

AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE DI BASILICATA

REPORT DELLE CAMPAGNE DI MONITORAGGIO CON CAMPIONATORI PASSIVI (RADIELLI) DI IDROGENO SOLFORATO (H₂S)

AREA SEMATAF - ANNO 2022

1. INTRODUZIONE

2. PUNTI DI MONITORAGGIO

3. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

3.1 CAMPIONATORI PASSIVI

3.1.1 Come funziona il campionatore a diffusione?

3.1.2 La costante geometrica

3.1.3 Non c'è dunque modo di aumentare Q?

3.1.4 La simmetria radiale

3.2 PARAMETRI METEOROLOGICI

3.3 COME SI USA RADIELLO

4. FONTI, EFFETTI SULLA SALUTE E RIFERIMENTI LEGISLATIVI SULL'IDROGENO SOLFORATO

4.1 FONTI

4.2 RIFERIMENTI LEGISLATIVI

4.2.1 Valutazione del rischio per la salute secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità

4.2.2 Limite di emissione secondo il DPR n.322 del 15 aprile 1971

4.2.3 Limite di emissione secondo il CICADS

4.3 RIFERIMENTI NORMATIVI IN BASILICATA

5. MATERIALI E PRINCIPIO DI ANALISI PER CAMPIONATORI PASSIVI DI IDROGENO SOLFORATO

5.1 MATERIALE PER CAMPIONATORI PASSIVI "RADIELLI" PER IDROGENO SOLFORATO (H₂S)

5.2 PRINCIPIO

5.3 PORTATA DI CAMPIONAMENTO

5.4 EFFETTO DELLA TEMPERATURA, DELL'UMIDITÀ E DELLA VELOCITÀ DELL'ARIA

5.5 CALCOLI

5.6 ESPOSIZIONE

5.7 LIMITE DI RIVELABILITÀ E INCERTEZZA

5.8 DURATA E CONSERVAZIONE

6. REPORT DELLE CAMPAGNE DI MONITORAGGIO

6.1 GLOSSARIO

6.2 REPORT ANNUALE DELL'INTERA AREA MONITORATA

7. CONSIDERAZIONI SUI RISULTATI DI MONITORAGGIO

7.1 ANALISI METEOROLOGICA E MISURA DELLA TEMPERATURA

7.2 RACCOLTA DEI RISULTATI

7.3 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE SUL MONITORAGGIO

7.3.1 Valori di concentrazione di poco superiori alla soglia di rilevabilità

7.3.2 Valori di concentrazione di poco inferiori alla soglia di rilevabilità olfattiva

7.3.3 Valori di concentrazione superiori alla soglia di rilevabilità olfattiva

7.3.4 Valori di concentrazione superiori al valore limite ex D.G.R. n. 983 del 6/8/13 Regione Basilicata

8. BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUZIONE

In questo lavoro vengono presentati i risultati delle Campagne di monitoraggio dell'idrogeno solforato o solfuro di idrogeno (H₂S) effettuato nell'area che comprende i comuni interessati dalle attività della discarica Semataf, mediante l'uso di campionatori passivi "radiello" nell'anno 2022 e il trend, espresso come valore medio annuale delle concentrazioni di idrogeno solforato, nel medesimo periodo.

I dati riportati nella presente relazione sono comunque riassuntivi, per l'anno di riferimento, rispetto ai resoconti pubblicati periodicamente sul sito dall'Agenzia, relativi alle singole campagne di misura.

I dati, per la natura stessa del tipo di strumenti usati, sono rappresentativi di dati mediati su archi temporali di circa 15 giorni, pertanto non è possibile evincere eventuali emissioni acute e puntuali nel tempo ma si possono ricavare utili indicazioni circa le aree più esposte al rischio oggetto di questo studio, valutarne eventuali correlazioni con i dati meteorologici, soprattutto riguardo la direzione e la velocità del vento, riscontrare eventuali dipendenze da fattori stagionali.

2. PUNTI DI MONITORAGGIO

L'ubicazione dei siti presso i quali sono installati campionatori passivi (Radielli) è rappresentata nella successiva Figura 2.1 e le successive foto mostrano il dettaglio delle singole installazioni nei diversi siti di monitoraggio. La collocazione dei campionatori è altresì distinta per la natura del sito di installazione, in particolare sono rappresentate tre diverse tipologie:

- Industriale, in prossimità della zona di estrazione di petrolio greggio e di gas naturale;
- Urbano, aree abitate e non direttamente interessate dalle emissioni di idrogeno solforato;
- Rurale.

La collocazione dei campionatori è stata definita in modo da coprire al meglio tutte le aree interessate dalle possibili ricadute di idrogeno solforato e per il monitoraggio dei relativi impatti sulla matrice atmosfera della zona, con particolare riferimento al monitoraggio sull'esposizione della popolazione.

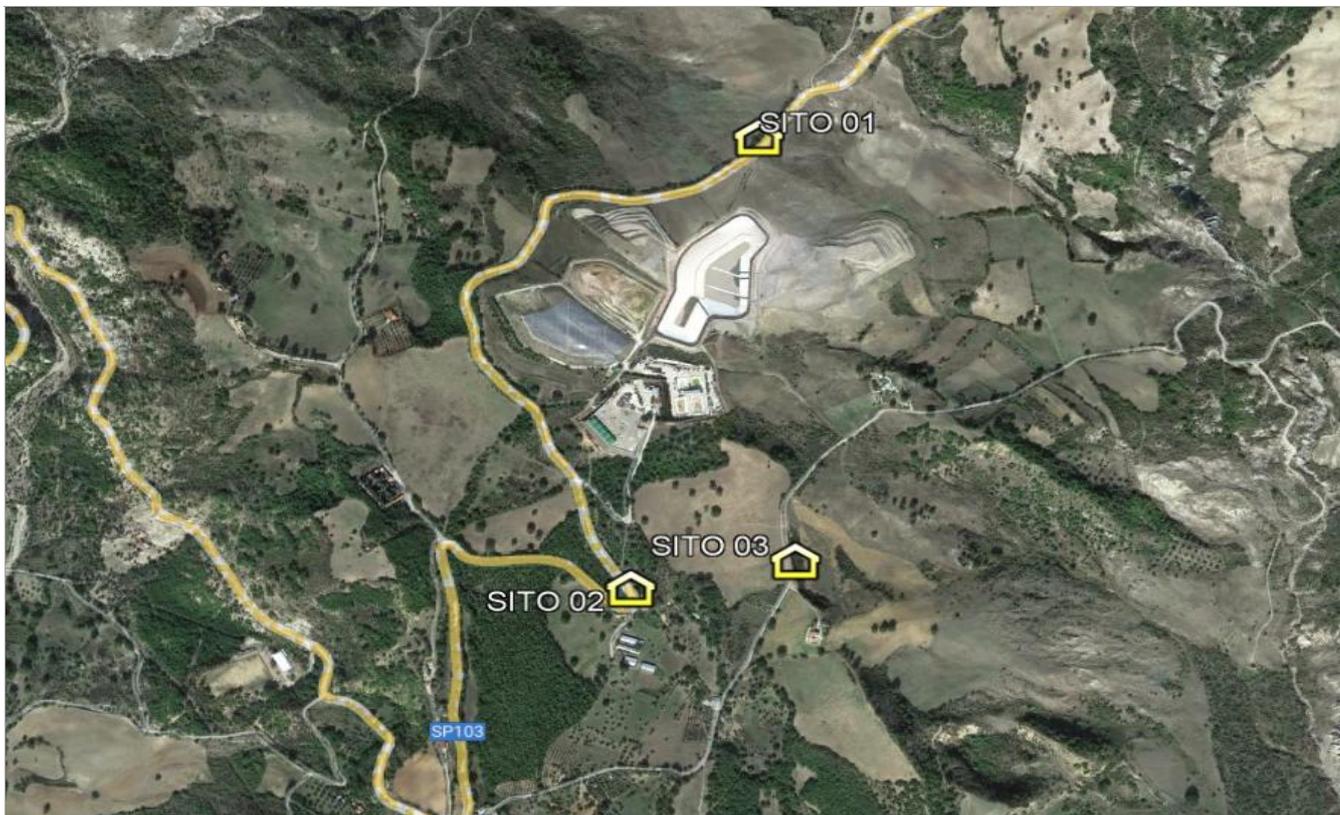


Figura 2.1 – Rete di monitoraggio dell'H₂S area Semataf: localizzazioni delle stazioni di campionamento



Figura 2.2 – Posizione 1 - Serra



Figura 2.3 – Posizione 2 - Massari V.



Figura 2.4 – Posizione 3 - Fontana coperta

3.STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

3.1. CAMPIONATORI PASSIVI

Il campionatore passivo del tipo Radiello (Figura 3.1) è un dispositivo in grado di catturare gli inquinanti presenti nell'aria senza far uso di aspirazione forzata, sfruttando il solo processo fisico della diffusione molecolare degli inquinanti.

All'interno del campionatore è presente una sostanza, cioè un adsorbente specifico per ogni inquinante, in grado di reagire con la sostanza da monitorare. Il prodotto che si forma in seguito alla reazione si accumula nel dispositivo, la successiva analisi in laboratorio permette di determinare quantitativamente l'inquinante accumulato. Un tipo di campionatore passivo è il "Radiello" (Fig.d).

Il "Radiello" è costituito da una cartuccia adsorbente (fig.a), una piastra di supporto (fig.b) ed un corpo diffusivo (fig.c).



Figura 3.1 - Campionatore passivo Radiello

Le cartucce adsorbenti (fig.a) differenti in relazione all' inquinante da rilevare, sono racchiuse in provette di vetro o plastica e durante il campionamento sono inserite all'interno dei corpi diffusivi (fig.c) (di colorazione differente in base all'inquinante da monitorare); queste successivamente sono posizionate su piastre di supporto (fig.b) che sostengono il corpo diffusivo. Il campionatore a diffusione viene successivamente posizionato all'interno di box (foto 1) che lo preserva dagli agenti atmosferici. La durata di esposizione varia da una settimana a due settimane in relazione alla cartuccia utilizzata. Dopo l'esposizione le cartucce adsorbenti vengono analizzate in laboratorio con tecniche specifiche. Il grosso vantaggio di tale tecnica è la facilità del suo impiego, che non richiede l'utilizzo di pompe, non ha dispendi energetici, può essere usato ovunque a costi relativamente irrisori. La sua elevata sensibilità permette di ottenere risultati accurati con esposizioni di poche ore o di alcune settimane.

3.1.1 Come funziona il campionatore a diffusione

Il campionatore a diffusione è una scatola chiusa, di solito cilindrica, nella quale una delle due facce piane è "trasparente" alle molecole gassose e quella opposta le adsorbe. La prima è chiamata superficie diffusiva, la seconda superficie adsorbente (rispettivamente S ed A in figura).

Sotto il gradiente di concentrazione dC/dl , le molecole gassose attraversano S diffondendo verso A, lungo il percorso l parallelo all'asse della scatola. Quelle adsorbibili vengono trattenute da A in accordo alla legge della diffusione:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot S \frac{dC}{dr} \quad [1]$$

dove dm è la massa adsorbita nel tempo dt e D è il coefficiente di diffusione.

Se C è la concentrazione alla superficie diffusiva e C_0 quella sulla superficie adsorbente, l'integrale della [1] diventa:

$$\frac{m}{t} = D \frac{(C - C_0)}{l} \quad [2]$$

il quale diventa:

$$\frac{m}{tC} = D \frac{S}{l} = Q \quad [2] \quad \text{e quindi} \quad C = \frac{m}{tQ} \quad [3]$$

se la concentrazione sulla superficie adsorbente è uguale o molto vicina a 0.

Q è la portata di campionamento, le cui dimensioni sono quelle di un flusso (esprimendo m in μg , t in minuti e C in $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Q ha le dimensioni di $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dunque, se Q è costante e nota, per conoscere il valore della concentrazione ambientale è sufficiente misurare la massa captata dall'adsorbente ed il tempo in cui il campionatore è rimasto esposto

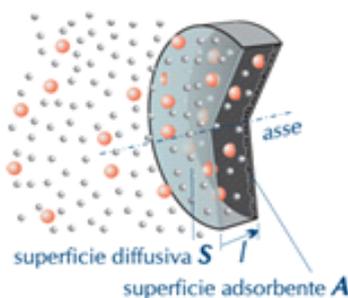


Figura 3.2 - Sezione dell'adsorbitore

Nel campionamento diffusivo assiale, superfici diffusiva ed adsorbente sono due facce piane e contrapposte di una scatola chiusa, di solito cilindrica. Sotto il gradiente di concentrazione, le molecole adsorbibili (in colore) penetrano la superficie diffusiva rimanendo intrappolate da quella adsorbente.

3.1.2 La costante geometrica

Per aumentare la sensibilità analitica bisogna aumentare m : ciò si realizza aumentando Q . Poiché D è una costante, l'obiettivo può essere raggiunto solo intervenendo sul rapporto S/l , che si definisce costante geometrica del campionatore. Tuttavia, nel tradizionale campionatore assiale, se si allarga S , non si può fare a meno di allargare anche A , dal momento che le superfici diffusiva ed adsorbente devono fronteggiarsi a distanza costante. Poiché c'è un solo modo di recuperare l'analita adsorbito dal campionatore assiale (lo spostamento con un solvente) ogni aumento di A comporta un aumento proporzionale di volume del solvente desorbente, sicché l'effetto dell'incremento di Q è annullato dalla diluizione.

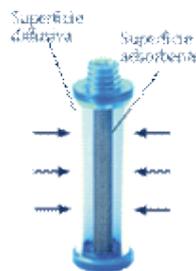


Figura 3.3 - Campionatore passivo Radiello

3.1.2 La costante geometrica

Per aumentare la sensibilità analitica bisogna aumentare m : ciò si realizza aumentando Q . Poiché D è una costante, l'obiettivo può essere raggiunto solo intervenendo sul rapporto S/l , che si definisce costante geometrica del campionatore. Tuttavia, nel tradizionale campionatore assiale, se si allarga S , non si può fare a meno di allargare anche A , dal momento che le superfici diffusiva ed adsorbente devono fronteggiarsi a distanza costante. Poiché c'è un solo modo di recuperare l'analita adsorbito dal campionatore assiale (lo spostamento con un solvente) ogni aumento di A comporta un aumento proporzionale di volume del solvente desorbente, sicché l'effetto dell'incremento di Q è annullato dalla diluizione.

3.1.3 Non c'è dunque modo di aumentare Q ?

Certo che c'è: basta cambiare la geometria del campionatore, trasformando il percorso diffusivo da assiale in radiale. Nasce così radiello nel quale è la superficie cilindrica a funzionare da barriera diffusiva: le molecole gassose si muovono parallelamente al raggio verso un adsorbente anch'esso cilindrico e coassiale alla superficie diffusiva. A parità di diametro del cilindro, S diventa molto più grande di quella del campionatore assiale senza dover aumentare la quantità di adsorbente: anche se la superficie adsorbente è molto più piccola di quella diffusiva, la fronteggia in ogni punto a distanza costante.

3.1.4 La simmetria radiale

Poiché $S=2\pi r$ (h è la lunghezza del cilindro) e il percorso diffusivo è il raggio, la [1] va riscritta nella forma:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot 2\pi hr \frac{dC}{dr} \quad [4]$$

L'integrale della [4] dal raggio della superficie diffusiva r_d a quello della superficie adsorbente r_a diventa:

$$\frac{m}{tC} = D \cdot \frac{2\pi hr}{\ln \frac{r_d}{r_a}} - Q \quad [5]$$

dove il termine

$$\frac{2\pi hr}{\ln \frac{r_d}{r_a}} \quad [6]$$

è la costante geometrica di radiello. Secondo la [5], la portata è dunque funzione diretta della lunghezza del cilindro diffusivo e inversa del logaritmo del rapporto fra i raggi del cilindro diffusivo e di quello adsorbente. Mentre il valore di r_a è direttamente misurabile, quello di r_d può essere solo stimato attraverso misure di esposizione. Infatti, per mantenere piccole le dimensioni di radiello e rispettare in pieno la legge della diffusione, la barriera diffusiva è stata progettata come un tubo a parete spessa e microporosa: la lunghezza reale del percorso diffusivo non è semplicemente la differenza fra il raggio esterno del cilindro diffusivo e di quello adsorbente ma è molto maggiore a causa della tortuosità del percorso fra i pori. Un cilindro diffusivo con raggio esterno di 8 mm, spessore di 1,7 mm e porosità media di 25 μm , accoppiato ad una cartuccia adsorbente da 2,9 mm di raggio, non crea un percorso diffusivo di $8-2,9 = 5,1$ mm ma di 18 mm.

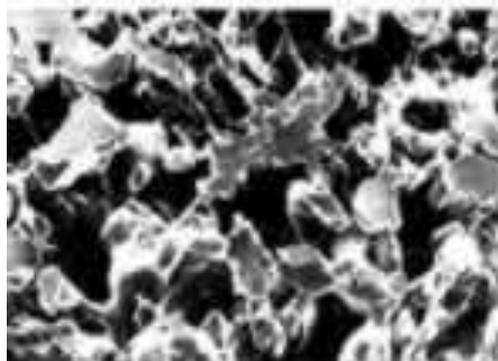


Figura 3.4 - Fotografia al microscopio elettronico a scansione

La parete diffusiva di radiello è in polietilene microporoso sinterizzato (Figura 3.4), attraversandola, le molecole gassose seguono un percorso tortuoso, la cui lunghezza è molto maggiore di quella dello spessore.

3.2 PARAMETRI METEOROLOGICI

La portata di campionamento Q dipende dal coefficiente di diffusione D , grandezza termodinamica caratteristica di ogni sostanza, che varia con la temperatura (T) e con la pressione (p); dunque, anche la portata di campionamento dipende da questi parametri, secondo una legge del tipo:

$$Q = F(T, P)$$

I valori di Q riportati nelle pagine di questo sito sono stati misurati a 25 °C (298 K) e 1013 hPa; vanno quindi corretti in relazione alle reali condizioni di campionamento.

La correzione per la pressione atmosferica è, normalmente, trascurabile; dato che la variazione è lineare e che la pressione atmosferica raramente oscilla di più di 30 hPa nell'intorno di 1013 hPa, l'errore massimo commesso, ignorando la correzione, non supera il $\pm 3\%$, di solito è compreso entro il $\pm 1,5\%$.

Più importante può essere invece l'errore commesso trascurando la temperatura, poiché la dipendenza da questo parametro è esponenziale. Inoltre, nel caso del chemiadsorbimento, ai fattori termodinamici (variazione di D) possono sommarsi quelli cinetici (variazione della velocità di reazione con il reattivo chemiadsorbente). Ad esempio, campionando i composti organici volatili con il carbone attivo, la variazione sperimentale della portata entro ± 10 °C nell'intorno di 25 °C è del $\pm 5\%$ ma, nello stesso intervallo di temperatura, diventa di $\pm 21\%$ campionando il biossido di azoto per chemiadsorbimento con la trietanolamina.

La conoscenza del valore medio di temperatura è dunque importante per attribuire accuratezza ai risultati analitici. Sebbene alcuni tipi di cartucce assorbano molta acqua se esposte a lungo in aria molto umida, in genere l'umidità non ha effetti sul campionamento con radiello. Un qualche effetto si verifica, talvolta, sull'analisi. Ad esempio, una cartuccia molto umida di carbone grafitato potrebbe generare tappi di ghiaccio durante il desorbimento termico con focalizzazione criogenica o spegnere il FID del gascromatografo. È quindi importante riparare radiello dalle intemperie.

3.3 COME SI USA RADIELLO

Il radiello è uno strumento accurato, preciso e certificato (EN 13528: 2002; EN 14662-4,5:2005) che non ha consumi energetici, non comporta l'uso di pompe pesanti e ingombranti, non richiede sorveglianza, non produce rumore, è idoneo per ambienti infiammabili o esplosivi e può essere usato ovunque grazie alla sua semplicità. La superficie diffusiva è cilindrica, anziché piana come nei tradizionali campionatori diffusivi a simmetria assiale, e l'adsorbente è contenuto all'interno di un sistema cilindrico coassiale.

Il suo uso è estremamente facile e alla portata di chiunque e può essere appeso ad un qualsiasi sostegno (pali della luce, cavalletti, strutture fisse degli edifici, ecc) e, in caso di posizioni collocate all'aria aperta, riparato dalle intemperie tramite un apposito box protettivo.

Il campionamento inizia in modo estremamente semplice: si assembla il campionatore, lo si espone all'aria (indossandolo o appendendolo) e si registrano data e ora di inizio. Al termine del periodo di campionamento si procede al ritiro di radiello e si registrano data e ora di fine campionamento.

4. FONTI, EFFETTI SULLA SALUTE E RIFERIMENTI LEGISLATIVI SULL'IDROGENO SOLFORATO

I tipici sintomi e segni di intossicazione da idrogeno solforato sono diversi a seconda delle concentrazioni e del tempo di esposizione (Tabella 2). Il primo segnale della presenza di idrogeno solforato è il suo odore sgradevole (odore di "uova marce"), anche a basse concentrazioni, che provoca disagio alla popolazione

4.1 FONTI DI RILASCIO

L'idrogeno solforato è un gas infiammabile, prodotto naturalmente da attività umana. Le fonti naturali sono diverse, sono riduzioni batteriche anaerobiche di composti organici contenenti zolfo come solfati. L'idrogeno solforato si trova naturalmente nel petrolio greggio, gas naturale, gas vulcanico, sorgenti termali, nelle acque sotterranee, rilasciato da acque stagnanti o inquinate, letame o dalle miniere di carbone. Il Solfuro di idrogeno può essere prodotto da una varietà di processi industriali:

- sottoprodotto nella purificazione del gas di raffineria;
- sottoprodotto nella fabbricazione della pasta e della carta;
- nella produzione del solfuro di carbonio;
- intermedio nella fabbricazione di acido solforico e solfuri inorganici;
- disinfettante naturale in agricoltura;
- prodotto di decomposizione di xantati (utilizzato nell'industria mineraria) quando entrano in contatto con l'acqua;
- in caso di rilascio accidentale o smaltimento improprio di materiali.

Gli esseri umani possono essere esposti a solfuro di idrogeno da produzione endogena e da fonti esogene. La maggior produzione endogena è il metabolismo di composti sulfidrilici contenenti amminoacidi (ad esempio, cisteine) da parte di batteri presenti sia nel tratto intestinale che nella bocca. L'idrogeno solforato presente nel cervello e in diversi muscoli lisci (ad esempio, aorta toracica, ileo) è prodotto dagli enzimi presenti in questi tessuti. L'esposizione umana esogena di idrogeno solforato è principalmente dovuta ad inalazione, il gas è rapidamente assorbito attraverso i polmoni.

L'idrogeno solforato è metabolizzato attraverso tre percorsi: ossidazione, metilazione, e reazioni con metalloproteine o proteine contenenti disolfuro. L'ossidazione nel fegato è la principale via di disintossicazione. Il prodotto a maggior numero di ossidazione è il tiosolfato, che viene poi convertito in solfato ed escreto nelle urine. La tossicità di solfuro di idrogeno è il risultato della reazione con metalloenzimi. Nei mitocondri, il citocromo ossidasi, l'enzima finale nella catena respiratoria, viene inibito dal solfuro di idrogeno, interrompendo la catena di trasporto degli elettroni e compromettendo il metabolismo ossidativo. I tessuti nervosi e cardiaci, che hanno la più alta richiesta di ossigeno, sono particolarmente sensibile alla perturbazione del metabolismo ossidativo, nel sistema nervoso centrale, questo effetto può causare la morte per arresto respiratorio.

4.2 RIFERIMENTI LEGISLATIVI

La Normativa vigente non prevede alcun valore limite per le emissioni da idrogeno solforato o solfuro di idrogeno o acido solfidrico (H₂S), sia in ambiente industriale che urbano.

Pertanto i riferimenti considerati possono essere:

- D.P.R. n.322 del 15 aprile 1971, decreto abrogato, che regola l'inquinamento atmosferico limitatamente al settore dell'industria;
- O.M.S. (Organizzazione Mondiale della Sanità) consiglia il limite di idrogeno solforato per la tutela della popolazione;
- CICADS 53 (Concise International Assessment Document 53) dell'ICPS-International Programme on Chemical Safety).

4.2.1 Valutazione del rischio per la salute secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS o World Health Organization WHO) fissa dei limiti per idrogeno solforato per la tutela della salute della popolazione.

Gli studi tossicologici da esposizione ad idrogeno solforato sono stati effettuati sull'uomo e su animali da laboratorio, anche se entrambi rispondono in modo simile. La Tabella 4.1 mostra le relazioni dose-effetto per l'esposizione all'idrogeno solforato.

Concentrazione di H ₂ S		Durata dell'esposizione	Effetto
mg/m ³	ppm		
2250	1500	15-30 min	Morte
1350	900	< 30 min	Sintomi sistemici; morte in meno di un'ora
750-1500	500-700	< 1 h	Irritazione locale e lievi sintomi sistemici; possibile morte dopo molte ore
225-300	150-200	2-15 min	Perdita del senso olfattivo
75-150	50-100	> 1h	Congiuntivite acuta
16-32	10,5-21,0	6-7h	Soglia per l'irritazione oculare
0,0007-0,2	0,0005-0,13	Da pochi secondi a meno di 1 min	Soglia di percezione per l'odore sgradevole

Tabella 4.1 Relazioni dose-effetto

Il LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level, cioè livello più basso di dose che produce effetto tossico per l'idrogeno solforato è considerato dall'OMS di 15 mg /mc , concentrazione che causa irritazione oculare. Ci sono due aspetti per la tutela della salute pubblica in relazione all'esposizione da idrogeno solforato:

- tutela della popolazione e dei lavoratori, in particolare dal punto di vista tossicologico;
- protezione della popolazione da cattivi odori che possono essere associati al rilascio di idrogeno solforato.

Secondo le linee guida dell'OMS per fastidi dovuti all'odore sgradevole da idrogeno solforato, le concentrazioni di quest'ultimo non dovrebbero superare i 7 mg/m³ per un tempo medio di esposizione pari a 30 minuti.

4.2.1 Valutazione del rischio per la salute secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità

La normativa italiana secondo il DPR n.322 del 15 aprile 1971 Decreto del Presidente della Repubblica 15 aprile 1971, n. 322 (in Suppl.ordinario alla Gazz. Uff. n. 145 del 9 giugno) "Regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente al settore delle industrie", all'articolo 8 indica i limiti che non devono essere superati per le immissioni degli stabilimenti in area industriale. Nella tabella che segue (Tabella 4.2) viene riportato un estratto del suddetto decreto.

INQUINANTI	Concentrazioni di punta 1013 millibar 25 °C			Concentrazioni medie 1013 millibar 25 °C	
	p.p.m. (mg/m ³)	Durata del prelievo in minuti	Frequenza in 8 ore	p.p.m. (mg/m ³)	Durata del prelievo in ore
Solfuro di idrogeno (idrogeno solforato)	0,07 (0,10)	30	1	0,03 (0,04)	24

Tabella 4.2 - Valori di riferimento per l'H₂S nel D.P.R. n. 322 del 15 aprile 1971

4.2.3 Limite di emissione secondo il CICADS

Concentrazioni tollerabili a breve e medio termine:

- concentrazioni a breve termine: 100 µ/mc (esposizione di durata da 1 a 14 giorni)
- concentrazione a medio termine: 20 µ/mc (esposizione di durata da 1 a 90 giorni)

Esposizione (mg/m ³)	Effetto/osservazione	Riferimenti
0,011	Odore sgradevole	Amoore & Hautala, 1983
2,8	Broncocostrizione in individui asmatici	Jappinen et al., 1990
5,0	Aumento dei disturbi agli occhi	Vanhoorne et al., 1995
7 o 14	Aumento della concentrazione di lattato nel sangue, diminuzione del citrato sintasi nel muscolo scheletrico, diminuzione dell'assorbimento di ossigeno	Bhambhani & Singh, 1991; Bhambhani et al., 1996b, 1997
5-29	Irritazione oculare	IPCS, 1981
28	Affaticamento, perdita di appetito, mal di testa, irritabilità, scarsa memoria, vertigini	Ahlhorg, 1951
>140	Paralisi olfattiva	Hirsch & Zavala, 1999
>560	Difficoltà respiratoria	Spolyar, 1951
>700	Morte	Beauchamp et al., 1984

Tabella 4.3 - Effetti sulla salute umana a varie concentrazioni da idrogeno solforato.

4.3 RIFERIMENTI NORMATIVI IN BASILICATA

Come già detto in precedenza, le normative nazionali non prevedono ad oggi alcun valore limite. I riferimenti possono essere pertanto sia i valori indicati dall'ormai abrogato DPR 322/71 e sia i valori guida e la soglia olfattiva pubblicati dall'OMS.

A livello regionale tuttavia è possibile far riferimento alle "Norme tecniche ed azioni per la tutela della qualità dell'aria nei Comuni di Viggiano e Grumento N." ex D.G.R. n. 983 del 6/8/13 della Regione Basilicata.

Il valore guida contro gli odori molesti fissato è $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – mediato su un periodo di 30 minuti di esposizione, e la soglia di $32 \mu\text{g}/\text{mc}$ come valore limite giornaliero.

5. MATERIALI E PRINCIPIO DI ANALISI PER CAMPIONATORI PASSIVI DI IDROGENO SOLFORATO

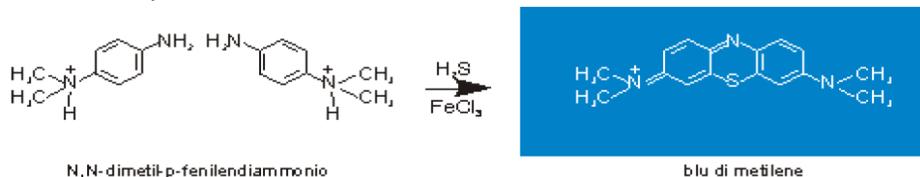
5.1 MATERIALE PER CAMPIONATORI PASSIVI "RADIELLI" PER IDROGENO SOLFORATO (H₂S)

Il campionatore passivo "radiello" per il monitoraggio dell'idrogeno solforato è costituito da:

- Corpo diffusivo bianco codice 120;
- Piastra di supporto codice 121;
- Adattatore verticale codice 122 (opzionale);
- Cartuccia chemiadsorbente codice 170

5.2 PRINCIPIO

La cartuccia codice 170 è in polietilene microporoso impregnato di acetato di zinco. L'idrogeno solforato è chemiadsorbito dall'acetato di zinco sotto forma di solfuro di zinco stabile. Il solfuro è recuperato estraendolo con acqua; in presenza di un ossidante, quale il cloruro ferrico, in ambiente fortemente acido reagisce con lo ione N,N-dimetil-p-fenilendiammonio producendo blu di metilene.



Il blu di metilene è dosato mediante spettrofotometria nel visibile.

5.3 PORTATA DI CAMPIONAMENTO

La portata di campionamento Q₂₉₈ a 298 K (25°C) e 1013 hPa è 0,096±0,005 ng·ppb⁻¹·min⁻¹ o 69 ml·min⁻¹.

5.4 EFFETTO DELLA TEMPERATURA, DELL'UMIDITÀ E DELLA VELOCITÀ DELL'ARI

La portata di campionamento varia con la temperatura secondo:

$$Q_k = 0,096 \frac{(K)^{3,8}}{298} \quad [4]$$

dove Q_k è la portata di campionamento alla temperatura K in Kelvin nell'intervallo 268-313 K (da -5 a 40 °C). La portata è invariante con l'umidità relativa fra 10 e 90% e con la velocità dell'aria fra 0,1 e 10 m/s.

5.5 CALCOLI

La portata di campionamento varia con la temperatura secondo:

$$Q_k = \frac{m}{Q_k \cdot t} \cdot 1000$$

dove m è la massa di ione solfuro in µg trovata nella cartuccia e t è il tempo di esposizione in minuti.

5.6 ESPOSIZIONE

Sono permesse esposizioni da 1 ora a 15 giorni. Il campionamento è lineare nell'intervallo 2.000-50.000.000 ppb·min di H₂S.

5.7 LIMITE DI RIVELABILITÀ E INCERTEZZA

Il limite di rivelabilità è di 30 ppb per esposizione di 1 ora o di 1 ppb per esposizione di 23 ore. L'incertezza a 2σ è 8,7% nell'intero intervallo di esposizioni consentito.

5.8 DURATA E CONSERVAZIONE

Le cartucce sono stabili per almeno 12 mesi prima e 6 mesi dopo l'esposizione.

* L'analisi in laboratorio viene eseguita secondo la procedura indicata dalla «Fondazione Salvatore Maugeri -IRCCS» H1, Ed. 01/2006 (1)

6. REPORT DELLE CAMPAGNE DI MONITORAGGIO

Nella successiva Fig. 6.1 sono riportati i punti di monitoraggio dell'idrogeno solforato (H₂S), con l'utilizzo dei campionatori passivi (radielli), nei siti dell'area Semataf.

Il campionamento è stato effettuato dal personale tecnico dell'Ufficio Aria - Monitoraggio e Qualità dell'Aria nel periodo compreso tra Gennaio ed Aprile 2022, successivamente le operazioni di campionamento sono state affidate al personale tecnico del Presidio Val d'Agri - Sede di Viggiano (PZ).

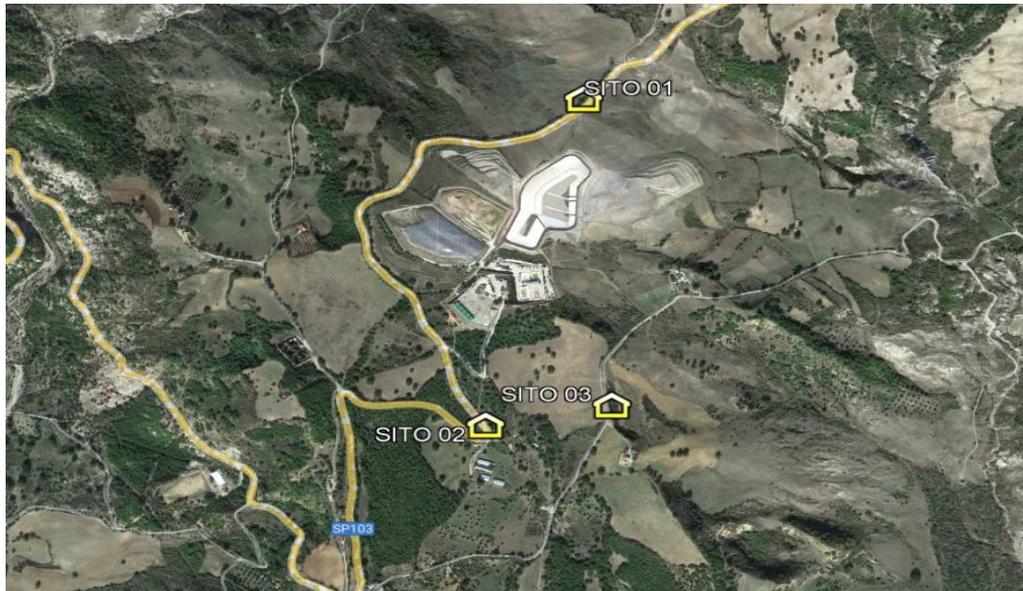


Figura 6.1 - Area di Monitoraggio Semataf

Comune	Denominazione del sito	Codice Sito	Tipologia	Coordinata NORD	Coordinata EST
Guardia Perticara	Posizione 1 - Serra	01	Rurale	40.37852	16.10433
Guardia Perticara	Posizione 2 - Massari V.	02	Rurale	40.3703	16.10175
Guardia Perticara	Posizione 3 - Fontana coperta	03	Rurale	40.37081	16.10508

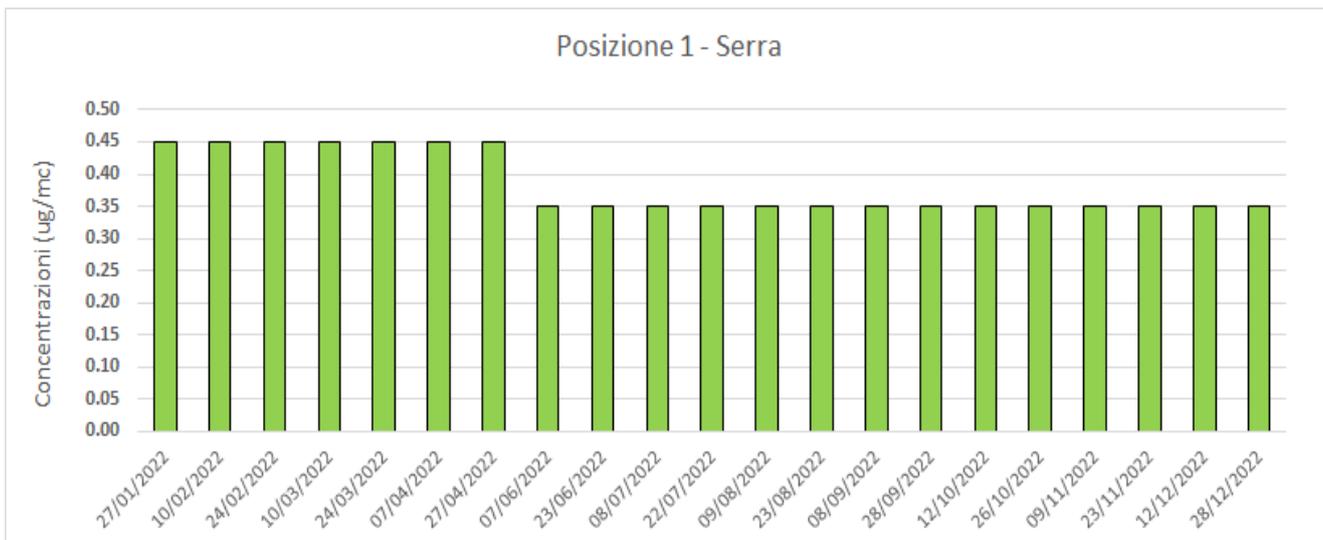
6.1 GLOSSARIO

- Metodo di Prova : metodo interno "Fondazione Salvatore Maugeri - IRCCS" H1 Ed.01/2006;
- L.O.D. (Limit Of Detection) limite di rivelabilità;
- Radiello= campionatore passivo diffusivo a simmetria radiale per determinare le concentrazione di gas e/o vapori aerodispersi;
- Campionatore passivo= dispositivo in grado di raccogliere i gas e i vapori inquinanti presenti nell'aria senza far uso di aspirazione forzata. L'elevato grado di accuratezza e precisione dei campionatori passivi consente di realizzare mappature accurate della distribuzione media degli inquinanti in una data area, su periodi di osservazione medio-lunghi.

Coordinata NORD: **40.37852** Coordinata EST **16.10433**

Data Inizio	Data Fine	Valore Rilevato (ug/mc)	Note
14/01/2022	27/01/2022	< L.O.D.	
27/01/2022	10/02/2022	< L.O.D.	
10/02/2022	24/02/2022	< L.O.D.	
24/02/2022	10/03/2022	< L.O.D.	
10/03/2022	24/03/2022	< L.O.D.	
24/03/2022	07/04/2022	< L.O.D.	
07/04/2022	27/04/2022	< L.O.D.	
24/05/2022	07/06/2022	< L.O.D.	
07/06/2022	23/06/2022	< L.O.D.	
23/06/2022	08/07/2022	< L.O.D.	
08/07/2022	22/07/2022	< L.O.D.	
22/07/2022	09/08/2022	< L.O.D.	
09/08/2022	23/08/2022	< L.O.D.	
23/08/2022	08/09/2022	< L.O.D.	
08/09/2022	28/09/2022	< L.O.D.	
28/09/2022	12/10/2022	< L.O.D.	
12/10/2022	26/10/2022	< L.O.D.	
26/10/2022	09/11/2022	< L.O.D.	
09/11/2022	23/11/2022	< L.O.D.	
23/11/2022	12/12/2022	< L.O.D.	
12/12/2022	28/12/2022	< L.O.D.	

Sito 01 - Tabella dei valori di concentrazione di H2S rilevati.

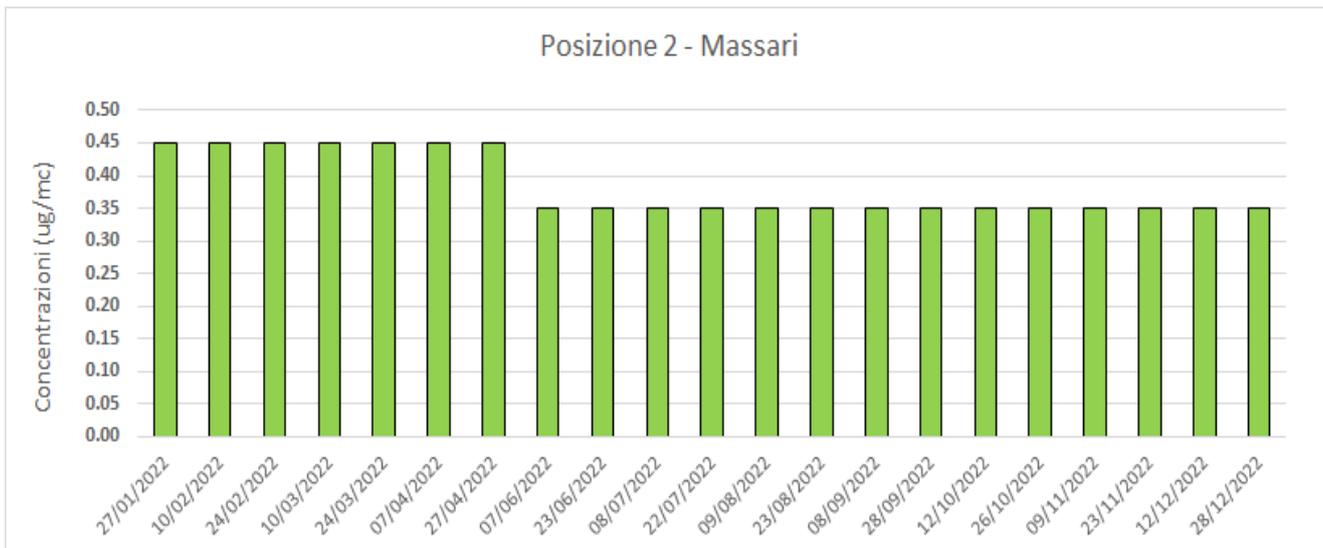


Sito 01 - Diagramma dei valori di concentrazione di H2S rilevati.

Coordinata NORD: **40.3703** Coordinata EST **16.10175**

Data Inizio	Data Fine	Valore Rilevato (ug/mc)	Note
14/01/2022	27/01/2022	< L.O.D.	
27/01/2022	10/02/2022	< L.O.D.	
10/02/2022	24/02/2022	< L.O.D.	
24/02/2022	10/03/2022	< L.O.D.	
10/03/2022	24/03/2022	< L.O.D.	
24/03/2022	07/04/2022	< L.O.D.	
07/04/2022	27/04/2022	< L.O.D.	
24/05/2022	07/06/2022	< L.O.D.	
07/06/2022	23/06/2022	< L.O.D.	
23/06/2022	08/07/2022	< L.O.D.	
08/07/2022	22/07/2022	< L.O.D.	
22/07/2022	09/08/2022	< L.O.D.	
09/08/2022	23/08/2022	< L.O.D.	
23/08/2022	08/09/2022	< L.O.D.	
08/09/2022	28/09/2022	< L.O.D.	
28/09/2022	12/10/2022	< L.O.D.	
12/10/2022	26/10/2022	< L.O.D.	
26/10/2022	09/11/2022	< L.O.D.	
09/11/2022	23/11/2022	< L.O.D.	
23/11/2022	12/12/2022	< L.O.D.	
12/12/2022	28/12/2022	< L.O.D.	

Sito 02 -Tabella dei valori di concentrazione di H2S rilevati.

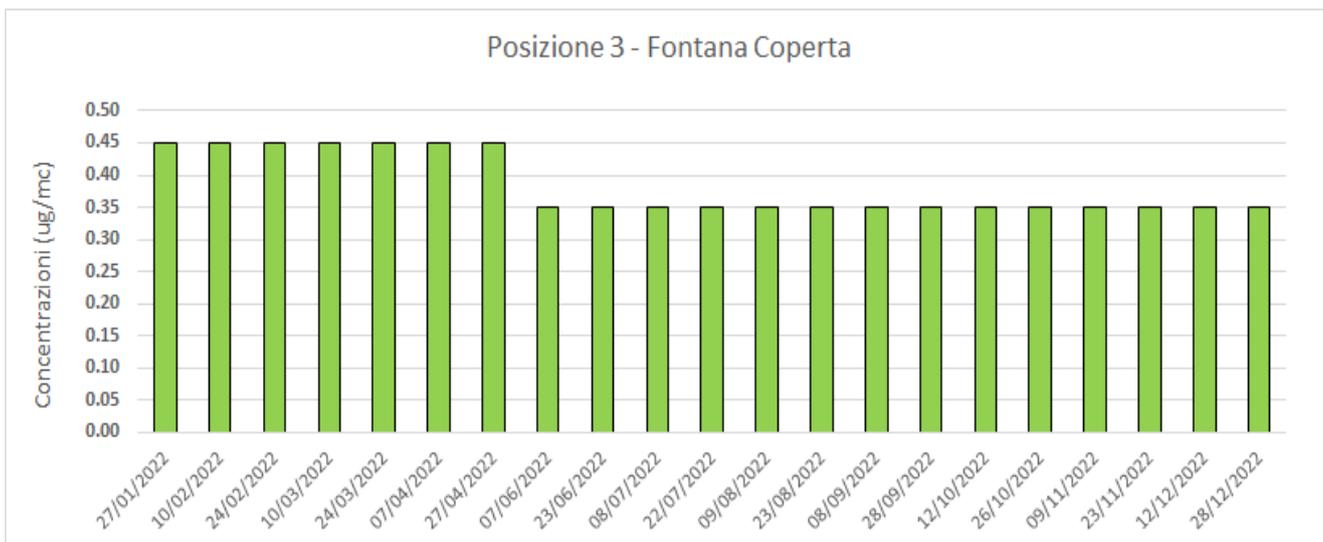


Sito 02 - Diagramma dei valori di concentrazione di H2S rilevati.

Coordinata NORD: **40.37081** Coordinata EST **16.10508**

Data Inizio	Data Fine	Valore Rilevato (ug/mc)	Note
14/01/2022	27/01/2022	< L.O.D.	
27/01/2022	10/02/2022	< L.O.D.	
10/02/2022	24/02/2022	< L.O.D.	
24/02/2022	10/03/2022	< L.O.D.	
10/03/2022	24/03/2022	< L.O.D.	
24/03/2022	07/04/2022	< L.O.D.	
07/04/2022	27/04/2022	< L.O.D.	
24/05/2022	07/06/2022	< L.O.D.	
07/06/2022	23/06/2022	< L.O.D.	
23/06/2022	08/07/2022	< L.O.D.	
08/07/2022	22/07/2022	< L.O.D.	
22/07/2022	09/08/2022	< L.O.D.	
09/08/2022	23/08/2022	< L.O.D.	
23/08/2022	08/09/2022	< L.O.D.	
08/09/2022	28/09/2022	< L.O.D.	
28/09/2022	12/10/2022	< L.O.D.	
12/10/2022	26/10/2022	< L.O.D.	
26/10/2022	09/11/2022	< L.O.D.	
09/11/2022	23/11/2022	< L.O.D.	
23/11/2022	12/12/2022	< L.O.D.	
12/12/2022	28/12/2022	< L.O.D.	

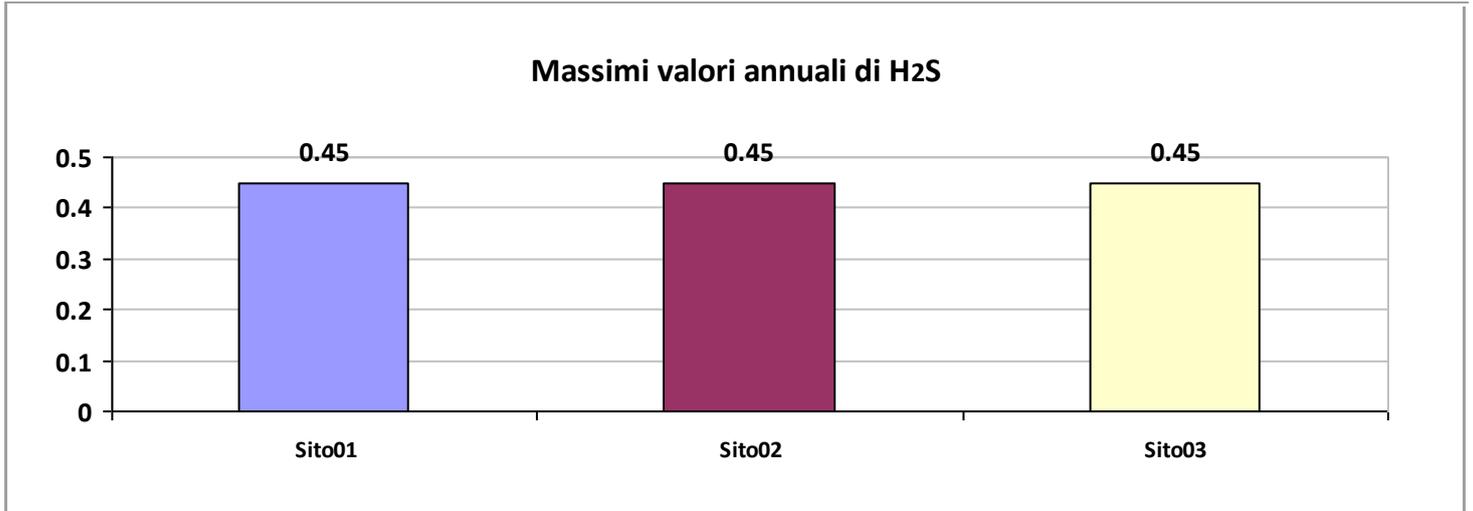
Sito 03 - Tabella dei valori di concentrazione di H2S rilevati.



Sito 03 - Diagramma dei valori di concentrazione di H2S rilevati.

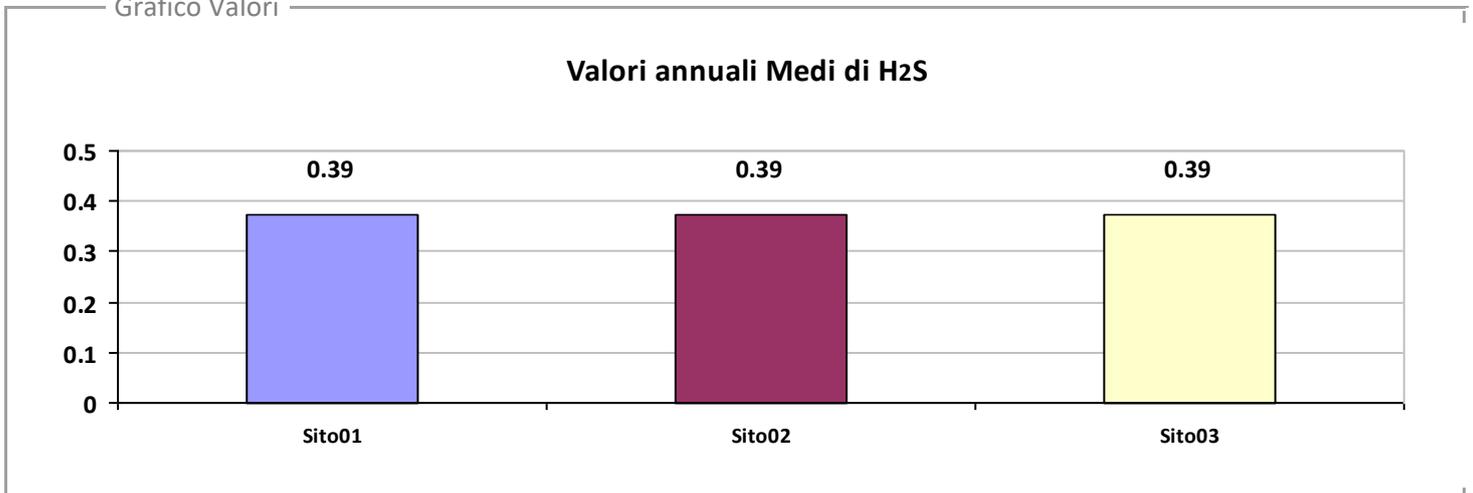
Denominazione sito	Codice	Comune	Valore Max (ug/mc)	Valore medio (ug/mc)	Tipologia
Posizione 1 - Serra	01	Guardia Perticara	0.45	0.39	Rurale
Posizione 2 - Massari	02	Guardia Perticara	0.45	0.39	Rurale
Posizione 3 - Fontana Coperta	03	Guardia Perticara	0.45	0.39	Rurale

Grafico Valori



Concentrazioni Massime di H₂S - Anno 2022

Grafico Valori



Concentrazioni medie di H₂S - Anno 2022

7 ANALISI DEI RISULTATI

7.1 ANALISI METEOROLOGICA E MISURA DELLA TEMPERATURA

Come già illustrato nel paragrafo 3.2, i radielli sono soggetti alle variazioni delle condizioni meteo (temperatura, umidità). I valori dei suddetti parametri, utilizzati per il calcolo della concentrazione, sono quelli acquisiti dalle stazioni di monitoraggio di qualità dell'aria di proprietà di Total Energies presenti nell'area della discarica Semataf e sono stati elaborati dall'Area Tecnica Aria - Controllo e verifica emissioni e valutazioni qualità dell'aria dell'A.R.P.A.B. In particolare sono stati utilizzati i dati registrati dalla stazione di monitoraggio ATM03-Guardia Perticara per l'intero anno 2022 in quanto rappresentativi dell'area di monitoraggio. In grafico (Figura 7.1) sono riportati gli andamenti giornalieri della Temperatura (°C) e dell'Umidità Relativa (%).

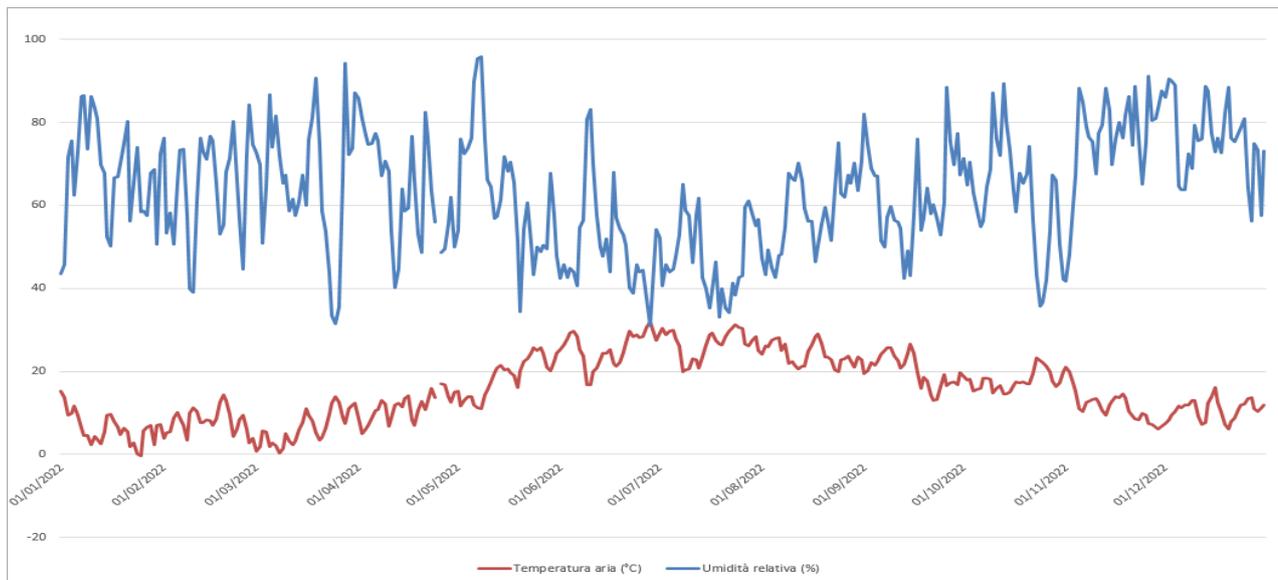


Figura 7.1 - Andamento dell'Umidità relativa (UR) e della Temperatura nel periodo di riferimento - ATM03 Guardia P.

7.2 RACCOLTA DEI RISULTATI

I radielli raccolti e posizionati dal personale tecnico dell'Ufficio Aria - Controllo e verifica emissioni e valutazioni qualità dell'aria, sono stati analizzati dalla Struttura Aria Regionale Laboratori - Ufficio Laboratorio Chimico con sede a Potenza.

7.3 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE DEL MONITORAGGIO

I valori mancanti (n.d.) sono attribuibili al mancato ritrovamento del campione. Nei precedenti report si evidenzia come la principale causa di questo fenomeno sia dovuta all'esposizione del box intemperie a condizioni meteorologiche caratterizzate da forti venti per lunghi periodi.

I valori ottenuti, per la natura stessa del tipo di strumenti usati, sono rappresentativi dei dati mediati su archi temporali di circa 15 giorni; pertanto non è possibile evincere eventuali emissioni acute e puntuali nel tempo. Di conseguenza i valori di concentrazione riportati rappresentano la concentrazione media di idrogeno solforato durante il periodo di esposizione del campionatore.

Si segnala, che a far data dal mese di Aprile 2022, il valore del L.O.D. è stato abbassato da 0,9 a 0,7 ug/mc migliorando pertanto l'accuratezza del risultato.

Dall'analisi dei dati illustrati, con riferimento alle vigenti norme nazionali e regionali in materia, sulle concentrazioni di H₂S, ed i relativi effetti sulla popolazione (vedi Cap.4) si possono effettuare le seguenti considerazioni sui valori rilevati nell'intera campagna di monitoraggio.

7.3.1 Valori di concentrazione di poco superiori alla soglia di rilevabilità

Rappresentano quei valori di concentrazione riscontrati nella campagna annuale e compresi tra il L.O.D. ed un valore soglia di 3 ug/mc.

Non si riscontrano valori di concentrazione ricompresi in questo intervallo.

7.3.2 Valori di concentrazione compresi tra 3 ug/mc e 7 ug/mc

Rappresentano i valori medi di concentrazione di ogni periodo di campionamento riscontrati nella campagna annuale e compresi tra i valori di 3 ug/mc e 7 ug/mc.

Non si riscontrano valori di concentrazione ricompresi in questo intervallo.

7.3.3 Valori di concentrazione superiori a 7 ug/mc

Rappresentano i valori medi di concentrazione, di ogni periodo di campionamento, riscontrati nella campagna annuale superiori a 7 ug/mc, sicuramente implicati da almeno un superamento della soglia olfattiva.

Non si riscontrano valori di concentrazione ricompresi in questo intervallo.

7.3.4 Considerazioni sui valori rilevati

Dall'analisi dei valori rilevati durante le campagne di monitoraggio emerge come nella totalità dei casi le concentrazioni rilevate risultano inferiori al limite di rilevabilità (L.O.D), pertanto i livelli di concentrazione di idrogeno solforato possono essere considerati bassi rispetto ai valori di superamento della soglia di percezione olfattiva.

8. BIBLIOGRAFIA

1. <http://www.radiello.it>
2. Valore guida secondo il D.P.R. 322/71
3. Air Quality Guideline for Europe" 2nd Edition, World Health Organization, 2000 (N°91) Hydrogen Sulfide. Geneva, World Health Organization, 1981 (Environmental Health Criteria, No. 19)
4. A.R.P.A.B. Campagna a di Monitoraggio con campionatori passivi (radielli) di idrogeno solforato (H₂S) in Val D'Agri, 2020
5. CICADS 53, , International Programme on Chemical Safety, 2003
6. Sito Istituzionale A.R.P.A.B. B.: www.arpab.it.

GRUPPO DI LAVORO - Ufficio Aria - Controllo e verifica emissioni, valutazioni qualità dell'aria

ing. Daniele Zasa, dott. Michele Lovallo, p.i. Giuseppe Barbarito.

GRUPPO DI LAVORO - Presidio Fisso Val d'Agri, sede di Viggiano

dott. Giuseppe Miraglia, dott.ssa Lucia Marccone, dott.ssa Antonella Tempone, sig.ra Antonietta Leo.

DIRETTORE TECNICO SCIENTIFICO

Dott. Achille Palma