



**POLITECNICO DI MILANO**  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA IDRAULICA,**  
**AMBIENTALE, INFRASTRUTTURE VIARIE E**  
**RILEVAMENTO**

**Sezione Ambientale**

**Contratto di comodato d'uso**  
**Politecnico di Milano – Alto Vicentino Ambiente**

**La presenza di mercurio atmosferico nell'area dall'impianto di**  
**termovalorizzazione di Schio (VI)**

a cura di:

prof. Michele Giugliano (Responsabile)  
ing. Giovanni Lonati  
ing. Senem Ozgen  
ing. Ruggero Tardivo

**DATA**  
ottobre 2006

**REDATTO**  
**SEZIONE**  
**AMBIENTALE**

**APPROVATO**

**RELAZIONE N°**  
617.6002.01.62

## Introduzione

Il mercurio è una sostanza di grande rilevanza ambientale per i conclamati effetti sugli organismi viventi, d'altra parte particolari proprietà ne fanno un elemento estremamente utile nei settori della metallurgia, medicina, industria manifatturiera ed attività estrattive.

Il mercurio è presente nell'ambiente in varie forme, di cui la più abbondante è la forma elementare allo stato gassoso e la più tossica la specie organometallica del metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ). Questo composto, una volta inseritosi nella catena alimentare acquatica è in grado di accumularsi fino ad 1 milione di volte, con la conseguenza che il consumo umano di organismi situati alla fine della catena alimentare può costituire per l'organismo un veicolo di massicce dosi di tossico, con effetti devastanti sul cervello e sui reni. Il mercurio organico è in grado di attraversare anche la placenta e danneggiare gravemente il feto (St. Denis et al., 2006).

L'atmosfera rappresenta il principale percorso del mercurio nell'ambiente: emesso da una serie di fonti naturali ed antropiche si deposita al suolo, e di qui viene successivamente riemesso in gran parte nell'atmosfera stessa, dove le concentrazioni sono il risultato della cinetica con cui si sviluppano i fenomeni di emissione, deposito, riemissione in aria e trasformazioni nelle diverse specie (Schroeder, 1998).

Il mercurio si trova in atmosfera in larga prevalenza (98% circa) allo stato di mercurio elementare gassoso, che essendo relativamente inerte alle trasformazioni chimiche e avendo una bassa solubilità in acqua mostra tempi di residenza in atmosfera stimati in 1-2 anno. Questa lunga permanenza ne fa a tutti gli effetti un inquinante "globale" con la possibilità di trasporto su lunghe distanze (Slemr et al., 1985).

Il mercurio, come si è detto, viene emesso in atmosfera da sorgenti naturali ed antropiche: principali sorgenti naturali sono le emissioni per volatilizzazione dalla superficie della crosta terrestre, dai corpi lacustri e marini, da superfici ricoperte da vegetazione, da vulcani, incendi boschivi e sorgenti geotermiche. Per quanto la valutazione sia estremamente difficoltosa si stima che la produzione annua da sorgenti naturali di mercurio ammonti a  $265 \text{ t anno}^{-1}$  (Axenfeld et al., 1991).

Le emissioni antropiche derivano da diverse attività, nella Tab. 0 si riporta la stima dei contributi delle diverse sorgenti a livello mondiale (Pacyna, 2004).

Global anthropogenic emissions of Hg in 2000 (in ton)

Continent	Stationary combustion	Cement production	Non-ferrous metal production	Pig iron & steel production	Caustic soda production	Mercury production	Gold production	Waste disposal	Other	Total
Africa	205.2	5.3	7.9	0.4	0.3	0.1	177.8		1.4	398.4
Asia (Excl. Russia)	878.7	89.9	87.6	11.6	30.7	0.1	47.2	32.6	0.9	1179.3
Australasia	112.6	0.8	4.4	0.3	0.7		7.7	0.1		126.6
Europe (Excl. Russia)	88.8	26.5	10.0	10.6	12.4			11.5	15.3	175.1
Russia	26.5	3.7	6.9	2.7	8.0		3.1	3.5	18.2	72.6
South America	31.0	6.5	25.4	1.4	5.0	22.8				92.1
North America	79.6	7.7	6.4	4.3	8.0	0.1	12.2	18.7	8.8	145.8
Total	1422.4	140.4	148.6	31.3	65.1	23.1	248.0	66.4	44.6	2189.9

**Tabella 0. Stima delle emissioni antropiche di mercurio in atmosfera**

Come si può osservare la prima fonte è la combustione di carbone seguita dall'attività estrattiva dell'oro e dall'industria cementiera e siderurgica. Per quanto riguarda le forme in cui il mercurio è emesso in atmosfera si stima che in Europa il 60% è costituito da mercurio elementare, il 30% da bivalente e il 10% da mercurio elementare particolato (Pirrone et al. 2001).

In aree in cui non c'è nessuna fonte locale di rilievo, il mercurio gassoso è comunque presente ed i valori delle concentrazioni tendono ad essere regolati da scambi ciclici che si svolgono tra suolo ed atmosfera (Schroeder, 1998).

Questo lavoro ha inteso valutare la presenza del mercurio gassoso totale presente nell'atmosfera della zona interessata alle emissioni dall'impianto di termovalorizzazione di Schio, con lo scopo di evidenziare possibili livelli di rischio e l'eventuale azione di sorgenti locali.

## 1. Materiali e metodi

### 1.1 Strumentazione

La particolare sensibilità richiesta per la misura delle bassissime concentrazioni presenti in atmosfera ha richiesto l'impiego di apparecchiature speciali. È stato utilizzato allo scopo un misuratore in continuo ad amalgama d'oro e rilevatore a spettrometria in assorbimento atomico (UT-3000 Mercury Ultratracer della Mercury), in grado di misurare le concentrazioni di mercurio gassoso totale (TGM – Total Gaseous Mercury) con un limite di rilevabilità pari a  $0,1 \text{ ng m}^{-3}$ . Il mercurio gassoso totale è costituito dai vapori di mercurio elementare e da mercurio gassoso reattivo, cioè da specie di mercurio idrosolubili con una pressione di vapore sufficientemente elevata per esistere nella fase gassosa.

I valori di concentrazione misurati si riferiscono ad un tempo di campionamento di venti minuti circa, tempo strettamente necessario per accumulare un quantitativo di sostanza significativo per avere dati di misura attendibili. Sulla base dei 3 valori osservati in ciascuna ora sono state quindi calcolate le corrispondenti concentrazioni medie orarie. Nel calcolo delle medie orarie per i dati di concentrazione inferiori al limite di rilevabilità si è assunto un valore pari alla metà del limite di rilevabilità stesso.



## 1.2 Siti e periodi di rilevamento

Sulla base delle informazioni tecniche e logistiche acquisite nel corso di sopralluoghi effettuati, sono state individuate ed accertate come idonee le quattro postazioni di Garziere (presso Villa Thiene), di Socche alla Croce, Pozzo di Giavenale (presso un'abitazione privata) e ai magazzini Comunali di Schio. La localizzazione dell'impianto di termovalorizzazione di Schio nonché dei siti di rilevamento è riportata nelle Figure 1.1 e 1.2.

In tutti i siti sono state effettuate 4 campagne di rilevamento nel periodo compreso tra il mese di dicembre 2004 ed il mese di maggio 2006, per un totale complessivo di 16 campagne di rilevamento delle concentrazioni orarie di mercurio gassoso. Ciascuna campagna ha avuto durata di almeno 24 ore. Nelle Tabelle 1.1 e 1.2 si riportano per ciascun sito le date di effettuazione delle 4 campagne di rilevamento: il ciclo di rilevamento ha interessato sia le ore diurne sia quelle notturne per evidenziare i livelli di concentrazione diurni e notturni. In assenza di rilevanti sorgenti di emissione di mercurio, i valori di concentrazione possono infatti essere influenzati dalle diverse condizioni di turbolenza atmosferica che contraddistinguono le ore diurne da quelle notturne. Il calendario delle campagne è stato determinato in modo tale da coprire le quattro le stagioni.



Figura 1.1 – Localizzazione dell' impianto di termovalorizzazione di Schio



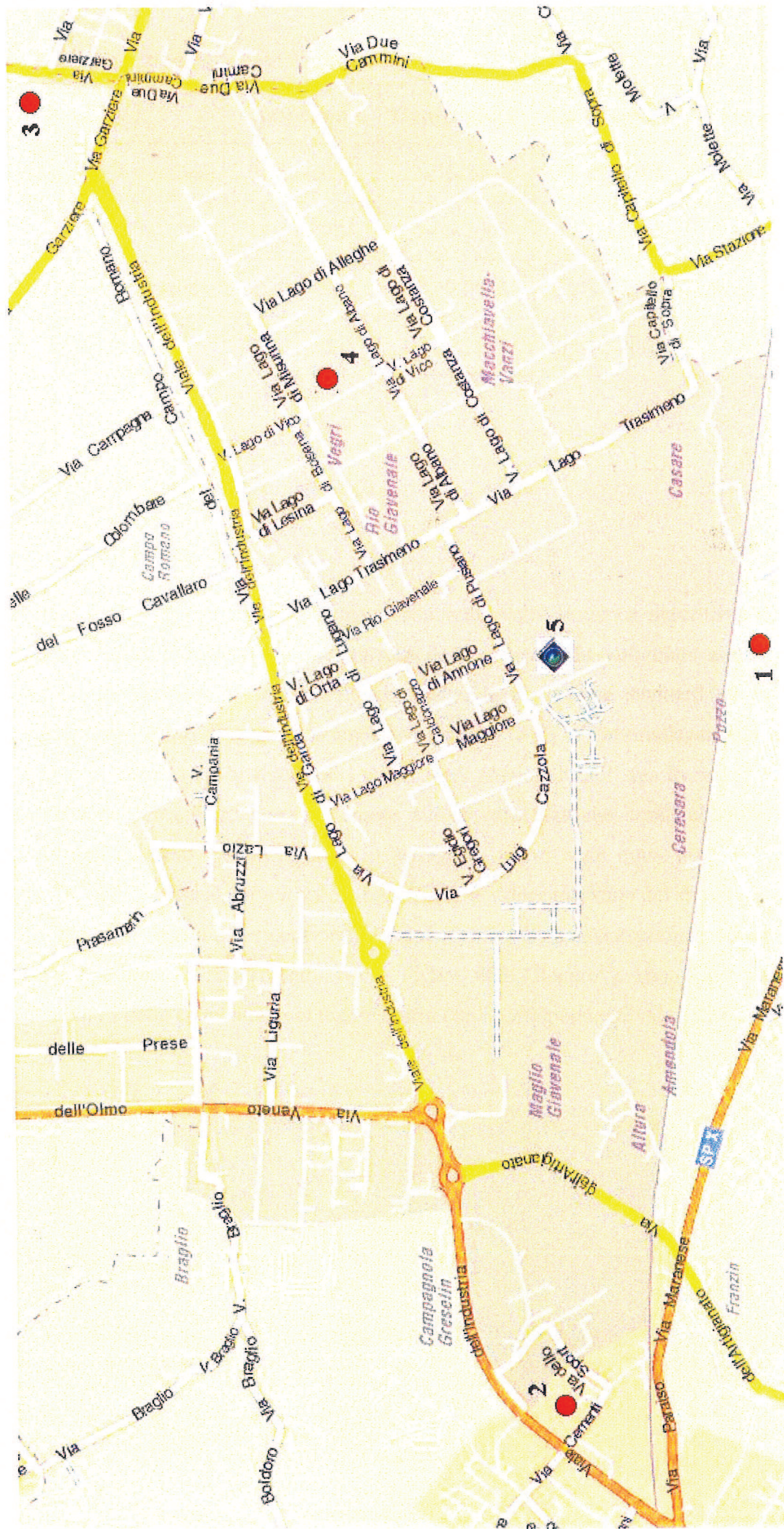


Figura 1.2 - Localizzazione dei siti di campionamento. (1) Pozzo di Giavenale; (2) Magazzini comunali; (3) Garziere; (4) Socche alla Croce; (5) Inceneritore



Tabella 1.1 – Siti e periodi di campionamento

Sito	Campagna 1	Campagna 2	Campagna 3	Campagna 4
Magazzini comunali	01-12-2004	15-06-2005	11-11-2005	04-04-2006
Socche	14-12-2004	03-06-2005	14-11-2005	06-04-2006
GarzierePiovene	26-01-2005	05-09-2005	19-12-2005	02-05-2006
Giavenale	04-02-2005	10-06-2005	09-12-2005	10-05-2006

## 2. Risultati

### 2.1 Valori di concentrazione

Nelle Tabelle 2.1-2.4 sono riportati i principali parametri della statistica descrittiva dei valori orari di concentrazione osservati durante ciascuna campagna di rilevamento. In particolare, sono riportate, la durata effettiva del campionamento, la concentrazione media, la deviazione standard ed i valori minimo e massimo orario; tutti i valori di concentrazione sono espressi in  $\text{ng m}^{-3}$  normalizzati alla temperatura di 25 °C e 101,3 kPa. In Tabella 2.5 si riportano i valori medi stagionali dell'area in esame e di fondo urbano milanese nonché dell'area Nord-Ovest milanese avente caratteristiche simili a quella in studio. Nelle tabelle A1-A4 dell'Allegato 1 sono riportati in dettaglio i valori medi orari, ottenuti come media dei 3 rilevamenti effettuati in ciascuna ora, il valore minimo ed il valore massimo dei singoli campionamenti.

In Figura 2.1 sono rappresentati per confronto gli andamenti delle concentrazioni medie osservati nei 5 siti durante l'intero periodo di rilevamento. Nelle Figure dell'Allegato 2 sono riportati in dettaglio gli andamenti temporali delle concentrazioni medie orarie con i corrispondenti valori minimo e massimo.

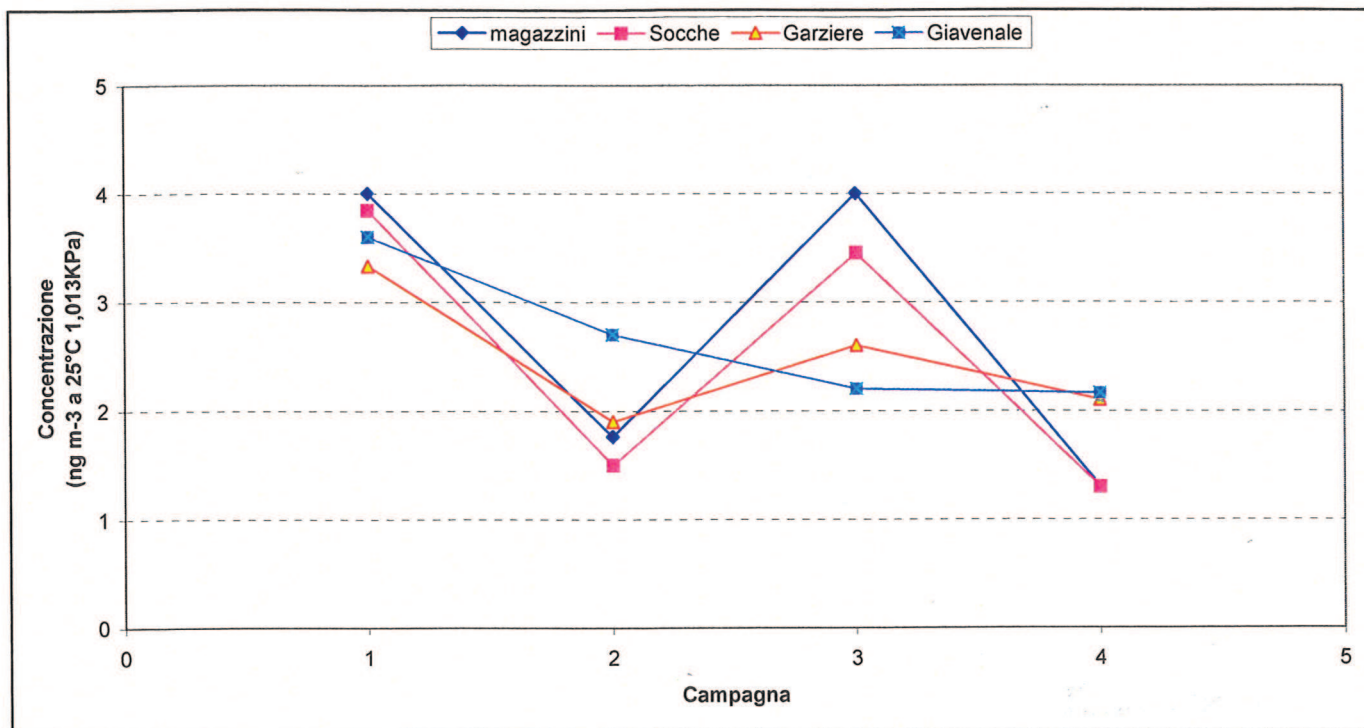


Figura 2.1 - Andamento delle concentrazioni medie durante le campagne di rilevamento

Tabella 2.1 – Magazzini comunali: parametri della statistica descrittiva delle concentrazioni medie orarie

	Campagna			
	1	2	3	4
<b>Data</b>	01/12/2004	15/06/2005	11/11/2005	04/04/2006
<b>N° ore</b>	122	55	71	47
<b>Media</b>	4	1,76	4	1,3
<b>Dev.st</b>	0,71	0,46	2,21	0,57
<b>Minimo</b>	2,6	1,13	1,24	0,39
<b>Massimo</b>	6,8	3,85	10,4	3,49

Nota: concentrazioni espresse in  $\text{ng m}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$  e  $101,3\text{ kPa}$ .

Tabella 2.2 – Socche : parametri della statistica descrittiva delle concentrazioni medie orarie

	Campagna			
	1	2	3	4
<b>Data</b>	14/12/2004	03/06/2005	14/11/2005	06/04/2006
<b>N° ore</b>	181	140	50	26
<b>Media</b>	3,84	1,5	3,45	1,3
<b>Dev.st</b>	1,55	0,48	0,8	0,28
<b>Minimo</b>	1,8	0,72	2	0,58
<b>Massimo</b>	9	3,84	5,46	1,9

Nota: concentrazioni espresse in  $\text{ng m}^{-3}$  a 25 °C e 101,3 kPa.

Tabella 2.3 - Giavenale: parametri della statistica descrittiva delle concentrazioni medie orarie

	Campagna			
	1	2	3	4
<b>Data</b>	04/02/2005	10/06/2005	09/12/2005	10/05/2006
<b>N° ore</b>	92	95	79	44
<b>Media</b>	3,6	2,7	2,2	2,16
<b>Dev.st</b>	0,81	0,7	0,7	0,76
<b>Minimo</b>	2,8	1,3	0,86	1
<b>Massimo</b>	9,9	4,77	4,8	5,43

Nota: concentrazioni espresse in  $\text{ng m}^{-3}$  a 25 °C e 101,3 kPa.



Tabella 2.4 - Garziere: parametri della statistica descrittiva delle concentrazioni medie orarie

	Campagna			
	1	2	3	4
<b>Data</b>	26/01/2005	05/09/2005	19/12/2005	02/05/2006
<b>N° ore</b>	76	46	24	24
<b>Media</b>	3,33	1,9	2,6	2,1
<b>Dev.st</b>	0,31	0,8	0,65	0,62
<b>Minimo</b>	2,74	0,81	1,53	0,81
<b>Massimo</b>	4	4,9	4	3,2

Nota: concentrazioni espresse in  $\text{ng m}^{-3}$  a 25 °C e 101,3 kPa.

Tabella 2.5 – Confronto tra i valori di Milano nord-ovest e Milano fondo urbano (concentrazioni medie stagionali espresse in  $\text{ng m}^{-3}$  @ 25 °C e 101,3 kPa)

Campagna	Campagna			
	Inverno	Estate	Autunno	Primavera
<b>Mi- fondo urbano</b>	6,3	1,7	3,7	4
<b>MI-Nord Ovest</b>	4,4	1,54	3,7	3,8
<b>Schio</b>	3,7	2	3	1,7
<b>Val Posina</b>	-	1,47	-	-
<b>Schio zona industriale*</b>	3,3	-	-	-

\* Periodo festivo( Natale 2004)

## 2.2 Valori di riferimento

La vigente normativa nazionale in materia di qualità dell'aria non prevede valori limite di qualità dell'aria per il mercurio. A livello comunitario, la Direttiva 2004/107/EC del 15 dicembre 2004, concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente, pur dichiarando l'intenzione di definire una strategia coerente che preveda misure volte a tutelare la salute umana e l'ambiente dalle emissioni di mercurio, con particolare riferimento agli ecosistemi terrestri ed acquatici e, di conseguenza, all'assunzione di mercurio per via alimentare, non fissa né valori limite né valori obiettivo per il mercurio.

Pertanto, in assenza di valori limite specifici per il mercurio, per l'interpretazione del significato igienico-sanitario dei valori di concentrazione, i riferimenti di uso conclamato sono le Linee Guida che l'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) pubblicate regolarmente, in cui convergono i risultati di studi epidemiologici ed in generale di ricerche sull'effetto sanitario di inquinanti atmosferici, sviluppati in tutto il mondo.

L'ultima edizione del 2001 (WHO, 2001) indica come valore guida, valore cioè a cui, con un adeguato margine di sicurezza non si riscontrano effetti negativi sulla salute, la concentrazione di  $1000 \text{ ng m}^{-3}$  come media annuale.

## 3. Conclusioni

Le concentrazioni rilevate nei siti di rilevamento durante tutte le campagne sono largamente inferiori a tale valore guida: inoltre, se si considera che il valore guida si riferisce alla media annuale mentre le concentrazioni osservate esprimono concentrazioni orarie, rappresentative di una situazione di esposizione diretta presente solo per un certo periodo dell'anno, si può ritenere che il valore guida è ampiamente rispettato e che pertanto, sulla base dei dati raccolti, non si ravvisano situazioni di particolare rischio per l'ambiente atmosferico circostante.

Inoltre, il raffronto tra i valori di concentrazione misurati e quelli reperibili in letteratura per aree rurali (Tabella 2.6) ed aree ad elevato impatto (Tabella 2.7) mostra che l'area in esame è caratterizzata da valori di concentrazione del tutto in linea con valori riscontrabili in aree rurali-urbane, sia per quanto riguarda i valori medi giornalieri sia per le concentrazioni orarie.

Nessuna sistematica differenza, né in termini di livello dei valori né di comportamento, si evidenzia nel confronto fra le stazioni.

L'analisi dei cicli dei valori di concentrazione, alla luce anche degli andamenti dei parametri meteorologici, non evidenzia l'azione di nessuna sorgente sistematica, ma piuttosto l'effetto dell'evoluzione giornaliera dello strato di mescolamento su una presenza diffusa, risultante dai meccanismi dei fenomeni di deposito al suolo e di riemissione in atmosfera da parte del terreno.



Tabella 2.6 - Concentrazioni di TMG (ng m<sup>-3</sup>) in aree rurali

Località	Periodo	Valore medio	Valore massimo	Valore minimo	Riferimenti bibliografici
Finlandia	1996-1999	1,37	2,16	0,85	Waengberg and Munthe, 2001
Germania	1978	2,6-4,4			Erlich, 2001
Germania	1990	5,3			Erlich, 2001
Germania	1977	8,6			Erlich, 2001
Germania	1995-1997	2,10	4,77	1,36	Schmolke et al., 1999
Germania	1995-1997	1,83	5,02	1,45	Schmolke et al., 1999
Germania	1998-1999	1,57	4,09	1,21	Waengberg et al., 2001
Germania	1998-1999	1,94	3,17	1,15	Waengberg et al., 2001
Irlanda	1998-1999	1,77	2,14	1,06	Waengberg et al., 2001
Islanda	1998-1999	1,60	2,36	0,66	Waengberg et al., 2001 Pirrone et al., 2000
Italia	1998-1999	1,35	2,29	0,93	Waengberg et al., 2001 Pirrone et al., 2000
Italia	1998-1999	1,87	3,24	1,06	Waengberg et al., 2001 Pirrone et al., 2000
Spagna	1998-1999	3,57	6,2	2,48	Waengberg et al., 2001 Pirrone et al., 2000
Svezia	1979-1992	3,14	12,0	1,10	Iverfeldt et al., 1995
Svezia	1995-1999	1,40	3,5	1,0	Waengberg and Munthe, 2001
Svezia	1995-1997	1,54	1,97	1,18	Schmolke et al., 1999
Svezia	1995-1997	1,51	1,73	1,03	Schmolke et al., 1999
Svezia	1998-1999	1,41	2,05	1,05	Waengberg et al., 2001
Svezia	1998-1999	1,45	3,5	1,15	Waengberg et al., 2001
Turchia	1998-1999	1,62	2,14	0,87	Waengberg et al., 2001 Pirrone et al., 2000a
U.S.A.	2000-2003	1,84	3,08	0,6	Holsen, 2005
U.S.A.	2000-2003	1,83	3,15	0,51	Holsen, 2005
U.S.A.	2000-2003	3,02	5,16	0,88	Holsen, 2005
<b>Italia Val Posina</b>	<b>Estate 2005</b>	<b>1,47</b>	<b>2,2</b>	<b>1</b>	<b>Presente studio</b>

Tabella 2.7 - Concentrazioni di TMG (ng m<sup>-3</sup>) in aree europee urbane ed industriali

Località	Periodo	Valore medio	Valore massimo	Valore minimo	Riferimenti bibliografici
Belgio	1998	19,6	126	0,02	Desmedt (2000) De Temmerman (1999)
Belgio	1999	24,9	144	1,25	Desmedt (2000) De Temmerman (1999)
Belgio	1998	1,96	13,9	0,17	Desmedt (2000)
Belgio	1999	2,19	5,02	0,72	Desmedt (2000)
Belgio	1998	6,46	35,1	0,11	Desmedt (2000) De Temmerman (1999)
Belgio	1999	6,31	28,7	0,39	Desmedt (2000) De Temmerman (1999)
Belgio	1999	3,13	-	-	Desmedt (2000)
Francia	1995-1996	2,7	-	-	Pecheyran et al. (2000)
Germania	1995	-	530	10	Desmedt (2000)
Germania	1977	85	-	-	Desmedt (2000)
Germania	-	33,8	-	-	Desmedt (2000)
Germania	1988	4-6	-	-	Erlich (2001)
Germania	1987	9	-	-	Erlich (2001)
Germania	1991	3-6	-	-	Erlich (2001)
Germania	1990	6,1-6,7	-	-	Erlich (2001)
Milano – Nord Ovest	Inverno 2005- 2006	5,92	17	1,5	DIAR (2006)
Milano - urbano	Autunno 2005	3,4	11	0,2	DIAR (2006)
<b>Italia Schio (VI)</b>	<b>Inverno 2004/2005</b>	<b>3,67</b>	<b>9,9</b>	<b>1,8</b>	<b>Presente studio</b>
<b>Italia Schio (VI)</b>	<b>Inverno 2004 durante inattività industriale</b>	<b>3,31</b>	<b>7,32</b>	<b>2,42</b>	<b>Presente studio</b>
<b>Italia Schio (VI)</b>	<b>Autunno primavera</b>	<b>2,3</b>	<b>5,43</b>	<b>0,39</b>	<b>Presente studio</b>



Tabella 2.8 - Concentrazioni di mercurio elementare gassoso (ng m<sup>-3</sup>) in aree urbane ed industriali extraeuropee

Area	Stato	Località	Periodo	Valore medio	Deviazione standard	Riferimenti bibliografici
Asia	Cina	Beijing	1998	8.3-24.7	3.1-24.8	Liu et al. (2002)
	Cina	Changchun	1999-2000	18.4	-	Fang et al. (2004)
	Cina	Guiyang	2001-2002	8.40	-	Feng et al. (2003)
	Corea	Seoul	1987-1988	14.4	9.56	Kim and Kim (2002)
			1999-2000	5.34	3.92	
	Giappone	Tokyo	2000-2001	2.70	3.59	Sakata and Makamoto (2002)
Nord America	USA	Connecticut	1997-1999	2.19-2.69	0.66-1.72	Nadim et al. (2001)
	USA	Broward County	1993	2.8-3.3		Dvonch et al. (1995)
	USA	Chicago	1994-1995	3.6	2.9	Landis et al. (2002)
	USA	Detroit	1999-2002	1.17-40.33	-	Lynam and Keeler (2004)
	USA	New York	2000	3.84		Carpi and Chen (2002)
	Canada	Toronto	2001-2002	2.48	2.22	Denis et al. (2006)
<b>Italia Schio (VI)</b>	<b>Inverno 2004/2005</b>	<b>3,67</b>	<b>9,9</b>	<b>1,8</b>		<b>Presente studio</b>
<b>Italia Schio (VI)</b>	<b>Inverno 2004 durante inattività industriale</b>	<b>3,31</b>	<b>7,32</b>	<b>2,42</b>		<b>Presente studio</b>
<b>Italia Schio (VI)</b>	<b>Autunno primavera</b>	<b>2,3</b>	<b>5,43</b>	<b>0,39</b>		<b>Presente studio</b>

Nota: il mercurio elementare gassoso costituisce normalmente circa il 98% del TGM