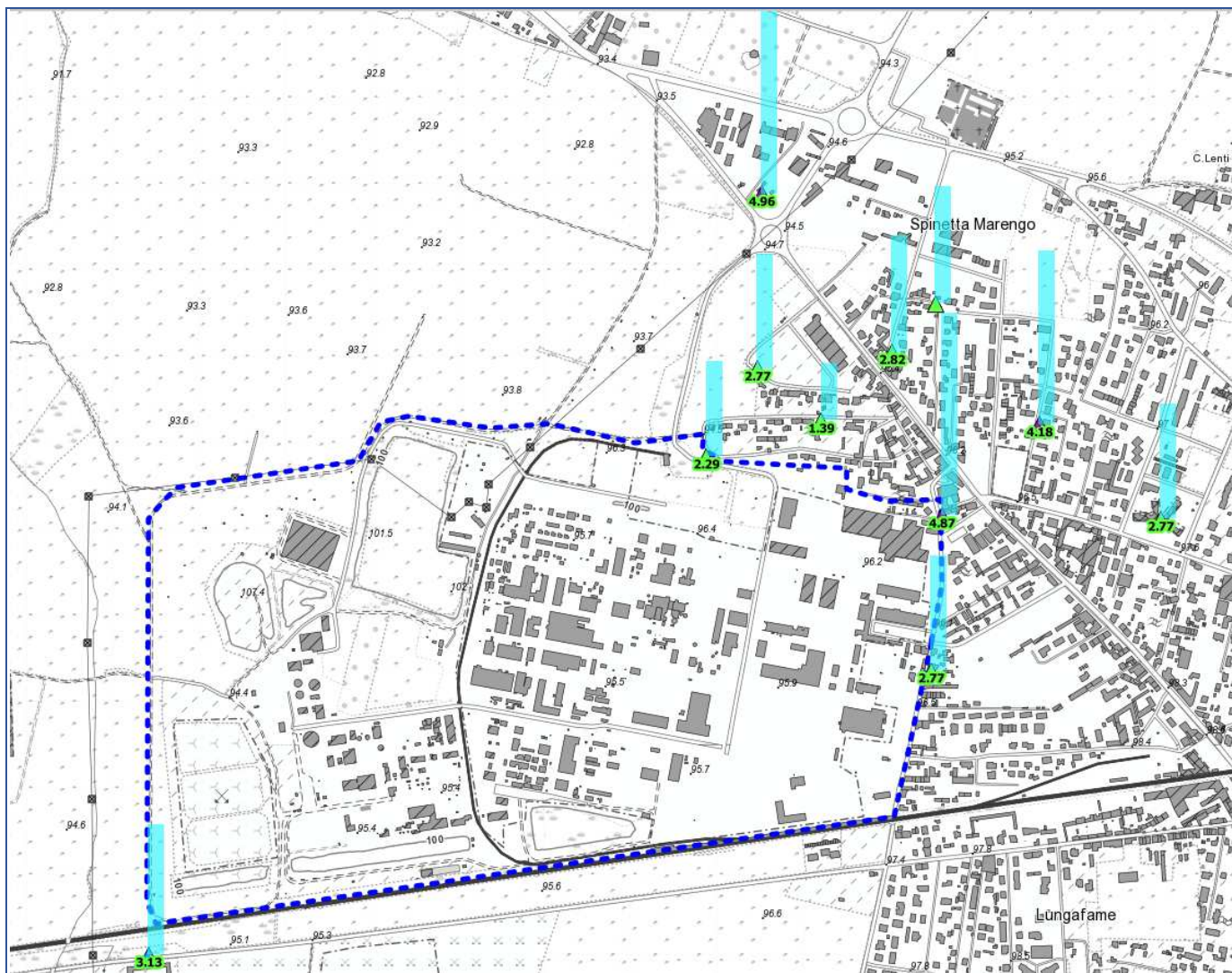


Per esporre i campionatori all'esterno, nel caso in cui non sia presente una copertura che protegga il dispositivo da eventi accidentali e/o atmosferici viene utilizzato un box in polipropilene che assicura il miglior compromesso fra efficienza di riparo e ventilazione.

2.1 MISURE DI ACIDO CLORIDRICO CON CAMPIONATORI PASSIVI

I campionamenti, della durata di 48h, hanno avuto luogo dal 23 al 25 agosto 2017 in 11 punti del centro abitato e contemporaneamente presso una postazione rurale in frazione Mandrogne, allo scopo di quantificare i livelli di fondo di acido cloridrico nell'area di studio ("bianco di confronto" o "di campo"). L'acido cloridrico gassoso adsorbito sul dispositivo è stato recuperato con acqua e dosato in laboratorio come ione cloruro in cromatografia ionica.

Nel grafico e nella tabella sottostante vengono riassunti i risultati dei campionamenti eseguiti.



Concentrazioni di HCl (microgrammi/mc) rilevate dal 23 al 25 agosto 2017 a Spinetta M.go

Analizzando le concentrazioni dei campioni prelevati a agosto 2017 si evidenziano valori di HCl bassi, omogenei nelle varie postazioni ed in linea con il bianco di confronto.

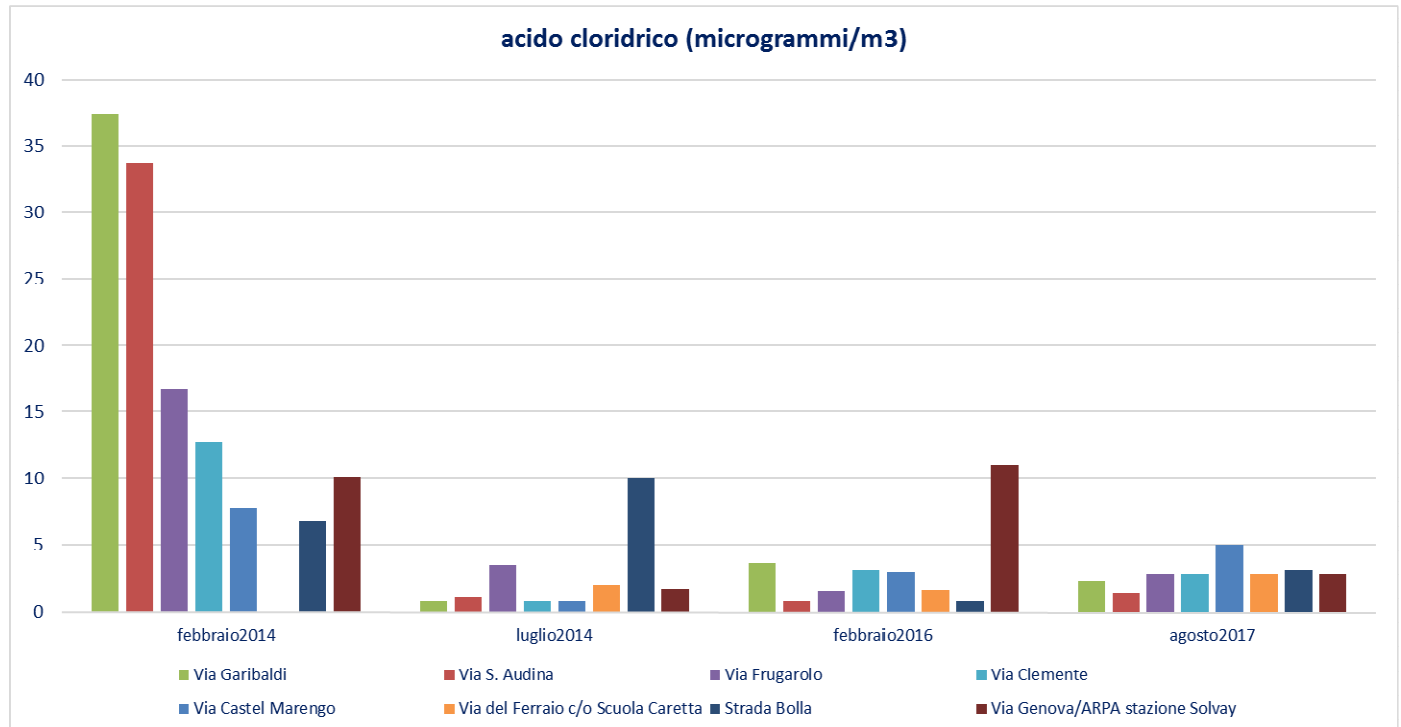
Non si sono riscontrati valori superiori al livello di riferimento medio per esposizioni di lungo periodo di 20 microgrammi/m³.

Tabella 1 – Campionamenti di HCl dal 23 al 25 agosto 2017

VIA/PIAZZA	UTMX	UTMY	DURATA	HCl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Limite di quantificazione ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	UMIDITA' %
Via Castel Marengo 25	474206	4971028	48h	4.96	1.45	90
Via S. Audina 4	474317	4970605	48h	1.39	1.45	90
Via Garibaldi	474103	4970538	48h	2.29	1.45	90
Via Lecca 7/A	474724	4970598	48h	4.18	1.45	90
Via Frugarolo 24	474522	4970139	48h	2.82	1.45	90
Via Clemente 20	474530	4970823	48h	2.77	1.45	90
Via Clemente 4	474449	4970733	48h	2.82	1.45	90
Via del Ferraio 46	474950	4970422	48h	2.78	1.45	90
Via Genova	474198	4970702	48h	2.77	1.45	90
Strada Bolla 2	473063	4969609	48h	3.13	1.45	90
Via Frugarolo-Parrocchia	474542	4970428	48h	4.87	1.45	90
Bianco di confronto	479916	4968040	48h	3.14	1.45	90
EPA - Reference Concentration for Chronic Inhalation Exposure (RfC)				20$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valore medio per esposizioni di lungo periodo)		

CONFRONTO CON CAMPAGNE PRECEDENTI

La ripetizione periodica delle campagne di misura negli stessi punti permette di osservare andamenti di lungo periodo. Le concentrazioni della campagna di monitoraggio estiva del 2017 per i punti più significativi sono state confrontate con i risultati delle precedenti campagne del 2016 (inverno) e 2014 (estate e inverno).



Concentrazioni di HCl-sintesi della 4 campagne 2014-2017 (microgrammi/m3)

Il confronto evidenzia una netta diminuzione delle concentrazioni di HCL dal 2014 al 2017 presso le postazioni più prossime al polo chimico come Via S.Audina e Via Garibaldi. Permangono dati simili, anche se più bassi, presso strada Bolla e Via Genova, postazioni esposte alle ricadute di tale inquinante in relazione alle direzioni dei venti che spirano in direzione Sudovest_Nordest. Nei restanti punti le concentrazioni permangono su livelli di fondo, inferiori a 5microgrammi/m³.

2.2 MISURE DI ACIDO FLUORIDRICO CON CAMPIONATORI PASSIVI

I campionamenti della durata di 48h, sono stati eseguiti dal 23 al 25 agosto 2017 presso i medesimi punti individuati per la determinazione dell'acido cloridrico, allo scopo di quantificare i livelli di acido fluoridrico nell'area di studio. Analogamente all'acido cloridrico è stato prelevato un campione di "bianco di confronto" o bianco di campo" presso l'area rurale in frazione Mandrogne rappresentativo del fondo di area. L'acido fluoridrico gassoso adsorbito dal dispositivo è stato recuperato con acqua e dosato in laboratorio come ione fluoruro in cromatografia ionica.

Nella tabella sottostante vengono riassunti i risultati dei campionamenti eseguiti.

In tutti punti la concentrazione di HF è risultata inferiore al limite di quantificazione della metodica pari a 0.5microgrammi/m³.

Tabella 2 – Campionamenti di HF dal 23 al 25 agosto 2017

VIA/PIAZZA	UTMX	UTMY	DURATA	HF (µg/m ³)	Limite di quantificazione (µg/m ³)	UMIDITA' %
Via Castel Marengo 25	474206	4971028	48h	< 0.5*	0.5	90
Via S. Audina 4	474317	4970605	48h	< 0.5*	0.5	90
Via Garibaldi	474103	4970538	48h	< 0.5*	0.5	90
Via Lecca 7/A	474724	4970598	48h	< 0.5*	0.5	90
Via Frugarolo 24	474522	4970139	48h	< 0.5*	0.5	90
Via Clemente 20	474530	4970823	48h	< 0.5*	0.5	90
Via Clemente 4	474449	4970733	48h	< 0.5*	0.5	90
Via del Ferraio 46	474950	4970422	48h	< 0.5*	0.5	90
Via Genova	474198	4970702	48h	< 0.5*	0.5	90
Strada Bolla 2	473063	4969609	48h	< 0.5*	0.5	90
Via Frugarolo-Parrocchia	474542	4970428	48h	< 0.5*	0.5	90
Bianco di confronto rurale	479916	4968040	48h	< 0.5*	0.5	90
RAIS - Reference Concentration for Chronic Inhalation Exposure (RfC)				14µg/m³ (valore medio per esposizioni di lungo periodo)		
ATSDR – Minimal risk level (MRL) for Inhalation Exposure				16µg/m³		

*dato inferiore al limite di quantificazione del metodo riferito alle condizioni di campionamento

2.3 MISURE DI COV CON CAMPIONATORI PASSIVI

E' stata effettuata anche una campagna per la determinazione di COV (composti organici volatili) nell'area di monitoraggio, in particolare la classe dei composti del cloro: cloroformio, diclorometano, dicloroetano, tricloroetano, tetracloruro di carbonio, tricloroetilene e tetracloroetilene.

I campionamenti hanno avuto luogo dal 23 agosto al 06 settembre 2017, per una durata complessiva di 14 giorni di esposizione, negli stessi punti del centro abitato individuati per la determinazione di acido cloridrico e acido fluoridrico.

Nella tabella sottostante vengono riassunti i risultati dei campionamenti eseguiti.

I valori di dicloroetano, tricloroetano e tricloroetilene non sono riportati in quanto sono risultati tutti inferiori al limite di quantificazione del metodo pari a 0.1 microgrammi/m³.

Tabella 3 – Campionamenti di COV dal 23 agosto al 06 settembre 2017

INDIRIZZO	TEMPO DI ESPOSIZIONE	CLOROFORMIO µg/m ³	DICLOROMETANO µg/m ³	TETRA CLORURO DI CARBONIO µg/m ³	TETRACLORO ETILENE µg/m ³
Via Castel Marengo 25	14gg	0.26	0.00	0.53	0.08
Via S. Audina 4	14gg	0.33	0.00	0.54	0.08
Via Garibaldi	14gg	0.70	0.11	0.53	0.08
Via Lecca 7/A	14gg	0.11	0.00	0.59	0.30
Via Frugarolo 24	14gg	0.34	0.00	0.54	0.13
Via Clemente 20	14gg	0.21	0.00	0.59	0.14
Via Clemente 4	14gg	0.17	0.07	0.56	0.11
Via del Ferraio 46	14gg	0.00	0.00	0.53	0.21
Via Genova	14gg	0.37	0.12	0.60	0.08
Strada Bolla 2	14gg	0.19	0.00	0.51	0.06
via Frugarolo-parrocchia	14gg	0.13	0.06	0.56	0.16
Bianco di confronto rurale	14gg	0.13	0.06	0.56	0.06
limite di quantificazione del metodo riferito alle condizioni di campionamento pari a 0.1 microgrammi/m³ per tutti i composti					

I dati evidenziano in generale valori bassi e vicini al fondo ambientale ovunque presente per tutti i composti ricercati.

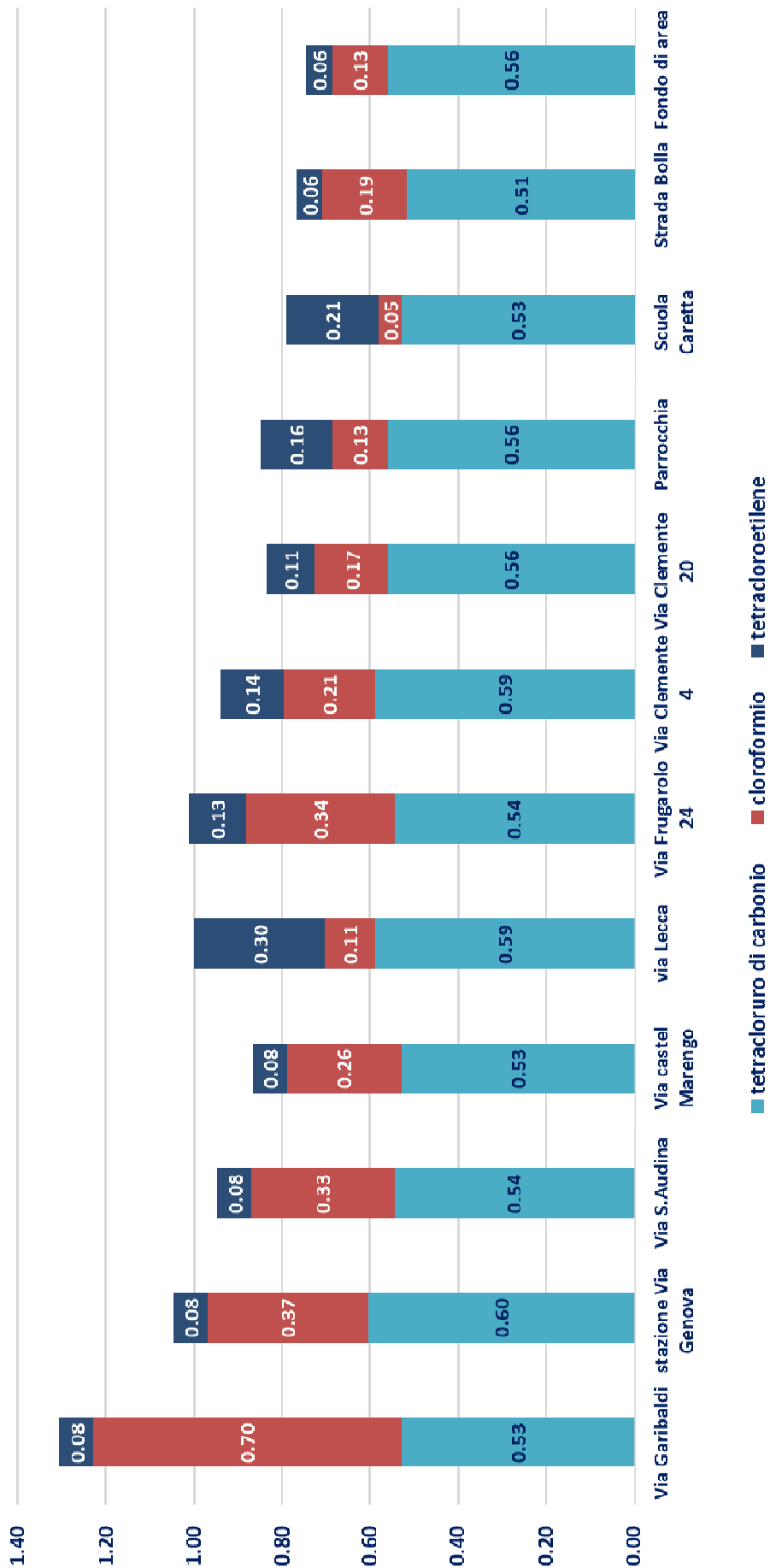
Alcuni composti clorurati come tetracloruro di carbonio, diclorometano e tetracloroetilene sono presenti in tracce sia nei campioni di Spinetta M.go sia nel bianco di confronto. Tali composti sono da considerarsi ubiquitari in aria ambiente con livelli di concentrazione ovunque simili a quelli riscontrati a Spinetta come conferma anche lo studio condotto da Arpa Piemonte Progetto "Monitoraggio outdoor di aldeidi e altre sostanze organiche volatili" a cura della Struttura Semplice Rischio Industriale ed Energia¹.

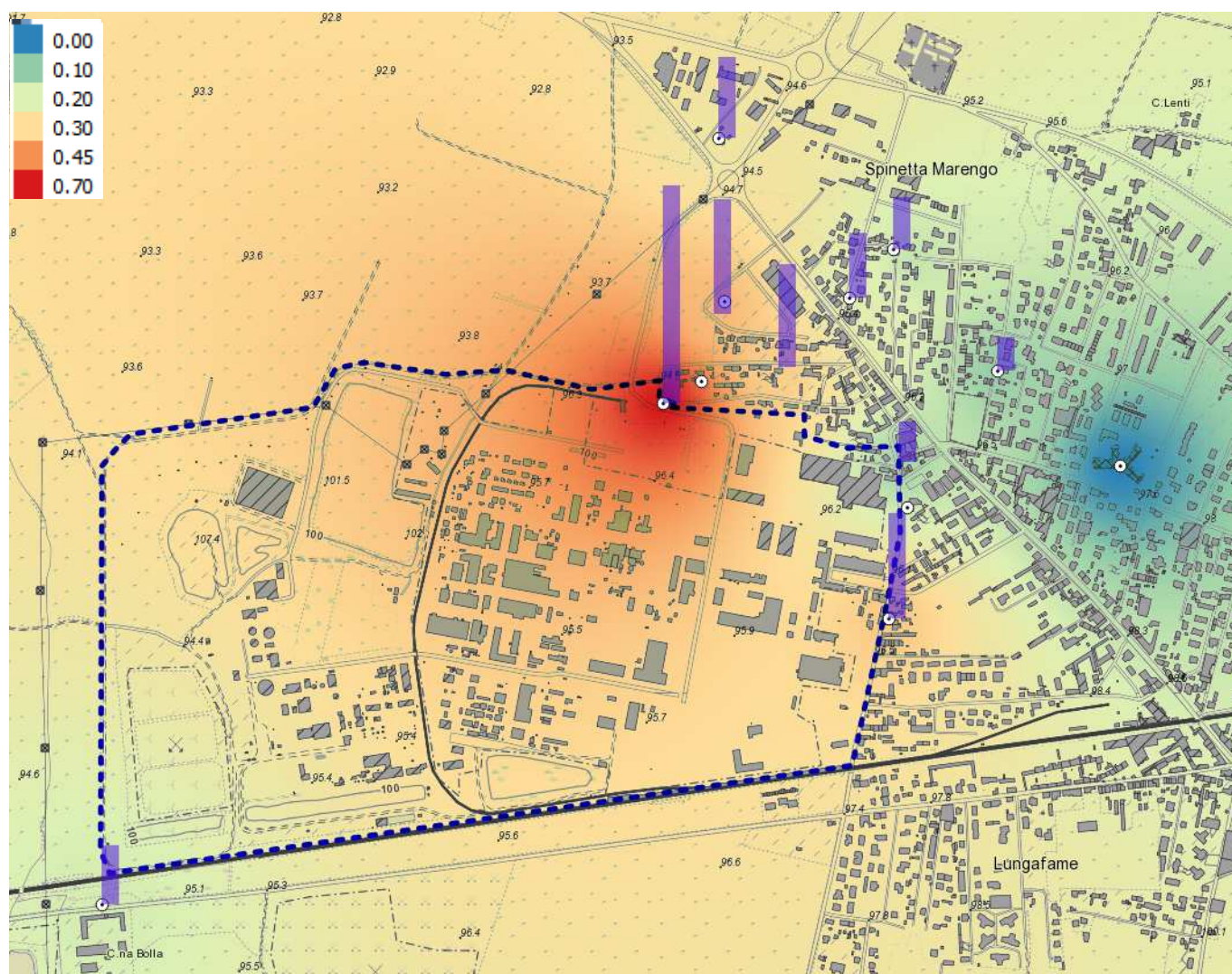
Gli altri composti clorurati non sono invece di norma presenti come fondo ambientale. Di questi dicloroetano, tricloroetano e tricloroetilene in tutti i punti monitorati risultano inferiori al limite di rilevabilità strumentale, solo il cloroformio risulta presente in piccole concentrazioni con valori maggiori nell'area vicina al polo chimico e progressivamente più bassi nelle zone più distanti.

¹ <https://www.arpa.piemonte.gov.it/arpa-comunica/file-notizie/2016/progetto-monitoraggi-outdoor-di-aldeidi-e-sov.pdf>

RELAZIONE TECNICA

Composti clorurati (microgrammi/m3)





Distribuzione delle concentrazioni di cloroformio (microgrammi/mc) rilevate dal 23 agosto al 06 settembre 2017

La distribuzione delle concentrazioni di cloroformio sul territorio mostra come l'area maggiormente interessata, coerentemente con gli studi di ricaduta di tale inquinante emesso dal polo chimico, sia quella posta a nord-ovest dello stabilimento, lungo Via S. Audina e Via Garibaldi, in misura minore Via Genova (stazione Arpa-Solvay) e Via Frugarolo ed a seguire tutte le altre.

Le sostanze clorurate ricercate non hanno limite in Italia; per una valutazione della esposizione a lungo termine della popolazione si fa dunque riferimento a dati di letteratura medico scientifica prodotti da autorevoli enti internazionali.

Cloroformio: US-EPA ritiene il cloroformio probabile cancerogeno per l'uomo. Il livello stabilito dalla Californian Environmental Protection Agency per esposizioni croniche prive di effetti negativi sulla salute è pari a $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per effetti cronici non cancerogeni. (<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/chlorofo.html>)

Il riferimento più cautelativo per l'esposizione cronica della popolazione risulta fissato dall'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) statunitense che adottiamo come riferimento per il cloroformio in aria ambiente è di $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppm) come riportato in tabella sotto. (<http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/mrllist.asp>)

ATSDR Minimal Risk Levels (MRLs) - October 2015

CHLOROFORM

Inh.	Acute	0.1 ppm	30	Hepatic	Final	09/1997	67-66-3
Inh.	Int.	0.05 ppm	300	Hepatic	Final	09/1997	67-66-3
Inh.	Chr.	0.02 ppm	100	Hepatic	Final	09/1997	67-66-3
Oral	Acute	0.3 mg/kg/day	100	Hepatic	Final	09/1997	67-66-3
Oral	Int.	0.1 mg/kg/day	100	Hepatic	Final	09/1997	67-66-3
Oral	Chr.	0.01 mg/kg/day	1000	Hepatic	Final	09/1997	67-66-3

Tetracloruro di carbonio: la Environmental Protection Agency ritiene che l'esposizione a tale composto, considerato probabile cancerogeno per l'uomo, a concentrazioni pari a 0.7µg/mc comporti un incremento del rischio di contrarre il cancro pari a 1:100.000. La Californian Environmental Protection Agency ha stabilito un livello di riferimento per esposizioni croniche pari a 40 µg/mc per effetti cronici non cancerogeni. Pur non consentendo una stima diretta del rischio, le esposizioni a tale livello sono considerate prive di effetti negativi sulla salute. (<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/carbonte.html>)

Tetracloroetilene: la Environmental Protection Agency ritiene che l'esposizione a tale composto, considerato probabile cancerogeno per l'uomo, a concentrazioni pari a 4 µg/mc comporti un incremento del rischio di contrarre il cancro pari a 1:1.000.000. L'EPA ha anche individuato un livello di riferimento per esposizioni croniche pari a 40 µg/mc per effetti cronici non cancerogeni. (<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/tet-ethy.html>)

Le concentrazioni delle sostanze ricercate sono tutte inferiori ai valori soglia indicati in letteratura per la protezione della popolazione.

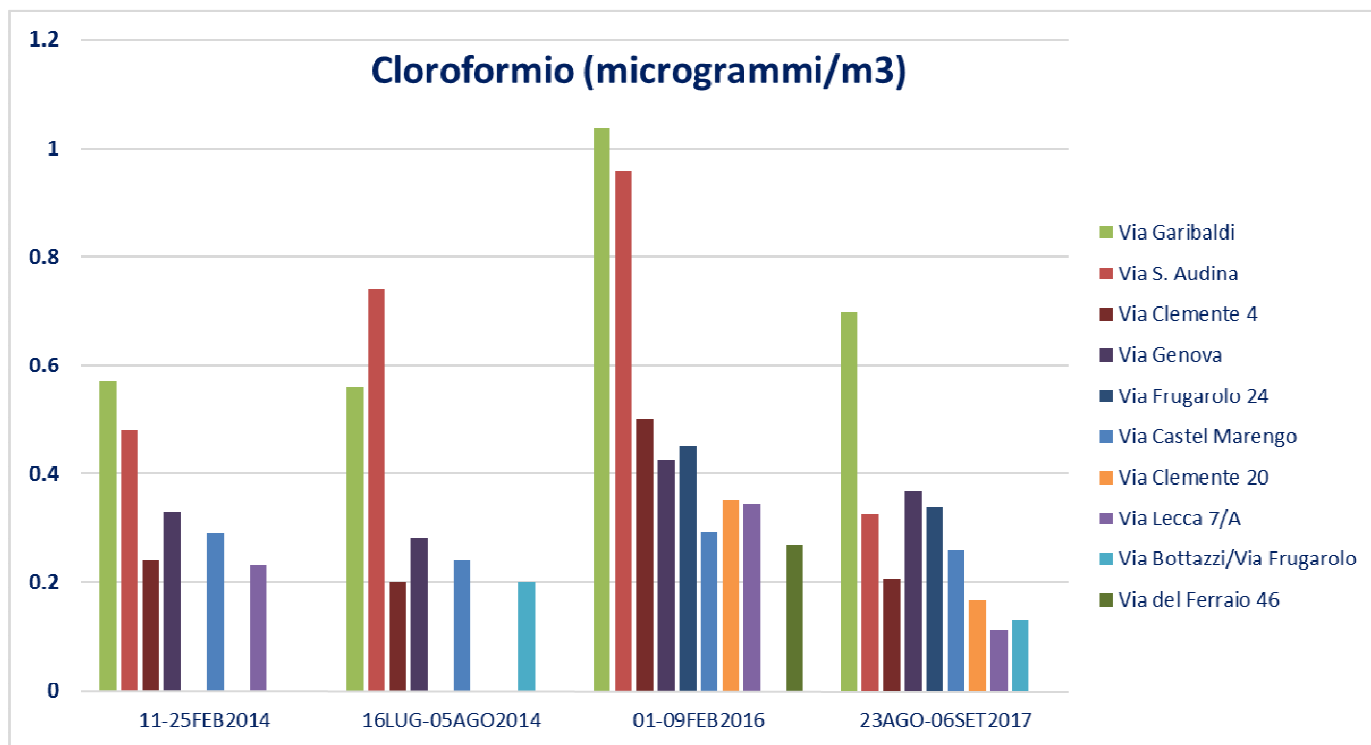
CLOROFORMIO-CONFRONTO CON LE CAMPAGNE PRECEDENTI

Le concentrazioni della campagna di monitoraggio estiva del 2017, sono state confrontate con le precedenti campagne effettuate nel 2014 e nel 2016. Le concentrazioni di cloroformio rilevate nel 2017 in periodo estivo sono confrontabili con quelle rilevate nel 2014 in analoga stagione. Si riconfermano, come evidenziato in tab.7, i punti maggiormente esposti all'inquinamento locale di cloroformio già rilevati nelle precedenti campagne di via S. Audina e via Garibaldi posti a Nord dello stabilimento, coerente con la direzione prevalente del vento da SW.

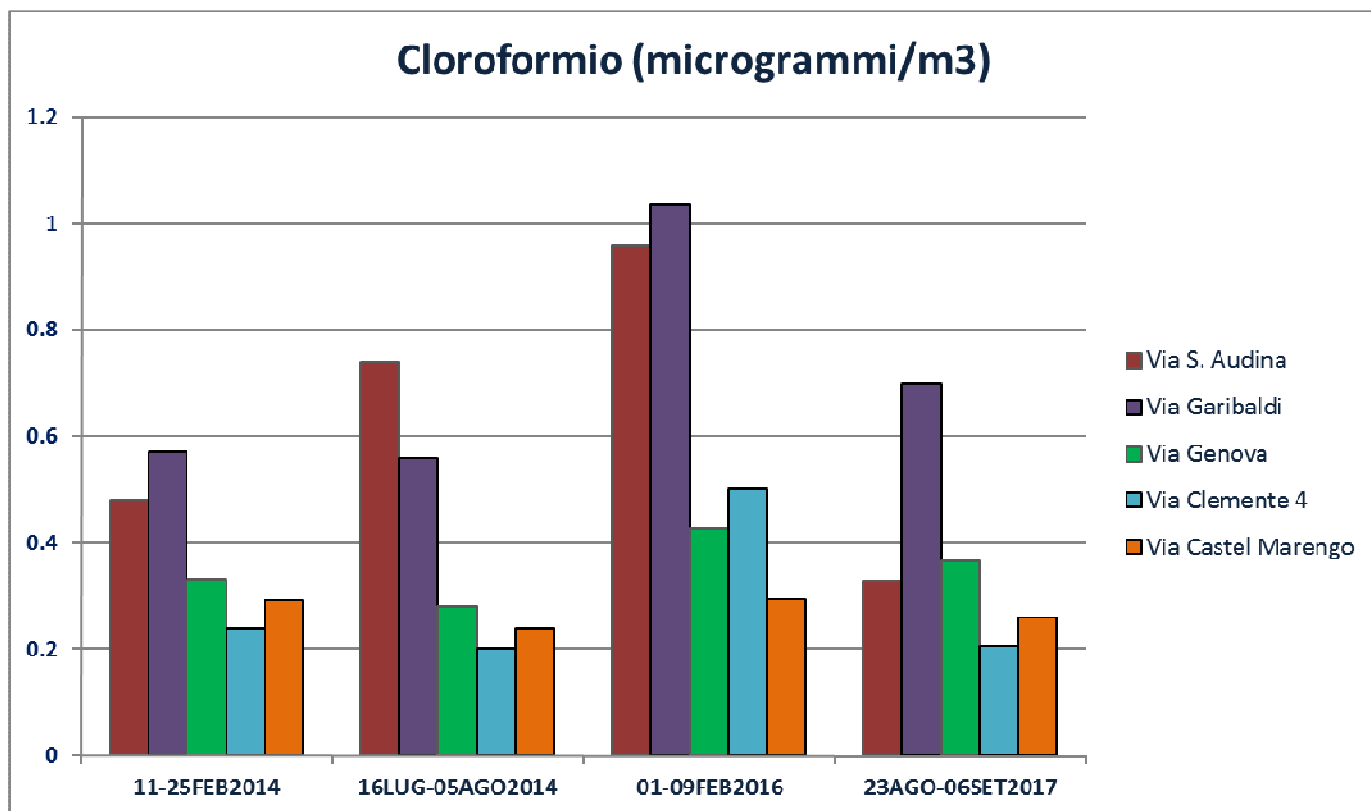
Tabella 4 –Confronto determinazioni analitiche di cloroformio dal 2014 al 2017

CLOROFORMIO µg/m3	11-25FEB2014	16LUG-05AGO2014	01-09FEB2016	23AGO-06SET2017
Via Castel Marengo	0.29	0.24	0.29	0.26
Via S. Audina	0.48	0.74	0.96	0.33
Via Garibaldi	0.57	0.56	1.04	0.70
Via Lecca 7/A	0.23	<0.2	0.34	0.11
Via Bottazzi/Via Frugarolo	<0.2	0.20	/	0.13
Via Clemente 20	/	/	0.35	0.17
Via Frugarolo 24	<0.2	<0.2	0.45	0.34
Via Clemente 4	0.24	0.20	0.50	0.21
Via del Ferraio 46	<0.2	<0.2	0.27	<0.1
Via Genova	0.33	0.28	0.43	0.37
Bianco di fondo rurale	n.d.	<0,2	0.23	0.19
Bianco di fondo urbano	<0,2	<0,2	0.14	n.d.

RELAZIONE TECNICA



Concentrazioni di cloroformio-sintesi della 4 campagne 2014-2016 (microgrammi/m3)



Concentrazioni di cloroformio-confronto andamenti nel tempo delle postazioni più esposte

	Dipartimento Territoriale Piemonte Sud Est – SC07 Struttura Semplice Produzione SS07.02	Pagina: 13/13
	RELAZIONE TECNICA	Last Saved 04/12/17 G07_2017_1681_HCL_HF_COV spinetta ago17

3. CONCLUSIONI

Nel corso del mese di agosto dell'anno 2017 è stata effettuata una nuova campagna di misura nell'area adiacente ad impianto industriale a Spinetta M.go, di acido cloridrico, acido fluoridrico e composti gassosi clorurati mediante campionatori passivi.

Per i **composti volatili clorurati**, sono stati ricercati Cloroformio, Diclorometano, Dicloroetano, 1,1,1-Tricloroetano, Tetracloruro di carbonio, Tricloroetilene, Tetracloroetilene. I livelli di concentrazione di tali sostanze rilevati a Spinetta nella campagna sono stati confrontati con le concentrazioni determinate in altre campagne svolte in contesti urbani.

Si può dedurre che alcuni composti clorurati come **tetracloruro di carbonio, diclorometano e tetracloroetilene** sono presenti in tracce sia nei campioni di Spinetta M.go sia nel bianco di confronto. Tali composti sono da considerarsi ubiquitari in aria ambiente con livelli di concentrazione ovunque simili a quelli riscontrati a Spinetta come confermano dati desunti da studi condotti da Arpa Piemonte sul territorio piemontese.

Gli altri composti clorurati non sono invece di norma presenti come fondo ambientale. Di questi **dicloroetano, tricloroetano, e tricloroetilene** in tutti i punti monitorati risultano inferiori al limite di rilevabilità strumentale pari a 0.1microgrammi/m³; solo il **cloroformio** risulta presente in piccole concentrazioni con valori maggiori nell'area di Via S. Audina, Via Garibaldi e, in misura minore, in Via Genova (stazione Arpa-Solvay) e Via Frugarolo ed a seguire tutte le altre postazioni a maggior distanza dal polo chimico. I dati di concentrazione di cloroformio rilevati nei pressi del polo chimico risultano 2-3 volte superiori ai valori di fondo, indice di un inquinamento da fonti locali già riscontrato nelle precedenti campagne, ma sempre in quantità contenute e di molto inferiori ai livelli soglia indicati in letteratura per l'esposizione della popolazione.

Per quanto riguarda l'**acido cloridrico**, le concentrazioni misurate limitatamente al periodo di monitoraggio e nei punti individuati, risultano inferiori al valore di riferimento medio per esposizioni di lungo periodo di 20 µg/m³ e ovunque inferiori a 5microgrammi/m³. Il confronto dei dati dal 2017 al 2017evidenzia una netta diminuzione delle concentrazioni di HCL presso le postazioni più prossime al polo chimico come Via S.Audina e Via Garibaldi. Permangono dati simili, anche se più bassi, presso strada Bolla e Via Genova, esposte alle ricadute di tale inquinante in relazione alle direzioni dei venti che spirano in direzione Sudovest_Nordest.

Le concentrazioni di l'**acido fluoridrico** risultano inferiori al limite di quantificazione della metodica in tutti punti monitorati.