

ISSN 1826-1256

# Giornale di Geologia Applicata

Volume 9, n. 1 - Anno 2008



Rivista dell'AIGA, Associazione Italiana di Geologia Applicata e Ambientale

# Giornale di Geologia Applicata

Volume 9, n. 1 - Anno 2008

Rivista dell'AIGA, Associazione Italiana di Geologia Applicata e Ambientale

## Direttore

Cesare Roda, Università di Udine

## Comitato Editoriale

Il Consiglio Direttivo dell'AIGA

Claudio Cherubini, Presidente (Bari Politecnico)	(Benevento)
Giovanni Pietro Beretta (Milano)	Alberto Prestininzi (Roma "La Sapienza")
Francesca Bozzano (Roma "La Sapienza")	Mario Luigi Rainone, Tesoriere (Chieti)
Andrea Camillo Cancelli (Milano Bicocca)	Cesare Roda (Udine)
Luigi Carmignani (Siena)	Roberto W. Romeo, Cons. Presidenza (Urbino)
Pietro Bruno Celico (Napoli)	Sergio Rusi (Chieti)
Corrado Cencetti, Segretario (Perugia)	Gabriele Scarascia Mugnozza (Roma "La Sapienza")
Gianfranco Ciancetti, Cons. Presidenza (Pavia)	Nicola Sciarra (Chieti)
Uberto Crescenti (Chieti)	Paolo Tacconi (Perugia)
Mario Del Prete (Potenza)	Roccaldo Tinelli (Bari Politecnico)
Walter Dragoni, Vicepresidente (Perugia)	
Francesco Maria Guadagno, Cons. Presidenza	

## Segretaria di redazione

Grazia Martelli, Università di Udine

## Obiettivi del Giornale di Geologia Applicata

Il Giornale ha lo scopo di pubblicare ricerche originali, descrizione di casi, rassegne sullo stato dell'arte nel campo della Geologia applicata, intesa nel senso più ampio del termine. Sono inclusi in questa espressione gli studi geologici che hanno rilevanza per l'Ingegneria civile, per la gestione del territorio, per lo sfruttamento delle risorse e per lo sviluppo della sicurezza ambientale. Sono considerati per la pubblicazione anche studi metodologici e rassegne sullo stato dell'arte su specifici problemi. L'obiettivo è quello di contribuire allo sviluppo della Geologia come professione.

© 2008 AIGA. Tutti i diritti sono riservati all'AIGA. Sono autorizzate fotocopie per uso individuale; è autorizzata la riproduzione di parti del volume per uso didattico o scientifico, purché sia citata la fonte. Per ogni altro uso è necessaria l'autorizzazione dell'AIGA.

Il Giornale di Geologia Applicata è un periodico dell'AIGA, Associazione Italiana di Geologia Applicata e Ambientale, registrato presso il Tribunale di Udine in data 27.03.2006 al numero 10/2006.

Indirizzo della redazione: Prof. Grazia Martelli, Dipartimento di Georisorse e Territorio, Via Cotonificio, 114, 33100 Udine. e-mail: [giornale@geoitalia.org](mailto:giornale@geoitalia.org).

I singoli Autori sono responsabili delle opinioni espresse negli articoli. L'AIGA e gli Autori non si assumono nessuna responsabilità per eventuali danni a persone o cose derivanti dalla utilizzazione di idee, osservazioni o metodi riportati negli articoli del Giornale di Geologia Applicata.

---

**In copertina:** Il sito di Case Passerini, Firenze. La discarica consiste in un impianto d'interramento controllato di Rifiuti Solidi Urbani che sorge su un potente substrato argilloso naturale di origine alluvionale il quale conferisce al suolo un'elevata impermeabilità. Il corpo di discarica, suddiviso in 6 lotti, ha una capienza di 2.100.000 m<sup>3</sup> ed un'estensione di 107.000 m<sup>2</sup>, per un'altezza di quasi 20 m.

# Giornale di Geologia Applicata

Volume 9, n. 1 - Anno 2008

Il monitoraggio delle discariche RSU come  
strumento nella valutazione di impatto ambientale

*Guest Editors: Piero Manetti e Brunella Raco*

- 3 **Presentazione**
- 5 **Utilizzo di tecniche isotopiche GC/C/IRMS per il monitoraggio del biogas in discarica: stato dell'arte e prospettive future.** *Boschi C., Bulleri E., Dallai L.*
- 11 **Simulazione numerica delle variazioni chimico-fisiche-mineralogiche nell'interazione fra sedimenti argillosi pliocenici e percolato prodotto da discarica.** *Cervelli M., Battaglia S., Geloni C., Guidi M.*
- 19 **Misure in continuo di CO<sub>2</sub> in atmosfera mediante uso di sistemi laser IR in aree con emissioni naturali ed antropogeniche di gas.** *Cuccoli F., Facheris L., Vaselli O., Tassi F.*
- 29 **Le analisi isotopiche come strumento per la valutazione dell'impatto delle discariche RSU sui corpi idrici.** *Doveri M., Lelli M., Mussi M., Raco B.*
- 39 **Effetti positivi ambientali ed economici associati al monitoraggio delle emissioni di biogas dalle discariche.** *Lippo G., Bonari S., Paoletti E.*
- 49 **Presentazione di una metodologia per il monitoraggio del flusso diffuso di biogas dal suolo delle discariche.** *Raco B., Lelli M., Doveri M., Cioni R., Guidi M., Scozzari A.*
- 61 **Processi ossidativi su composti organici volatili (COV) nel suolo di copertura della discarica di rifiuti solidi urbani Case Passerini (Firenze).** *Tassi F., Liccioli C., Montegrossi G., Vaselli O., Nisi B., Moretti S.*
- 73 **Il FLUX-meter: implementazione di una strumentazione integrata portatile per la misura dei flussi di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> diffusi dal suolo.** *Virgili G., Continanza D., Coppo L.*
- 85 **Il monitoraggio della qualità dell'aria nei pressi di discariche RSU.** *Guidi M., Giovenali E., Grassi C.*



## Presentazione

*In questo fascicolo del Giornale di Geologia Applicata vengono raccolte le comunicazioni presentate alla sessione scientifica T-68 al VI Forum Italiano di Scienze della Terra "Geoitalia 2007" che si è tenuto a Rimini tra il 12-14 Settembre 2007.*

*L'iniziativa di organizzare una sessione scientifica per discutere le varie tecniche di monitoraggio adottate derivava dalla necessità di discutere in presenza di una normativa legislativa stringente i lacunosi aspetti tecnici e procedurali: se da un lato la legge impone di verificare e controllare le diverse matrici ambientali, dall'altro non indica la modalità e le tecnologie per realizzare tale monitoraggio, lasciando ampia discrezionalità all'ente gestore.*

*Sulla base della esperienza di un gruppo di ricercatori del CNR e dell'Università di Firenze che hanno dato vita ad uno spin-off (MASSA spin-off) sono stati presentati i risultati relativi ad alcune ricerche maturate negli ultimi anni riguardanti lo studio delle varie matrici ambientali per portare un contributo alla definizione di procedure standard e di protocolli di campionamento, analisi ed elaborazione dati. Il miglioramento dei controlli ambientali sulle discariche RSU può portare effetti positivi sia sull'ambiente che sull'aspetto economico permettendo un migliore sfruttamento del biogas prodotto (Lippo G., Bonari S., Paoletti E.).*

*I temi di ricerca presentati sono quelli del riconoscimento e stima delle emissioni diffuse di gas serra ( $CO_2$  e  $CH_4$ ) emessi in maniera diffusa dal suolo delle discariche RSU (Raco B., Lelli M., Doveri M., Cioni R., Guidi M., Scozzari A.). In questo ambito sono stati messi a punto e perfezionati sia strumentazione (Virgili G., Continenza D., Coppo L.) sia metodologie per la valutazione delle emissioni diffuse di  $CO_2$  e  $CH_4$  dalle coperture delle discariche e sono stati perfezionati metodi di campionamento ed analisi per studiare le cinetiche di trasformazione del metano in anidride carbonica nei livelli più superficiali ed ossigenati della discarica (Tassi F., Vaselli O., Montegrossi G., Liccioli C., Nisi B., Moretti S.).*

*Sforzi analoghi sono stati fatti per comprendere i processi di trasformazione delle sostanze contenute nel percolato, quando questo viene a contatto con le formazioni argillose che tipicamente caratterizzano i siti di stoccaggio. In questo caso vengono studiate tutte le trasformazioni a cui può essere soggetto il fondo argilloso su cui poggiano i rifiuti a causa delle interazioni con il percolato (Cervelli M., Battaglia S., Geloni C., Guidi M.).*

*In molti di questi studi sono utilizzate tecniche isotopiche che nella normale routine analitica adottata in Italia non sono prese in considerazione (Doveri L., Lelli M., Mussi M., Raco B.; Boschi C., Bulleri E., Dallai L.). Tali controlli uniti allo studio idrogeologico sono estremamente utili per la definizione dei livelli di controllo e di guardia. Infine sono state messe a punto metodologie di campionamento e interpretative per monitorare la qualità dell'aria intorno agli impianti di smaltimento (Cuccoli F., Facheris L., Tassi F., Vaselli O.; Guidi M., Giovenali E., Grassi C.).*

*I risultati riportati dai vari autori sono la sintesi di attività iniziate nel 1998 con la discarica dell'AMIAT di Torino, poi proseguite con altri impianti presenti sul territorio della Regione Toscana quali Legoli, Fiorenzuola, Pontedera, Buriano, Corliano, San Martino a Maiano, Montespertoli, Strillaie, Elba, Case Passerini (Firenze) ed altre nella provincia di Arezzo. In questi anni, insomma, l'esperienza e le conoscenze del gruppo di ricercatori che si occupano di tali tematiche sono aumentate. Questo consente di fare alcune riflessioni su temi quali l'assenza di un qualunque protocollo di riferimento che riguardi la determinazione delle emissioni diffuse, della qualità dell'aria e dell'acqua negli ambienti circostanti la discarica, della valutazione dei livelli di controllo e di guardia.*

*Gli editori si augurano che i lavori presentati possano portare un contributo significativo alla risoluzione dei problemi ambientali legati allo stoccaggio di rifiuti solidi urbani che sono stati oggetto di richiamo per infrazione da parte della comunità europea all'Italia.*

*Un ringraziamento va al direttore della rivista prof. Cesare Roda, alla segretaria di redazione prof. Grazia Martelli, al comitato editoriale ed ai valutatori per l'aiuto nella realizzazione del presente fascicolo.*

*Piero Manetti e Brunella Raco  
Presidente e Consigliere delegato di MASSA – spin off*



La stampa del volume è stata resa possibile grazie al contributo finanziario di Massa – spin off

## Utilizzo di tecniche isotopiche GC/C/IRMS per il monitoraggio del biogas in discarica: stato dell'arte e prospettive future

Chiara Boschi, Eleonora Bulleri, Luigi Dallai

Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR, Pisa, c.boschi@igg.cnr.it, dallai@igg.cnr.it

*GC/C/IRMS isotopic method for monitoring the biogas produced in landfill: state of the art and future perspectives*

ABSTRACT: Methane is a trace gas in atmosphere, generally averaging at the 1.7 ppmv, but is commonly found in naturally occurring sediments, as the byproduct of thermal degradation of organic matter (natural gas) and as a byproduct of anthropogenic organic waste. The main sources of atmospheric methane in industrialized regions are: 1) natural gas (pipeline, stored hydrocarbon reservoirs, wells); 2) biogas (landfill gas); 3) incomplete combustion of biomass or fossil fuels. Resolving the source of methane in soil or at soil-atmosphere interface is not trivial, because the different CH<sub>4</sub> sources often occur in concert. Landfill methane emissions are typically produced by organic waste degradation. They occur in association with CO<sub>2</sub> emissions (carbon dioxide and methane are produced in roughly similar amounts upon waste degradation) and generally continue long after landfill capping, due to biochemical reactions at different depths in the landfill. These emissions are of great concern for landfill managing, and their characterization is crucial to define environmental policies and land use regulations. Stable isotope geochemistry can be used to characterize biogenic gas, and more in detail, landfill biogenic gas from biogenic gas from different sources. At now only few isotopic data on landfill CH<sub>4</sub> have been reported in literature: the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  values varying from approximately -40 to -60 ‰, and from -260 to -340 ‰, respectively. The carbon and hydrogen isotopic composition of methane fingerprint the effects of isotopic fractionation upon methane released in the atmosphere, such as aerobic oxidation by methanotrophic bacteria. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  values of CH<sub>4</sub> collected from landfill in static chambers typically approach the upper range limits, and they become distinctively heavier due to methane oxidation. The difference between the isotopic composition of emitted gas and gas from the anaerobic zone can be used to estimate the methane oxidation in the soil. New analytical equipment now available allows for rapid sample processing and isotopic characterization of small gas samples. Gas-chromatographic procedures for gas separation coupled with combustion units and placed in line with mass spectrometers (GC-C-IRMS) allow for the so-called Compound Specific Isotope Ratio Mass Spectrometry (CS-IRMS). Monitoring the stable isotope composition of landfill gas is therefore a rapid and efficient method to control reactions in landfill covers and to estimate the contribution of anthropogenic methane to atmospheric pollutants.

*Key terms:* Landfill, Biogas, GC/C/IRMS

*Termini chiave:* Discarica, Biogas, GC/C/IRMS

### Riassunto

L'utilizzo delle tecniche cromatografiche per la separazione dei gas, accoppiate con unità di combustione per l'ossidazione dei composti carboniosi, poste in linea con spettrometri di massa per analisi di rapporti isotopici (GC-C-IRMS) ha permesso lo sviluppo della tecnica denominata *Compound Specific Isotope Ratio Mass Spectrometry* (CS-IRMS). Questa tecnica permette di misurare la composizione chimica (FID) ed isotopica (IRMS) di quantità minime di biogas di discarica, rendendo così possibile un monitoraggio accurato e continuo dei processi di frazionamento isotopico connessi alle reazioni di ossidazione del metano. Qui di seguito sono illustrate brevemente le sue potenziali applicazioni insieme ad esempi di progetti in corso.

### 1. Introduzione

Il metano è un gas serra presente in atmosfera in concentrazioni molto inferiori a quelle della CO<sub>2</sub> ma con un potenziale di riscaldamento globale (*Global warming potential*; GWP) ben 23 volte superiore (calcolato su un periodo di tempo di 100 anni; IPCC, 2001). La sua concentrazione in atmosfera è aumentata da 700 ppb nel periodo 1000-1750 a 1.750 ppb nel 2000, con un incremento del 150%. Il 60%-80% delle emissioni mondiali è di origine umana principalmente derivante da miniere di carbone, discariche, attività petrolifere e gasdotti, agricoltura e zootecnia. Esso è il componente principale del gas naturale e il suo recupero ed utilizzo fornisce una fonte di energia preziosa e relativamente poco inquinante.



La quantità di biogas prodotta dalle discariche contribuisce per circa il 7% al totale delle emissioni di metano (IPCC, 2001) ed è la quarta più grande “risorsa” antropogenica di CH<sub>4</sub> nel mondo (Chanton *et al.*, 1999; Crossman *et al.*, 2004). Le emissioni di metano, accompagnate a quantità subordinate di CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> (i.e. biogas; CH<sub>4</sub> fino al 70%), sono il risultato della digestione batterica anaerobica di sostanze organiche complesse (lipidi, protidi, glucidi) contenute nei vegetali e nei sottoprodotti di origine animale. L'approccio principale alla riduzione delle emissioni di metano da discarica coinvolge da una parte l'intercettazione e la raccolta del gas per utilizzo energetico, e dall'altra la sua ossidazione a biossido di carbonio all'interno dei suoli di copertura della discarica. Ad oggi, solo una piccola percentuale di discariche presenta impianti di captazione di biogas associati a impianti di digestione anaerobica controllata. La maggior dei siti dispone invece di collettori di gas che consentono al metano (prodotto in un arco di tempo di 70-90 anni) di fuoriuscire senza creare sovra-pressioni negli strati inferiori.

La direttiva europea sulle discariche ha stabilito una serie di requisiti tecnici per le emissioni gassose in atmosfera, al fine di ridurre gli effetti negativi sull'ambiente nelle aree adibite a discarica. Il monitoraggio delle aree di discarica è diventato quindi un'esigenza ambientale ed un metodo per ottimizzare la produzione di biogas combustibile. Pertanto l'impiego di sistematiche chimiche ed isotopiche potrà contribuire ad un approccio quantitativo allo studio delle emissioni di gas serra prodotti in discarica.

## 2. L'utilizzo della spettrometria di massa per monitorare la qualità delle discariche

La caratterizzazione isotopica di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (sia biogas che prodotto da ossidazione del metano) attraverso metodi di spettrometria di massa associati a gas cromatografia (*Gas Chromatography/Combustion/Isotope Ratio Mass Spectrometry*; GC-C-IRMS), è di grande utilità per monitorare la qualità dei processi di degradazione anaerobica e di ossidazione del metano emesso dalle coperture di discarica. Questo perché il frazionamento (distribuzione) degli isotopi di carbonio e idrogeno del CH<sub>4</sub> varia in funzione dell'entità e del grado di avanzamento della reazione di ossidazione. E' da notare che lo spessore, le proprietà fisiche e la composizione delle coperture influenzano direttamente l'ossidazione del CH<sub>4</sub> (Bogner and Matthews, 2003).

In generale, all'interno dello strato di copertura della discarica, una percentuale variabile del metano (dal 10 al 50% in genere; Whalen *et al.*, 1990; Czeipel *et al.*, 1996) è convertita (ossidata) in CO<sub>2</sub>. L'ossidazione batterica della molecola di metano “leggera” (<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>) avviene con velocità maggiore di quella relativa alla molecola di metano “pesante” (<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>). Come conseguenza, il rapporto <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C e il valore della composizione isotopica δ<sup>13</sup>C del

metano residuo (non convertito in CO<sub>2</sub>) risulta più elevato (Barker and Fritz, 1981). La differenza tra il rapporto isotopico del carbonio del gas emesso e del gas campionato nella zona anaerobica del terreno di copertura può dunque essere usata per una stima della capacità ossidante del terreno di copertura della discarica (Borjesson *et al.*, 2001).

Ad oggi, gli studi isotopici delle emissioni gassose dalle coperture di discarica sono molto limitati (e.g. Hackley *et al.*, 1996; Bergamaschi *et al.*, 1998; Chanton *et al.*, 1999; Crossman *et al.*, 2004). Più numerosi sono i dati relativi alla composizione isotopica di carbonio e idrogeno del biogas; questa è espressa come:

$$\delta^{13}C_{CH_4} = [(^{13}C/^{12}C_{campiono} - ^{13}C/^{12}C_{std}) / ^{13}C/^{12}C_{std}] * 1000$$

$$\delta D_{CH_4} = [(D/H_{campiono} - D/H_{std}) / D/H_{std}] * 1000$$

e varia in intervalli compresi tra -40 > δ<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>4</sub></sub> > -60 ‰ e -260 > δD<sub>CH<sub>4</sub></sub> > -340 ‰ (Games & Hayes, 1976, 1977; Coleman *et al.*, 1981; Liu *et al.*, 1992).

Gas metano con valori isotopici negli intervalli sopra menzionati è caratteristico anche di ambienti paludosi (Whiticar *et al.*, 1986, 1999) ma isotopicamente diverso da gas metano prodotto da processi di degradazione termica, generalmente arricchito in <sup>13</sup>C (-20 > δ<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>4</sub></sub> > -60‰; Coleman *et al.*, 1993). Anche il δ<sup>13</sup>C della CO<sub>2</sub> presente nel gas di discarica è molto diverso (tendenzialmente δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> >> 0) da quello della CO<sub>2</sub> formata nel sottosuolo mediante processi che coinvolgono sia materiale organico che carbonati inorganici (δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> < 0). In presenza di metanogenesi (fermentazione acetica), il δ<sup>13</sup>C della CO<sub>2</sub> prodotta in discarica risulta molto positivo.

La tecnica analitica GC/C-IRMS ed i parametri isotopici acquisiti, possono essere utilmente utilizzati per differenti scopi, quali ad esempio:

- I. Valutazione empirica delle capacità ossidanti delle coperture in funzione dei tipi di suoli usati e dei batteri metanotrofici presenti.
- II. Verifica dello stato della discarica, presenza o meno di processi anaerobici (profili δ<sup>13</sup>C/δD-profondità), e determinazione dei coefficienti di frazionamento isotopico dovuto a reazioni cinetiche.
- III. Discriminazione di gas metano prodotto da discarica o diffuso da condotte e altre sorgenti antropogeniche e/o naturali.

Come riportato da Mahieu *et al.* (2006), la frazione di CH<sub>4</sub> ossidata può essere calcolata mediante l'equazione:

$$f_{ox} = (dE - dA) / 1000 * (\alpha - \alpha_{trans})$$

dove:

dE = abbondanza isotopica (δ<sup>13</sup>C) del CH<sub>4</sub> emesso dalla copertura;

dA = abbondanza isotopica (δ<sup>13</sup>C) del CH<sub>4</sub> prodotto dalla discarica;

α = fattore di frazionamento relativo al processo di



ossidazione del metano;

$\alpha_{trans}$  = fattore di frazionamento connesso ai fenomeni di diffusione del gas.

Il valore di  $\alpha$  può essere determinato mediante esperimenti su campioni di suolo diversi. In genere  $\alpha$  è calcolato utilizzando l'equazione di Rayleigh (1896; s.s. o semplificata) applicata ai test empirici.

### 3. L'esempio delle discariche di Komotini

L'istituto di Geoscienze e Georisorse (IGG-CNR) ha intrapreso un progetto di cooperazione con l'istituto "DEMOKRITOS" (*National Center for Scientific Research*, NCRS "DEMOKRITOS") per contribuire ad una migliore gestione delle discariche in Grecia, come richiesto dal Ministero dell'Ambiente del paese in risposta alle nuove normative comunitarie (Bulleri, 2008). All'interno di questo progetto sono stati prelevati alcuni campioni di biogas provenienti da due discariche (una in uso e l'altra inattiva) situate vicino al margine nord del bacino sedimentario di Xanthi-Komothini, nella regione della Tracia (Figura 1).

La vecchia discarica, attualmente chiusa e messa in sicurezza, occupa una superficie di 62.500 m<sup>2</sup> ed è entrata in funzione nel 1982. Durante tutto il periodo di coltivazione, i rifiuti sono stati stoccati in maniera

incontrollata senza le necessarie infrastrutture a protezione dell'ambiente. L'impianto di smaltimento non dispone di un sistema per l'estrazione del percolato né per la captazione del biogas. A seguito di un incendio avvenuto dopo la chiusura dell'impianto, sono stati approntati nella copertura alcuni pozzi di degassamento (Figura 2).

La nuova discarica è entrata in funzione nel 1994, occupa un'area di 113.000 m<sup>2</sup> e ha un'altitudine che varia da 120 m a 160 m sopra il livello del mare; la durata prevista è di circa 25 anni (Figura 2). Nel nuovo sito di smaltimento confluiscono principalmente rifiuti solidi urbani. Il volume medio di rifiuti conferito giornalmente è di 100 tonnellate mentre il volume medio settimanale è 600 t. La discarica smaltisce anche fanghi provenienti da impianti di depurazione (25 t/settimana) e rifiuti ospedalieri (10 m<sup>3</sup>/settimana). I rifiuti sono sparsi, compressi e coperti da materiale terroso della regione, con densità di circa 700 kg/m<sup>3</sup>. A differenza di quella vecchia, la nuova discarica è provvista di un rivestimento sul fondo di argilla, di una membrana isolante e di una vasca per lo stoccaggio provvisorio del percolato, ma non dispone di un sistema di captazione del biogas (prodotto dai processi di degradazione anaerobica dei rifiuti) che è rilasciato in atmosfera sotto forma di emissione diffusa.



Figura 1. Mappa geologica semplificata della regione della Tracia (Grecia) con l'ubicazione del bacino di Xanthi-Komothini. Legenda: 1. sedimenti terziari e quaternari; 2. rocce vulcaniche terziarie; 3. graniti e granodioriti; 4. marmi e calcari del massiccio di Rhodope; 5. rocce metamorfiche; 6. faglie; 7. faglie presunte; 8. campi geotermici di: (1) Eratino, (2) Magana- Neo Erasmio, (3) Nea Kessani, (4) Mitrikou Lake, (5) Sappes, (6) Aristino-Alexandroupolis, (7) Tycherio. Figura ripresa da Kolios *et al.* (2005).

Figure 1. Simplified geological map of northeastern Greece (Thrace) with the location of the Xanthi-Komothini basin (from Kolios *et al.*, 2005): 1. Tertiary and Quaternary sediments; 2. Tertiary volcanic rocks; 3. Granites and granodiorites; 4. Marbles and limestones of the Rhodope massif; 5. Metamorphosed rocks; 6. Faults; 7. Probable faults; 8. Geothermal fields: (1) Eratino, (2) Magana – Neo Erasmio, (3) Nea Kessani, (4) Mitrikou Lake, (5) Sappes, (6) Aristino – Alexandroupolis, (7) Tycherio.



Figura 2. Foto delle discariche (inattiva e attiva) e relativi campionamenti di gas; a) stato attuale della vecchia discarica con copertura; b) discarica nuova; c) campionamento di biogas nei camini di degassamento della discarica inattiva; poiché entrambe le discariche non hanno un impianto di captazione del biogas, il campionamento è avvenuto direttamente dal corpo rifiuti attraverso l'introduzione nel terreno (a profondità variabile; 25-50 cm) di un fioretto e aspirazione manuale con siringa e by-pass; il biogas estratto è poi raccolto in ampolle o sacche sottovuoto; d) campionamento di biogas nella discarica attiva.

Figure 2. Photos of Xanthi-Komothini landfills (active and inactive): a) inactive landfill with soil cover; b) active landfill; c) biogas sampling into vertical perforated pipes of inactive landfill; d) biogas sampling of active landfill.

Lo studio delle discariche (Bulleri, 2008) è stato caratterizzato da:

- i. Analisi chimico-fisica (temperatura, pH, conducibilità, alcalinità), chimica ed isotopica del percolato e delle acque interne ed esterne al perimetro delle discariche;
- ii. Misura puntuale dei flussi di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , per una valutazione quantitativa dell'emissione diffusa di biogas;
- iii. Analisi chimica e isotopica (mediante GC/C/IRMS) del biogas ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ).

### 3.1 Analisi chimica e isotopica del biogas

Sono stati prelevati un campione di biogas (campione NewKomotini) dalla nuova discarica in una zona caratterizzata da alto flusso, e 3 campioni provenienti da

camini di degassamento della vecchia discarica (campioni A, B e C), dove si osservava una consistente emissione diffusa di biogas (Figura 2). In Tabella 1 sono riportati i risultati delle analisi chimiche ed isotopiche. La percentuale di  $\text{CH}_4$  di NewKomotini (56.7%) è leggermente inferiore a quella riscontrata nei tre campioni della discarica vecchia (in media 61.3%); il contrario avviene per la  $\text{CO}_2$ , anche se la differenza è minore. La discarica nuova è poi caratterizzata da emissioni di idrogeno e di idrocarburi complessi, evidenziando una fase iniziale di degradazione batterica. In ogni modo, già le analisi chimiche del biogas indicano che la vecchia discarica è tuttora caratterizzata da un marcato processo di degradazione anaerobica dei rifiuti, testimoniato anche

dai rapporti CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> compresi tra 1,4 e 1,8 (Tabella 1).

Tabella 1. Analisi chimiche ed isotopiche dei campioni di biogas. I campioni A, B e C si riferiscono alla vecchia discarica.  
 Table 1. Chemical and isotopical analyses of biogas samples.  
 The A, B, and C samples are referred to old landfill.

Codice	Cam pione	New Komotini	A	B	C
CO <sub>2</sub>	%	42.5	42.5	35.8	41.8
H <sub>2</sub> S	%	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
N <sub>2</sub>	%	0.38	0.06	0.13	0.04
CH <sub>4</sub>	%	56.7	59.8	64.9	59.3
H <sub>2</sub>	ppm	141	84	81	125
He	ppm	<30	<30	<30	<30
CO	ppm	0.27	2.3	0.28	2.7
Ar+O <sub>2</sub>	%	0.11	0.03	0.05	<0.015
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>		1.3	1.4	1.8	1.4
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub>	ppm	<0.03	0.3*	0.3*	<0.3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ppm	<0.03	<0.3	<0.3	<0.3
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	ppm	2.7	0.040*	0.032*	<0.03
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	ppm	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	ppm	2.0	0.038*	<0.03	<0.03
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	ppm	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
δ <sup>13</sup> C (CH <sub>4</sub> )	‰	-56.8	-57.3	-53.4	-54.9
δ <sup>13</sup> C (CO <sub>2</sub> )	‰	15.9	14.1	14.2	13.4

presso il CNR-IGG di Pisa attraverso una *routine* che prevede l'iniezione tramite apposite siringhe di quantità note di gas nel gas-cromatografo. La miscela di gas è trasportata tramite un *carrier gas* (solitamente elio) dentro la colonna cromatografica e i vari composti del biogas sono separati in funzione delle loro relative interazioni con la colonna stessa. I vari composti arrivano poi in tempi successivi in un reattore di combustione (un tubo di alluminio contenente Cu, Ni and Pt *wires* mantenuto a 940 °C) dove subiscono una combustione in atmosfera ossidante (tutti i composti di carbonio si trasformano in CO<sub>2</sub>). L'acqua presente nel campione è rimossa facendo passare il gas attraverso un tubo all'interno del quale è inserita una membrana di nafion permeabile all'acqua. Il campione è infine introdotto all'interno dello spettrometro di massa attraverso una interfaccia *open split* equipaggiata con un sistema a doppio ingresso, per le misurazioni alternate del campione sconosciuto e di un gas di riferimento. Lo spettrometro di massa è generalmente dotato di collettore triplo per misurare contemporaneamente le intensità di corrente con m/z 44, 45 e 46, e permette di calcolare i rapporti isotopici del carbonio delle varie molecole di CO<sub>2</sub> (derivanti da differenti composti organici del biogas) rispetto al rapporto isotopico noto del gas di riferimento.

La Figura 3 mostra i fattori di frazionamento isotopico α<sub>CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub></sub> (secondo Whiticar *et al.*, 1986; Lansdown *et al.*, 1992) che delimitano i processi, quali la riduzione biogenica della CO<sub>2</sub> (α=0.935) e la fermentazione acetica (α=0.950-0.970).

Le analisi isotopiche del biogas sono state effettuate

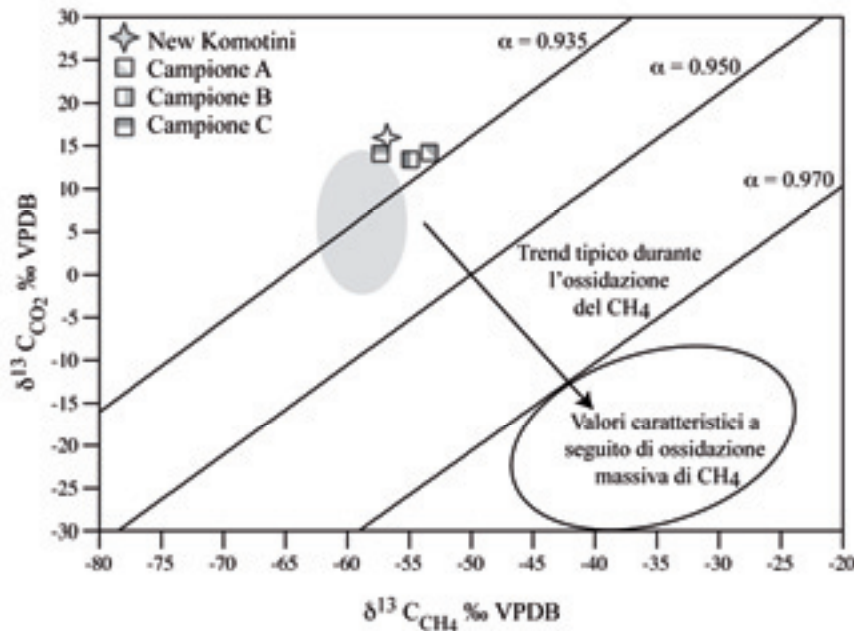


Figura 3. Composizione isotopica (δ<sup>13</sup>C) determinata nel CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> delle discariche greche. E' riportato per confronto (area ombreggiata) il campo di variazione isotopica di biogas proveniente dalla discarica di Literno (Isola d'Elba). In entrambi i casi i dati isotopici indicano scarsi processi ossidativi.

Figure 3. δ<sup>13</sup>C values of CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> for the landfill in Greece. The isotopic field (shaded area) of biogas from Literno's landfill (Elba island) is also reported for comparison. In both cases, the isotopic values indicate small to moderate oxidation of methane.



I dati isotopici suggeriscono che il metano campionato in entrambe le discariche greche è prodotto principalmente per riduzione biogenica della CO<sub>2</sub> mentre non si rilevano fenomeni successivi di ossidazione che comporterebbero un arricchimento in <sup>13</sup>C del metano con conseguente impoverimento in <sup>13</sup>C della CO<sub>2</sub>. Infatti, il processo metabolico dei batteri metanogenici favorisce l'isotopo leggero, originando metano con composizione isotopica del carbonio tipicamente bassa e CO<sub>2</sub> arricchita in <sup>13</sup>C (Bogner *et al.*, 1997; Whiticar, 1999).

In conclusione, le analisi chimiche ed isotopiche dei campioni di biogas prelevati dalle discariche di Komotini indicano la presenza di processi metanogenetici molto

attivi sia nel nuovo impianto (in uno stadio più iniziale) che in quello dismesso.

#### 4. Prospettive future

Monitorare la composizione isotopica del biogas dei siti di discarica è un metodo rapido ed efficiente per controllare le reazioni chimiche dei suoli di copertura delle discariche e per stimare il contributo del metano antropogenico nell'atmosfera. L'utilizzo di tecniche GC/C/IRMS può quindi contribuire non solo ad un ordinario controllo delle emissioni di discarica ma può essere di grande supporto allo sviluppo di nuove tipologie di suoli di copertura delle discariche.

#### 5. Bibliografia

- Barker, J.F. and Fritz, P.: Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. *Nature*, 293, 289–291 (1981).
- Bergamaschi P., Lubina C., Konigstedt R., Fischer H., Veltkamp A.C., and Zwaagstra O.: Stable isotope signatures ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{D}$ ) of methane from European landfill sites. *J. Geophys. Res.*, 103, D7, 8251–8265 (1998).
- Bogner, J. and Matthews, E.: Global methane emissions from landfills: New methodology and annual estimates 1980 – 1996. *Global Biogeochemical Cycles*, 17, 2 (2003).
- Bogner, J.E., Spokas, K.A., Burton, E.A.: Kinetics of methane oxidation in a landfill cover soil: temporal variations, a whole – landfill oxidation experiment, and modeling of net CH<sub>4</sub> emissions. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2504–2515 (1997).
- Borjesson, G., Chanton, J., and Svensson, B.H.: Methane oxidation in two Swedish landfill covers measured with carbon-13 to carbon-12 isotope ratios. *J. Environ. Quality* 30, 369–376 (2001).
- Bulleri, E.: Metodologie avanzate per lo studio delle emissioni di gas e la contaminazione delle acque in discariche RSU site in Italia ed in Grecia. Tesi di laurea, Università di Pisa, pp. 188 (2008).
- Chanton, J.P., Rutkowski, C.M., and Mosher, B.: Quantifying methane oxidation from landfills using stable isotope analysis of downwind plumes. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3755–3760 (1999).
- Coleman, D.D., Risatti, J.B., and Schoell, M.: Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1033–1037 (1981).
- Coleman D. D., Liu C. L., Hackley K. C., and Benson L. J.: Identification of landfill methane using carbon and hydrogen isotope analysis. *Proc. of 16th Int. Madison Waste Conf., Municipal & Industrial Waste*, Dept. of Engineering Professional Development, Univ. of Wisconsin/Madison, pp. 303–314 (1993).
- Crossman Z. M., Abraham F., and Evershed R. P., 2004. Stable isotope pulse-chasing and compound specific stable carbon isotope analysis of phospholipid fatty acids to assess methane oxidizing bacterial populations in landfill cover soils. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1359–1367 (2004).
- Czepiel, P.M., Mosher, B., Crill, P.M., and Harriss, R.C.: Quantifying the effect of oxidation on landfill methane emissions. *J. Geophys. Res.* 101D, 16721–16729 (1996).
- Games, L. M. and Hayes J. M.: On the mechanisms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production in natural anaerobic environments. Chapter 5, *Environmental Biogeochemistry*, V. 1, Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur and Selenium Cycles, Jerome O. Nriagu (eds.) pp. 51–73 (1976).
- Games, L. M. and Hayes J. M.: Carbon isotopic study of the fate of landfill leachate in groundwater. *J. of Water Pollution Control Federation (WPCF)*. v. 49, pp. 668–677 (1977).
- Hackley K. C., Coleman D. D., and Liu C. L.: *Environmental Isotope Characteristics of Landfill Leachates and Gases: Ground Water*, 34, no. 5, pp.827–836 (1996).
- IPCC: *Climate Change 2001: The scientific Basis. Contribution of Working group I to the third Assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, UK and NY (2001).
- Kolios, N., Koutsinos, S., Arvanitis, A., and Karydakis, G.: Geothermal Situation in Northeastern Greece, *Proceedings World Geothermal Congress 2005, Antalya, Turkey* (2005).
- Liu, C. L., Hackley K. C., and Baker J.: Application of environmental isotopes to characterize landfill gases and leachate. *Geol. Soc. Am., Abstracts with Programs*, 1992 Annual Meeting, Cincinnati, OH. pp. A35 (1992).
- Lansdown, J.M., Quay, P.D., and King. S.L.: CH<sub>4</sub> production via CO<sub>2</sub> reduction in temperate bog: a source of <sup>13</sup>C-depleted CH<sub>4</sub>. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 56, 3493–3503 (1992).
- Mahieu, K., De Visscher, A., Vanrolleghem, P., and Van Cleemput, O.: Carbon and hydrogen isotope fractionation by microbial methane oxidation: improved determination. *Waste Management*, 26, 389–398 (2006).
- Rayleigh, J.W.S.: Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Philosoph. Mag.*, 42, 493–498 (1896).
- Whalen, S.C., Reeburgh, W.S., and Sandbeck, K.A.: Rapid methane oxidation in a landfill cover soil. *Applied and Environ. Microbiol.*, 56, 3405–3411 (1990).
- Whiticar M.J., Faber, E., Schoell, M.: Biogenic methane formation in marine and fresh water environments: CO<sub>2</sub> reduction vs acetate fermentation - Isotope evidence. *Geochem. Cosmochem. Acta* 50, 693–709 (1986).
- Whiticar M.J.: Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, 161: 291–314 (1999).

# Simulazione numerica delle variazioni chimico-fisiche-mineralogiche nell'interazione fra sedimenti argillosi pliocenici e percolato prodotto da discarica

Marina Cervelli, Stefano Battaglia, Claudio Geloni, Massimo Guidi

Istituto di Geoscienze e Georisorse, IGG CNR, Pisa, [battaglia@igg.cnr.it](mailto:battaglia@igg.cnr.it)

*Evaluation of kinetic simulation model for mineralogical-chemical-physical changes in Pliocene clay sediment liners in contact with landfill leachate*

**ABSTRACT:** The disposal of municipal, commercial and industrial waste by landfill has been, and is, widely used around the world. Therefore nowadays, identifying suitable sites for landfilling has become an higher priority. Within the landfill, leachate is generated with the input of atmospheric water, and by mixing with the moisture already present from the decomposition of waste materials. The landfill leachate is a dangerous and polluting solution formed by a very complex sequence of physical, chemical and biological processes modifying the rainwater that percolates through the waste. Clays are often chosen as landfill sites because of their impervious properties. Consequently, study of the interactions between the leachate and the clayey is of considerable relevance. The aim of this study is to explain the main interactions leachate-clayey barrier system and if these interactions can cause mineral and leachate transformations. The chemical and physical processes and the mineralogical alteration related to the migration of the leachate into the clayey barrier of Buriano landfill have been investigated using a one-dimensional geochemical model which simulates the reactive diffusion and the kinetics and thermodynamics of mineral dissolution-precipitation occurring in the landfill. The input data model about clay are those determined experimentally on samples drawn from the area and analysed via powder X-ray diffractometry.

*Key terms:* Landfill, Leachate, Clay minerals, Geochemical model

*Termini chiave:* Discarica, Percolato, Minerali argillosi, Modello geochimico

## Riassunto

Lo scopo di questo studio è valutare le principali interazioni tra il percolato, prodotto in una discarica di rifiuti "non pericolosi", ed il fondo argilloso che costituisce una barriera impermeabile presente nel sito scelto per la discarica. L'entità delle alterazioni della stessa barriera e il livello di degradazione delle sue caratteristiche e proprietà sono state stimate nel lungo periodo. In particolare è stato valutato se l'interazione tra percolato e fondo argilloso può modificare la porosità della barriera in modo tale da creare una diffusione incontrollata di percolato, che dopo essersi mescolato all'acqua di poro del sottosuolo, possa arrivare, nel tempo, ad inquinare l'eventuale falda acquifera sottostante. Per far ciò è stato utilizzato un modello numerico di simulazione di trasporto reattivo di contaminanti in mezzi porosi saturi di acqua. Questi modelli matematici stanno diventando strumenti sempre più efficienti nel valutare quantitativamente la migrazione di inquinanti. Il caso studiato e presentato nel presente lavoro riguarda la discarica di Buriano (Montecatini Val di Cecina, Toscana).

## 1. Introduzione

Il percolato di discarica è una soluzione inquinante che si forma a seguito di una serie complessa di processi fisici, chimici e biologici che modificano la composizione della acqua meteorica che si infiltra all'interno dei rifiuti (Bogner *et al.*, 1996; Mora-Naranjo *et al.*, 2004).

Il percolato prodotto contiene materia organica disciolta (Carbonio Organico Totale (TOC)), macrocomponenti inorganici ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), metalli pesanti (Fe, Mn, Cr, Pb, Al, Sn, Zn, Ni, Hg) e composti organici xenobiotici (Idrocarburi Policiclici Aromatici - IPA, benzene) ed è caratterizzato da uno stato redox riducente (Christensen *et al.*, 2001) e da valori tipici di COD (Domanda Chimica di Ossigeno) e di BOD (Domanda Biologica di Ossigeno). Il sistema discarica che è costituito dai rifiuti, dal percolato e dalla barriera geologica ha una dinamica complessa che favorisce molteplici interazioni legate alla degradazione biologica, alle variazioni ambientali redox, alla precipitazione di minerali ed adsorbimento. Di questi parametri occorre tener conto nella scelta delle caratteristiche chimico-

fisiche della barriera impermeabile per minimizzare il trasporto advettivo. Comunque il trasporto diffusivo è difficilmente eliminabile e con il tempo è possibile che gli inquinanti migrino all'interno della barriera di contenimento (Lo *et al.*, 1999). Tale migrazione può portare a cambiamenti nella composizione chimica del percolato, nella porosità e mineralogia delle argille e nella composizione dell'acqua di poro. Lo scopo di questo studio è stato quello di valutare tali variazioni utilizzando un modello numerico; infatti negli ultimi anni, l'applicazione di modelli matematici di migrazione di inquinanti in mezzi porosi è diventata un utile strumento nella conoscenza di sistemi naturali difficilmente investigabili in maniera diretta. I modelli matematici possono rappresentare un'ottima soluzione per un gran numero di problematiche riguardanti la preservazione e la bonifica delle acque sotterranee oltre che per investigare il comportamento a lungo termine di sistemi barriera. Attualmente questi modelli, come nel caso di questo studio, accoppiano al trasporto multifase non isoterma anche la possibilità di simulare numerosi fenomeni chimici, quali reattività cinetica, scambio ionico e fenomeni di adsorbimento sulla superficie dei minerali presenti nel materiale argilloso.

## 2. Area di studio

La discarica per rifiuti non pericolosi di Buriano è situata a 0.6 Km a sud di Montecatini Val di Cecina (Pisa, Toscana) a circa 100 m s.l.m., longitudine/latitudine WGS84 10,7780/43,3708. Morfologicamente è caratterizzata da colline con una forte presenza di fenomeni a calanchi e biancane. I terreni sono costituiti da "argille azzurre" del Pliocene (Figura 1) con intercalati depositi sedimentari detritici, più o meno fini aventi uno spessore di circa 300 m (Lazzarotto *et al.*, 2000). La discarica di Buriano, con una volumetria utile di 310.000 m<sup>3</sup> ha iniziato la sua attività nel 1982 e serve prevalentemente i Comuni di Volterra, Pomarance e Castelnuovo Val di Cecina ed è ubicata in terreni prevalentemente argillosi pliocenici caratterizzati, nella frazione argillosa, da illite, clorite, e da strati misti illite/smectite (Battaglia *et al.*, 2002).

## 3. Modello dell'interazione tra il percolato e le argille della barriera di contenimento

### 3.1 Modello numerico di simulazione

In questo studio è stato utilizzato il simulatore di flusso reattivo multifase non isoterma TOUGHREACT (Xu *et al.*, 2004). TOUGHREACT è un codice che contiene le equazioni di base per la simulazione delle caratteristiche chimiche, idrauliche e termiche di sistemi mono-, bi- e tridimensionali. Il metodo di calcolo per il trasporto dei fluidi è basato su un risolutore alle differenze finite integrate per la discretizzazione spaziale (Narashima *et*

*al.*, 1976) e su un approccio sequenziale non iterativo per l'accoppiamento tra i moduli di trasporto e quelli geochemici (Walter *et al.*, 1994).



Figura 1. Mappa geologica schematizzata della Discarica di Buriano (Pisa, Italia). Modificata dalla Carta Geologica d'Italia, Foglio 295 Pomarance, Sezione 295020. [www.regionetoscana.it](http://www.regionetoscana.it)

Figure 1. Geological Map of the Buriano landfill (Pisa, Italy). Modified by the Geological Map of Italy, Sheet Pomarance 295, Section 295020. [www.regionetoscana.it](http://www.regionetoscana.it)

Il trasporto di contaminanti può essere ragionevolmente approssimato da modelli monodimensionali, comunque un'analisi a due dimensioni risulta adeguata nelle principali applicazioni pratiche. Nel caso di una barriera argillosa utilizzata come letto impermeabile, se siamo in presenza di uno strato argilloso di spessore trascurabile rispetto all'estensione della discarica stessa, la direzione del trasporto dei contaminanti è prevalentemente unidirezionale ed è quindi possibile usare un modello monodimensionale.

Per lo studio del trasporto reattivo diffusivo di percolato in un mezzo argilloso saturo è stato utilizzato, come modello concettuale, una colonna di lunghezza 3 m con una discretizzazione spaziale non omogenea, più fitta all'interfaccia percolato-argilla, con un tempo  $t$  di simulazione di 100 anni. Le condizioni al contorno sono:



una riserva illimitata di percolato da una parte della colonna e un flusso continuo dalla parte opposta. La pressione iniziale è stata considerata pari a 1 bar e la temperatura del sistema variabile in un intorno di circa 3-4°C, in più o in meno, rispetto alla temperatura del percolato ipotizzata di 25°C. In accordo con quanto riportato da Pugliesi (1998) nello studio geologico e idrogeologico della discarica di Buriano, la porosità è stata considerata del 30%. Il coefficiente di tortuosità tipico per questo tipo di sistemi è pari a 0.01. Le principali condizioni utilizzate sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1. Principali parametri del modello monodimensionale utilizzato nelle simulazioni di diffusione del percolato all'interno della barriera geologica della discarica controllata di Buriano (Pisa, Toscana).

Table 1. Main parameters of the monodimensional model used in simulations of diffusion of leachate within the geological barrier of controlled discharge at Buriano landfill (Pisa, Tuscany).

Pressione (bar)	Temperatura (°C)	Porosità	Tortuosità	Distanza nodi (m)	t-sim (anni)
1	23-25	0,3	0,01	0.01-0.10	100

La reattività dei minerali è stata formulata in termini di reazioni cinetiche accoppiate con le possibili variazioni di porosità e di permeabilità dello strato argilloso. Inoltre è stato considerato anche lo scambio ionico, secondo la convenzione di Gaines-Thomas (Appelo & Postma, 1996). In tale convenzione, la selettività di uno ione rispetto ad un sito attivo sulla superficie del minerale argilloso viene calcolata usando la frazione equivalente di cationi scambiati per l'attività degli stessi cationi. Poiché la selettività è un concetto relativo lo ione Na<sup>+</sup> viene scelto come riferimento con una selettività posta uguale ad 1, così che una minore selettività corrisponde ad una capacità di scambio maggiore (Tabella 2). Occorre tener presente che nelle simulazioni la selettività dello ione H<sup>+</sup> è molto sensibile al pH, al comportamento della calcite e alla disponibilità di Ca<sup>2+</sup>. Per capacità di scambio cationico (CEC) delle argille è stato preso un valore di 30 meq/100g (Appelo & Postma, 1996).

### 3.2 Caratterizzazione chimica del percolato

Le condizioni redox e il pH sono i due principali parametri che controllano l'interazione minerali-soluti. In una discarica, la composizione delle principali specie chimiche inorganiche del percolato e del loro stato di ossidazione è fondamentale per determinare la reattività potenziale, la pericolosità e la capacità di tenuta della barriera. In questo studio sono stati raccolti otto campioni di percolato direttamente dal corpo discarica nel 2005 e 2006 per ottenere un campione statisticamente significativo. Per diminuire la variabilità composizionale del percolato i campioni sono stati prelevati nel pozzo di raccolta dove confluisce il sistema di drenaggio di fondo

della discarica. La composizione chimica del percolato è stata ottenuta seguendo le procedure analitiche riportate in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). Nelle simulazioni sono state usate due composizioni chimiche del percolato:

1. Percolato medio, ottenuto dalla media aritmetica di otto campioni (L<sub>A</sub>);
2. Percolato raccolto a Settembre 2005, in quanto rappresenta una composizione particolarmente salina (L<sub>B</sub>).

Tabella 2. Valori analitici di selettività dei cationi rispetto al sodio.

Table 2. Analytical cationic values of selectivity compared to sodium.

Cationi	Selettività (riferita a Na <sup>+</sup> )
Na <sup>+</sup>	1,0000E+00
Na <sup>+</sup> + K - X = K <sup>+</sup> + Na - X	1,9950E-01
Na <sup>+</sup> + 0.5 Ca - X = 0.5 Ca <sup>+2</sup> + Na - X	3,9810E-01
Na <sup>+</sup> + 0.5 Mg - X = 0.5 Mg <sup>+2</sup> + Na - X	5,0120E-01
Na <sup>+</sup> + NH <sub>4</sub> - X = NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + Na - X	2,5000E-01
Na <sup>+</sup> + H - X = H <sup>+</sup> + Na - X	1,3092E-06

I valori dei parametri fisici e chimici per i due percolati L<sub>A</sub> e L<sub>B</sub> sono riportati in Tabella 3.

La presenza, nel percolato, di solfati e solfuri dipende dalla bioriduzione dei solfati. Infatti le specie inorganiche ossidate dello zolfo (per esempio, solfati e solfiti) sono accettori di elettroni nell'ossidazione della materia organica mediata da batteri. In questo processo, lo zolfo viene ridotto a solfuro e l'Eh diminuisce (Langmuir, 1997). Come è possibile notare dalla Tabella 3, il percolato L<sub>B</sub> rispetto a quello medio L<sub>A</sub> contiene una maggior concentrazione di HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, S<sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> e una minor concentrazione di SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; la sua maggior capacità di reazione rappresenta il motivo per cui è stato scelto per le prove di simulazione. Il diagramma di classificazione di Langelier e Ludwig modificato considerando anche lo ione ammonio (Figura 2) mostra come tutti i campioni siano prevalentemente soluzioni a composizione bicarbonato-alcalina di ammonio. Il bicarbonato si forma dalla fermentazione aerobica di acidi grassi volatili e causa un aumento del pH (Van Gulck *et al.*, 2003).

### 3.3 Composizione mineralogica e composizione chimica dell'acqua di poro

In questo studio sono state utilizzate tre diverse composizioni mineralogiche e, per ogni caso, è stata preventivamente calcolata la corrispondente acqua di poro all'equilibrio.

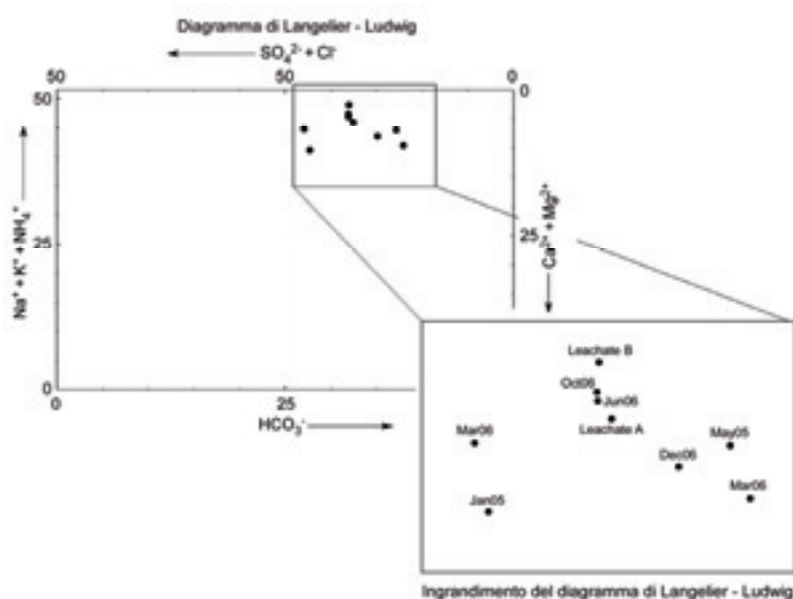


Figura 2. Diagramma di Langelier e Ludwig dove sono riportati gli otto campioni di percolato raccolti nel 2005-2006. Al centro un ingrandimento per notare la posizione dei campioni L<sub>A</sub> e L<sub>B</sub>.  
 Figure 2. Langelier and Ludwig diagram showing the eight samples of leachate collected in 2005-2006. The enlargement in the middle shows the position of samples L<sub>A</sub> and L<sub>B</sub>.

Tabella 3. Caratteristiche chimiche delle due composizioni dei percolati utilizzati, L<sub>A</sub> percolato medio e L<sub>B</sub> campione specifico di percolato. La colonna "analitico" riporta i valori dei parametri chimici analizzati nel percolato.

Table 3. Characteristics of two chemical compositions of the leachate used. L<sub>A</sub>: average leachate, L<sub>B</sub>: sample-specific leachate. The "analytical" column shows the values of the leachate chemical parameters analyzed.

Parametro	Unità di misura	Percolato L <sub>A</sub> Analitico	Percolato L <sub>B</sub> Analitico
Temperatura	°C	23,38	25,5
Conducibilità	µS/cm <sup>2</sup>	17470	33600
pH	-	7,69	7,68
Eh	V	-0,26	-0,27
Bicarbonati	meq/l	147,4	246,4
Cloruri	mg/l	2730	4905
Solfati	mg/l	129	7,7
Solfuri	mg/l	48	70
Nitrati-N	mg N/l	44,9	3,8
Nitriti-N	mg N/l	76,8	-
Ammonio-N	mg N/l	1477	3768
Sodio	mg/l	2180	4181
Calcio	mg/l	136,4	34
Magnesio	mg/l	160,6	113
Potassio	mg/l	1216	2300
COD	mg O <sub>2</sub> /l	3508	6792
Ferro	µg/l	5914	7757
Manganese	µg/l	444	188
Alluminio	µg/l	5448	-
Nickel	µg/l	475	717
Rame	µg/l	179	78
Stagno	µg/l	380	435

Inizialmente è stata utilizzata una mineralogia semplificata (M<sub>0</sub>) costituita solo da illite e clorite in un rapporto volumetrico di 1:1. In seguito sono stati studiati due campioni (M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>) con una composizione mineralogica più complessa, più simile a quella presente nei suoli in cui è ubicata la discarica (Battaglia *et al.*, 2002). La composizione mineralogica del campione M<sub>1</sub> è rappresentata da quarzo, calcite e due fasi argillose: illite e clorite, in rapporto volumetrico 1:1; il campione M<sub>2</sub> ha la stessa composizione del precedente con aggiunta di caolinite ed il rapporto in volume fra illite e clorite è variato a 4:1 (Tabella 4).

Tabella 4. Composizioni mineralogiche utilizzate nelle simulazioni. Unità di misura % in volume.

Table 4. Mineralogical compositions used in the simulations (% vol.).

Caso	Illite	Clorite	Calcite	Quarzo	Caolinite
M <sub>0</sub>	50	50	-	-	-
M <sub>1</sub>	43	40	4	8	-
M <sub>2</sub>	40	12	16	13	4

I parametri chimico-fisici utilizzati nella simulazione numerica sono della banca dati EQ3/6 (Wolery, 1992); la dissoluzione e la precipitazione delle fasi mineralogiche sono controllate cinematicamente. La velocità di reazione è data dal prodotto tra la costante di velocità, che dipende essenzialmente dal pH, e la superficie reattiva. L'espressione matematica della velocità (*r*) è stata presa da Lasaga *et al.* (1984), dove un valore positivo di *r* indica la dissoluzione ed uno negativo la precipitazione.

I parametri cinetici utilizzati nelle simulazioni sono riportati in Tabella 5.

Le acque di poro (AP<sub>0</sub>, AP<sub>1</sub> e AP<sub>2</sub>) utilizzate in questo studio sono di tipo sintetico ottenute equilibrando una soluzione 1 molale di NaCl con le rispettive composizioni mineralogiche M<sub>0</sub>, M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>, per un periodo di 10.000 anni. Le composizioni di AP<sub>0</sub>, AP<sub>1</sub> e AP<sub>2</sub> sono riportate in Tabella 6.

#### 4. Risultati

È stata effettuata una analisi di sensitività (cioè dello studio della variazione della soluzione ottima al variare dei coefficienti del problema) su quattro casi usando le seguenti differenti combinazioni tra composizioni del percolato, fasi mineralogiche e acque di poro:

- caso 1: L<sub>A</sub>+M<sub>0</sub>+AP<sub>0</sub>
- caso 2: L<sub>B</sub>+M<sub>0</sub>+AP<sub>0</sub>
- caso 3: L<sub>A</sub>+M<sub>1</sub>+AP<sub>1</sub>
- caso 4: L<sub>A</sub>+M<sub>2</sub>+AP<sub>2</sub>

I primi due casi riguardano una prova di sensitività

effettuata sul tipo di percolato utilizzato nella simulazione, i cui risultati non saranno qui discussi in quanto molto simili tra loro. Dal punto di vista del comportamento del percolato sono simili anche ai casi 3 e 4. Nei due casi 3 e 4 discussi di seguito, invece è stata effettuata una prova di sensitività riguardante la variazione di composizione mineralogica delle argille.

I risultati delle simulazioni indicano che non avviene una variazione significativa della porosità (Figura 3), se non nei primi centimetri in cui si ha il contatto tra il percolato e la barriera di contenimento. In un primo strato di 2-3 cm precipitano i carbonati, soprattutto calcite, diminuendo la quantità di HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> di cui il percolato è molto ricco (Figura 3). Di conseguenza, in questo tratto la porosità diminuisce dal 30 all'8%. A causa delle condizioni redox iniziali (pE=-4.6) dove, a 25°C, pE = Eh (volts)/0.05916 (Langmuir, 1997) e del valore di pH (circa 7.6) si ha la formazione di pirite; tale fenomeno diminuisce la carica inquinante del percolato. Nello stesso tratto si dissolve anche l'illite in quantità molto piccole.

Tabella 5. Parametri cinetici utilizzati nelle simulazioni di interazione tra percolato e barriera geologica della discarica controllata di Buriano. Solo i minerali principali sono stati riportati per semplificare la tabella. Il meccanismo catalitico (I) è quello acido, mentre il meccanismo catalitico (II) è quello basico.

Table 5. Kinetic parameters used in the simulations of interaction between leachate and geological barrier during controlled discharge at Buriano landfill. Only the major minerals have been reported. The catalytic mechanism (I) is acidic and the catalytic mechanism (II) is basic.

Minerale	k <sub>25</sub>	E <sub>a</sub>	Sup.	Meccanismo catalitico (I)			Meccanismo catalitico (II)		
	(mol/m <sup>2</sup> /s)	(kJ/mol)	(cm <sup>2</sup> /g)	k <sub>25</sub>	E <sub>a</sub>	coeff.	k <sub>25</sub>	E <sub>a</sub>	coeff.
					(mol/m <sup>2</sup> /s)	(kJ/mol)		(mol/m <sup>2</sup> /s)	(kJ/mol)
calcite	1,58E-06	35,4	9,80E+00	6,46E-04	36,1	H+ 0.5			
dolomite	2,95E-12	52,2	9,80E+00	6,46E-08	36,1	H+ 0.5			
quarzo	1,02E-14	87,7	9,80E+00						
caolinite	6,92E-14	22,2	1,52E+02	4,90E-12	65,9	H+ 0.77	8,90E-18	17,9	H+ -0.47
illite	1,66E-13	35	1,52E+02	1,05E-11	23,6	H+ 0.34	3,00E-17	58,9	H+ -0.4
smectite	1,66E-13	35	1,52E+02	1,05E-11	23,6	H+ 0.34	3,00E-17	58,9	H+ -0.4
clorite	3,02E-13	88	9,80E+00	7,76E-12	88	H+ 0.5			
pirite	1,90E-10	56,9	1,29E+01	1,20E-09	56,9	O <sub>2(aq)</sub> 0.5			
dawsonite	1,26E-09	62,76	9,80E+00	6,46E-04	36,1	H+ 0.5			

Tabella 6. Composizione (molalità) dell'acqua di poro (AP) usata nel modello di simulazione dell'interazione tra percolato e barriera geologica della discarica controllata di Buriano (Pisa, Toscana). AP<sub>0</sub>, AP<sub>1</sub> e AP<sub>2</sub> sono equilibrate rispettivamente a M<sub>0</sub>, M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>.

Table 6. Pore water (AP) composition (molality) used in the model simulation of the interaction between leachate and geological barrier during controlled discharge at Buriano landfill (Pisa, Tuscany). AP<sub>0</sub>, AP<sub>1</sub> and AP<sub>2</sub> are equilibrated to M<sub>0</sub>, M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub> respectively.

	pH	pE	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>+2</sup>	SiO <sub>2(aq)</sub>
AP <sub>0</sub>	10,23	-6,26	1,00	8,95E-05	2,56E-03	2,54E-03	2,74E-04	1,00	7,92E-04	1,00E-06	7,80E-17	5,24E-04
AP <sub>1</sub>	9,27	-0,34	1,00	2,39E-04	3,46E-03	2,95E-03	2,17E-03	1,00	5,81E-04	1,00E-06	3,10E-14	9,31E-05
AP <sub>2</sub>	9,70	-0,34	1,00	1,30E-04	3,46E-03	2,87E-03	2,17E-03	1,00	1,07E-03	1,00E-06	1,00E-15	2,80E-04

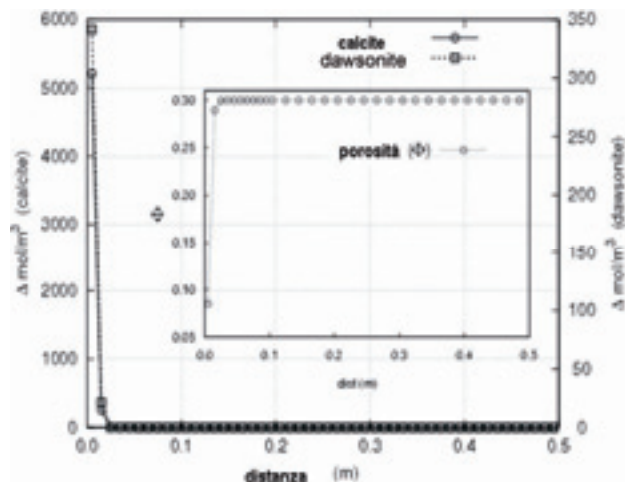


Figura 3. Andamento dei carbonati e della porosità nei primi 50 cm dalla sorgente di percolato.

Figure 3. Evolution of carbonates and porosity within 50 cm of the source of leachate.

Nella Figura 4 (caso 3), dopo i primi 20 cm di contatto tra percolato e barriera argillosa, si ha un'inversione del comportamento dell'illite che tende a riformarsi in maniera stechiometrica rispetto alla dissoluzione della clorite. Nel caso 4, invece, si osserva una minore formazione di illite, conseguenza della diminuita reattività della clorite che si scioglie in quantità minore.

Il fronte di avanzamento della migrazione di percolato all'interno della barriera argillosa viene seguito tramite la diffusione di una specie non reattiva quale l' $^3\text{He}_{(\text{aq})}$ . Inizialmente la concentrazione del tracciante è fissata su 1 mol/kg $_{\text{H}_2\text{O}}$  e alla fine del tempo di simulazione di  $t=100$  anni l' $^3\text{He}_{(\text{aq})}$  arriva ad avere una concentrazione di 1E-05 mol/kg $_{\text{H}_2\text{O}}$  a 2.4 m dal punto di immissione.

La diffusione di percolato all'interno della barriera geologica influenza la composizione chimica dell'acqua di poro sino a una distanza di due metri dal punto di immissione. Il pH e il pE risultano molto sensibili alla miscelazione (Figura 5): alla fine della simulazione (100 anni) nella zona di contatto con il percolato, il pH è sceso ad un valore di 7.5 crescendo poi progressivamente con l'aumento della distanza sino al valore, in equilibrio con l'acqua di poro, di 9.3 per il caso 3 e di 9.7 per il caso 4. Per quanto riguarda lo stato redox è possibile notare che una sua perturbazione si estende anche oltre i due metri; ciò significa che anche una piccola quantità di percolato è sufficiente per variare il pE corrispondente all'acqua di poro.

Da un confronto tra i casi 3 e 4 è possibile notare un differente comportamento del pE. Infatti nel caso 4 il pE è controllato per tutta la lunghezza della barriera dalla diffusione del percolato e il valore finale di pE (-4, -6) è molto più basso di quello iniziale dell'acqua di poro (-0.3); mentre nel caso 3 lo stato redox, negli ultimi pochi cm della barriera, ritorna al valore iniziale dell'acqua di

poro. Ciò è congruente con l'evoluzione del rapporto  $\text{S}^{6+}/\text{S}^{2-}$  in quanto i solfuri passano da una concentrazione prossima allo zero nella regione caratterizzata da un pE minore di -4.5 a zero in prossimità della fine della barriera. Ciò sembra significare che le argille con un rapporto illite:clorite 1:1 sono più efficienti nel sequestrare i solfuri e nel tamponare lo stato redox della soluzione.

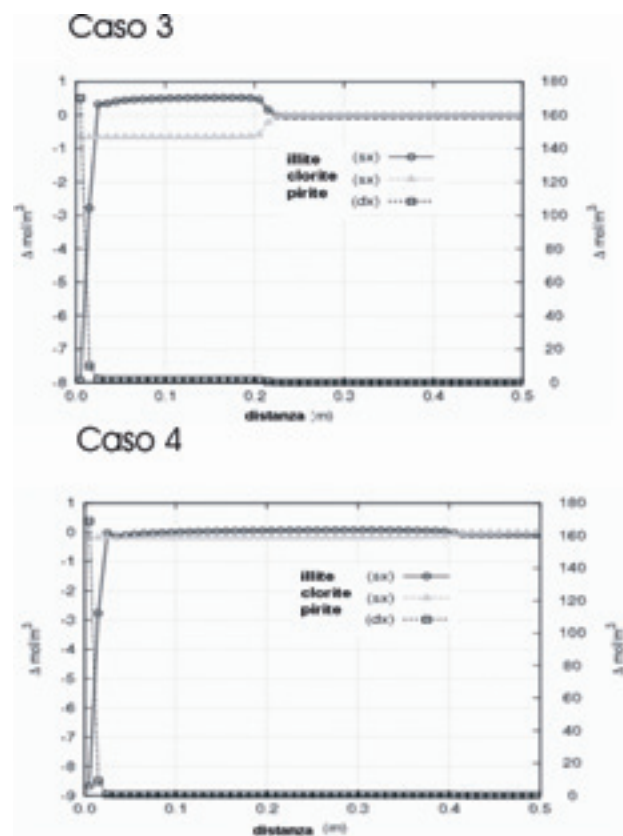


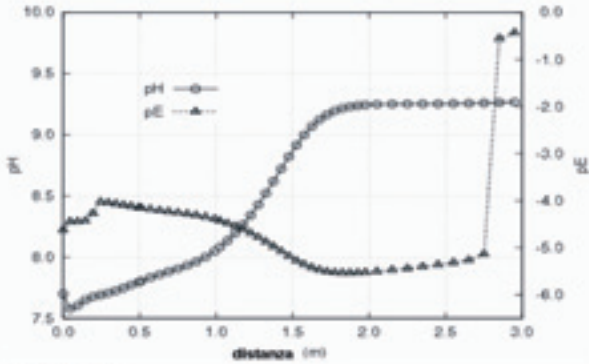
Figura 4. Casi 3 e 4. Trend di dissoluzione illite, clorite e pirite (delta moli di minerale per m<sup>3</sup> di materiale) rispetto alla sorgente di percolato.

Figure 4. Cases 3 and 4. Dissolution trend of illite, chlorite and pyrite (delta moles of ore per m<sup>3</sup> of material) compared to the source of leachate.

L'andamento di  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  and  $\text{HS}^-$  è riportato in Figura 6. All'inizio della barriera la concentrazione di  $\text{HS}^-$  è molto bassa a causa della precipitazione della pirite. Da questa figura è possibile notare un andamento differente nella curva dei solfuri nei casi 3 e 4. Infatti nel caso 4 i solfuri tendono a rimanere in soluzione per una distanza maggiore che nel caso 3. L'andamento dei solfati è invece ben correlabile allo stato redox della soluzione. Per quanto riguarda i cationi (Figura 7), l'effetto maggiore si ha sull'andamento del  $\text{Ca}^{2+}$  che diminuisce inizialmente a causa della precipitazione della calcite e che poi ritorna al valore di equilibrio con l'acqua di poro.



Caso 3



Caso 4

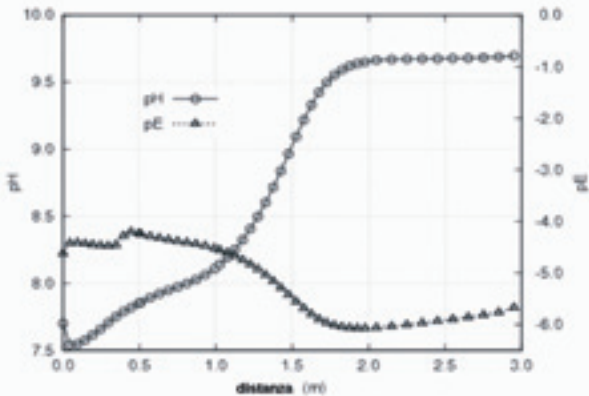
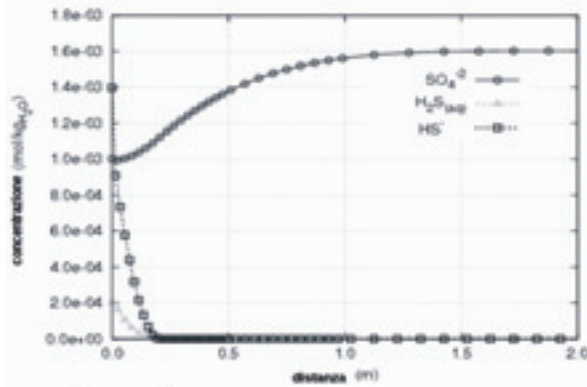


Figura 5. Caso 3 e Caso 4. Andamento del pH e del pE all'interno della barriera geologica ( $t = 100$  anni). Il valore iniziale di pE dell'acqua di poro è circa -0.35 in entrambi i casi.  
 Figure 5. Cases 3 and 4. Evolution of pH and pE within the geological barrier ( $t = 100$  years). The initial value of the pE water pore is about -0.35 in both cases.

Caso 3



Caso 4

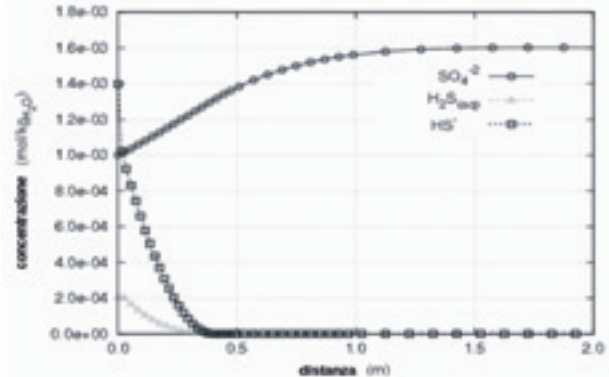


Figura 6. Caso 3 e Caso 4. Andamento delle specie  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2S_{(aq)}$  e  $HS^-$  nella barriera geologica a partire dalla sorgente di percolato ( $t = 100$  anni).  
 Figure 6. Cases 3 and 4. Evolution of  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2S_{(aq)}$  and  $HS^-$  from the source of leachate ( $t = 100$  years) to the geological barrier.

Nell'andamento di  $Mg^{2+}$  si osservano valori più alti nella zona di ingresso del percolato, dovuti probabilmente alla dissoluzione dei minerali argillosi.

La Figura 8 riporta il confronto tra l'andamento del Carbonio Inorganico Totale (TIC) e dell' $NH_4^+$  ottenuto con il modello numerico e con la soluzione analitica dell'equazione della diffusione. Gli andamenti riportati confermano che i processi chimici (principalmente la precipitazione della calcite per il TIC e lo scambio ionico per l' $NH_4^+$ ) accelerano la perdita nel percolato della componente a bicarbonato di ammonio.

## 5. Conclusioni

Gli effetti della diffusione di percolato attraverso una barriera argillosa sono stati studiati mediante un modello numerico cartesiano monodimensionale utilizzando il simulatore TOUGHREACT.

I risultati delle simulazioni indicano che nella discarica di Buriano le alterazioni dello strato impermeabile sono limitate solo ad un piccolo intervallo in prossimità dell'interfaccia percolato/barriera geologica. Le variazioni di porosità sono sostanzialmente indipendenti dalla composizione iniziale del percolato e dalla composizione mineralogica della barriera argillosa. Quest'ultima infatti mantiene la sua composizione mineralogica iniziale e le sue caratteristiche chimico-fisiche eccetto nei primi centimetri. Tali risultati sono estendibili a discariche con composizione mineralogica simile dei suoli incassanti. Durante la diffusione nello strato argilloso, il percolato perde progressivamente le principali componenti in  $HCO_3^-$  e solfuri, a causa della deposizione di carbonati e di pirite. Anche la concentrazione di  $NH_4^+$  diminuisce rispetto al contenuto iniziale nel percolato a causa dei processi di scambio ionico con la matrice argillosa.

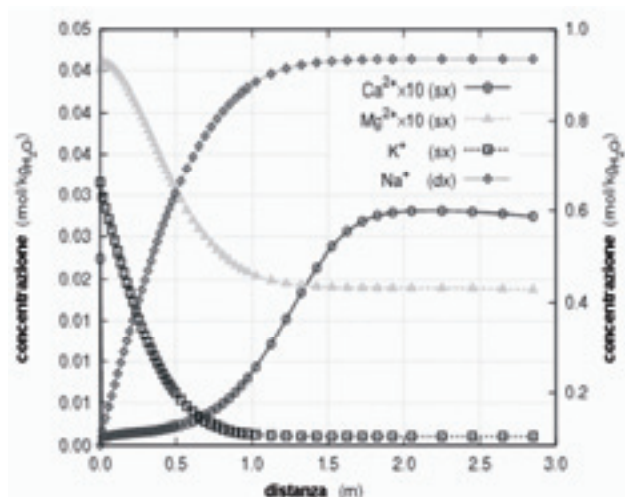


Figura 7. Casi 3 e 4. Andamento delle concentrazioni di  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  nella barriera geologica;  $t = 100$  anni.  
 Figure 7. Cases 3 and 4. Evolution of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  concentrations within the geological barrier;  $t = 100$  years.

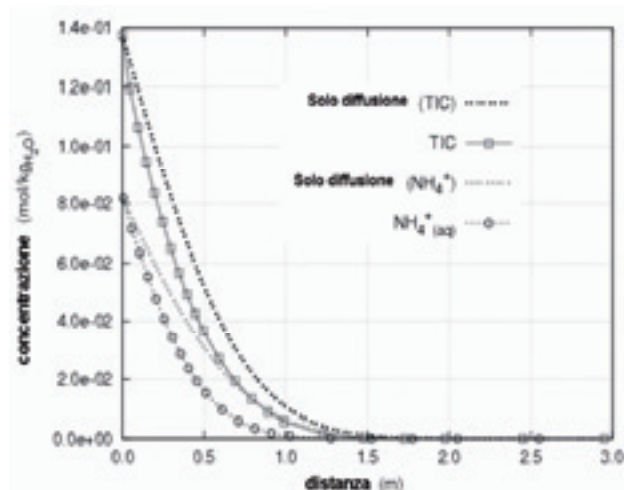


Figura 8. Andamento delle concentrazioni di TIC and  $\text{NH}_4^+$  paragonato al rispettivo andamento se presa in considerazione la sola diffusione;  $t = 100$  anni.  
 Figure 8. Evolution of TIC and  $\text{NH}_4^+$  concentrations with respect to the same trends but considering diffusion only;  $t = 100$  years.

Le prove di sensitività sulle mineralogie della barriera geologica mostrano come le argille con un contenuto più alto in clorite sembrano avere un miglior effetto tampone sulla variazione di pE a causa della maggior precipitazione di pirite e della conseguente riduzione della quantità di solfuri in soluzione.

## Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il prof. Leonardo Leoni dell'Università di Pisa e il dott. Fabio Tateo dell'IGG-CNR di Padova per gli utili consigli durante la revisione del lavoro che hanno portato un notevole contributo nella stesura del testo finale.

## Bibliografia

- APHA, AWWA, WEF (1998). Standard methods for examination of water and wastewater 20th Edition. American Public Health Association, NW.
- Appelo C. A. J., Postma D. (1996). Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam, Netherlands.
- Battaglia S., Leoni L., Sartori F. (2002). Mineralogical and grain size composition of clays developing calanchi and biancane erosional landform. *Geomorphology*, 49, 153-170.
- Bogner J.E., Sweeney R.E., Coleman D., Huitric R., Ririe G.T. (1996). Using isotopic and molecular data to model landfill gas processes. *Waste Management & Research* 14, 367-376.
- Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.J., Heron G. (2001). Review biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16, 659-718.
- Langmuir D. (1997). Aqueous environmental geochemistry, Prentice-Hall Inc.
- Lasaga A. C. (1984). Chemical kinetics of water rock interactions. *J. Geophys. Res.* 89, 4009-4025.
- Lazzarotto A., Sandrelli F., Foresi L.M., Mazzei R., Salvatorini G., Cornamusini G., Pascucci V. (2000). Note illustrative della Carta Geologica d'Italia, Foglio 295 Pomarance. Università degli Studi di Siena, Dipartimento di Scienze della Terra.
- Lo I.M.C., Law W.K.W., Shen H.M. (1999). Risk assessment using stochastic modelling of pollutant transport in landfill clay liners. *Wat. Sci. Tech.* 39 (10-11), 337-341.
- Mora-Naranjo N., Meima J., Haarstrick A., Hempel D.C. (2004). Modelling and experimental investigation of environmental influences on the acetate and methane formation in solid waste. *Waste Management & Research* 24, 763-773.
- Narashima T. N., Witherspoon P.A. (1976). An integrated finite difference method for analyzing fluid flow in porous media. *Water Resour. Res.*, 12, 57-64.
- Pugliesi T. (1998). Relazione geologica di supporto all'ampliamento della discarica di Buriano. P&I Firenze.
- Van Gulck J.F., Rowe K.R., Rittmann B.E., Cooke A.J. (2003). Predicting biogeochemical calcium precipitation in landfill leachate collection systems. *Biodegradation*. Kluwer Academic Publisher, 14, 331-346.
- Walter A. L., Frind E. O., Blowes D. W., Ptacek C. J., Molson J., W. (1994). Modelling of multicomponent reactive transport in groundwater. I Model development and evaluation. *Water Resour. Res.*, 30, 3137-3148.
- Wolery T. J. (1992). EQ3/6: Software package for geochemical modelling of aqueous systems: Package overview and installation guide (V 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory Report, Livermore, California.
- Xu T., Sonnenthal E., Spycher N., Pruess K. (2004). TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive Geochemical Transport in Variably Saturated Geologic Media. LBNL-55460.



## Misure in continuo di CO<sub>2</sub> in atmosfera mediante uso di sistemi laser IR in aree con emissioni naturali ed antropogeniche di gas

Fabrizio Cuccoli<sup>1</sup>, Luca Facheris<sup>2</sup>, Orlando Vaselli<sup>3</sup>, Franco Tassi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CNIT, Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Università di Firenze, fabrizio.cuccoli@unifi.it

<sup>2</sup> Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Università di Firenze, luca.facheris@unifi.it

<sup>3</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, orlando.vaselli@unifi.it, franco.tassi@unifi.it

*Continuous measurements of CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere by IR laser systems in areas of the natural and anthropogenic gas emission*

**ABSTRACT:** Direct and instantaneous measurements of gas concentrations of molecular species along air optical paths with a length up to 1 km can be performed by using IR compact laser systems. Laser devices for measuring air concentrations of CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> are available and ready to be used in extensive measurement applications. Extensive measurement campaigns of CO<sub>2</sub>- rich emission in natural and anthropogenic environments were carried out and different configurations and data processing procedures were tested. Single-optical links with time-continuous measurements were used to investigate the mechanisms of discharge and diffusion of CO<sub>2</sub> in the atmosphere from CO<sub>2</sub>-rich manifestations. Multi-optical link measurement networks were used to estimate the CO<sub>2</sub>- flux by spot sources. Data obtained during five years of CO<sub>2</sub> measurements allow to propose a monitoring system based on multilink IR measurements for the time-continuous control of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>S gas fluxes by sensitive areas as well as for waste disposal sites.

**Key terms:** Volumetric monitoring, Gas emission, IR laser, Tomographic reconstruction, Atmospheric gas remote sensing

**Termini chiave:** Monitoraggio volumetrico, Emissione di gas, Laser IR, Ricostruzione tomografica, Telerilevamento gas atmosferici

### Riassunto

Utilizzando dispositivi laser all'infrarosso è possibile misurare istantaneamente la concentrazione delle molecole gassose in atmosfera lungo percorsi ottici di lunghezza fino al chilometro. Tra le molecole che si possono misurare con questi dispositivi ci sono CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> ed il livello tecnologico raggiunto dai sistemi laser è tale da poter garantire operazioni di misura intensive e in modalità tempo continuo direttamente nei siti di interesse.

Campagne intensive per la misura delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera sono state realizzate in prossimità di aree di emissione di CO<sub>2</sub> sia in ambienti naturali che antropogenici. Gli obiettivi di tali campagne di misura erano la verifica della funzionalità dei sistemi laser e delle potenzialità applicative di specifiche configurazioni di misura e di procedure di elaborazione dati. Tra queste vi sono campagne di misure su singolo percorso ottico per studiare i meccanismi di rilascio e diffusione della CO<sub>2</sub> in atmosfera quando questa viene emessa da manifestazioni significative di origine naturale. Tramite queste misure è stato possibile identificare alcune importanti correlazioni fra le condizioni atmosferiche e le condizioni di accumulo

e stagnazione a terra della CO<sub>2</sub>.

Attraverso ulteriori campagne di misura con percorsi ottici multipli sono stati studiati sistemi di monitoraggio dei flussi di emissione sia da sorgenti puntiformi che da sorgenti diffuse. L'elaborazione a carattere tomografico delle misure *multilink* che insistono su un'area limitata permette di ricostruire il campo di concentrazione bidimensionale e tridimensionale della specie gassosa sotto misura sul volume di atmosfera in corrispondenza delle sorgenti superficiali di emissione. La misura del campo di concentrazione di gas in atmosfera congiuntamente alla misura dello stato di dispersione dell'atmosfera permette di stimare il flusso di emissione attraverso l'impiego di modelli di diffusione atmosferica.

Sulla base dei risultati ottenuti in 5 anni di misure viene qui proposto un sistema di monitoraggio per il controllo tempo continuo delle emissioni di CO<sub>2</sub> da aree sensibili come quelle destinate al deposito dei rifiuti solidi urbani, potenzialmente utilizzabile anche per CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S. Tale sistema è basato sulle misure laser di concentrazione in atmosfera su percorsi ottici lineari, su tecniche di elaborazione tomografica e su modelli di diffusione atmosferica di sostanze gassose.

## 1. Introduzione

Per mezzo di sistemi laser portatili IR (infrarosso) basati sulle tecniche DSA (assorbimento spettrale differenziale) (McCartney, 1982) è possibile misurare la concentrazione in aria di specie gassose (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S) in tempo reale, lungo percorsi ottici di lunghezza fino ad 1 km, in prossimità di aree di emissione di origine sia naturale che antropica, quali i siti di stoccaggio di rifiuti solidi urbani. Questo metodo ha un grado di affidabilità tale da poter essere impiegato su campo in maniera intensiva e continuativa (Tulip, 1997, 2001). È importante sottolineare che le specie gassose indicate sono i principali componenti di biogas di origine antropica ed il loro monitoraggio riveste quindi un ruolo dominante per la corretta gestione degli impianti preposti al trattamento dei rifiuti. Inoltre, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> hanno un notevole impatto sull'ambiente in quanto importanti gas serra.

In questo lavoro è descritto il principio di funzionamento della tecnica DSA con laser IR. Sono inoltre presentati dati relativi a concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera ottenuti nel corso di campagne di misura effettuate in continuo su singolo percorso ottico con l'utilizzo di un apparecchio Gasfinder 2.0, che consta di un'unità ricetrasmittente laser NIR (vicino infrarosso). I risultati di queste misure sono stati utilizzati per comprendere i meccanismi di rilascio e diffusione della CO<sub>2</sub> in atmosfera da sorgenti multiple a basso ed alto flusso di emissione, come nel caso delle emanazioni gassose dell'area di Campiglia d'Orcia (Siena, Italia), nelle quali si sono verificati incidenti a persone ed animali a causa dell'accumulo della CO<sub>2</sub> a terra (Tassi *et al.*, 2008). Tali misure sono state cioè indirizzate all'individuazione dei meccanismi di accumulo di CO<sub>2</sub> a terra in relazione allo stato emissivo delle sorgenti naturali, alle condizioni altimetriche del terreno ed alle condizioni atmosferiche, in modo da definire le situazioni di rischio al variare di tali parametri (Vaselli *et al.*, 2006). Anche nei siti di stoccaggio dei rifiuti solidi urbani (ad es. Case Passerini, Firenze) sono state effettuate misure di CO<sub>2</sub>. Anche in questo caso sono state evidenziate correlazioni tra la dinamica della concentrazione della CO<sub>2</sub> in aria nelle zone prossime alle superfici di emissione e le condizioni atmosferiche.

Ulteriori campagne di misura a singolo *link* e *multilink* sono state impiegate in zone di emissione gassosa con l'obiettivo di stimare i flussi di CO<sub>2</sub> da sorgenti puntiformi e diffuse applicando modelli di diffusione atmosferica alle misure di concentrazione in atmosfera ottenute con il sistema laser (Cuccoli *et al.*, 2006a, 2006b; Belotti *et al.*, 2003) Sulla base di queste ultime sperimentazioni, è allo studio un progetto di un sistema volumetrico di monitoraggio, sempre basato su misure laser di concentrazione lungo percorsi ottici, in grado di controllare in modalità permanente e tempo continuo i flussi di emissione di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S da siti sensibili

quali quelli di stoccaggio dei rifiuti solidi urbani. Nell'ambito di questo lavoro sono quindi illustrate le potenzialità di questo sistema di misura e monitoraggio fornendo una stima degli errori di misura dei flussi basata su simulazioni *software* di modelli di diffusione atmosferica. A conclusione del lavoro è inoltre presentato e discusso un esempio di scenario di monitoraggio.

## 2. Principi e dispositivi di misura

Il principio di misura (rivelazione armonica dell'attenuazione spettrale; Tulip, 2001) si basa sulla capacità delle molecole gassose presenti in atmosfera di sottrarre energia ad una radiazione elettro-magnetica (e.m.) che si propaga nell'atmosfera da un trasmettitore ad un ricevitore. Quando la lunghezza d'onda della radiazione coincide con quelle di risonanza delle molecole, queste tendono ad assorbire energia alla radiazione (McCartney, 1982). L'effetto di questo assorbimento sulla radiazione propagante da un trasmettitore ad un ricevitore è una perdita di energia sul ricevitore. Questa perdita di energia può essere espressa tramite la Legge di Lambert Beer (Hinkley, 1976; Measures, 1983):

$$\frac{dI(\lambda, z)}{dz} = -\alpha(\lambda, z) \cdot I(\lambda, z)$$

dove  $I(\lambda, z)$  ed  $\alpha(\lambda, z)$  rappresentano, rispettivamente, l'irradianza spettrale ed il coefficiente di attenuazione in  $z$  alla lunghezza d'onda  $\lambda$  ipotizzando una propagazione in direzione  $z$ . I sistemi laser come quello utilizzato in questo lavoro (Figura 1a) sfruttano la proprietà di assorbimento delle molecole atmosferiche nel vicino infrarosso (1-4  $\mu\text{m}$ ). Il trasmettitore, costituito da un diodo laser accordabile, emette una radiazione laser monocromatica che viene collimata ed inviata verso un retroriflettore passivo (Figura 1b). Quest'ultimo riflette indietro verso il trasmettitore la radiazione laser incidente dove viene intercettata da un ricevitore costituito da un foto-diodo. Il rapporto fra la potenza emessa e quella ricevuta è funzione della quantità di molecole presenti nel volume di spazio compreso fra trasmettitore e retro-riflettore (Figura 2) che sono in grado di interagire (assorbimento) con la radiazione monocromatica emessa. La misura del rapporto di potenza viene poi ripetuta variando la lunghezza d'onda dell'emissione laser in modo da interessare l'intera larghezza spettrale della figura roto-vibrazionale (Hinkley, 1976) di assorbimento IR delle molecole gassose nelle condizioni termodinamiche atmosferiche. Tale rapporto, funzione della lunghezza d'onda, viene pertanto utilizzato come parametro per stimare la concentrazione media della molecola gassosa sotto osservazione. Questo parametro viene poi confrontato con un eguale rapporto di potenza ottenuto su un percorso ottico interno al dispositivo dove è presente una cella con concentrazioni campioni note

delle molecole gassose di interesse.

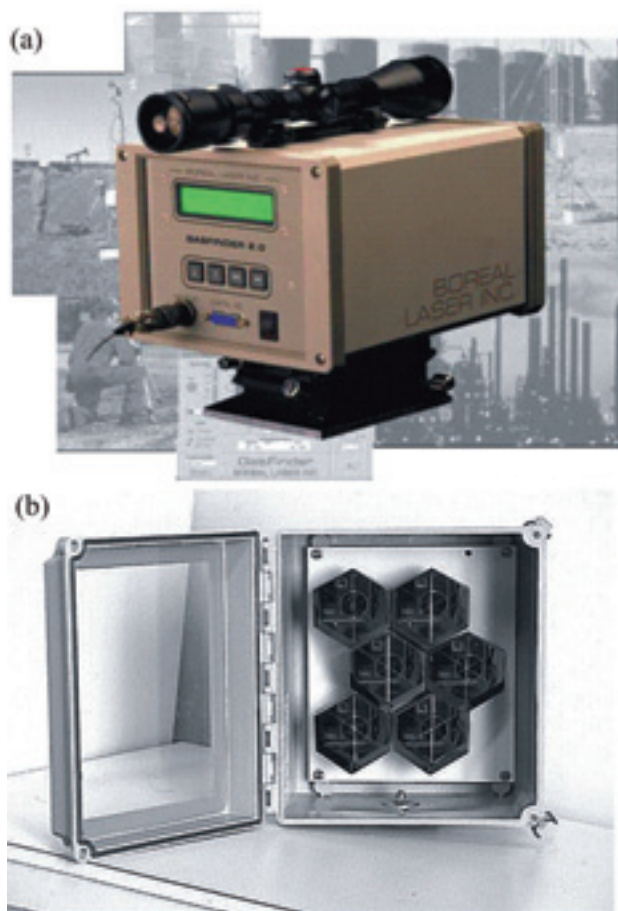


Figura 1. a) Unità laser ricetrasmittente e b) retroriflettore.  
Figure 1. a) Receiving-transmitting unit e b) retroreflector.



Figura 2. Schema di monitoraggio.  
Figure 2. Monitoring scheme.

Riassumendo, il valore di concentrazione media della molecola di interesse viene ottenuto come confronto tra le misure esterne (Figura 2) (trasmettitore - retroriflettore) e quelle interne (cella campione). Il sistema utilizzato in

questo lavoro è un GasFinder 2.0 della Boreal (Canada) per la misura della CO<sub>2</sub>. Il diodo laser lavora intorno alla frequenza di 1580 nm dove la molecola di CO<sub>2</sub> presenta una singola linea di assorbimento (Rothman *et al.*, 1998). Le specifiche di lavoro vengono fornite in termini di sensibilità di misura, fornita in ppm (parti per milione per metro) e massima distanza tra trasmettitore e ricevitore. Nel caso della CO<sub>2</sub> la sensibilità è di 1000 ppm su percorsi ottici di lunghezza fino ad 1 km e di 1 ppm e 20 ppm rispettivamente per CH<sub>4</sub> e per H<sub>2</sub>S. Questo indica che, assumendo una concentrazione di fondo della CO<sub>2</sub> di circa 380 ppm, è necessario un percorso ottico di almeno 3 m e che, su un percorso ottico di 1 km, il valore di concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera produce una misura di 380.000 ppm di CO<sub>2</sub>.

### 3. Campi di studio

Nel corso degli ultimi 5 anni sono state effettuate molteplici campagne di misura (Cucoli *et al.*, 2000, 2002, 2006a, 2006b, 2007; Belotti *et al.*, 2003; Vaselli *et al.*, 2006; Moretti *et al.*, 2007; Tassi *et al.*, 2008) con il duplice obiettivo di verificare le funzionalità e l'affidabilità dei dispositivi laser e di studiare le potenziali applicazioni di sistemi di telerilevamento quantitativo delle emissioni in atmosfera. Sono state condotte riprese in vari ambienti tra cui quelli geotermici, vulcanici, industriali, urbani e discariche di rifiuti solidi urbani. In questa sezione sono riportati alcuni dei risultati delle campagne sperimentali evidenziando per ogni caso le modalità d'uso delle misure laser in tempo continuo per ottenere informazioni sullo stato e sulla dinamica di emissione nei diversi campi applicativi.

#### 3.1 Bagni di S. Filippo - Canale dell'Inferno

La zona in esame, localizzata tra Campiglia d'Orcia e Bagni di S. Filippo (Siena, Italia) (Figura 3), è caratterizzata da aree di emissione di gas localizzate lungo un fosso all'interno di una piccola valle attraversata da una strada carrozzabile di montagna (Figura 4). I gas emessi raggiungono concentrazioni di CO<sub>2</sub> del 97% con un flusso complessivo valutato nell'ordine di 100 ton/giorno (Vaselli *et al.*, 2006; Tassi *et al.*, 2008). L'obiettivo è stato quello di individuare i massimi livelli di concentrazione raggiungibili in aria ad altezza uomo e determinare le eventuali condizioni atmosferiche favorevoli all'accumulo a terra della CO<sub>2</sub>.

A questo scopo sono state effettuate misure in continuo per almeno 24 ore su singolo percorso ottico congiuntamente alla rilevazione dei principali parametri atmosferici. Nelle Figure 5 e 6 sono riportate due delle molteplici rilevazioni condotte. Dall'analisi delle relazioni tra i parametri atmosferici e i livelli di concentrazione, relative alle misure eseguite il 27-28 marzo 2006 (Figura 5), risulta che:

- la CO<sub>2</sub> in aria ha un comportamento estremamente dinamico (da 400 a oltre 15.000 ppm), con



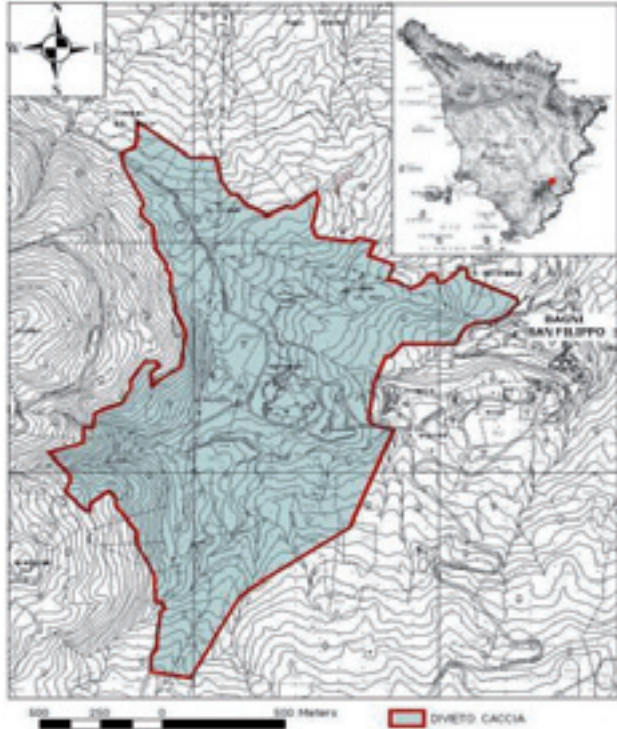


Figura 3. Carta topografica della zona tra Campiglia d'Orcia e Bagni di S. Filippo (Siena, Italia).  
*Figure 3. Topographic map of Campiglia d'Orcia and Bagni di S. Filippo (Siena, Italia).*

- variazioni di concentrazione estremamente repentine in funzione delle condizioni atmosferiche;
- le condizioni atmosferiche dalle ore 18.00 alle 22.00 (vento debole e campo termico in discesa) sono le più favorevoli al verificarsi di accumulo di CO<sub>2</sub> a terra. La variazione di queste condizioni (aumento termico causato da copertura nuvolosa dalle ore 21.45 alle 22.00) porta ad un repentino e temporaneo decremento della concentrazione di CO<sub>2</sub>;
  - dalle ore 22.45 alle 04.00 il cambio del campo di vento (2-4 m/s da Ovest) ed un nuovo episodio di aumento termico sfavorisce le condizioni di accumulo a terra;
  - 15.000 ppm (1,5% vol) risulta essere, in condizioni favorevoli ad accumulo, la concentrazione di CO<sub>2</sub> media a mezzo metro di altezza dal suolo, un valore estremamente significativo in termini di pericolosità.

Le misure eseguite l'8 e 9 giugno 2006 (Figura 6) conducono alle stesse considerazioni precedentemente esposte. Risulta inoltre che esiste una alta correlazione tra la concentrazione di CO<sub>2</sub> in aria ed il passaggio giorno-notte. Nel periodo notturno, venti deboli da Sud favoriscono l'accumulo fino a valori intorno a 10.000 ppm; nel periodo diurno e di cielo sereno (forte irradiazione) venti occidentali moderati impediscono l'accumulo e favoriscono il mescolamento con l'atmosfera. Le fasi di assenza di transitori notturni e diurni sono le più adatte per definire le condizioni atmosferiche favorevoli ad accumuli di CO<sub>2</sub> a terra.



Figura 4. Area di emissione "Canale dell'Inferno" con evidenziato il percorso ottico di misura.  
*Figure 4. Picture of the emission area "Canale dell'Inferno" with the optical measurement path.*

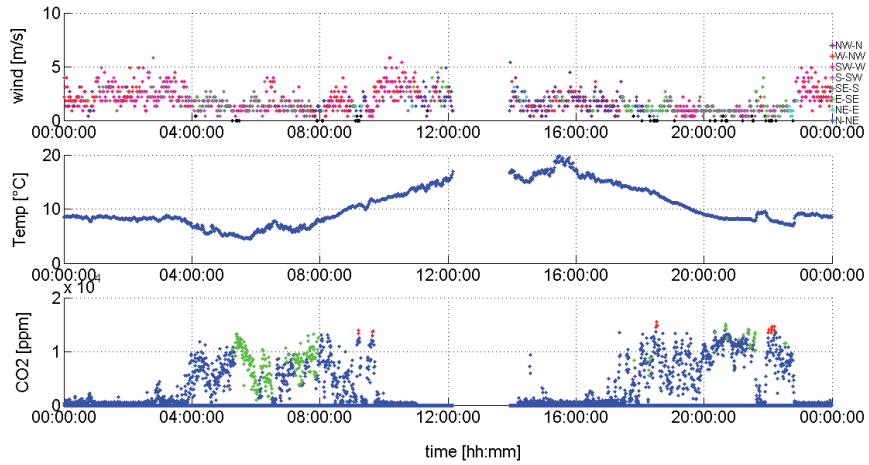


Figura 5. Misure del 27-28 marzo 2006. Alto-basso: campo di vento, temperatura, concentrazione di CO<sub>2</sub>.  
 Figure 5. March 27-28, 2006 measurements. Top-Down: Wind, Temperature, CO<sub>2</sub> concentration.

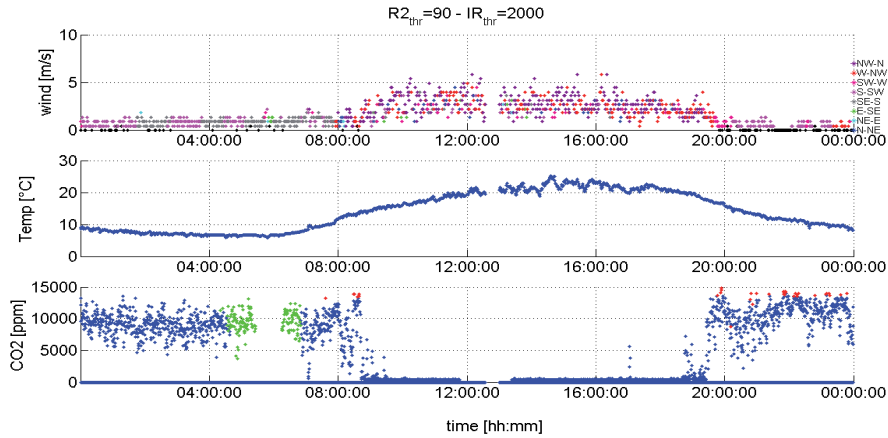


Figura 6. Misure del 8-9 giugno 2006. Alto-basso: campo di vento, temperatura, concentrazione di CO<sub>2</sub>.  
 Figure 6. June 8-9, 2006 measurements. Top-Down: Wind, Temperature, CO<sub>2</sub> concentration.

### 3.2 Bagni di S. Filippo – Buca delle Colline

Questa zona, come la precedente, è localizzata tra Campiglia d’Orcia e Bagni di S. Filippo. Dal punto di vista morfologico è caratterizzata da una depressione di 8 m circa con un diametro di oltre 50 m, entro la quale si localizza una manifestazione emissiva. Il flusso di CO<sub>2</sub> non è particolarmente elevato (≈ 1 ton/giorno), ma la conformazione del luogo rende favorevole la condizione di accumulo di CO<sub>2</sub> che talvolta tende a riempire l’intero avvallamento con fenomeni di trascinamento nelle aree depresse adiacenti, fenomeno che ha causato la morte di un cacciatore e del suo segugio il 19 Novembre 2003 (e.g. Vaselli *et al.*, 2006; Tassi *et al.*, 2008). Attualmente la sola area della “buca” è debitamente recintata mentre è in fase di allestimento un allargamento della stessa che comprenda anche le aree depresse circostanti. Motivo delle sperimentazione è stato quello di studiare i fenomeni di riempimento e svuotamento della depressione per determinare la configurazione atmosferica tale da favorire la condizione di accumulo di CO<sub>2</sub>.



Figura 7. Area di emissione “Buca delle Colline” con evidenziati i percorsi ottici di misura.  
 Figure 7. Picture of the “Buca delle Colline” with the optical measurement path.



A questo scopo sono state predisposte delle misure in continuo durante le ore diurne del 9 giugno 2006 su due percorsi ottici: uno radente il bordo della depressione e l'altro all'interno della depressione stessa, come evidenziato in Figura 7. I risultati delle misure sono riportati in Figura 8. Le misure temporalmente alternate sulle due tratte mostrano che il 9 giugno 2006 non sussistevano le condizioni per un accumulo significativamente pericoloso di CO<sub>2</sub> (valori medi

inferiore ai 1.000 ppm). Invece, sono stati evidenziati ripetuti episodi di svuotamento della buca, in relazione a condizioni atmosferiche tali da causare mescolamento degli strati d'aria prossimi al suolo, individuate dalla sequenza di picchi a 4.000-7.000 ppm (Figura 8). Tali valori, che pure rappresentano una significativa anomalia di concentrazione di CO<sub>2</sub>, non raggiungono mai quelli misurati nella valle dell'Inferno, indicando una portata di emissione decisamente inferiore.

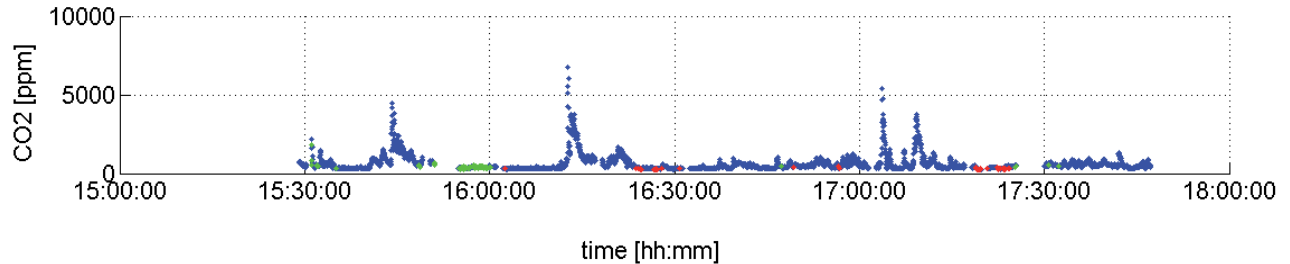


Figura 8. Concentrazione di CO<sub>2</sub> nella “Buca delle Colline”.  
Figure 8. CO<sub>2</sub> concentration in the “Buca delle Colline” site.

### 3.3 Firenze: discarica di Case Passerini

Il sito preso in esame è la discarica di RSU (rifiuti solidi urbani) di Case Passerini (Figura 9), periferia nord della città di Firenze (per una descrizione del sito si veda Tassi *et al.*, 2008, questo volume). Lo scopo della sperimentazione è stato quello di capire se il comportamento della CO<sub>2</sub> in aria riproponesse in modo

qualitativo quello osservato nella zona Bagni di S. Filippo dove i cammini ottici fissati in prossimità di una delle zone di emissione puntuale erano interessati dal passaggio di masse di CO<sub>2</sub>. In questo caso il percorso ottico è stato posizionato sopra l'intera massa di rifiuti costituenti il corpo di discarica.



Figura 9. Foto area del sito di Case Passerini, Firenze.  
Figure 9. Picture of the “Case Passerini” site, Florence, Italy.



Dall'analisi delle relazioni tra i parametri atmosferici e l'andamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in aria (Figura 10) si evidenzia che nelle ore notturne, in corrispondenza dei momenti di assenza di vento, vi siano aumenti di

concentrazione repentini, presumibilmente relazionati a sorgenti emissive interne al corpo della discarica ma anche associabili all'influenza della vicina rete autostradale.

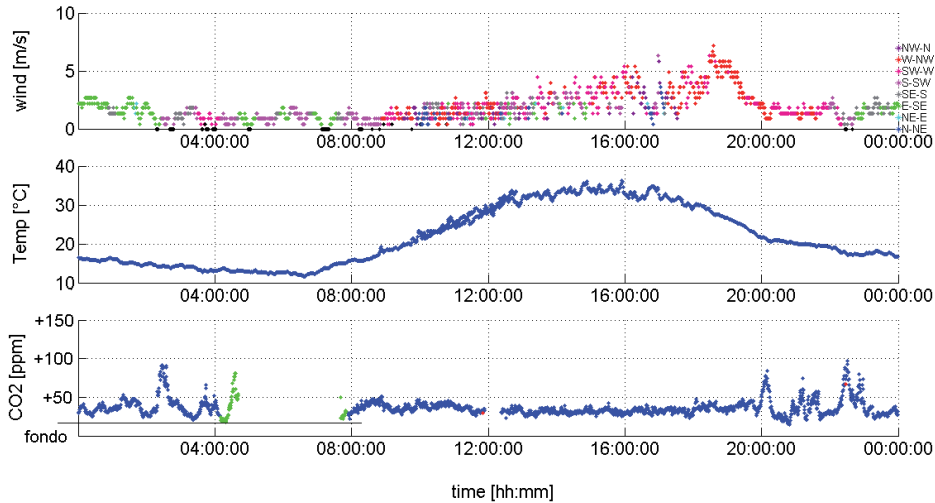


Figura10. Misure del 31 agosto-1 settembre 2006. Alto-basso: campo di vento, temperatura, concentrazione di CO<sub>2</sub>.  
Figure10. August 31-September 1, 2006 measurements. Top-Down: Wind, Temperature, CO<sub>2</sub> concentration.

#### 4. Sistema di controllo volumetrico

Il fatto di poter disporre di misure in tempo reale ed in continuo per la determinazione della concentrazione di gas come CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S in atmosfera ha suggerito di studiare la possibilità di realizzare dei sistemi di monitoraggio laser per la stima del flusso di biogas prodotto dalle aree emissive come i siti di stoccaggio dei rifiuti solidi urbani.

Il sistema presentato in questo lavoro prevede il monitoraggio delle concentrazioni di gas sulle superfici del volume di aria soprastante l'area di emissione su cui effettuare una misura di flusso areale. Considerando un parallelepipedo come volume di monitoraggio (Figura 11), le superfici sulle quali misurare la concentrazione in aria sono le 4 verticali più la superficie di copertura. Tramite l'elaborazione di queste misure, insieme alla conoscenza dei meccanismi di trasporto del gas in atmosfera, è possibile stimare la quantità di gas che "esce" dal volume. Come indicato dalla legge di conservazione di massa, la quantità di gas in uscita è pari a quanto immesso dalla sesta superficie, che è la superficie di ingresso del gas proveniente da un'area caratterizzata da emissione costante in condizioni atmosferiche stabili. Pertanto, dalla stima della quantità di gas in uscita si determina la quantità di gas emesso dalla superficie a terra. La misura della concentrazione superficiale sulle 5 superfici può essere ottenuta mediante una rete di percorsi ottici laser (Figura 11) che insistono sulle superfici di misura.

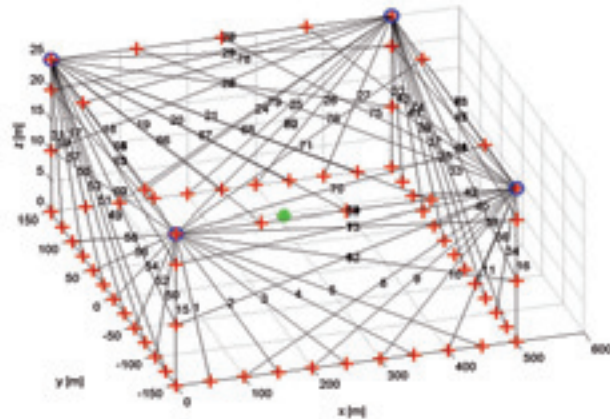


Figura 11. Rete di percorsi ottici di misura localizzati sulle 5 superfici che definiscono un parallelepipedo come volume di monitoraggio.

Figure 11 – Optical measurement network located over the 5 surfaces that define a parallelepiped as monitoring volume.

Attraverso elaborazione tomografica delle misure di concentrazione lineare (Cuccoli *et al.*, 2000b; Manneschi *et al.*, 2004) sui percorsi ottici di una stessa superficie si ottiene la stima della concentrazione superficiale.

Nel caso valgano le condizioni di diffusione gaussiana e con vento orizzontale come causa principale di trasporto, una stima del flusso si può ottenere semplicemente come prodotto tra la concentrazione media misurata sulla superficie verticale sopravento e la velocità del vento.

## 5. Analisi delle prestazioni con simulatori software

Tramite l'impiego di modelli di diffusione è possibile simulare le condizioni di concentrazione a partire dalla conoscenza delle sorgenti di emissione in termini di localizzazione e portata. In Figura 12 è riportato il campo di concentrazione prodotto da una sorgente puntiforme di emissione di 32 t/d di CO<sub>2</sub> applicando il modello del pennacchio sottile (Senfield, 1986) con un vento orizzontale di 1 m/s e ipotizzando un valore di fondo atmosferico di 350 ppm CO<sub>2</sub>.

La Figura 13 mostra il campo di concentrazione sulla superficie sopravvento di estensione pari a 4.500 m<sup>2</sup> e posta ad una distanza di 200 m dalla sorgente. Il valore medio della concentrazione su questa superficie è pari a 396 ppm. In questo caso le condizioni di diffusione sono tali da convogliare praticamente l'intera massa di gas emesso all'interno della superficie sopravvento. Pertanto, moltiplicando il valore medio di concentrazione decurtato del valore di fondo (46 ppm) per l'estensione della superficie (4.500m<sup>2</sup>) e per la velocità del vento (1 m/s) si ottiene praticamente il flusso di emissione (32 t/d).

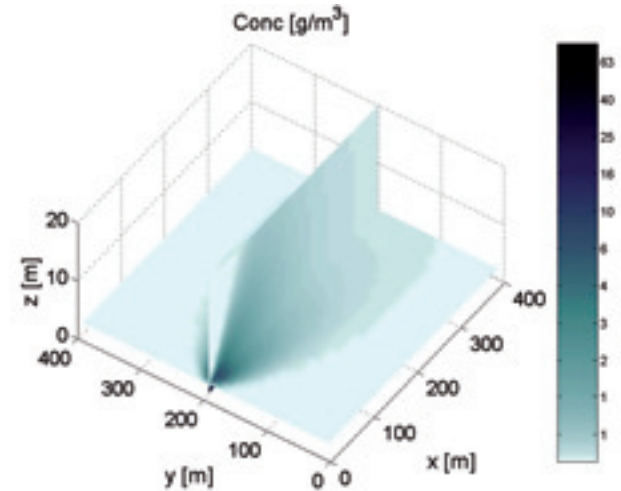


Figura 12. Esempio di diffusione da una sorgente puntiforme localizzata in (0,200,0) m supponendo l'atmosfera in classe di stabilità 'A' e un vento di 1 m/s.

Figure 12 Diffusion example by a point source located in (0,200,0) m supposing the atmosphere in the 'A' stability class with a 1 m/s wind.

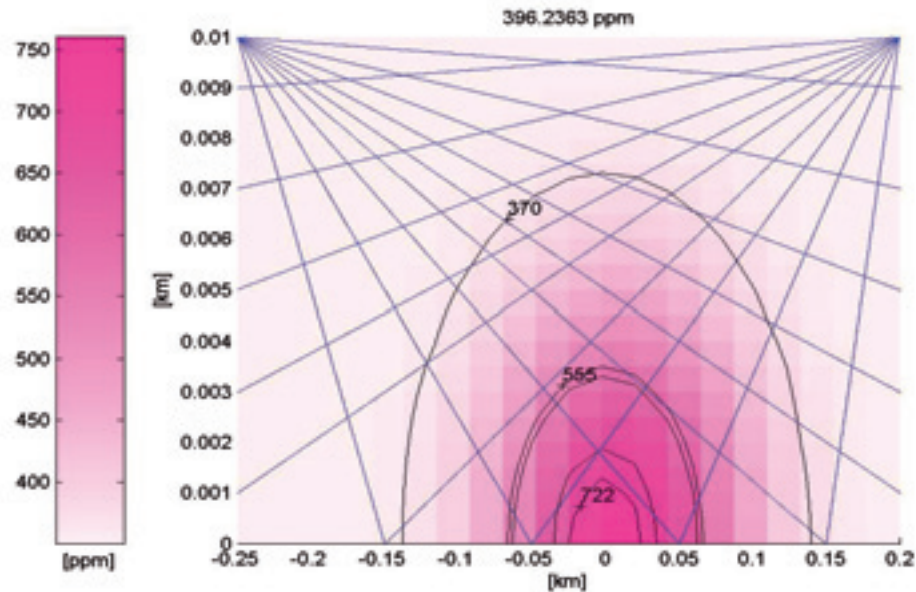


Figura 13. Valori di concentrazione di CO<sub>2</sub> sulla superficie verticale sopravvento posta a 200 m di distanza dalla sorgente puntiforme con schematizzata una rete di 18 percorsi ottici di misura.

Figure 13. CO<sub>2</sub> concentration over the vertical surface located 200 m far from the point source and the scheme of a 18 optical link network.

Come precedentemente descritto, la misura della concentrazione media superficiale può essere stimata attraverso l'elaborazione tomografica delle misure di concentrazione lineare su percorsi ottici che attraversano la superficie di misura. Nella Figura 13 è rappresentata una possibile rete di percorsi ottici di misura per le superfici verticali. Utilizzando i valori di concentrazione

lineare di questa rete si ottiene un valore medio di 387 ppm.

Tralasciando gli aspetti teorici delle tecniche di inversione tomografica (per una descrizione approfondita si veda Kihm *et al.*, 1996; Cuccoli *et al.*, 2003; Belotti *et al.*, 2004), risulta vero che maggiore è il numero dei percorsi e minore è l'errore di stima del valor medio e che

la topologia della rete di percorsi ottici incide nelle prestazioni di ricostruzione a parità di numero di percorsi (Cuccoli *et al.*, 2007b).

Poiché in questo tipo di applicazioni non è pensabile di poter disporre di un elevato numero di percorsi (sia per motivi di costi che per gli aspetti di complessità sistemistica che impongono di localizzare i ricetrasmittitori laser in pochi punti) un aspetto fondamentale da approfondire è l'analisi delle prestazioni di stima delle concentrazioni superficiali al variare della topologia della rete di misura, delle possibili condizioni di diffusione e delle condizioni di emissione.

Le attività di ricerca sono concentrate su questo tipo di studio e mirano ad ottenere un'analisi completa di prestazioni basata su simulazioni Montecarlo applicate a diverse condizioni di emissione e di diffusione atmosferica. L'obiettivo finale è quello di fornire una topologia di reti di misura efficienti in termini di rapporto tra affidabilità di stima e costi.

## 6. Conclusioni

Le campagne sperimentali di misura della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera hanno mostrato l'affidabilità dei sistemi laser IR nella misura a distanza e in tempo continuo delle concentrazioni di gas. L'analisi delle misure di tali campagne ha mostrato un'alta correlazione tra le condizioni atmosferiche e le condizioni di emissione e diffusione dei gas emessi dal suolo.

## Bibliografia

- Belotti C., Cuccoli F., Facheris L., Vaselli O. (2003). An application of tomographic reconstruction of atmospheric CO<sub>2</sub> over a volcanic sites based on open-path IR Laser measurement. *IEEE Transact. Geosci. Rem. Sensing*, 41, 2629-2637.
- Belotti C., Cuccoli F., Manneschi A. (2004). Genetic algorithms for the tomographic reconstruction of 2D concentration fields of atmospheric gas. *Geoscience and Remote Sensing Symposium*, 2004. *IGARSS '04. Proceedings*, 2004 IEEE International, 3, 2170-2173.
- Cuccoli F., Vaselli O., Minissale A., Giuli D., Tanelli S., Facheris L. (2000a). Monitoring gaseous emission from terrain through tomographic techniques in the infrared spectral region. *IGARSS 2000*, Honolulu, Hawaii (USA), 1, 278-280.
- Cuccoli F., Facheris L., Tanelli S., Giuli D. (2000b). Infrared tomographic system for monitoring the two-dimensional distribution of atmospheric pollution over limited areas. *Geoscience and Remote Sensing*, *IEEE Transactions*, 38, (4), 1922-1935.
- Cuccoli F., Facheris L., Vaselli O., Belotti C. (2002). Atmospheric CO<sub>2</sub> measurements over an active volcanic site using an IR laser system. *Proceed. SPIE's international Symposium*, Seattle, WA (USA), Jul. 2002, Vol. 4817, 233-240.
- Cuccoli F., Vaselli O., Nisi B. (2006). Apparat laser per il telerilevamento atmosferico della CO<sub>2</sub> e camera di accumulo per la stima del flusso di CO<sub>2</sub> dal letto del Torrente Ambra. *Rapporto Finale*, Convenzione CNIT-GeoMesser, 16 pp.
- Cuccoli F., Facheris L., Vaselli O. (2006b). DSA laser measurements and atmospheric diffusion models for the estimation of the gas emission flux by spot source fields: methods and experimental results. *Proceed. SPIE, "Lidar Technologies, Techniques, and Measurements for Atmospheric Remote Sensing II"*, Stockholm, Sweden, September 2006, Vol. 6367, pag. 63670K-1 63670K-10.
- Cuccoli F., Facheris L., Vaselli O., Tassi F. (2007). Five years measurements of CO<sub>2</sub> air concentrations by DSA IR laser devices. Results and perspectives for laser remote sensing systems of gas emissions by critical areas. *Geoscience and Remote Sensing Symposium*, 2007. *IGARSS 2007. IEEE International 23-28 July 2007*, 4280 – 4283
- Cuccoli F., Facheris L., Lupo R., Berna T. (2007b). Volumetric gas monitoring through a DSA laser network for the estimation of the gas emission flux by surface sources: methods and simulation results". *Proceedings of SPIE, "Lidar Technologies, Techniques, and Measurements for Atmospheric Remote Sensing III"*, Florence, Italy, Vol. 6750, pagg. 67500D-1 67500D-10.
- Hinkley E.D. (1976). *Laser Monitoring of the Atmosphere. Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Kihm K. D., Okamoto K., Tsuru D., Ko. H. S. (1996). Adoption of a genetic algorithm (GA) for tomographic reconstruction of line-of-sight optical images. *Experiments in Fluids*, 22, 137-143.
- McCartney E. J. (1982). *Absorption and emission by atmospheric gases*. Wiley Interscience, 1982.
- Measures R.M. (1983). *Laser remote sensing*. Wiley Interscience
- Moretti S., Vaselli O., Nisi B., Tassi F., Cuccoli F., Lombardi L., Buccianti A., Segoni S., Capannesi L., Giannini L., Montegrossi G., Veneri B. (2007). Conferimento di incarico per ricerca in relazione ad alcuni aspetti legati all'analisi ed al monitoraggio di emissioni di biogas per la Direzione Rifiuti. *Relazione finale*, Convenzione Provincia di Firenze e Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze, 56 pp.
- Rothman L.S. (1998). *The 1996 HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation)*.

- Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 60 (5), 665-710.
- Seinfeld J.H. ( 1986) Atmospheric chemistry and physics of air pollution. Wiley Interscience
- Tassi F., Vaselli O., Cuccoli, F., Buccianti, A., Nisi, B., Lognoli, E., Montegrossi, G. (2008) A geochemical multi-methodological approach in hazard assessment of CO<sub>2</sub>-rich gas emissions at Mt. Amiata volcano (Tuscany, central Italy). J. Environ. Sci. Health, submitted.
- Tulip J. ( 1997) Gas Detector. U.S. Patent, No 5637872
- Tulip J. (2001) Gas Detector with Reference Cell. U.S. Patent, No 6121627.
- Vaselli O., Cuccoli F., Buccianti A., Nisi B., Lognoli E., Lombardi L., Moretti S., Capannesi L., Ramaldi E., Tassi F., Montegrossi G., Capaccioni B., Minissale A. (2006) Le emanazioni gassose nel Comune di Castiglione d'Orcia. Relazione finale della Convenzione tra il Dipartimento della Protezione Civile della Regione Toscana e il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze, Dicembre 2005, 120 pp.



## Le analisi isotopiche come strumento per la valutazione dell'impatto delle discariche RSU sui corpi idrici

Marco Doveri, Matteo Lelli, Mario Mussi, Brunella Raco

Istituto di Geoscienze e Georisorse, IGG CNR, Pisa,  
doveri@igg.cnr.it, m.elli@igg.cnr.it, mussi@igg.cnr.it, b.raco@igg.cnr.it.

*Isotopic investigations to evaluate the impact of groundwater contamination by Municipal Solid Waste landfills*

**ABSTRACT:** Several studies carried out in Tuscany (central Italy) Municipal Solid Waste (MSW) landfills confirm that the analysis of the isotopic ratios  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^3\text{H}/\text{H}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  is a valuable approach for the evaluation of the landfill impact on surrounding water bodies. Leachates show indeed isotopic values that strongly differ from those found in local natural waters, allowing to identify even low levels of contamination. Tritium ( $^3\text{H}$ ) values result to be much higher (normally between 200 and 2.000 TU) than in nowadays meteoric waters and in aquifers (commonly  $< 10$  TU). Dissolved Inorganic Carbon (DIC) in leachate is usually characterized by  $\delta^{13}\text{C}$  (V-PDB) ‰ values between +15 and +30 ‰, whereas natural waters have distinctly lower values (between -25 and 0 ‰). Relationship between  $\delta^{18}\text{O}$ ‰ and  $\delta^2\text{H}$ ‰ within leachate is frequently modified too.

*Key terms:* Leachate, Isotopic fingerprinting, Water body assessment

*Termini chiave:* Percolato, Impronta digitale isotopica, Valutazione dei corpi idrici

### Riassunto

Studi svolti in aree sede di discariche RSU (Rifiuti Solidi Urbani) toscane, confermano come il confronto tra i rapporti isotopici  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^3\text{H}/\text{H}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  di percolato e quelli di acque superficiali e sotterranee costituisca un efficace approccio nella valutazione dell'impatto ambientale. I percolati presentano infatti caratteristiche isotopiche ben distinte da quelle delle risorse idriche ed una loro interferenza con queste ultime è generalmente ben evidenziabile. A causa dei processi di scambio isotopico con i gas durante la fermentazione anaerobica in discarica, anche le relazioni  $\delta^2\text{H}$ ‰ vs.  $\delta^{18}\text{O}$ ‰ che caratterizzano le acque di origine meteorica, e quindi anche quelle di falda, subiscono importanti alterazioni, con conseguente distinzione dei percolati.

I contenuti di trizio ( $^3\text{H}$ ) nel percolato si attestano mediamente su valori compresi tra 200 e 2.000 U.T.; viceversa, i contenuti naturali nelle acque meteoriche, così come in quelle di falda, non superano in genere le 15 U.T. Nel percolato i contenuti di  $^{13}\text{C}$  del Carbonio Inorganico Disciolto (DIC), sono regolati essenzialmente dalla fermentazione della materia organica e coprono l'intervallo +20 / +30 ‰, mentre nelle specie carbonatiche inorganiche disciolte nelle acque naturali tali contenuti variano di norma tra -25 e 0 ‰, in funzione delle formazioni litologiche e dei suoli attraversati dalle acque stesse.

Contrariamente a quanto si verifica con i parametri chimici, le notevoli differenze isotopiche, nella fattispecie

per il trizio, tra percolati e acque meteoriche permettono di rilevare contaminazioni anche dell'ordine di pochi punti percentuali ed addirittura inferiori al 1%.

### Introduzione

La normativa europea nota come “*Landfill Directive*” (EU, 1999) è il frutto politico e legislativo di un impegno europeo per la salvaguardia della qualità dell'ambiente e dello stato di salute dei cittadini, con specifico riferimento al problema dello smaltimento dei rifiuti. Come è noto questo problema, a causa di un sensibile aumento del benessere con conseguente maggior produzione e consumo dei beni, ha assunto dimensioni allarmanti. Non trascurabile, poi, il ruolo di esempio e stimolo che l'Europa vuole assumere nei riguardi dei paesi in via di sviluppo ove il problema della gestione dei rifiuti, più che altrove, è condizionato dagli aspetti economici e socioculturali.

In attesa di strategie operative alternative mirate ad una più sostenibile produzione di rifiuti, al riciclo di materie recuperabili ed alla riduzione dei volumi ed inertizzazione del restante, è di fondamentale importanza che si provveda adeguatamente alla gestione dell'esistente e del pregresso. In questo contesto gli impianti di smaltimento di rifiuti solidi urbani (discariche RSU), al cui interno vengono frequentemente stoccati materiali anche di altra natura, rappresentano per numero, distribuzione sul territorio e rapida crescita dimensionale, una costante minaccia per l'ambiente. Si rende quindi

necessario un continuo controllo e monitoraggio di questi impianti a tutela della salute del cittadino, della protezione del territorio e dello sviluppo ed applicazione della normativa di salvaguardia ambientale.

La “*Landfill Directive*” sta seguendo, nei vari paesi europei, tempi e percorsi diversi per sviluppare ed armonizzare le norme legislative nazionali soprattutto per la mancanza di protocolli standardizzati per la valutazione ed il controllo dell’impatto ambientale degli impianti di smaltimento RSU. Impatto che avviene sotto forma di rilascio di gas (biogas, quindi CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ed altri composti organici complessi), solidi (polveri) e liquidi (percolato, una soluzione acquosa ad alta concentrazione di sostanza organica ed inorganica come ad esempio metalli pesanti e ammoniaca). In relazione ai corpi idrici le discariche RSU costituiscono una delle sorgenti più frequenti di contaminazione (Environmental Protection Agency, 1990). L’eventuale presenza in discarica di sostanze ad alta tossicità chimica, biologica o radioattive amplifica il danno ambientale e sanitario. Gli effetti più gravi sono locali, anche di tipo genotossico e cancerogeno, spesso legati alla presenza di sostanze xenobiotiche, ma alcuni aspetti (emissione di gas serra) sono globali e ricadono sotto ulteriori capitoli di impegno quali quello del cambiamento climatico. Infine, la corretta gestione di un impianto di smaltimento permette di prevenire e ridurre il danno all’ambiente circostante ed i conseguenti costi sociali e di successiva bonifica, indirizzando la conduzione dell’impianto, ad esempio per l’emissione di gas diffuso dal suolo, verso modalità di recupero e valorizzazione del biogas.

La mancanza di protocolli standardizzati per il monitoraggio ambientale delle discariche RSU, ha fatto sì che enti di ricerca, o referenti per l’ambiente, abbiano sviluppato metodologie via via sempre più raffinate che sono strumento di applicazione per le normative nazionali ed europee e stimolo per la loro stesura.

In questo contesto, da numerosi anni l’Istituto di Geoscienze e Georisorse (IGG) dell’Area della Ricerca-CNR di Pisa, grazie anche ad una pluriennale esperienza nel settore dei gas vulcanici, dei sistemi termali e della ricerca geotermica, ha intrapreso studi di natura ambientale inerenti l’emissione di biogas in atmosfera e la contaminazione di acque superficiali e sotterranee da parte di discariche RSU ed assimilabili. In questo lavoro verranno descritte le indagini geochemiche condotte sui percolati di impianti di smaltimento e sui corpi idrici circostanti, utilizzando in particolare metodologie isotopiche. Queste sono infatti un indispensabile complemento alle analisi chimiche di tipo tradizionale, normalmente utilizzate per la valutazione degli effetti indotti sulle risorse idriche. Pur non effettuando descrizioni sito-specifiche si riportano come esempio i risultati ottenuti dal CNR-IGG durante numerose esperienze di studio condotte in aree toscane adibite a discariche RSU.

## La composizione isotopica delle acque e dei percolati

La procedura finalizzata al monitoraggio dell’impatto ambientale di un impianto RSU viene generalmente integrata con l’analisi isotopica (<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, <sup>3</sup>H/H e <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C) del percolato e delle acque (Raco *et al.*, 2008, questo volume). Anche altri radionuclidi (es. <sup>14</sup>C) e rapporti isotopici (<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N e <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S) possono fornire interessanti informazioni, ma non verranno considerati in questo lavoro in quanto di applicazione più incerta.

Le analisi isotopiche indirizzate alla valutazione delle eventuali interazioni discarica-corpi idrici devono essere inserite in un contesto che preveda uno studio idrochimico, una definizione delle condizioni meteo climatiche, oltre che un approccio idrogeologico di dettaglio dell’area (Doveri *et al.*, 2007), per il quale gli isotopi stessi possono fornire un importante contributo (IAEA\UNESCO, 2000b). Solo così l’approccio isotopico è in grado di sviluppare tutte le sue potenzialità e di giustificare ampiamente il suo maggior costo e la necessità di ricorrere a personale e laboratori specializzati.

Alla base di uno studio isotopico della contaminazione delle risorse idriche sta il fatto che i fluidi reflui degli impianti di discarica (percolati) presentano una composizione isotopica diversa da quella delle acque meteoriche che vanno a nutrire il rifiuto oltre che i corpi idrici della zona.

### δ<sup>2</sup>H‰ e δ<sup>18</sup>O‰

I valori di δ<sup>2</sup>H‰ e δ<sup>18</sup>O‰ sono entrambi riferiti allo standard V-SMOW (Hoefs, 2004). Nelle fasi iniziali della sua formazione il percolato è caratterizzato da contenuti di <sup>2</sup>H e <sup>18</sup>O del tutto simili a quelli delle acque meteoriche, ma successivamente può subire significative variazioni a causa di fenomeni di tipo evaporativo e di scambio isotopico.

In genere l’alterazione più evidente interessa il δ<sup>2</sup>H‰ ed è principalmente legata al fenomeno dello scambio isotopico con i gas prodotti durante la fermentazione anaerobica dei rifiuti (Hackley, 1996; Tazioli *et al.*, 2002; Fuganti *et al.*, 2003). I valori di δ<sup>18</sup>O‰ possono invece subire variazioni generalmente per effetto di evaporazione, anche se la possibilità di uno scambio isotopico con la CO<sub>2</sub> presente in elevate concentrazioni può influenzare questo parametro isotopico così come evidenziato da Chiodini *et al.* (2000). Evaporazione e scambio isotopico con il metano generano contenuti di deuterio e ossigeno-18 più elevati rispetto a quelli delle acque meteoriche che si infiltrano in discarica. Essendo inoltre ben più marcata l’alterazione del δ<sup>2</sup>H‰ rispetto a quella del δ<sup>18</sup>O‰, i percolati di discarica nel classico diagramma δ<sup>2</sup>H‰ vs. δ<sup>18</sup>O‰ si dispongono al di sopra delle rette meteoriche mondiale (Craig, 1961) e del



Mediterraneo centrale (Gat & Carmi, 1970), entro le quali si trovano normalmente le acque meteoriche e di falda che interessano la Toscana. Tutti questi aspetti sono ben rappresentati nel diagramma di Figura 1, in cui i valori isotopici si riferiscono a campioni di percolati e di acque (superficiali e sotterranee) prelevati ed analizzati nell'ambito di studi condotti dal CNR-IGG in aree di discarica del territorio regionale toscano. Oltre che per evidenziare i fenomeni sopra menzionati, la composizione isotopica combinata dell'ossigeno e dell'idrogeno è strumento di classica utilizzazione in ambito idrogeologico e in particolare risulta estremamente utile quando si deve fare un'idrogeologia di estremo dettaglio e

spesso con informazioni scarse e generiche, come può accadere per la ricostruzione della disposizione di corpi idrici sottostanti e nelle immediate vicinanze degli impianti di smaltimento. In questi casi i metodi dell'idrogeologia classica presentano difficoltà applicative e l'analisi idrochimica e soprattutto isotopica ne divengono un indispensabile supporto. In particolare con questi metodi è possibile verificare se esistono diversi sistemi di circolazione idrica, individuare eventuali scambi tra gli stessi e localizzare le probabili aree di alimentazione determinando le quote medie di ricarica (Figura 2).

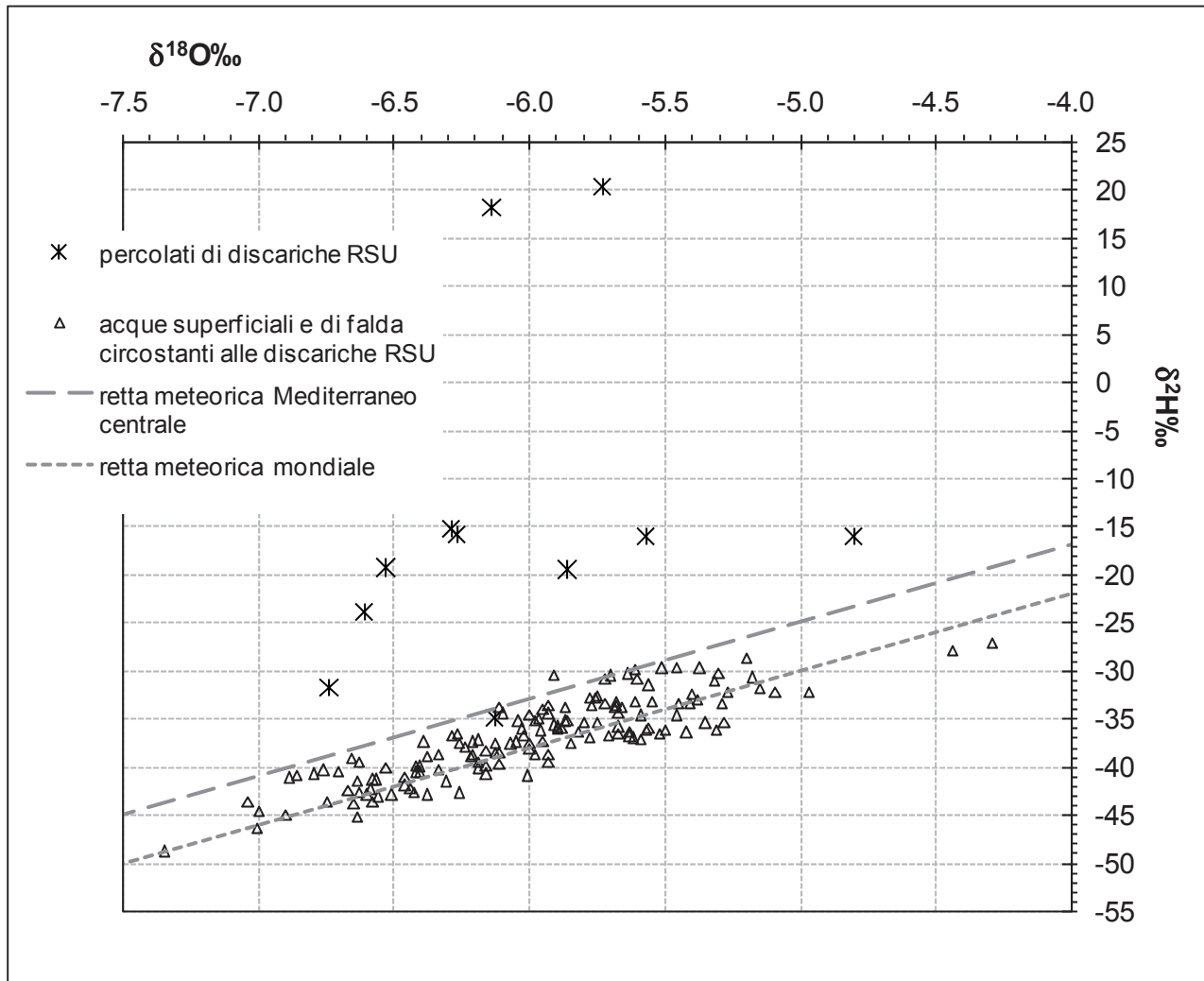


Figura 1. Diagramma binario  $\delta^2H\text{‰}$  vs.  $\delta^{18}O\text{‰}$  relativo a percolati di discariche RSU ed a corpi idrici ad esse circostanti (dati inediti riferiti ad esperienze di studio fatte in Toscana).

Figure 1. Binary diagram  $\delta^2H\text{‰}$  vs.  $\delta^{18}O\text{‰}$  for MSW landfill leachate and surrounding water bodies (unpublished data from studies of Tuscany landfills).

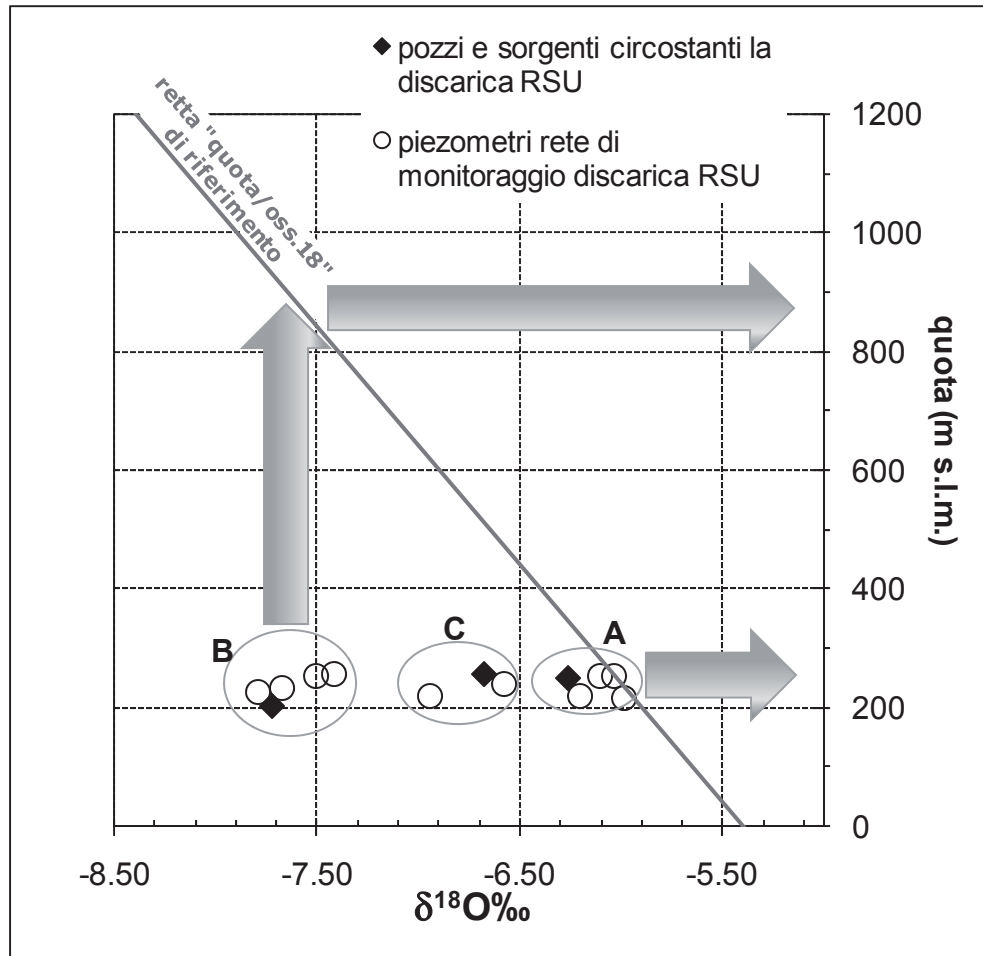


Figura 2. Sistemi di circolazione idrica sotterranea con diverse quote medie d'alimentazione, individuati in una zona di discarica posta alla base di rilievi appenninici toscani (A: acque che si infiltrano localmente nell'area in cui è situata la discarica; B: circuiti alimentati dai rilievi appenninici; C: probabili termini di miscelamento).

Figura 2 Groundwater circulations, with different recharge altitudes, in a landfill zone close to Tuscany Appenninic reliefs (A: infiltration water in the landfill area; B: groundwater circulation from the Appenninic reliefs; C: probably mixing A-B).

### Trizio

Il trizio ( $^3\text{H}$ ) è isotopo radioattivo dell'idrogeno con emivita di 12,43 anni (IAEA/UNESCO, 2000a), naturalmente presente nell'ambiente ma anche prodotto dall'attività antropica che lo ha disperso in atmosfera (bombe atomiche) e lo utilizza in diversi prodotti di largo consumo. Il contenuto in trizio è espresso con l'unità UT (unità tritio; 1 UT corrisponde ad un atomo di  $^3\text{H}$  ogni  $10^{18}$  atomi di H, equivalente ad un'attività di 0,12 Bq/L). Nei reflui di discarica la presenza di trizio è dovuta a svariate cause, ma principalmente alla presenza nei rifiuti di vernici luminescenti e di dispositivi elettronici che nel tempo rilasciano questo isotopo (Robinson & Gronow, 1995). Nelle precipitazioni attuali il contenuto in trizio è di 1-3 ordini di grandezza più basso di quanto misurato per i percolati (Tazioli *et al.*, 2002; Fuganti *et al.*, 2003), nei quali i tenori di  $^3\text{H}$  possono raggiungere e superare le 10.000 UT (Figura 3).

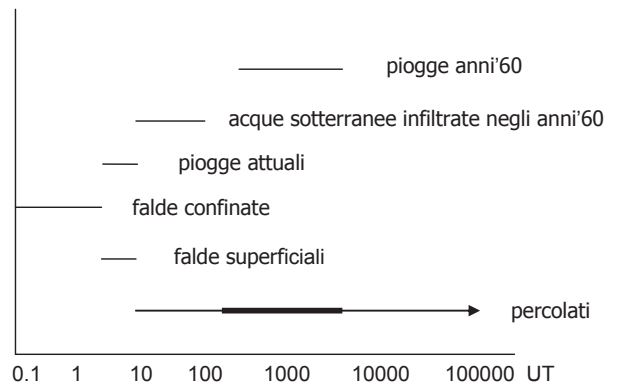


Figura 3. Contenuti tipici di trizio nelle acque e nei percolati (da Fuganti *et al.*, 2003, con modifiche).

Figure 3. Typical tritium contents in rainfall, groundwater and MSW landfill leachate (modified, after Fuganti *et al.*, 2003).

Attualmente alle nostre latitudini i contenuti di trizio in atmosfera, e quindi nelle acque meteoriche, variano da un minimo di 2-3 UT nei mesi invernali ad un massimo di 11-12 UT nei mesi primaverili e estivi; i contenuti medi annui, pesati sui quantitativi di pioggia, risultano compresi nell'intervallo 3.5-5.5 UT (Doveri *et al.*, 2005). Questi valori sono del tutto simili a quelli registrati nel periodo precedente ai test termonucleari in atmosfera avvenuti tra gli anni '50 e '60, a causa dei quali le acque meteoriche del periodo 1950-1970 furono caratterizzate

da contenuti ben più elevati con punte massime di oltre 1.000 UT (Gat, 1980). L'effetto di questi contributi antropici di trizio può ad oggi esser riscontrato nelle falde sotterranee qualora le stesse contengano acque infiltratesi nel suddetto periodo. Tuttavia, considerando il decadimento di questo isotopo, la probabilità di rilevare in falda contenuti superiori a 20 UT è molto bassa poichè riferita ad acque infiltrate in un breve arco temporale (5-6 anni) ricadente intorno alla metà degli anni '60 (Figura 4).

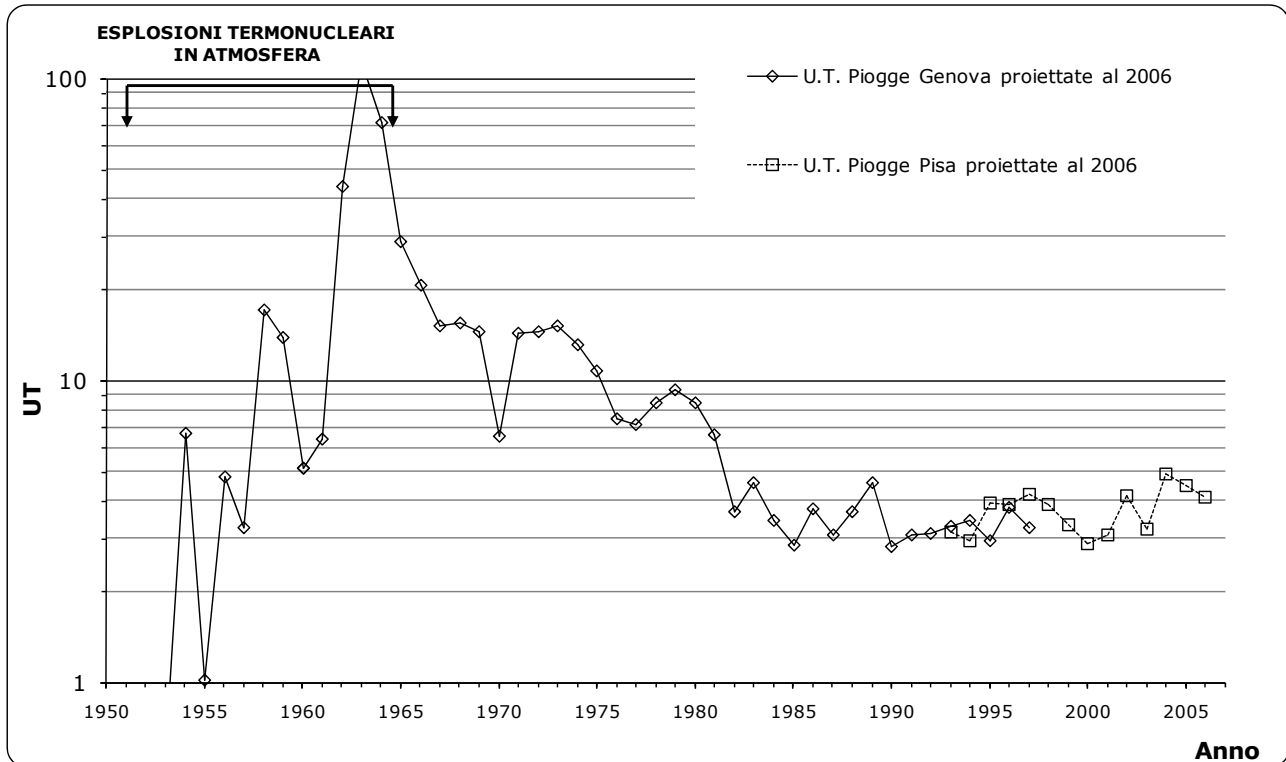


Figura 4. Contenuti di trizio nelle piogge delle stazioni di Pisa (dati inediti e dati IAEA/WMO, 2004) e Genova (IAEA/WMO, 2004). Dati proiettati al 2006 per mezzo della legge di decadimento radioattivo.

Figure 4. Tritium contents in the Pisa (unpublished data and IAEA/WMO, 2004) and Genova (IAEA/WMO, 2004) rainfalls. Expected values for the year 2006 on the basis of radioactive decay law.

In definitiva anche per le acque di falda, così come per quelle di precipitazione, i contenuti di trizio attualmente rilevabili sono nella quasi totalità dei casi inferiori alle 15 UT e più frequentemente minori alle 10 UT. Quanto detto in merito alle marcate differenze nei contenuti di trizio tra acque e percolati è confermato anche dalle citate esperienze di studio svolte in Toscana (Figura 5).

Tali differenze, unite al fatto che i contenuti di trizio in soluzione non risentono dei processi chimico-fisici e batterici, rendono questo isotopo il tracciante principe della contaminazione da percolato. Ovviamente percolati a basso contenuto di trizio, acque con un fondo naturale più elevato dell'attuale e un basso livello di contaminazione pongono un limite anche alla sensibilità di questo indicatore, che comunque riesce spesso ad

evidenziare contaminazioni anche inferiori all'1%. Tipicamente il contenuto in trizio, quando correlato con altri parametri chimici normalmente e normativamente (D. Lgs. 36/2003 – Attuazione della direttiva 1999/31/CE) assunti come indicatori di contaminazione da percolato, permette di discriminare se una eventuale anomalia del chimismo sia attribuibile al percolato o ad altra causa naturale o antropica. E' questo il caso di parametri chimici come cloruri, ammoniaca e COD (*Chemical Oxygen Demand*) che possono variare moltissimo nelle acque interne e circostanti gli impianti di smaltimento per le caratteristiche geologiche del substrato e per l'impatto di attività antropiche diverse dallo stoccaggio rifiuti.

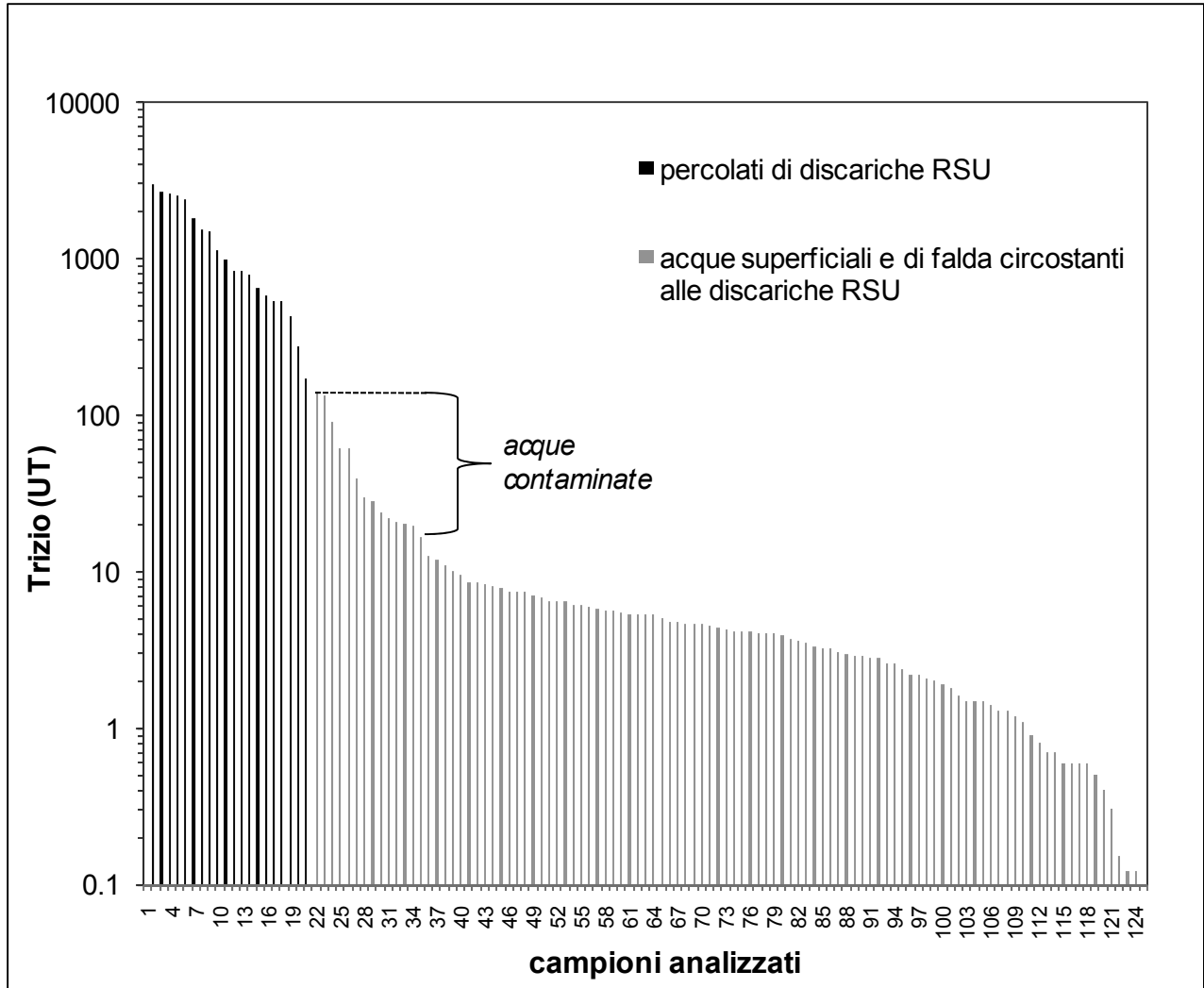


Figura 5- Valori di trizio nei percolati di discariche RSU e nei corpi idrici ad esse circostanti (dati inediti riferiti ad esperienze di studio fatte in Toscana; campioni ordinati per valori di trizio decrescenti).

Figure 5. Tritium values in MSW landfill leachate and in surrounding water bodies (unpublished data from studies of Tuscany landfills; samples are ordered for decreasing values of tritium).

In Figura 6 vengono confrontati i contenuti di trizio (in UT) con quelli dei cloruri (in mg/L) rilevati nei percolati delle discariche studiate in Toscana e nei corpi idrici ad esse circostanti, evidenziando come tra i due parametri non sempre si riscontri una proporzionalità diretta. Per contenuti di trizio nelle acque dell'ordine delle 20 UT o superiori, indicativi di fenomeni di contaminazione, solo in alcuni casi corrispondono elevati tenori in cloruro, mentre in altre situazioni le concentrazioni di questo anione si mantengono su bassi valori e da sole non permetterebbero di individuare il mescolamento percolato-acque. Si osservano inoltre acque con cloruri elevati, paragonabili a quelli dei percolati, ma con tenori di trizio di 0,5-4 UT che escludono la contaminazione da parte dei percolati stessi, percolati nei quali è stata misurata un'elevata concentrazione di trizio. In questi casi le alte

concentrazioni dei cloruri nelle acque sono legate alla dissoluzione dei sali contenuti nelle formazioni di origine marina (argille con intercalazioni da limose a sabbiose) presenti in buona parte delle zone in cui sono ubicate le discariche in Toscana.

### $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ nel Carbonio Inorganico Disciolto

La composizione isotopica del carbonio inorganico disciolto (DIC, *Dissolved Inorganic Carbon*), riportata in  $\delta^{13}\text{C} \text{‰}_{\text{(PDB)}}$  (Hoefs, 2004), può essere efficientemente utilizzata per individuare le sorgenti principali delle specie carbonatiche presenti nelle acque grazie alla notevole variabilità presentata dalla composizione isotopica di questo elemento in ambiente superficiale (Clark & Fritz, 1997). La  $\text{CO}_2$  atmosferica disciolta nelle acque, quella originata dal decadimento aerobico della

vegetazione nei suoli e quella da rocce carbonatiche marine negli acquiferi coprono un largo intervallo di composizione isotopica, intorno al 30‰, permettendo di distinguere i vari contributi. Nel caso dei percolati di discariche RSU, la presenza di un'attiva metanogenesi da

fermentazione anaerobica produce  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  rispettivamente impoverito e arricchito in  $^{13}\text{C}$  a causa del largo fattore di frazionamento fra queste due fasi (Clark & Fritz, 1997).

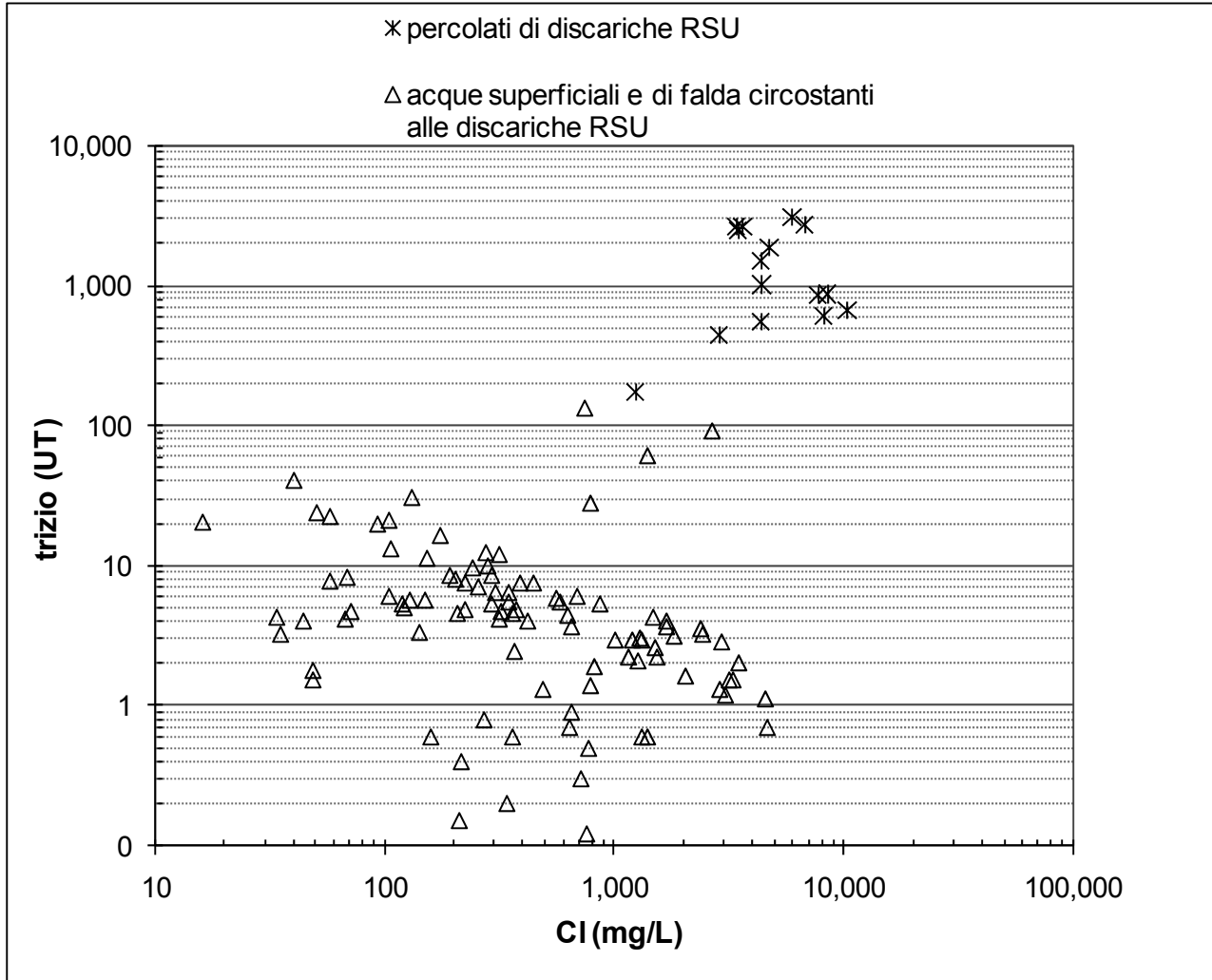


Figura 6. Contenuti di trizio e cloruri nei percolati di discariche RSU e nei corpi idrici ad esse circostanti (dati inediti riferiti ad esperienze di studio fatte in Toscana).

Figure 6. Tritium vs. chlorine contents in MSW landfill leachate and in surrounding water bodies (unpublished data from studies of Tuscany landfills).

La  $\text{CO}_2$  causa un notevole incremento dell'alcalinità nel percolato che assume valori del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  positivi di circa 10÷20‰, in netto contrasto (Figura 7) con i valori tipici delle acque non contaminate (-10÷-20‰). Queste differenze significative permettono di utilizzare il  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  delle acque per evidenziare eventuali contaminazioni da percolato. La sensibilità di questo parametro non è però così elevata come nel caso del trizio, anche se può raggiungere livelli di qualche unità percentuale in funzione della differenza di composizione isotopica e di alcalinità fra percolato ed acque incontaminate. Fenomeni

di riequilibrio e scambio con l'ambiente circostante tendono inoltre a mascherare il segnale isotopico del percolato (Kerfoot *et al.*, 2003). Anche i risultati ottenuti in siti sede di discarica in Toscana hanno evidenziato l'utilità ma anche la minor sensibilità del  $\delta^{13}\text{C}$  rispetto al trizio (Figura 8).

Oltre che in termini di contaminazione delle acque da percolato, il  $\delta^{13}\text{C}$  può dare indicazioni utili anche sullo stato di maturazione del rifiuto (Hackley *et al.*, 1996). Infatti il  $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$  che si forma nel corpo rifiuti, e conseguentemente del DIC da essa originato nei percolati,



varia con lo stato di maturazione del rifiuto stesso; i valori di  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  più elevati corrispondono alla fase prettamente anaerobica del degrado, mentre i valori che approssimano

quelli del materiale organico di partenza, circa  $-15 \div -30\text{‰}$ , tendono a caratterizzare le fasi aerobiche iniziali e soprattutto terminali.

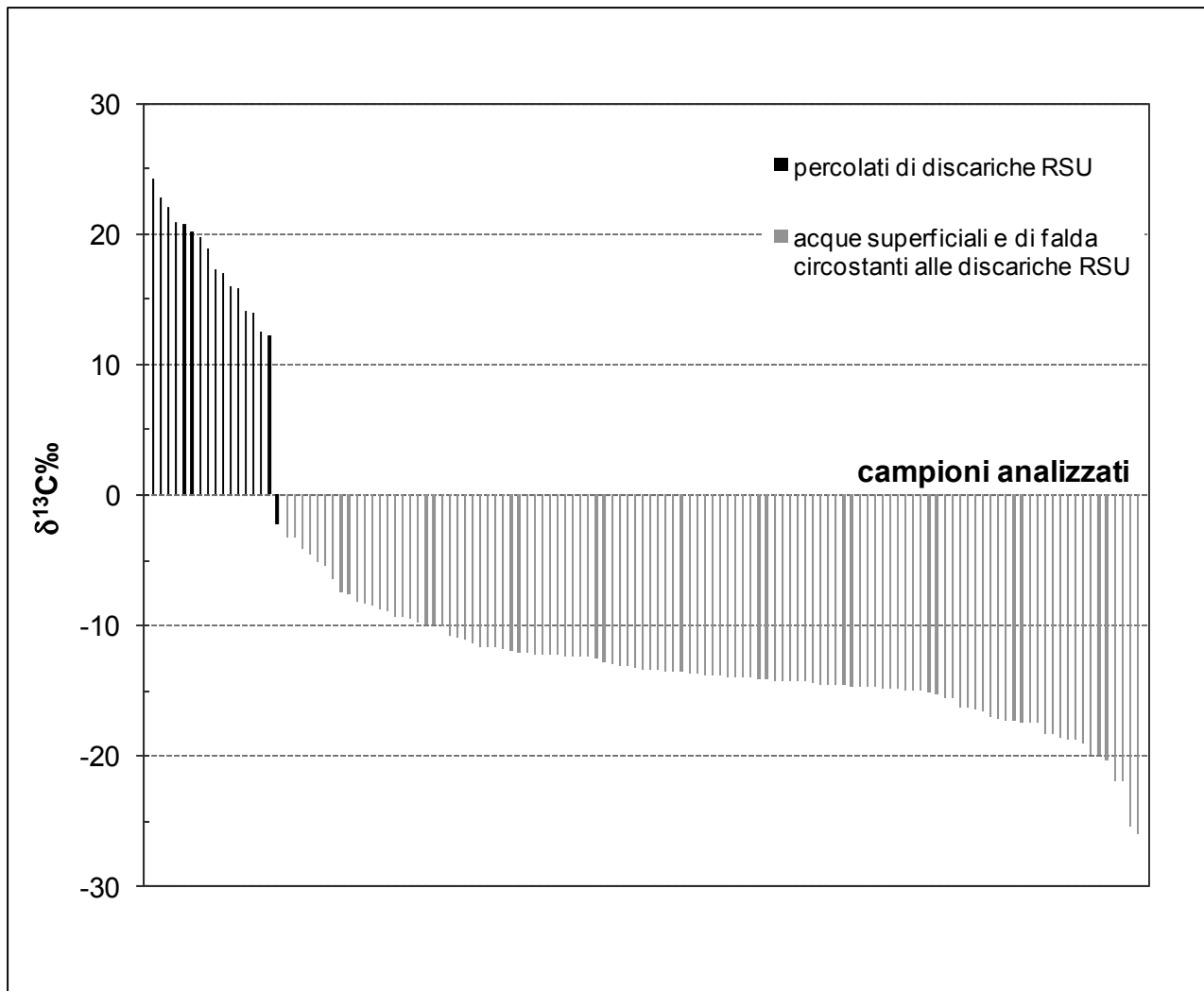


Figura 7. Valori di  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  nei percolati di discariche RSU e nei corpi idrici ad esse circostanti (dati inediti riferiti ad esperienze di studio fatte in Toscana; campioni ordinati per valori di  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  decrescenti).

Figure 7.  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  values in MSW landfill leachate and in surrounding water bodies (unpublished data from studies of Tuscany landfills; samples are ordered for decreasing values of  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ ).

## Conclusioni

Come confermato dai casi di studio riguardanti un significativo numero di discariche ubicate in Toscana, le analisi degli isotopi  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^3\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (nei DIC) costituiscono un potente strumento per la valutazione dell'inquinamento da percolato nei corpi idrici, oltre che per la comprensione della geometria e della provenienza dei corpi idrici stessi.

Le differenze tra i contenuti isotopici del percolato e delle acque, particolarmente elevate nel caso del trizio, consentono di evidenziare l'eventuale presenza di percolato nei corpi idrici anche in quantità dell'ordine del

1%. Questo dettaglio non è assolutamente perseguibile utilizzando i soli parametri chimici, sia per le minori differenze tra le concentrazioni tipicamente rilevate nei percolati e nei corpi idrici, sia per i processi di alterazione batterica e chimico-fisica (scambio ionico, precipitazione, ecc.) che, contrariamente a quanto si verifica per i contenuti isotopici (fatta eccezione per il  $^{13}\text{C}$ ), possono alterare le concentrazioni delle specie ioniche presenti in soluzione.

Anche se non previsto dalla normativa vigente, l'applicazione delle metodologie isotopiche a supporto di quelle chimiche per il monitoraggio dei corpi idrici in zone di discarica costituisce un approccio utile, ed in certi

casi irrinunciabile, al fine di evidenziare con notevole e indispensabile anticipo un pennacchio di inquinanti chimici inorganici ed organici. In tal senso le analisi isotopiche permettono di rispondere a pieno alle finalità della normativa stessa, ovvero, come recita l'Art. 1,

comma 1, del D.Lgs. 36/2003, di “.....prevenire e ridurre il più possibile le ripercussioni negative sull'ambiente, in particolar modo l'inquinamento delle acque superficiali, delle acque sotterranee, .....”.

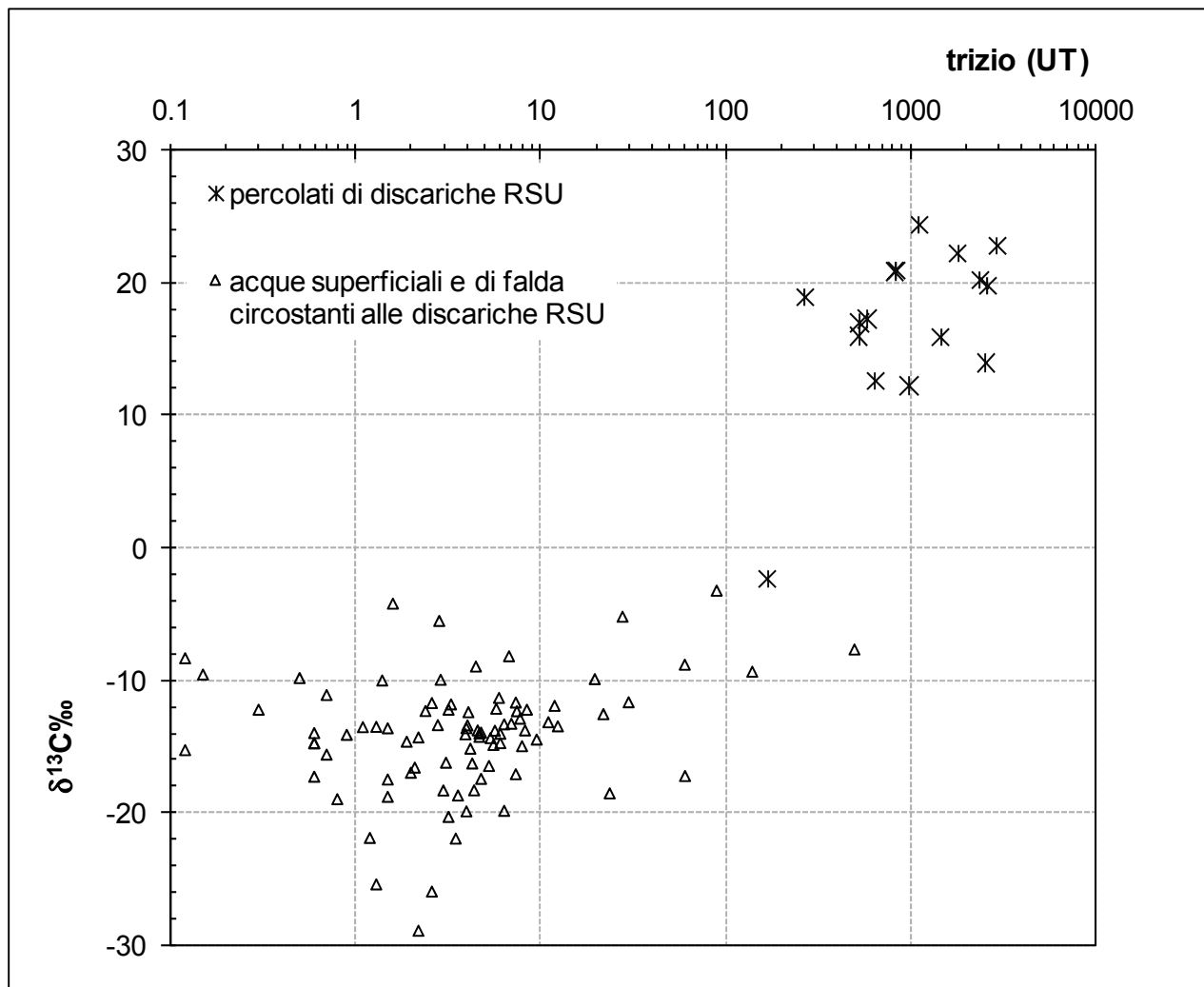


Figura 8. Valori di  $\delta^{13}C\text{‰}$  e di trizio nei percolati di discariche RSU e nei corpi idrici ad esse circostanti (dati inediti riferiti ad esperienze di studio fatte in Toscana).

Figure 8.  $\delta^{13}C\text{‰}$  vs. tritium values in MSW landfill leachate and in surrounding water bodies (unpublished data from studies of Tuscany landfills).

### Ringraziamenti

Gli autori ringraziano i tecnici del laboratorio chimico-isotopico dell'IGG-CNR di Pisa, Enrico Calvi, Maurizio Catania, Elisa Ferrari, Caterina Giorgi e Sandra Trifirò, per il prezioso contributo fornito nelle fasi di campionamento ed analisi nel corso degli studi svolti. Le

revisioni del lavoro da parte del Prof. O. Vaselli (UNI-FI) e del Dott. M. Voltaggio (IGAG-CNR Roma) hanno contribuito significativamente alla stesura definitiva del testo.

### Bibliografia

Chiodini, G., Allard, P., Caliro, S., Parello, F. (2000).  $^{18}O$  exchange between steam and carbon dioxide in volcanic and hydrothermal gases: Implications for the source of water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (14), 2479-2488.

- Clark, I., Fritz, P. (1997). Tracing the carbon cycle. In: *Environmental Isotopes In Hydrogeology*. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton - New York, 111-136.
- Craig, H. (1961). Isotopic Variation in meteoric waters. *Science*, 133, 1702.
- Doveri, M., Leone, G., Mussi, M., Zanchetta, G. (2005). Composizione isotopica di acque ipogee nell'Antro del Corchia (Alpi Apuane, Toscana nord-occidentale). *Mem. Ist. It. di Speleologia*, XVIII, 119-132.
- Doveri, M., Leone, G., Mussi, M., Raco, B., Trifirò, S. (2007). The value of isotopic analyses in monitoring MSW landfills impact on groundwaters. *Geoitalia 2007*, Sesto Forum Italiano di Scienze della Terra, Rimini 12-14 sett. 2007, Federazione Italiana delle Scienze della Terra: Epitome vol. 2 (2007), 380-381.
- Environmental Protection Agency (1990). National Water Quality Inventory. 1988 Report to Congress, EPA 440-4-90-003, 266.
- EU, the Council of the European Union (1999). "Landfill Directive". Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste, Official Journal L 182 , 16/07/1999 P. 0001 – 0019.
- Fuganti, A., Eichinger, L., Morteani, G., Preinfalk, C. (2003). L'utilizzo degli isotopi trizio, ossigeno-18, deuterio e carbonio-13 per la valutazione dei rapporti tra discariche di rifiuti ed acque sotterranee. *geologia Tecnica e Ambientale*, 2/03, 5-10.
- Gat, J.R. (1980). The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, P. Fritz & J.Ch. Fontes (editors), Volume 1, The terrestrial environment, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 21-48.
- Gat, J.R., Carmi, I. (1970). Evolution of isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean sea area. *J. Geophys. Res.*, 75, 3032-3048.
- Hackley, K. C., Liu, C. L., Coleman, D. D. (1996). Environmental isotope characteristics of landfill leachates and gases. *Ground water*, 34 (5), 827-836.
- Hoefs, J. (2004). *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag Berlin. ISBN3-540-40227-6.
- IAEA/WMO (2004). Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>.
- IAEA/UNESCO (2000a). *Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications*, Volume 1 - Introduction; theory, methods, review. W. G. Mook (editor), 280 pp.
- IAEA/UNESCO (2000b). *Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications*, Volume 4 - Groundwater: Saturated and Unsaturated Zone. W. G. Mook (editor), 196 pp.
- Kerfoot, H.B., Baker, J.A., Burt, D.M. (2003). The use of isotopes to identify landfill gas effects on groundwater. *J. Environ. Monit.*, 5, 896-901.
- Raco, B., Dotsika E., Doveri M., Lelli M., Leone G. (2008). Municipal solid waste landfills and European integration process: a cooperation strategy for a common approach to environmental monitoring. 3rd International Symposium on Environment, 22-25 May 2008, Athens, Greece, Abstracts.
- Robinson, H. D., Gronow, J. R. (1995). Tritium level in leachate from domestic wastes in landfill site. *Proceedings Sardinia 1995*, Fifth International Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 2-6 October 1995.
- Tazioli, A., Boschi, G., Carlini, A. (2002). Monitoraggio dell'inquinamento da discariche: metodi isotopici per individuare la presenza di contaminazione delle acque sotterranee. *Giornale di Geologia Applicata*, 2, 130-136.

## Effetti positivi ambientali ed economici associati al monitoraggio delle emissioni di biogas dalle discariche

Giovanni Lippo<sup>1</sup>, Simone Bonari<sup>2</sup>, Emiliano Paoletti<sup>3</sup>

P&I s.r.l., Firenze, <sup>1</sup>Direttore Tecnico, <sup>2</sup>Responsabile della Progettazione, <sup>3</sup>Progettista  
lippo@peisrl.com, bonari@peisrl.com, paoletti@peisrl.com

*Positive environmental and economic effects associated with monitoring of landfill biogas emissions*

**ABSTRACT:** Despite the fact that Italian Legislative Decree 36/2003, enacting the EU "Landfill Directive" in Italy, calls for the monitoring of widespread emissions, to date no standardised protocol exists to quantify the biogas emitted from landfill soil. The purpose of this paper, therefore, is to propose a method to assess the flow of widespread emissions through the soil by means of timely measurements of the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> flow using an "accumulation chamber", along with chemical biogas analysis to highlight positive feedback in terms of both environmental protection and economic benefits. The accumulation chamber method was used alongside thermographic techniques: experience gained from a scientific point of view has in fact indicated an interesting correspondence between thermal anomalies and areas characterised by a high biogas flow emitted from the landfill unit. Besides, heat emission is one of the main indicators of biodegradation. Application of the proposed integrated method allows landfill surfaces characterised by critical emission areas to be highlighted, and is therefore an important decision-making tool. In fact, based on survey results, the landfill manager can plan works to restore and/or resurface sections in which biogas emission peaks are evident. Such maintenance operations on the one hand allow for an increase in capture efficiency values, reducing the emission of greenhouse gases into the atmosphere with obvious environmental benefits, and on the other hand, where cogeneration systems exist, to significantly increase energy production from renewable sources, offering important economic results.

*Key terms:* Biogas, Captation, Landfill, Emissions, Monitoring

*Termini chiave:* Biogas, Captazione, Discarica, Emissioni, Monitoraggio

### Riassunto

Il D.Lgs 36/2003 prevede l'obbligo da parte del gestore di monitorare i diversi flussi di biogas prodotto dalla discarica ed in particolare del biogas diffuso in atmosfera attraverso le coperture della discarica. Ad oggi non si rilevano procedure standardizzate per la misura del flusso di biogas attraverso le coperture.

Allo scopo sono state messe a punto diverse tecniche che utilizzano da un lato la termografia e le relazioni esistenti tra calore e flusso di biogas attraverso la copertura, per l'individuazione delle aree a maggiore remissività; dall'altro la camera d'accumulo per la quantificazione dei flussi emessi dalla copertura in generale e dai punti "critici" in particolare.

Scopo del presente articolo è proporre un metodo che attraverso l'integrazione delle due tecniche di indagine sopra riportate riesca a fornire un supporto agli operatori per porre rimedi che hanno ripercussioni migliorative di carattere ambientale e gestionale.

Nel seguito è infatti riportato un esempio di applicazione del metodo proposto corredato da una valutazione quantitativa dei benefici ambientali (riduzione gas serra), gestionali (individuazione di aree critiche nelle

coperture) ed economici (aumento biogas captato e conseguente maggiore produzione di energia elettrica) a seguito dei risultati derivanti dal monitoraggio del biogas diffuso.

### 1. Introduzione

Le discariche per rifiuti che possiedono una significativa quantità di sostanza organica (come i RSU) si comportano come reattori biologici anaerobici che decompongono la sostanza organica biodegradabile in una miscela gassosa (biogas) composta essenzialmente da metano (CH<sub>4</sub>), anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) e tracce di altri gas.

Tali gas, se non c'è un sistema di captazione e combustione (discariche non controllate o mal gestite) vengono immessi totalmente in atmosfera sotto forma di emissione diffusa. Ciò comporta da un lato uno spreco di una fonte energetica rinnovabile e dall'altro un danno ambientale per l'immissione di gas serra in atmosfera. Infatti il metano oltre ad avere un potenziale di riscaldamento globale (GWP - *Global Warming Potential*) ben 23 volte superiore a quello dell'anidride carbonica consente la produzione di circa 4.700 kWh di energia elettrica e di circa 5.400 kWh di energia termica

per tonnellata bruciata.

Sebbene la normativa obblighi il ricorso alla termocombustione e, ove possibile, al recupero energetico della frazione captata, è spesso disatteso l'obbligo del controllo della frazione diffusa e la sua quantificazione (art.13, comma 5, punto d, D.Lgs. 36/2003).

Dall'esperienza diretta di gestione di discariche emerge che il monitoraggio del biogas diffuso, oltre a consentire il controllo delle emissioni, rappresenta uno strumento importante per individuare i punti critici sulle coperture e sul sistema di captazione del biogas e, dunque, per poter migliorare l'efficienza di captazione.

## 2. Inquadramento Normativo

Il D.Lgs. 36/2003, in attuazione della Direttiva 1999/31/CE stabilisce requisiti operativi e tecnici per i rifiuti e le discariche, misure, procedure e orientamenti per prevenire o ridurre il più possibile le ripercussioni negative sull'ambiente, in particolare sull'inquinamento delle acque superficiali, delle acque sotterranee, del suolo e dell'atmosfera, e sull'ambiente globale, compreso l'effetto serra, nonché i rischi per la salute umana risultanti dalle discariche di rifiuti, durante l'intero ciclo di vita della discarica. Il D.Lgs. 36/2003 prevede fra l'altro:

- il monitoraggio delle emissioni in atmosfera in fase operativa e post-operativa;
- il calcolo delle quantità di biogas prodotto ed estratto e la descrizione delle procedure di trattamento e/o smaltimento.

Nella tabella (Tabella 1) dell'All.2 del D.Lgs. 36/2003 sono previste le grandezze da sottoporre a monitoraggio e la relativa frequenza.

## 3. Biogas da Rifiuti Solidi Urbani (R.S.U.)

### 3.1. Modello per la stima della produzione di biogas

Per stimare la produzione di biogas da una discarica di rifiuti sono stati messi a punto nel tempo dei modelli di calcolo. In letteratura si trovano citati molti modelli di calcolo che presentano diversi approcci concettuali al problema. Il modello utilizzato (nel caso in esame) per costruire la curva di produzione di biogas in discarica è quello sviluppato da Andreottola & Cossu (1988). Questo modello considera la discarica come un insieme di celle, costituite da rifiuti depositati, compattati e ricoperti da uno strato di terreno; le celle hanno un volume variabile a seconda del livello di dettaglio che si vuole raggiungere nell'applicazione del modello. Le dimensioni minime della cella corrispondono al volume deposto giornalmente, mentre le dimensioni massime corrispondono a quelle di un intero strato di rifiuti o del quantitativo di rifiuti conferiti in un anno. La cella può essere considerata come un reattore biologico di tipo *batch*, in cui gli unici elementi di *input* sono rappresentati dalle infiltrazioni di acque meteoriche e dagli eventuali

apporti gestionali e gli *output* dalla produzione di percolato. Tale reattore è costituito da tre fasi: solida, liquida e gassosa. La fase solida è costituita dai rifiuti solidi; la fase liquida dall'umidità dei rifiuti e dagli apporti esterni; la fase gassosa dal volume dei vuoti della massa di rifiuti. Dal punto di vista biologico la fase solida costituisce il substrato per l'eterogenea popolazione di microrganismi che vivono nella fase liquida. Questi, in seguito al metabolismo dei composti biodegradabili presenti nei rifiuti solidi, trasferiti per via chimica o enzimatica alla fase liquida, producono, al termine della catena metabolica, prodotti gassosi (principalmente metano e anidride carbonica).

Tabella 1. Parametri da misurare e frequenza delle misure (dall'All.2 del D.Lgs. 36/2003).

Table 1. Parameters and frequencies of monitoring (from All.2 of Italian Legislative Decree 36/2003).

	Parametro	Frequenza Misure gestione operativa	Frequenza Misure gestione post-operativa
Percolato	Volume	Mensile	Semestrale
	Composizione	Trimestrale	Semestrale
Acque superficiali di drenaggio	Composizione	Trimestrale	Semestrale
Qualità dell'aria	Immissioni gassose potenziali e pressione atmosferica	Mensile	Semestrale
Gas di discarica	Composizione	Mensile	Semestrale
Acque sotterranee	Livello di falda	Mensile	Semestrale
	Composizione	Trimestrale	Semestrale
Dati meteoroclimatici	precipitazioni	Giornaliera	Giornaliera, sommati ai valori mensili
	Temperatura (min, max, 14 h CET)	Giornaliera	Media mensile
	Direzione e velocità del vento	Giornaliera	non richiesta
	Evaporazione	Giornaliera	Giornaliera, sommati ai valori mensili
	Umidità atmosferica (14 h CET)	Giornaliera	Media mensile
Topografia dell'area	Struttura e composizione della discarica	Annualmente	
	Comportamento d'assestamento del corpo della discarica	Semestrale	Semestrale per i primi 3 anni quindi annuale

Alla luce di tali considerazioni il modello tiene conto, per una corretta modellazione del processo di metanogenesi, dei seguenti aspetti:

- eterogeneità delle fasi presenti, in particolar modo della fase solida e liquida, nonché dei meccanismi di idrolisi del substrato, cioè del suo trasferimento dalla fase solida a quella liquida;
- eterogeneità dei substrati presenti, classificati in frazione organica rapidamente, mediamente e lentamente biodegradabile.

Il modello matematico di calcolo è stato suddiviso quindi in due sottomodelli:

- stechiometrico;



- biochimico.

Questi tengono conto dell'eterogeneità delle fasi, delle caratteristiche chimico-fisiche dei rifiuti (modello stechiometrico) e dell'eterogeneità dei substrati (modello biochimico).

#### Sottomodello stechiometrico

Il sottomodello stechiometrico consente di valutare la quantità di carbonio biodegradabile, tenendo presente la composizione e le caratteristiche fisiche dei rifiuti.

La formula che regola il sottomodello stechiometrico è:

$$(COB)_i = C_i * f_b * (1 - u_i) * p_i$$

in cui:

$(COB)_i$  = carbonio organico biodegradabile presente nella componente  $i$ ;

$C_i$  = contenuto di carbonio organico del componente  $i$  (su base secca) dei RSU;

$f_b$  = frazione di  $C_i$  biodegradabile;

$u_i$  = contenuto d'acqua della componente  $i$  (% sul peso umido);

$p_i$  = peso umido della componente  $i$  (kg componente  $i$  / kg RSU).

Questa formula rappresenta il carbonio organico biodegradabile, per ogni componente  $i$  del rifiuto.

Per valutare il quantitativo di carbonio organico biodegradabile, in una massa unitaria di rifiuti (1t) viene effettuato il seguente calcolo:

$$(CO)b = \sum_i (COB)_i$$

dove:

$(CO)b$  = carbonio organico biodegradabile presente nei RSU (kg carbonio/kg RSU umido).

Vengono inoltre definiti ed introdotti due coefficienti correttivi  $\alpha_i$  e  $\beta_i$  che tengono conto rispettivamente:  $\alpha_i$  dell'effetto limitante sul processo metanogenico dovuto alla non saturazione dell'ammasso dei rifiuti;  $\beta_i$  dell'effetto di densità e pezzatura sulla superficie reattiva che va ad incidere sull'efficienza della reazione.

#### Sottomodello biochimico

Questo sottomodello, partendo dagli *output* del sottomodello stechiometrico, fornisce la quantità di carbonio organico effettivamente idrolizzabile e gassificabile.

La gassificazione biologica anaerobica dei rifiuti viene rappresentata da una cinetica del primo ordine, secondo l'espressione:

$$\frac{d(COg)_i}{((COe)_i * (COg)_i)} = k_i * dt$$

dove:

$(COg)_i$  = carbonio organico della componente  $i$  gassificato al tempo  $t$  (kg carbonio/kg RSU umido);

$(COe)_i$  = quantità di carbonio organico effettivamente biogassificabile contenuta nella componente  $i$  al tempo  $t = 0$  (kg carbonio/kg RSU umido);

$k_i$  = coefficiente di biodegradazione della componente  $i$  (1/anno);

$t$  = tempo (anno).

La frazione di carbonio organico biodegradabile che effettivamente gassifica, tenendo conto che parte del carbonio viene utilizzata dalla popolazione batterica per la sintesi cellulare è definita dalla seguente espressione:

$$(COe)_i = (COB)_i * (0.014 * T + 0.28)$$

dove:

$(COB)_i$  = carbonio organico biodegradabile e potenzialmente biogassificabile (kg carbonio/kg RSU umido);

$T$  = temperatura (°C).

Per unificare le diverse classi merceologiche presenti nel rifiuto e per semplificare l'elaborazione del sottomodello biochimico, le componenti biogassificabili dei RSU vengono aggregate in tre frazioni:

1. rapidamente biodegradabile (rifiuti alimentari);
2. mediamente biodegradabile (verde);
3. lentamente biodegradabile (carta legno e tessile).

Per ognuna di queste classi è stata definita una propria costante cinetica:

$$k_j = \ln 2 / t_{1/2}$$

dove :

$t_{1/2}$  = tempo dopo il quale la sostanza organica biodegradabile si è ridotta al 50%.

Sulla base dei coefficienti  $\alpha_i$  e  $\beta_i$  precedentemente definiti, l'effettiva costante cinetica risulta:

$$k_{je} = \alpha_j * \beta_j * k_j$$

Dai due sottomodelli utilizzati è possibile quindi definire la produzione cumulata di biogas ( $m^3/t$  RSU):

$$Gt = \sum_j 1.868 * (COe)_j * (1 - e^{-k_{je} * t})$$

mentre la produzione specifica di biogas può essere stimata nel modo seguente:

$$g = dGt / dt = \sum_j (1.868 * (COe)_j * k_{je} * e^{-k_{je} * t})$$

I punti di criticità legati alla modellazione della produzione del biogas sono dovuti, oltre alle incertezze causate dalla schematizzazione del processo, alla difficoltà di conoscere, data l'eterogeneità dei rifiuti conferiti in discarica, le composizioni merceologiche del rifiuto stesso.

Il modello è stato applicato per la discarica di Legoli ed ha restituito, stante gli attuali conferimenti di rifiuti, l'andamento della produzione di biogas per gli anni futuri (Figura 1).

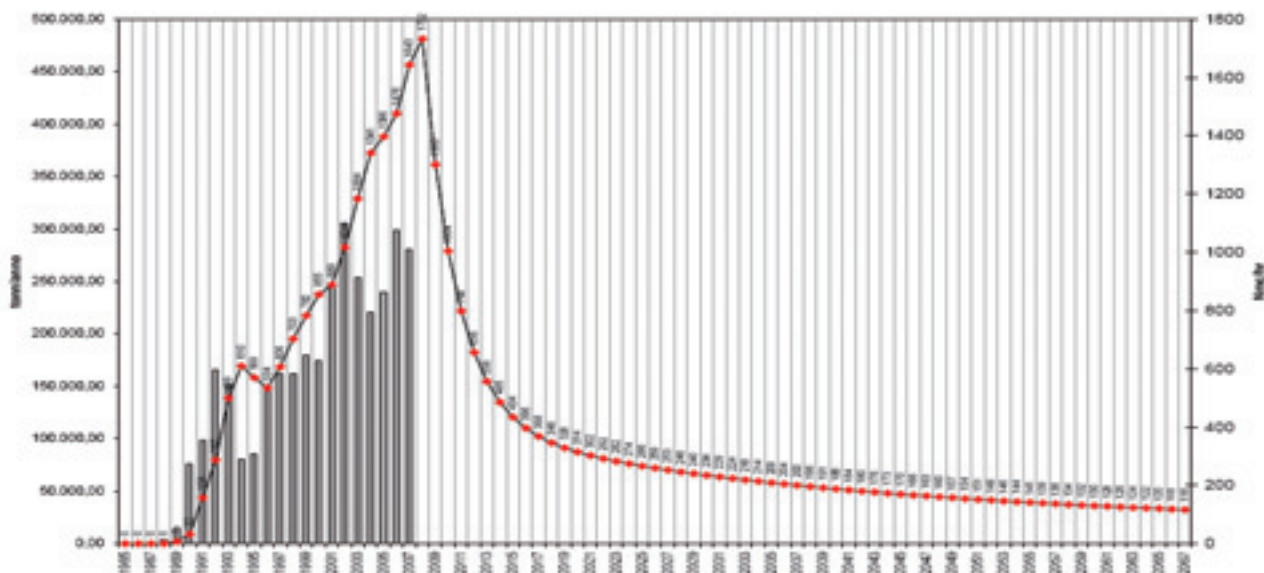


Figura 1. Andamento della produzione di biogas da una discarica per Rifiuti Solidi Urbani.  
 Figure 1. Biogas productions of municipal waste landfill.

### 3.2. Modalità di Captazione dei flussi di Biogas

Il biogas prodotto all'interno dell'ammasso viene estratto dal corpo rifiuti attraverso la rete di captazione del biogas profondo.

Le caratteristiche del biogas profondo possono essere sintetizzate in una quasi totale assenza di  $O_2$  ed  $N_2$ , a causa delle condizioni anaerobiche degli strati profondi dei rifiuti ed all'impossibilità di infiltrazione di aria. Il metano presente nel biogas profondo può raggiungere concentrazione dell'ordine del 55-60% e salvo alcune percentuali di  $H_2S$ , mercaptani od altre specie ridotte, il complemento a 100 è costituito da  $CO_2$ .

Il biogas profondo è solitamente estratto attraverso una serie di pozzi verticali, posti con interassi dell'ordine di 20-30 m, che intercettano l'intero strato dei rifiuti. I pozzi sono realizzati in polietilene ad alta densità microfessurato, con uno spessore drenante tra i rifiuti e la tubazione; inoltre viene realizzata la sigillatura della testa del pozzo (Figura 2) per impedire ai gas di fuoriuscire ed evitare le infiltrazioni di acque meteoriche. Infatti condizione indispensabile per una efficiente captazione del biogas è l'assenza di elevanti battenti di percolato nello spessore dei rifiuti.

All'interno del corpo dei rifiuti, a causa della formazione del biogas si instaura una sovrappressione che genera un flusso naturale verso la superficie; per accelerare l'estrazione e convogliare i flussi è solitamente posata in opera una rete di tubazioni che collega tutti i pozzi ad una stazione di aspirazione che a sua volta alimenta le apparecchiature adibite alla termodistruzione del biogas.

Una aliquota del biogas prodotto dai rifiuti che diffonde attraverso gli strati superficiali viene intercettata

dalla rete di captazione del biogas superficiale.

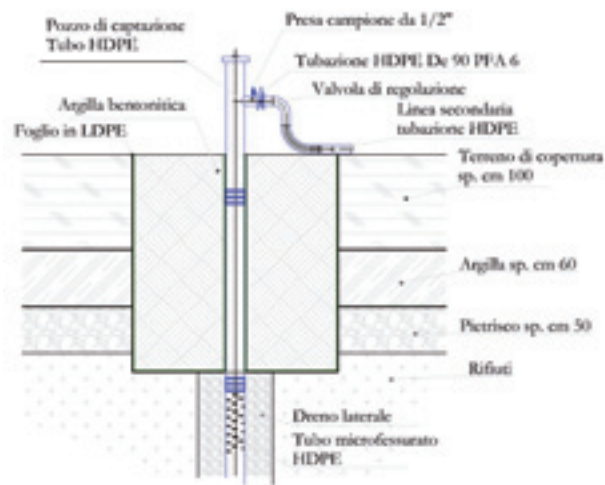


Figura 2. Particolare di testa di pozzo per l'estrazione del biogas profondo.  
 Figure 2. Well head for extractions of deep biogas.

La rete è costituita da tubazioni in polietilene ad alta densità microfessurato immerse nello strato drenante posto al di sotto dello strato di impermeabilizzazione superficiale (Figura 3).

Le caratteristiche del biogas della discarica in esame, raccolto a quote superficiali risultano essere condizionate dalla presenza di infiltrazioni di aria dalle discontinuità sullo strato minerale di copertura definitiva. Infatti il biogas superficiale contiene tenori di  $O_2$  ed  $N_2$  maggiori rispetto al profondo e pertanto ha, dal punto di vista della valorizzazione energetica, un pregio minore.

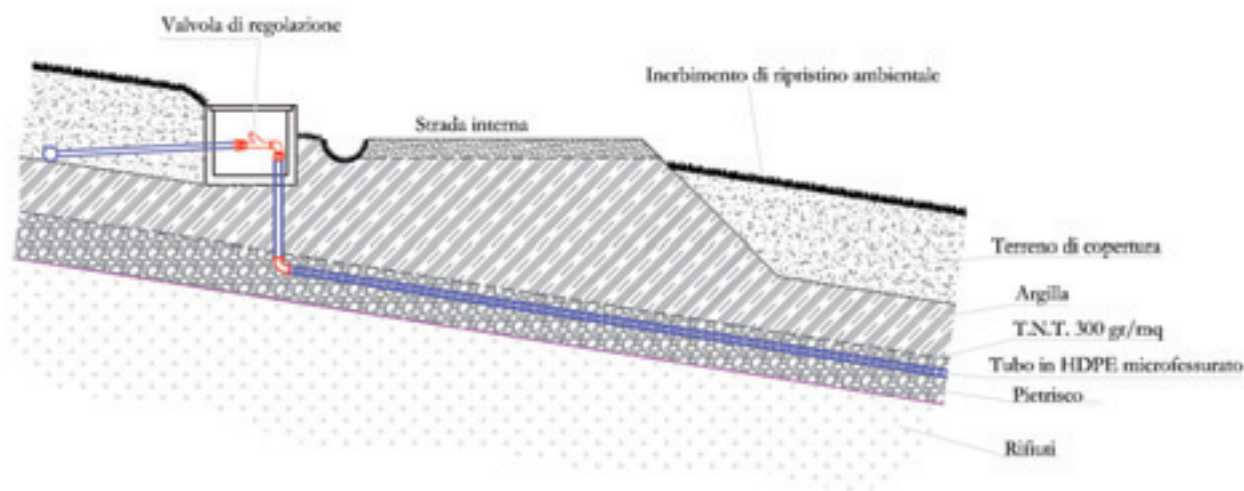


Figura 3. Dreno superficiale di captazione del biogas.  
 Figure 3- Superficial drain for biogas collection.

Le due correnti convogliate di biogas (Figura 4) solitamente sono gestite separatamente da turbosoffianti indipendenti in maniera da tenere separate le correnti differenziando quindi l'utilizzazione successiva all'estrazione. È inoltre da segnalare un limite tecnico

legato all'impossibilità di spingere oltre certi valori di portata e depressione indotta l'aspirazione del biogas superficiale; infatti l'obiettivo è la minimizzazione del richiamo indotto dalla depressione di aria dalla superficie.

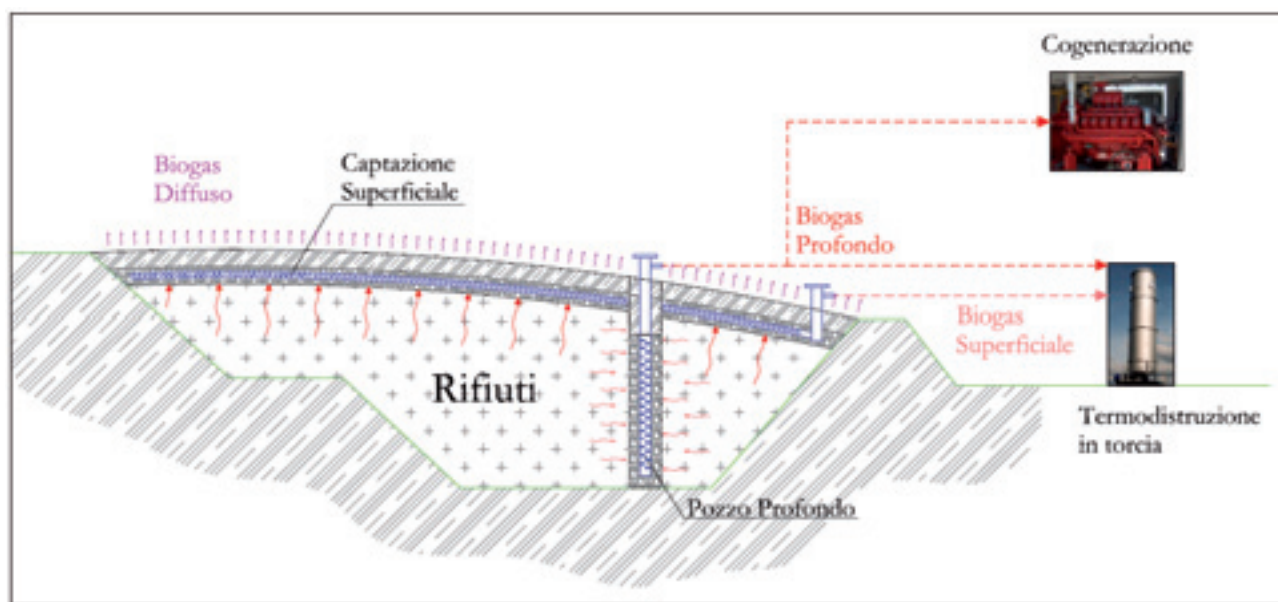


Figura 4. Rappresentazione schematica di una discarica ed individuazione dei flussi di biogas.  
 Figure 4. Example of municipal solid waste landfill and biogas flows.

L'aliquota di biogas che sfugge alle due reti di captazione (Figura 4) a causa della migrazione di questo attraverso lo strato superficiale rappresenta il biogas diffuso in atmosfera.

La somma delle tre portate di biogas rappresenta il totale prodotto dalla discarica; questo termine può

pertanto essere confrontato con i dati derivanti dal modello previsionale ed essere utilizzato per una eventuale taratura del modello stesso.

I valori dei tre termini di flusso possono essere utilizzati per determinare l'efficienza di captazione espressa come:

$$\eta_{capt} = \frac{\phi_{prof} + \phi_{sup}}{\phi_{tot}}$$

con:

$$\phi_{tot} = \phi_{prof} + \phi_{sup} + \phi_{diffuso}$$

dove:

$\phi_{prof}$  = flusso di biogas profondo;

$\phi_{sup}$  = flusso di biogas superficiale;

$\phi_{diffuso}$  = flusso di biogas diffuso;

$\Phi_{diffuso}$  = flusso di biogas totale;

$h_{prof}$  = efficienza di captazione.

Le moderne discariche per R.S.U. gestite in maniera ottimale hanno come *target* valori dell'efficienza di captazione del 65-75%.

#### 4. Monitoraggio

##### Obiettivi

Il monitoraggio delle emissioni convogliate e diffuse è finalizzato a misurare:

- la quantità e qualità del biogas complessivamente intercettato dal sistema di captazione ed avviato al recupero energetico ovvero alla combustione in torcia;
- la quantità e qualità del biogas diffuso attraverso le coperture della discarica.

Il controllo previsto al punto *a.* consente di verificare, attraverso misure di portata e composizione, l'efficacia del sistema di captazione e l'adeguatezza dei sistemi di trattamento e combustione finali. Il controllo di cui al punto *b.*, come meglio specificato successivamente, permette, sommando i dati rilevati di emissione diffusa e di gas captato, di determinare in campo la reale produzione di biogas e, conseguentemente, l'effettiva efficienza di intercettazione. Inoltre, dai dati derivanti dal controllo di cui al punto *b.*, è possibile mappare i flussi di biogas che attraversano la copertura individuando le superfici maggiormente emissive che necessitano di interventi.

##### Modalità di monitoraggio

Tabella 2. Produzione di energia elettrica dai motori a biogas.

Table 2. Electricity production to cogenerators.

Anno	kWh prodotti impianto 1	kWh prodotti impianto 2	kWh vendita ENEL (2)	Consumi interni + perdite	Ore funzionamento motore 1	Ore funzionamento motore 2	Produzione oraria energia (kWh motore 1)	Produzione oraria energia (kWh motore 2)
1999	3.564.300		3.348.558	215.742	7.736		461	
2000	3.954.300		3.773.466	180.834	8.070		490	
2001	3.951.000		3.565.656	385.344	7.500		527	
2002	5.065.800		4.867.668	198.132	7.600		667	
2003	4.955.400		4.683.780	271.620	7.266		682	
2004	3.615.300	2.536.150	5.671.222	480.228	6.343	5.361	570	473
2005	3.525.300	3.609.850	6.609.210	525.940	6.224	8.094	566	446
2006	4.156.200	3.379.000	6.981.820	553.380	7.879	8.124	528	416

Le misure sui due flussi di biogas convogliato (profondo e superficiale) vengono effettuate a valle del sistema di aspirazione attraverso misuratori di portata e vengono determinati i valori percentuali di quei parametri che ne determinano la qualità (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub>) Per la valutazione del quantitativo di biogas diffuso emesso attraverso la copertura, sono utilizzate due tecniche di indagine: la termografia e la misura tramite la camera d'accumulo. Tecniche che sono spiegate approfonditamente nell'articolo di Raco *et al.* (2008, questo volume).

##### Monitoraggio eseguito su una discarica in esercizio

La discarica presa in esame è la discarica di Legoli, ed è un interessante esempio rappresentativo in quanto è in esercizio da circa venti anni ed è autorizzata a ricevere quasi esclusivamente RSU prodotti in regione Toscana. Attualmente alla discarica pervengono mediamente circa 250.000 tonn/anno ed il quantitativo complessivamente smaltito è di circa 2,5 milioni di tonnellate.

Il biogas raccolto dalla rete di captazione giunge alla fase di recupero e riutilizzo tramite collettori in polietilene ad alta densità. Su ogni collettore è realizzato uno scaricatore di condensa con guardia idraulica che convoglia le condense alla vasca di accumulo del percolato.

I collettori principali si raccordano in un unico collettore in acciaio inox il quale trasporta il biogas alla linea di pretrattamento occorrente per poter alimentare i motori di cogenerazione con il biogas.

Il pretrattamento consiste in una filtrazione su filtro a coalescenza, una disidratazione attraverso un raffreddamento a 3°C (da circa 30°C), una ulteriore separazione di condense attraverso un ciclone.

Il biogas in uscita dalla linea di pretrattamento va ad alimentare i motori di cogenerazione attraverso i quali si produce energia elettrica (37% di rendimento) ed energia termica (50 % di rendimento).

Le caratteristiche operative relative ai motori di cogenerazione sono riportati in Tabella 2.



L'acqua di raffreddamento dei motori è impiegata per la produzione di acqua calda a 3-4 bar per l'utilizzo nelle varie utenze termiche a circa 90°C (impianto di trattamento percolato, impianto di teleriscaldamento, riscaldamento locali uffici).

In tutti i motori è stato realizzato il recupero termico dei fumi installando a monte del camino una caldaia a recupero fumi. Sono inoltre presenti due torce da 500

Nm<sup>3</sup>/hr e 800 Nm<sup>3</sup>/hr che vengono impiegate per la termocombustione del biogas superficiale e del biogas profondo nel caso di impossibilità di avviarlo ai motori di cogenerazione.

In Figura 5 è riportato il ciclo rappresentativo del recupero energetico operato dalle dotazioni impiantistiche della discarica.

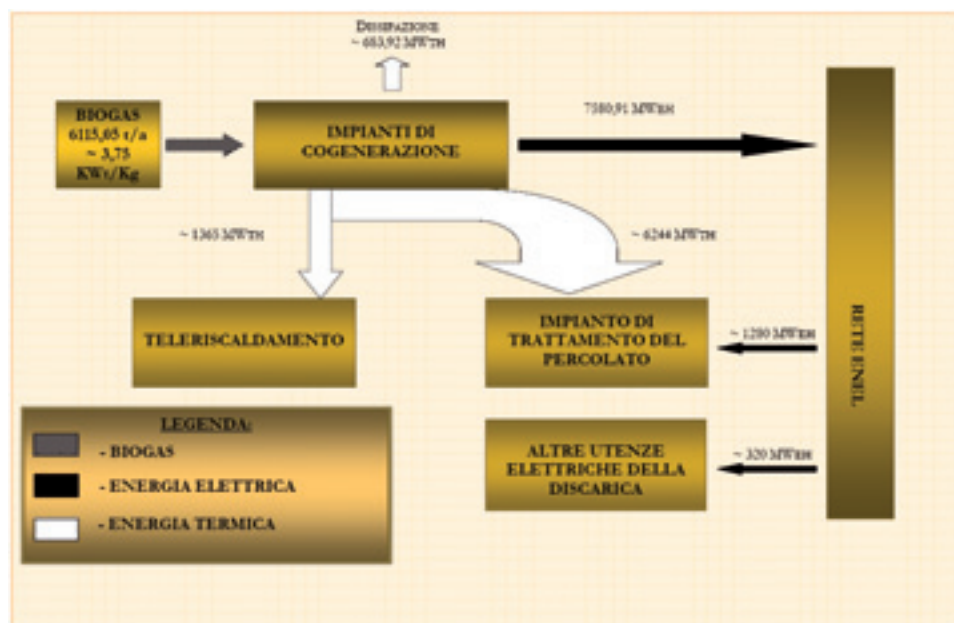


Figura 5. Schema di recupero energetico da una discarica per Rifiuti Solidi Urbani.

Figure 5. Energetic recovery from municipal solid waste landfill.

### Campagne di monitoraggio

Il monitoraggio del biogas convogliato avviene tramite centralina di campionamento ed analisi automatica di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>. La portata viene misurata e registrata

attraverso misuratori di portata installati sui collettori finali.

In Tabella 3 è riassunto l'esito del monitoraggio relativo al 1° semestre 2004.

Tabella 3. Monitoraggio primo semestre 2004.

Table 3 - Monitoring of first six months of 2004.

Mese	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	PT3 depressione collettore	TT1 temperatura biogas	Portata motore 1	Portata torcia da 500 Nm <sup>3</sup> /hr	Portata torcia da 800 Nm <sup>3</sup> /hr	Portata motore 2
	%	%	%	mmH <sub>2</sub> O	°C	Nm <sup>3</sup> /hr	Nm <sup>3</sup> /hr	Nm <sup>3</sup> /hr	Nm <sup>3</sup> /hr
Luglio	2,43	45,31	37,46	144,88	28,38	411,46	1,98	==	327,90
Agosto	2,03	45,99	38,89	143,50	28,81	493,53	2,80	0,84	394,88
Settembre	1,57	50,57	41,27	148,16	23,73	320,06	218,83	0,90	126,72
Ottobre	1,22	51,06	40,22	180,76	21,00	334,22	13,38	4,20	435,18
Novembre	0,77	52,32	39,93	163,30	15,26	1,29	2,86	69,37	283,23
Dicembre	1,75	48,36	37,60	162,92	9,67	515,40	70,72(*)	11,09	346,06
<b>Media semestre</b>	<b>1,63</b>	<b>48,93</b>	<b>39,23</b>	<b>157,25</b>	<b>21,14</b>	<b>346,00</b>	<b>51,76</b>	<b>17,28</b>	<b>319,00</b>

Preliminarmente è stata eseguita l'analisi termografica. La macchina termografica utilizzata è un radiometro palmare Inframetrics PM295, le cui caratteristiche salienti sono riassunte di seguito:

- matrice FPA 320x240 a microbolometri;
- gamma di lunghezze d'onda 8 - 12 $\mu$ m;
- gamma di temperature osservabili: -20 / +500° C;
- campo di vista: FOV H26° x V19.5°.

Da una analisi termografica della superficie della discarica (Figura 6) si sono individuate alcune anomalie. Le anomalie rilevate sono quindi dovute ai seguenti

motivi:

- l'anomalia cerchiata in rosso è relativa ad un'area interessata da recenti lavori di costruzione di un dreno perimetrale;
- l'anomalia cerchiata in rosa individua l'area di coltivazione;
- l'anomalia cerchiata in verde non era facilmente spiegabile e pertanto necessitava della conferma delle misure dirette con camera di accumulo;
- le anomalie evidenziate con puntini rossi corrispondono ai pozzi di captazione del biogas.

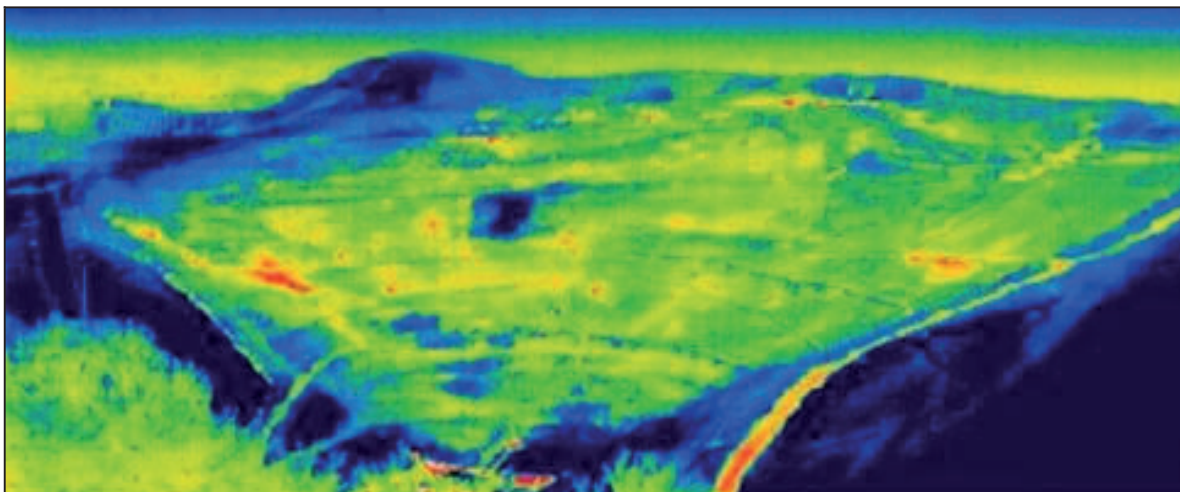


Figura 6. Individuazione termografica delle aree a maggiore emissività di biogas (primo semestre 2004).

Figure 6. Thermographic image of landfill (first six months of 2004).

Successivamente è stata effettuata una misura del flusso effettivamente emesso dalla superficie della discarica con la tecnica della camera di accumulo; i dati risultanti sono stati elaborati ed è stata prodotta la carta di isoflusso (Figura 7) della copertura della discarica (Raco *et al.*, 2008, questo volume). La carta ha confermato le anomalie rilevate dalla termografia (Figura 7) fornendo al gestore indicazioni precise su un'area, apparentemente tranquilla (area cerchiata in verde), che necessitava di un intervento. Gli interventi messi in atto sono stati:

- smantellamento e rifacimento della copertura definitiva risultante particolarmente emissiva;
- esecuzione copertura definitiva lungo il tracciato del dreno laterale da poco realizzato;
- controllo accurato e taratura del sistema di captazione biogas.

Queste operazioni hanno portato, a parità di biogas prodotto dalla discarica, alla riduzione del quantitativo di biogas emesso dalle superfici e quindi all'aumento della portata di biogas convogliato. In termini di efficienza di captazione si è avuto un incremento del 5 %.

L'analisi termografica della superficie eseguita nel 2° semestre 2004 (Figura 8) ha evidenziato l'efficacia degli interventi eseguiti. Come si vede (Figura 8), a parte la zona cerchiata in rosa che rappresenta una zona in fase di

coltivazione, le altre zone sono significativamente migliorate (miglioramento confermato anche dalle misure con camera di accumulo).

## 5. Benefici

I benefici derivanti dalle operazioni effettuate a seguito delle evidenze riscontrate nel monitoraggio sono dovuti principalmente all'incremento di biogas convogliato rispetto al diffuso e alla minore produzione di percolato dovuto alla minore quantità di acqua pluviale che si infiltra dalla copertura.

In termini quantitativi una riduzione del 5% di biogas diffuso origina, in base alle dimensioni della discarica e alla sua produzione stimata nell'ordine dei 1.500 Nm<sup>3</sup>/hr, una riduzione del quantitativo di biogas emesso in atmosfera quantificabile in circa 657.000 Nm<sup>3</sup> biogas/anno.

Oltre alla riduzione del metano si ha anche la riduzione della dispersione in atmosfera di sostanze come H<sub>2</sub>S, mercaptani ed altre specie ridotte presenti nel biogas.

La conversione del quantitativo di biogas complessivamente recuperato in un anno in energia elettrica e termica corrisponde ad un risparmio di circa 2.000 TEP, di cui 194 TEP riconducibili agli interventi descritti.

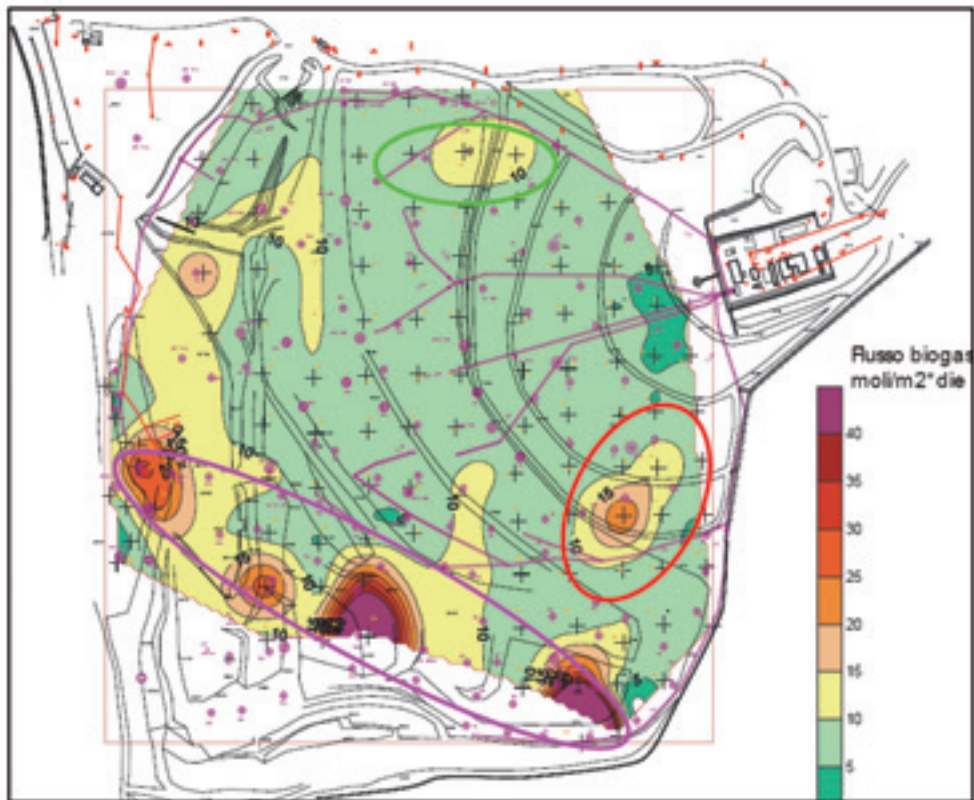


Figura 7. Rappresentazione grafica delle attività di misura del flusso di biogas diffuso.  
*Figure 7. Biogas isoflow image.*

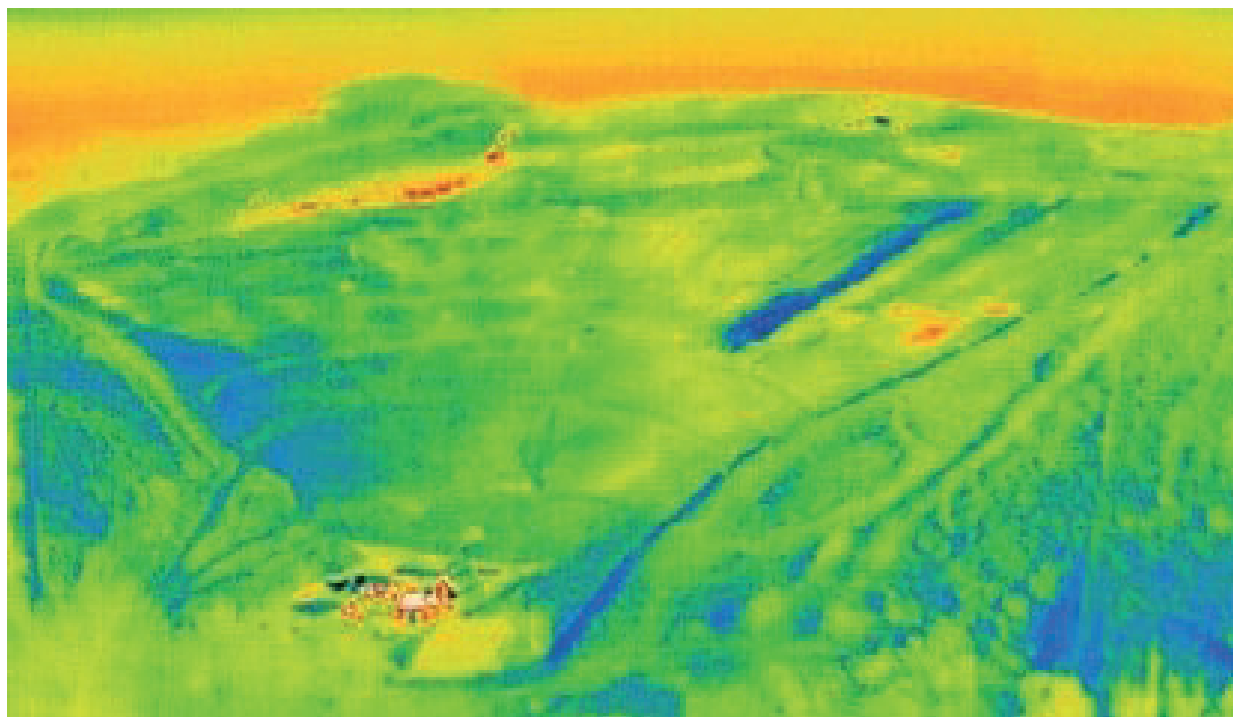


Figura 8. Verifica termografica delle aree oggetto di interventi per la riduzione dell'emissività (secondo semestre 2004).  
*Figure 8. Thermographic image of landfill (second six months 2004).*

## 6. Conclusioni

Il monitoraggio delle emissioni diffuse dalla copertura di una discarica, eseguito attraverso una procedura messa a punto negli ultimi anni e che integra l'utilizzo di tecniche termografiche e di misura dei flussi con camera di accumulo, fornisce al gestore importanti informazioni sulle criticità eventualmente presenti sull'impianto e consente di eseguire interventi mirati per ridurre le dispersioni. Ne consegue un processo di miglioramento

continuo riguardo alla riduzione degli impatti ambientali (emissione di gas serra, disturbi olfattivi, etc.) nonché al recupero energetico di un gas che rappresenta una fonte rinnovabile.

Al di là degli obblighi legislativi sull'esecuzione del monitoraggio, il maggior costo che il gestore sostiene è ampiamente compensato dalla maggiore produzione di energia elettrica e termica.

## Bibliografia

Andreottola G., Cossu R. (1988). Modello matematico di produzione del biogas in uno scarico controllato - RS-Rifiuti solidi.

Cossu R., de Fraja Frangipane E. (1995). Scarico controllato di RSU, *Collana Ambiente*, vol.10.

Raco B., Lelli M., Doveri M., Cioni R., Guidi

M., Scozzari A. (2008). Presentazione di una metodologia per il monitoraggio del flusso diffuso di biogas dal suolo delle discariche. *Giornale di Geologia Ambientale* (questo volume).

Act of Ninth International Waste Management and Landfill Symposium, SARDINIA 2003.

EU, the Council of the European Union (1999). "Landfill Directive". Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste, *Official Journal L* 182, 16/07/1999 P. 0001 – 0019.



## Presentazione di una metodologia per il monitoraggio del flusso diffuso di biogas dal suolo delle discariche.

Brunella Raco, Matteo Lelli, Marco Doveri, Roberto Cioni, Massimo Guidi, Andrea Scozzari

Istituto di Geoscienze e Georisorse, IGG CNR, Pisa, b.raco@igg.cnr.it  
m.elli@igg.cnr.it, m.doveri@igg.cnr.it, r.cioni@igg.cnr.it, m.guidi@igg.cnr.it, scozzari@igg.cnr.it.

*A methodology proposed for monitoring diffuse biogas emission from Municipal Solid Waste (MSW) landfill soil*

**ABSTRACT:** Since 1998 more than 15 Municipal Solid Waste (MSW) landfill sites have been monitoring by means of accumulation chamber method, through spot measurements of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> flux from soil. The obtained data in a grid have been processed by geostatistical and statistical procedures to determine the total diffuse biogas flux from soil and its spatial distribution. In the present paper we report a case study from the Legoli landfill (Pisa). The drawn isoflux maps identified anomalous degassing zones where it is possible to operate for reducing biogas emission (i.e. amount of pollutant substances that can be responsible for health damage and the greenhouse effect). Estimation of the total output of diffuse biogas from soil correlates fairly well with the difference between the theoretical amount of biogas yielded by the landfill, obtained by mathematical production models, and the actual total biogas burnt in the plant to produce electric power. This methodology allows obtaining useful information for the optimum management conditions in time for the exploitation of the biogas.

**Key terms:** Diffuse biogas flux, Closed chamber, MSW landfill

**Termini chiave:** Flusso di biogas, Camera di accumulo, Discarica

### Riassunto

Nel presente lavoro è proposta una metodologia per il monitoraggio del biogas diffuso dal suolo delle discariche per RSU e assimilabili. Questa metodologia impiega il metodo della “camera di accumulo” per eseguire misure puntuali di flusso diffuso, di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, all’interfaccia aria-suolo. L’elaborazione dei dati prevede l’utilizzo di tecniche derivate dalla statistica classica e dalla più moderna geostatistica; nello specifico, le tecniche utilizzate sono state: la procedura di Sinclair e dell’estimatore di Sichel per la stima del flusso totale di biogas, e la tecnica del *kriging* per la costruzione delle mappe di isoflusso e di quelle dell’errore sulla stima del flusso stesso in punti in cui la misura non è stata eseguita. Nel presente studio vengono presentati i risultati ottenuti nella discarica di Legoli (Pisa).

I risultati ottenuti in dieci anni di monitoraggio, eseguito anche in altri siti di discarica, mostrano che la metodologia messa a punto permette di valutare la quantità di gas serra emessa continuamente in atmosfera dalla superficie del corpo discarica e la quantità di biogas non captato dall’impianto di aspirazione, quando presente. Le mappe di isoflusso permettono inoltre di individuare le aree caratterizzate da anomalie positive, dove è necessario intervenire per aumentare l’efficienza della copertura e di tutto il sistema di captazione del

biogas. In tal modo è possibile, oltre a rispondere alle richieste della normativa vigente, ridurre l’immissione in atmosfera di gas serra, alcuni dei quali maleodoranti e nocivi. A conferma della bontà della metodologia proposta è da mettere in evidenza che i valori stimati del flusso di biogas diffuso dal suolo di tutta la discarica, corrispondono piuttosto bene alla differenza tra la quantità di biogas ottenuta attraverso l’applicazione dei modelli teorici di produzione e la quantità di biogas captata e misurata dal sistema di aspirazione.

### Introduzione

In Italia i rifiuti solidi urbani, o provenienti da attività industriali, vengono inviati in siti di discarica. Inoltre sono introdotti nell’ambiente sempre nuovi materiali di cui spesso non si conoscono gli effetti di un loro stoccaggio in discarica, che rimane, ad oggi, il metodo di smaltimento maggiormente utilizzato.

La normativa sullo smaltimento dei rifiuti nasce in Italia con grave ritardo rispetto alle esigenze dettate dallo sviluppo demografico e tecnologico, nell’assenza di leggi di settore riguardanti la protezione del suolo contiguo alle discariche, nonché delle acque superficiali e sotterranee. Questo ha permesso di utilizzare siti da adibire a discariche in aree in cui la dispersione del percolato e del biogas ha dato origine a forme diffuse di contaminazione

ambientale. E' degli inizi degli anni ottanta il primo tentativo (DPR 915/82) di organizzare lo stoccaggio dei rifiuti, ma è solo con il DL 22/1997, meglio conosciuto come decreto "Ronchi", che si danno le prime indicazioni tecniche. Invece, il monitoraggio delle varie matrici ambientali viene menzionato con il DL 36/2003. Tale decreto, recependo fra l'altro la direttiva comunitaria 1999/31/CE, obbliga il gestore al monitoraggio della qualità dell'aria, dell'acqua, del biogas convogliato ed anche del biogas diffuso dal suolo. Purtroppo, nel DL 36/2003 non si specificano le indicazioni metodologiche da seguire per l'esecuzione delle misure, senza le quali non solo non è possibile confrontare dati provenienti da siti diversi, ma spesso è anche difficile dare un'interpretazione univoca ai risultati ottenuti; tali problematiche caratterizzano anche il più recente DL 152/2006.

Questa carenza legislativa si estende anche ad altri aspetti, ad esempio l'assenza, nelle tabelle che elencano le specie chimiche da analizzare obbligatoriamente, di molti composti che sono, nella letteratura scientifica internazionale, riconosciuti come fortemente rappresentativi di eventuali contaminazioni da parte dei rifiuti nelle diverse matrici ambientali. Inoltre, mancano riferimenti, ad esempio, alle misure di radioattività, per non parlare dell'accurata valutazione delle caratteristiche geochimiche naturali del sito.

Se da una parte una ricerca di carattere ambientale ha l'obbligo di soddisfare quanto previsto dalla normativa, dall'altra ha anche il dovere di evidenziarne eventuali carenze metodologiche, attraverso lo sviluppo ed il test delle metodiche ritenute più opportune e destinate ad essere adottate come procedure standardizzate ed utilizzabili routinariamente sia dai gestori, sia dagli enti di controllo.

Per ciò che concerne la modalità di attuazione dei controlli, la totale facoltà delegata dalla normativa ai gestori degli impianti di smaltimento rifiuti appare quantomeno contraddittoria: si attribuiscono, infatti, le facoltà proprie del controllore a chi invece è il soggetto controllato. Queste carenze legislative favoriscono forme elusive di monitoraggio con chiaro contrasto con gli obiettivi della legge, che sono quelli della salvaguardia e della protezione dell'ambiente.

Il monitoraggio, nel suo significato più ampio, può essere definito come un sistema di accertamento continuo, di una determinata situazione o dell'avanzamento di una pianificazione di controllo, mediante la raccolta puntuale e sistematica dei parametri che si vogliono monitorare.

L'Istituto di Geoscienze e Georisorse (IGG) del CNR vanta un'esperienza più che decennale nel settore del controllo ambientale di impianti di smaltimento rifiuti (Cioni *et al.*, 2002, 2003). Più specificatamente, l'IGG ha messo a punto una metodologia d'indagine per il monitoraggio del biogas diffuso dal suolo delle discariche, nel contesto normativo sopra descritto.

La procedura di monitoraggio descritta in questo lavoro permette di misurare l'effettivo flusso di biogas emesso all'interfaccia aria-suolo, in conformità al DL 152/2006, e di rappresentare la distribuzione spaziale del flusso al fine di identificare, all'interno dei siti di stoccaggio, l'eventuale presenza di zone caratterizzate da flusso anomalo e/o da fratture che possono agire come vie di fuga preferenziali per il biogas. La distribuzione spaziale dei flussi permette inoltre di verificare le reali caratteristiche della copertura impermeabile, riconoscendo le zone dove essa non è efficiente. Ovviamente, le informazioni derivate da questo tipo di monitoraggio hanno ricadute ambientali e gestionali evidenti, in quanto permettono:

- di ottenere il miglior recupero quantitativo possibile del combustibile, ove già esista un sistema di captazione e il biogas è utilizzato a fini energetici;
- di ridurre l'impatto ambientale diminuendo l'emissione di gas-serra e quella di altri gas nocivi da esso trasportati.

### La strumentazione

Nei laboratori dell'IGG di Pisa, in collaborazione con la Società West Systems di Pontedera (PI), è stata progettata e realizzata una strumentazione integrata per la misura del flusso di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dai suoli, completa di sistema di localizzazione georeferenziato.

Tale strumentazione si basa sul metodo della camera di accumulo, ampiamente utilizzato per la misura di flusso di gas dal suolo fin dagli anni '70 (Witkamp, 1969; Kucera & Kirkham, 1971; Kanemasu *et al.*, 1974; Parkinson, 1981). Questa permette di misurare e visualizzare, direttamente in campagna, l'incremento di concentrazione di una data specie gassosa che s'immetta all'interno di una camera posta capovolta sul suolo. Kizing & Socolow (1994) hanno utilizzato la camera di accumulo per misurare flussi di N<sub>2</sub>O; altri autori (Tonani & Miele, 1991; Chiodini *et al.*, 1996, 1998; Cardellini *et al.*, 2003a; Frondini *et al.*, 2004; Werner & Cardellini, 2006) hanno utilizzato la stessa metodologia per valutare l'*output* totale di CO<sub>2</sub> diffuso da aree geotermiche e vulcaniche, ed anche per valutare l'emissione diffusa da discariche (Cossu *et al.*, 1997; Cioni *et al.*, 2002, 2003; Cardellini *et al.*, 2003b; Capaccioni *et al.*, 2005).

Tale strumentazione è in grado di fornire misure di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dai suoli a prescindere dalla conoscenza delle caratteristiche reologiche dei suoli stessi e dalla conoscenza del tipo di regime di flusso e pertanto, per trasformare il gradiente di concentrazione misurato in flusso, non necessita di alcun coefficiente empirico, che tenga conto delle caratteristiche del suolo. Lo strumento fornisce direttamente l'efflusso di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dal suolo; questo, infatti, non è altro che la pendenza  $\alpha$  ( $= dC_{\text{gas}}/dt$ ) della retta (per bassi valori di flusso) o della parte iniziale della curva (per alti valori di flusso) di incremento della

concentrazione di CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> nel tempo all'interno del recipiente. L'errore strumentale risulta di 0.02 moli/m<sup>2</sup>\*giorno per il flusso di CO<sub>2</sub> e 0.15 moli/m<sup>2</sup>\*giorno per quello di CH<sub>4</sub>.

La strumentazione (Figura 1) consiste di 5 parti principali:

- camera di accumulo alta 10 cm con una superficie di base variabile (300-800 cm<sup>2</sup>);
- 2 spettrofotometri I.R.;
- convertitore analogico-digitale;
- computer palmare;

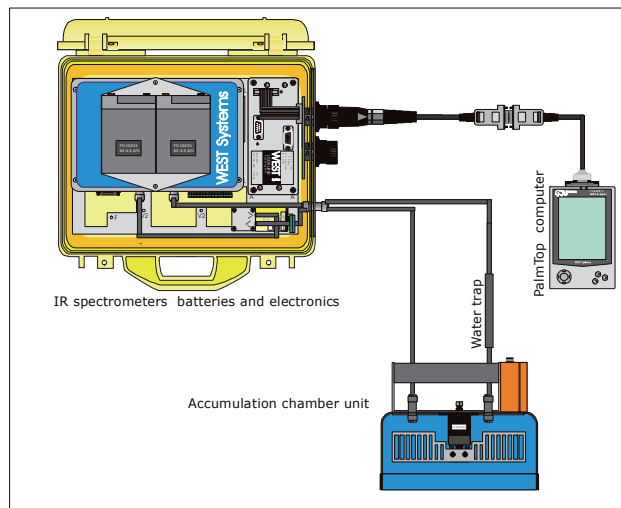


Figura1. Schema dello strumento utilizzato per la misura dei flussi di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dal suolo (West Systems, 2001).  
*Figure1. Sketch of the instrument used to measure CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> flux from soil (courtesy West Systems, 2001).*

- GPS.

Una presentazione più dettagliata della strumentazione integrata utilizzata è descritta nel lavoro di Virgili *et al.*, (2008, questo volume ).

### Descrizione della metodologia sul terreno

Il primo passo della procedura per il monitoraggio del biogas diffuso dal suolo prevede l'analisi termografica del sito per definire le dimensioni della maglia (Figura 2). Nello specifico, una strumentazione termografica ha lo scopo di realizzare immagini della distribuzione superficiale di temperatura al suolo. Nel caso della superficie della copertura di una discarica, si ha che, a parità di ogni altra condizione, variazioni del flusso di biogas possono essere identificate con alterazioni della distribuzione della temperatura. Quello che è importante sottolineare è che, se è ragionevole supporre che ad un'anomalia termica positiva sia associata una maggiore attività di produzione del biogas, non necessariamente può corrispondere a questa un maggior flusso di gas all'interfaccia aria-suolo. Quindi le immagini termografiche suggeriscono quali zone della discarica hanno maggiore probabilità al rilascio del biogas verso l'atmosfera. Naturalmente è la qualità dei sistemi di copertura e l'efficienza della captazione che determinano l'eventuale corrispondenza tra tale attitudine e l'effettivo rilascio superficiale di gas. Sono stati infatti riscontrati casi di alto flusso di gas in zone a bassa temperatura superficiale laddove si aveva una cattiva captazione, e casi di elevata anomalia termica superficiale a basso flusso, dove invece il sistema di copertura e captazione era efficiente.



Figura 2. Mappa termografica della discarica di Legoli (Peccioli, Pisa).  
*Figure 2. Thermographic map of Legoli landfill.*

Una volta dimensionata la maglia di campionamento sulla base dell'estensione delle aree con anomalia termica, si effettuano le misure di flusso che come quelle di concentrazione di gas nei suoli, risentono dell'influenza dei parametri meteo (Hinkle & Ryder, 1987, 1988; Hinkle, 1994; King & Minissale, 1994; Pinoult & Baubron, 1996).

E' necessario pertanto cercare di minimizzare l'influenza negativa delle condizioni atmosferiche sul flusso come la pioggia, l'umidità del suolo, dell'aria. Le campagne di misura devono quindi essere eseguite nel più breve tempo, possibilmente in condizioni di tempo secco e stabile. E' importante sottolineare che la metodologia della camera di accumulo è risultata meno influenzata dalle condizioni atmosferiche, rispetto ad altre, quali: "airborne infrared thermometry", "trace gas", "micrometeorological", "mass balance", "Eddy correlation", come alcuni Autori hanno dimostrato confrontando sette diversi metodi per la misura del flusso (e.g. Trégourès *et al.*, 1999).

### Descrizione delle metodologie di elaborazione dati

Con il metodo descritto sono state effettuate attività di monitoraggio del biogas diffuso su una quindicina di diverse discariche per RSU e assimilabili, ubicate sul territorio nazionale. Dal 2004 al 2007, sono state eseguite

8 campagne di misura del flusso diffuso dal suolo presso il sito di Legoli (Peccioli, Pisa). In Figura 3 è riportata l'ubicazione delle postazioni di misura secondo una maglia di campionamento il più regolare possibile avente le dimensioni di 20 x 20m, cercando di coprire tutta la zona interessata dall'impianto ed evitando le aree in coltivazione. Tutte le campagne sono state eseguite con l'impianto di aspirazione del biogas funzionante, ad eccezione di quella dell'ottobre 2004 eseguita con impianto di aspirazione spento approfittando di una giornata in cui veniva eseguita la manutenzione ai motori. In questa occasione si è potuto valutare l'influenza dell'aspirazione rispetto alla produzione di biogas che si avrebbe in assenza di impianto di captazione.

Dopo aver acquisito i dati è stata effettuata una analisi critica degli stessi, finalizzata ad ottenere un *set* statisticamente attendibile ancor prima di passare all'elaborazione statistica e geostatistica. Tale analisi critica ha previsto da un lato la valutazione della presenza e dell'eventuale peso quantitativo dei valori minori e/o uguali del limite di rilevabilità, dall'altro la valutazione della presenza di "outliers" e il peso di questi quando fosse chiara la causa che li aveva generati.

Una volta definita la serie di dati significativa è iniziata la fase di elaborazione vera e propria e quindi la stima del flusso totale diffuso dal suolo e la mappatura della distribuzione spaziale di questo.

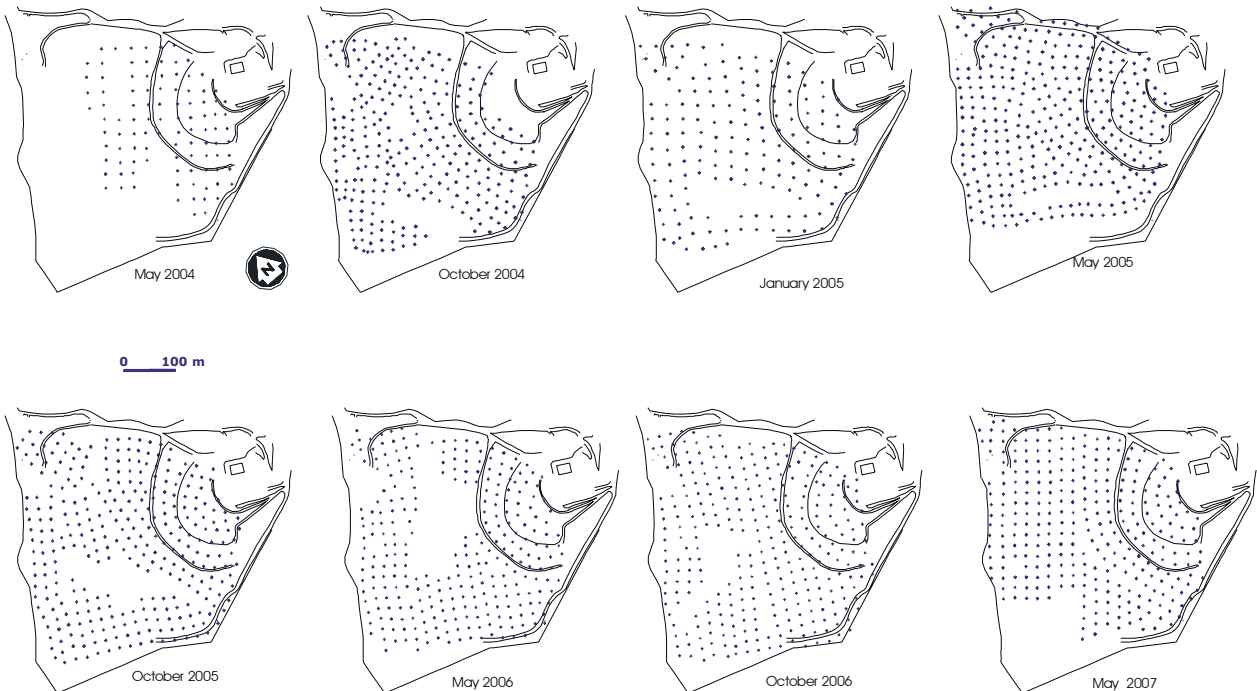


Figura 3. Ubicazione dei punti di misura di flusso alla discarica di Legoli (Maggio 2004-Maggio 2007).  
Figure 3. Location of measurements sites in the Legoli landfill.



### Costruzione delle carte di isoflusso

Molte volte non basta tracciare una carta di isoflusso, ma sapere quale confidenza accordarle; occorre perciò disporre di un parametro che caratterizza l'errore che si commette sostituendo il valore reale sconosciuto con un valore stimato. Molti sono i problemi che si incontrano quando si vuole tracciare delle curve di iso-valori e sono noti diversi metodi che cercano di risolverli: il metodo dei minimi quadrati, dello *spline*, dei polinomi d'influenza, ecc. Tutti questi metodi sono accomunati dalla mancanza di un criterio oggettivo per valutare la "qualità" della mappa. Infatti i metodi sopra citati non possono quantificare la precisione della stima. Uno dei metodi più utilizzati che supera questa difficoltà è il *kriging*, elaborato da George Matheron agli inizi degli anni sessanta (Matheron, 1962, 1965, 1969, 1970), su un'idea di Krige (1951), ampiamente sviluppato dai ricercatori del centro di geostatistica dell'*Ecole des Mines* di Fontainebleau (Chauvet, 1982, 1991, 1993; Chauvet & Galli, 1982; Armstrong, 1984a, b; Wackernagel, 1995) e presentato da molti autori (David, 1977; Clark, 1979; Davis, 1986). Tale metodologia geostatistica permette non solo di stimare il valore del parametro studiato in un punto dove non è possibile la sua misura, ma anche di dare l'errore su tale stima e, introducendo il concetto di variabile regionalizzata, permette di studiare, da un punto di vista matematico, le correlazioni spaziali di una distribuzione di punti.

In sintesi, il metodo del *kriging* richiede la costruzione del semivariogramma sperimentale (David, 1977; Clark, 1979; Davis, 1986), la valutazione del modello matematico che meglio interpreta la forma del semivariogramma, la definizione del miglior intorno da considerare per il processo d'interpolazione. Il semivariogramma è per la geostatistica quello che un istogramma rappresenta nella statistica. Fra le informazioni che si ottengono attraverso la costruzione del semivariogramma c'è il raggio di influenza, cioè la distanza alla quale le misure diventano indipendenti le une dalle altre, e il "*sill*", che rappresenta la varianza della popolazione. In Figura 4 è riportato, a titolo di esempio, il semivariogramma sperimentale e il modello matematico che meglio ne descrive la forma, per la sola campagna del Maggio 2006. Il modello matematico scelto è un modello sferico con effetto "*nugget*". Una volta selezionato il tipo di modello matematico è opportuna la sua convalida, attraverso la tecnica della "*cross-validation*": lo scopo di questa procedura matematica è di evidenziare i punti caratterizzati da misure significativamente diverse da quelle stimate. In Figura 5 sono riportati in forma grafica i risultati di questo tipo di procedura, da cui si evince che i due punti contraddistinti dai cerchi presentano misure reali molto diverse da quelle predette dal modello matematico scelto come rappresentativo della distribuzione spaziale delle misure di flusso.

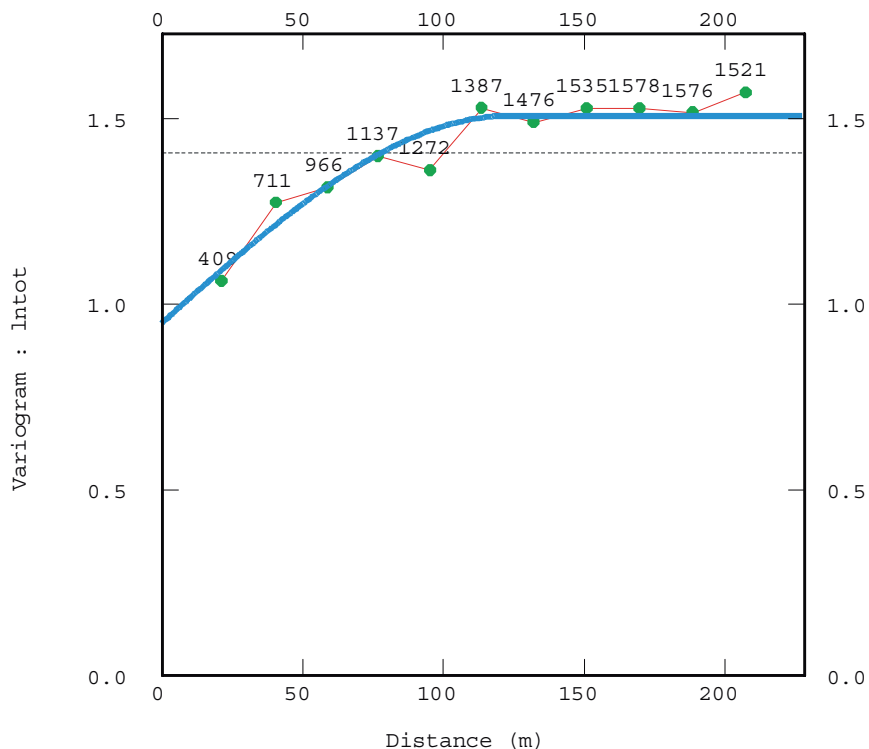


Figura4. Esempio di semivariogramma sperimentale e del relativo modello matematico.  
 Figure 4. Example of an experimental semivariogram and mathematical model.

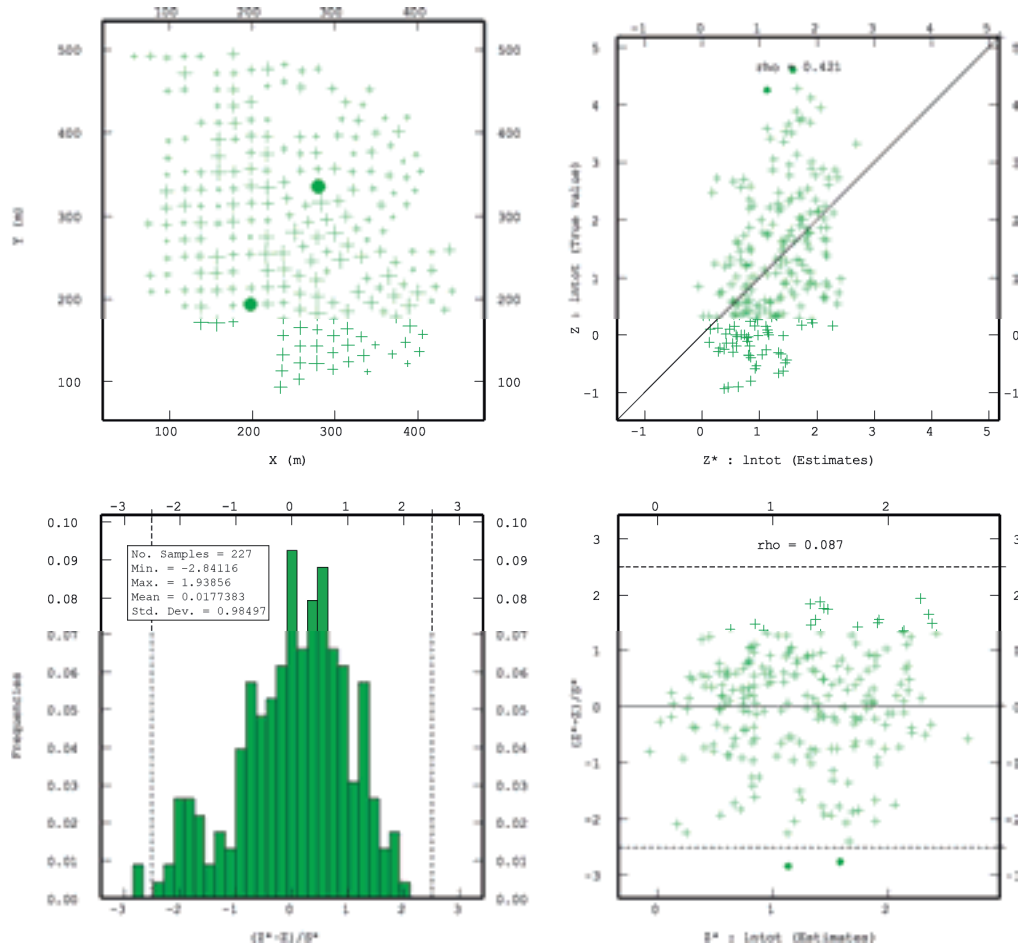


Figura 5. Esempio dei risultati ottenuti con il metodo della *cross validation* relativi al modello matematico scelto.  
 Figure 5. Example of cross validation results obtained for a mathematical model.

Il metodo del *kriging*, infine, utilizza l'equazione del semivariogramma per costruire le mappe di isoflusso (Figura 6) e la mappa dell'errore valutato come deviazione standard sulla stima (Figura 7).

### Stima del flusso totale diffuso dal suolo

#### La procedura di Sinclair

La stima del flusso totale è effettuata secondo la procedura della statistica classica (Sinclair 1974, 1991) che fa uso delle curve di probabilità cumulata e delle tabelle di Sichel (1966). Tale metodologia prevede il riconoscimento delle diverse popolazioni presenti nella serie di misure attraverso la costruzione delle curve di probabilità cumulata. Poiché abbiamo a che fare con distribuzioni lognormali, si ha la necessità di trovare la media dei valori non logaritmici. Per questo scopo, si utilizzano le tabelle e l'estimatore *t* di Sichel (1966) per la stima dell'intervallo di confidenza al 95%. Infine si individua il coefficiente di proporzionalità di ogni singola famiglia e si valuta quindi il flusso totale come somma del contributo di ogni singola popolazione. In Figura 8

sono riportati gli esempi delle curve di probabilità cumulata rispettivamente della CO<sub>2</sub> e del CH<sub>4</sub> e in Tabella 1 sono riportate le stime di flusso con i relativi intervalli di confidenza al 95% della campagna di Maggio 2006. In Figura 9 è rappresentata la variazione nel tempo dei valori stimati di flusso diffuso, per unità di superficie, relativa alle 8 campagne di monitoraggio condotte dal Giugno 2004 all'Ottobre 2006.

#### Le simulazioni condizionate

I risultati della procedura statistica di Sinclair (1974, 1991) concordano con quelli ottenuti anche con altre tecniche geostatistiche (Figura 9), come per esempio le simulazioni condizionate (Isaaks, 1984). L'idea che sta alla base delle simulazioni è che l'insieme delle misure sperimentali sia una delle tante realizzazioni particolari, equiprobabili ed alternative di una variabile continua che si caratterizza per avere una distribuzione normale e condizionata dai dati di partenza. In pratica le simulazioni condizionate, rispettando i parametri imposti dal semivariogramma e quindi dal modello, trovano tutte le possibili realizzazioni del parametro studiato. E' necessario effettuare una trasformazione opportuna delle

variabili (anamorfosi) per ottenere la normalità nella distribuzione. Essendo una simulazione stocastica, attraverso lo studio della distribuzione delle medie delle possibili realizzazioni trovate per mezzo delle

simulazioni, eseguite sia sul flusso di  $\text{CO}_2$  sia sul flusso di  $\text{CH}_4$  per ogni campagna di misura, è stato stimato il flusso diffuso totale; l'errore sulla stima eseguita è dato dalla deviazione standard sul valore medio.

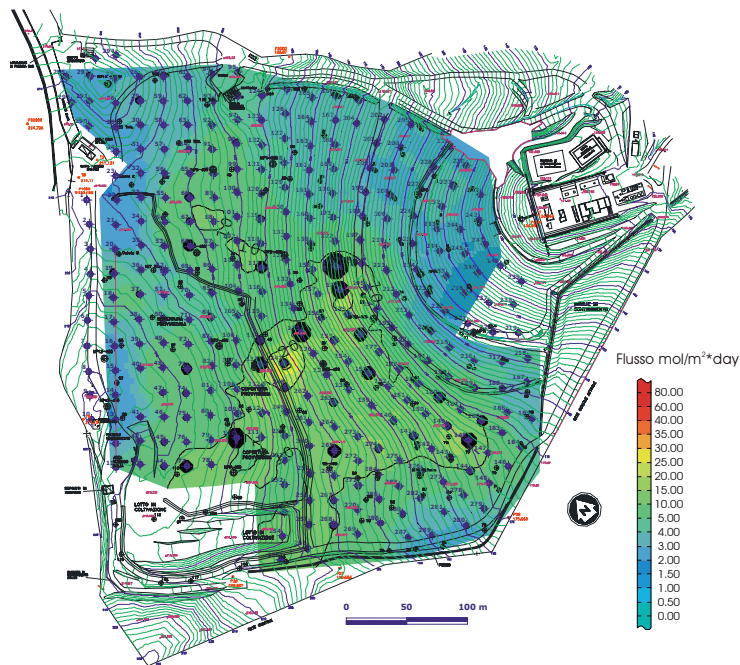


Figura 6. Esempio di mappa di isoflusso.  
Figure 6. Example of isoflux map.

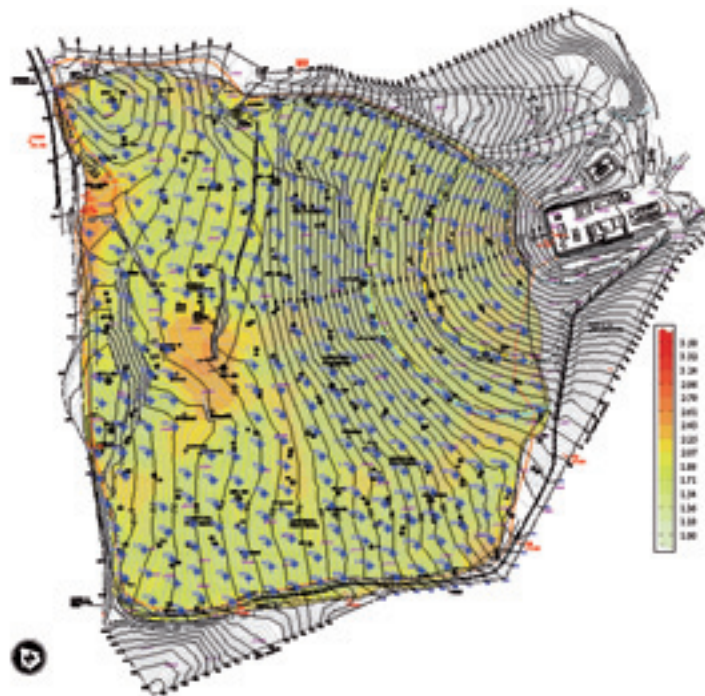


Figura 7. Esempio di mappa dell'errore, inteso come deviazione standard sulla stima del flusso eseguita nei punti dove non è disponibile la misura.  
Figure 7. Example of error map, in terms of standard deviation of the estimation of flux in that sites where it was not possible to execute the measurements.

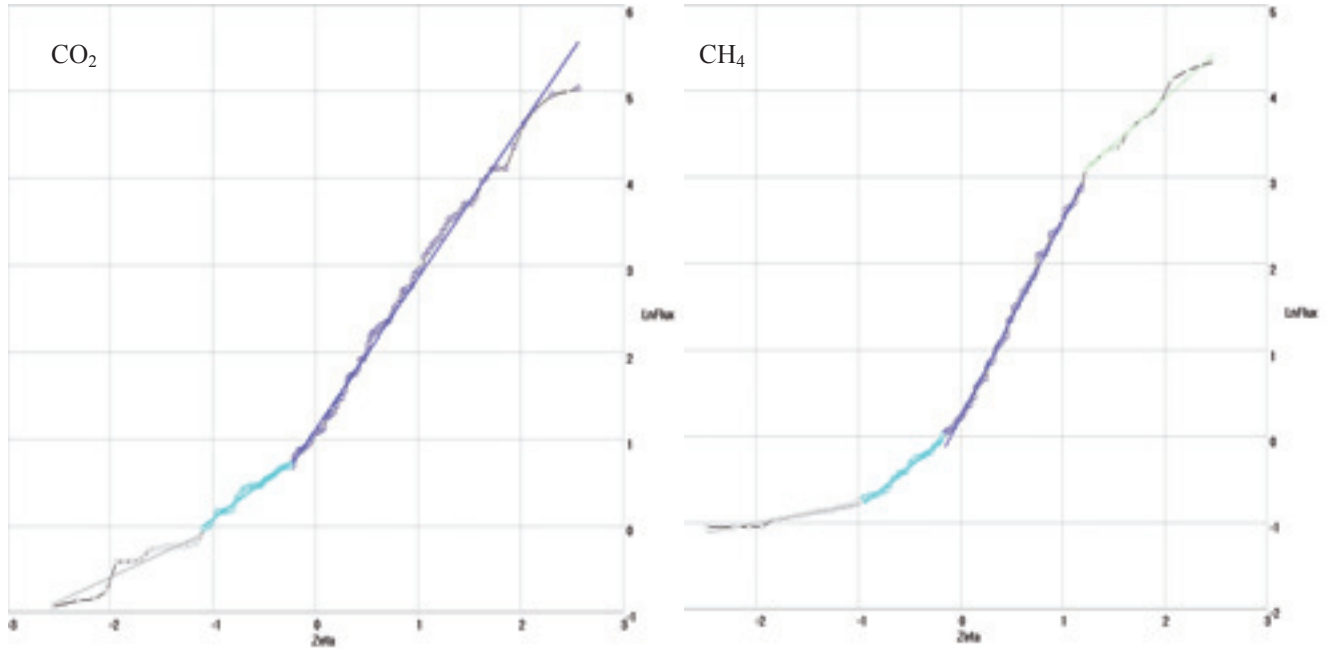


Figura 8. Curve di probabilità cumulata del logaritmo naturale del flusso di CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub>.  
Figure 8. Log normal probability plots.

Il buon accordo tra le due diverse metodologie è evidente osservando la Figura 9, dove sono confrontati i valori del flusso specifico, conseguiti in quattro anni di attività di monitoraggio, ottenuti con le diverse procedure sopra descritte. L'andamento è ovvio: maggior flusso diffuso in assenza di aspirazione, minor flusso diffuso una volta installato un nuovo motore e finiti i lavori di copertura. Meno banale, ma non meno evidente è la quantificazione di questo fenomeno.

Il buon accordo fra i due tipi di valutazione ci ha indotto a scegliere la metodologia più semplice dal punto di vista dell'utilizzatore, con lo scopo appunto di adottare

una procedura che potesse essere comunemente adottata da parte di strutture e persone non altamente specializzate.

Inoltre una delle principali implicazioni dal punto di vista gestionale è che la quantità di biogas diffuso sommata a quella di biogas captato, cioè la quantità di biogas che arriva ai motori dell'impianto di combustione, mostra un andamento simile a quanto previsto dal modello teorico di produzione (Figura 10). E' opportuno far notare che il modello teorico tende a spianare le variazioni che invece appaiono marcate nelle misure: quest'ultimo fatto potrebbe dipendere dalle caratteristiche intrinseche dell'algoritmo utilizzato dal modello.

Tabella1. Stime del flusso di biogas diffuso dal suolo della discarica di Legoli nel Maggio 2006.

Table1. Biogas fluxes emitted by diffuse degassing from landfill soil (Legoli, Peccioli).

Maggio 2006		Numero punti	Media	Varianza	Flusso Nm <sup>3</sup> /h	Limite superiore	Limite inferiore
φCO <sub>2</sub>	fam 1	111	2.23	1.20	648	837	527
	fam 2	51	0.41	0.05	27	29	26
	fam 3	25	-0.36	0.05	6	7	6
					681	873	559
φCH <sub>4</sub>	fam 1	17	3.54	0.16	214	267	185
	fam 2	69	1.23	0.75	117	149	97
	fam 3	41	-0.39	0.05	10	10	9
	fam 4	25	-0.89	0.01	4	4	3
					344	430	294
				<b>Totale</b>	<b>1025</b>	<b>1303</b>	<b>853</b>

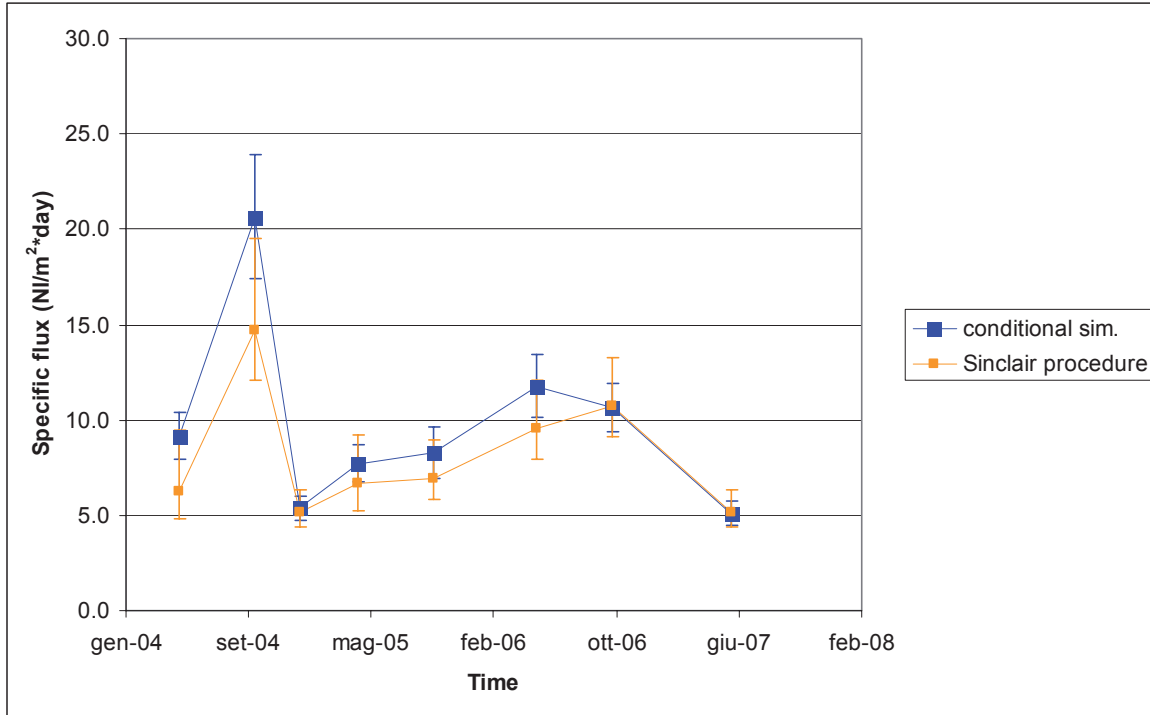


Figura 9. Andamento del flusso specifico stimato durante tre anni di monitoraggio eseguito alla discarica di Legoli. I quadrati arancioni mostrano risultati ottenuti utilizzando la procedura di Sinclair, mentre in blu sono rappresentati i risultati ottenuti attraverso le simulazioni condizionate.

Figure 9. Results of the diffuse biogas monitoring in the Legoli Landfill. Two different estimation procedures are compared: Sinclair procedure in orange, conditional simulation in blu.

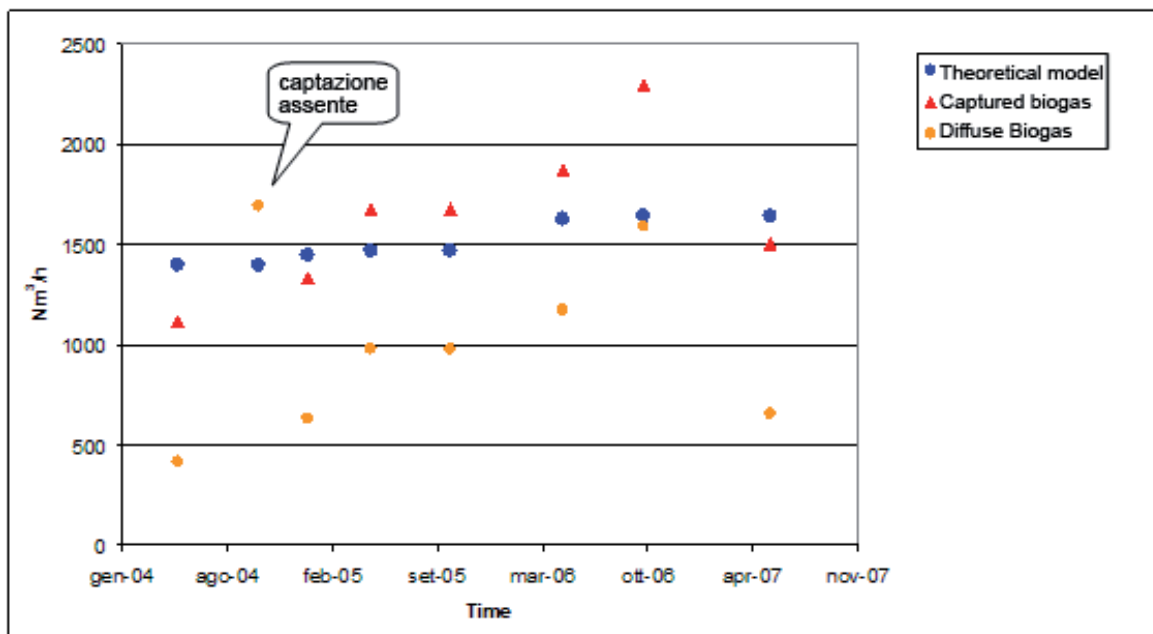


Figura 10. Confronto tra la quantità di biogas diffuso, captato e totale (valutato attraverso i modelli teorici di produzione).

Figure 10. Comparison among the amounts of diffuse, captured and total biogas.



## Conclusioni

Nel presente lavoro è riportata una metodologia per il monitoraggio del biogas diffuso dal suolo di discariche per RSU e assimilabili, che impiega il metodo della camera di accumulo.

Attraverso la stima del flusso totale di biogas emesso all'interfaccia aria-suolo e la costruzione delle mappe di isoflusso, è possibile non solo rispondere alla normativa, ma anche fornire indicazioni volte al miglioramento dell'efficienza dell'impianto di captazione e combustione del biogas prodotto.

La metodologia proposta in maniera specifica per la discarica di Legoli può essere schematizzata attraverso i seguenti punti:

- analisi effettuata attraverso indagini termografiche per il miglior dimensionamento della maglia di campionamento;
- esecuzione delle misure puntuali di flusso di CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub>;
- stima dell'emissione totale di biogas (inteso come somma del flusso diffuso di CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub>) con relativo intervallo di confidenza, eseguita per mezzo di procedure derivate dalla statistica classica;
- applicazione delle tecniche geostatistiche, finalizzate alla costruzione di mappe di isoflusso e delle mappe dei relativi errori sulla stima.

La procedura presentata può essere utilizzata ai fini di

un monitoraggio del biogas diffuso in atmosfera e permette di ottenere informazioni molto utili, sia da un punto di vista gestionale, sia ambientale. Il quadro emissivo così identificato costituisce anche la base di qualsiasi attività di monitoraggio volta alla definizione della qualità dell'aria circostante i siti di smaltimento, attività peraltro prevista dalla normativa vigente in materia di discariche.

Il tipo di monitoraggio descritto, oltre ad essere di supporto alla progettazione e al dimensionamento degli impianti per la captazione e lo sfruttamento energetico del biogas, permette, con un minimo sforzo, di evidenziare anche le aree dove la copertura è meno efficiente e quindi dove è necessario intervenire per una riduzione dell'emissione in atmosfera di sostanze odorigene e di sostanze dannose responsabili dell'effetto serra.

I siti di discarica caratterizzati dalla presenza di un sistema di captazione e combustione del biogas per la cogenerazione possono, attraverso un miglioramento dell'efficienza della copertura e quindi della captazione stessa, aumentare la produzione di energia elettrica.

## Ringraziamenti

Gli autori ringraziano i revisori del lavoro, Dott. A. Minissale e Dott.ssa A. Buccianti, per aver contribuito significativamente alla stesura del testo finale.

## Bibliografia

- Armstrong M. (1984a). Problems with universal Kriging. *Math. Geol.*, 16, n. 1, 101-108.
- Armstrong M. (1984b). Problems with universal Kriging. *Math. Geol.*, 16, n. 3, 305-316.
- Capaccioni B., Didero M., Lucci P., Pirillo M., Scartoni P., Tatano F. (2005). Camera di accumulo portatile per il monitoraggio di emissioni di biogas da discarica: risultati sperimentali ed elaborazioni preliminari a scala provinciale. *RS Rifiuti Solidi*, vol. XIX, n. 2, 96-110.
- Cardellini C., Chiodini G., Frondini F. (2003a). Application of stochastic simulation to CO<sub>2</sub> flux from soil. Mapping and quantification of gas release. *J. Geophys. Res.*, vol. 108.
- Cardellini C., Chiodini G., Frondini F., Granieri D., Lewicki J., Peruzzi L. (2003b). Accumulation chamber measurement of methane flux: application to volcanic-geothermal areas and landfills. *Applied Geochemistry*, vol. 18, 45-54.
- Clark I. (1979). *Practical Geostatistics*. Department of Mineral Resources Engineering, Royal School of Mines, Imperial College of Science and Technology, London, 129 pp.
- Chiodini G., Frondini F., Raco B. (1996). Diffuse emission of CO<sub>2</sub> from the Fossa crater, Vulcano Island (Italy). *Bull. Volcanol.*, 58, 41-50.
- Chiodini G., Cioni R., Guidi M., Marini L., Raco B. (1998). Soil CO<sub>2</sub> flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 13, 543-552.
- Chauvet P. (1982). The variogram cloud. Johnson TB & Barnes RJ (Ed.) 17th APCOM, Society of Mining Engineers, New York, 757 - 764.
- Chauvet P. (1991). Aide mémoire de géostatistique linéaire. *Cahiers de Géostatistique*, Fascicule 2. Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 210 pp.
- Chauvet P. (1993). Processing data with a spatial support: geostatistics and its method. *Cahiers de Géostatistique*, Fascicule n. 4, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 57 pp.
- Chauvet P., Galli A. (1982). *Universal Kriging*. Publication n. C - 96, Centre de Géostatistique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau.
- Chiles J.P., Chauvet P. (1973). Application du krigeage a la cartographie des fonds marins. *Cahiers de Géostatistiques*, Ecole de Mines de Paris, Fontainebleau.
- Cioni R., Guidi M., Raco B., Guercio M., Corsi R. (2002). CO<sub>2</sub> flux from soil: a methodology to estimate the diffuse biogas. *Proc. of the 7th Int. Symp. on Environmental Issue and Waste Management in Energy and Mineral Production*, SWEMP, 163-174.
- Cioni R., Guidi M., Raco B., Giamberini S., Daddi P. (2003). Measurement of biogas emissions from air-soil interface in the MSW landfill of Legoli (Pisa, Italy). *Proc. of the Ninth Int. Waste Management and Landfill Symposium*. SARDINIA 2003.
- Cossu R., Muntoni A., Chiarantini L., Massacci G., Serra P., Scolletta A., Sterzi G. (1997). Biogas emissions measurements using static and dynamic flux chambers and infrared method. *Proceedings Sardinia 97*, sixth International Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari 13-17 October, CISA.
- David M. (1977). *Geostatistical ore reserve estimation*. Elsevier, Amsterdam.
- Davis J. C. (1986). *Statistics and Data Analysis in Geology*. John Wiley & Sons, Inc. Second Edition, New York, 646 pp.
- Frondini F., Chiodini G., Caliro S., Cardellini C., Granieri D., Ventura G. (2004). Diffuse CO<sub>2</sub> degassing at Vesuvio, Italy. *Bulletin of Volcanology*, vol.66, 642-651.
- Hinkle M. (1994). Environmental conditions affecting concentrations of He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in soil gases. *Applied Geochemistry*, 9, 53 - 63.
- Hinkle M., Ryder J.L. (1987). Meteorological variables and concentrations of helium, carbon dioxide, and oxygen in soil gases collected regularly at a single site for more than a year,

- U.S.Geol. Surv. Open-File Report, 87-449.
- Hinkle M., Ryder J.L. (1988). Effect of meteorological changes on concentration of helium, carbon dioxide and oxygen, in soil gases. Soc. Mining Eng., SME Ann. Mtg. Phoenix, Arizona Preprint number 88-9.
- Isaaks E. H. (1984). Risk qualified mappings for hazardous waste sites: a case study in distribution free geostatistics. MSc Thesis Stanford University, Palo Alto.
- Kanemasu E.T. Power W.L., Sij J.W. (1974). Field chamber measurements of CO<sub>2</sub> flux from soil surface. *Soil Science*, 118,4, 233-237.
- King C.Y., Minissale A. (1994). Seasonal variability of soil gas radon concentration in central California. *Radiat. Meas.*, 23, 683-692.
- Kizing A.P., Socolow R.H. (1994). Human impact on the nitrogen cycle. *Physics Today*, 47-11, 24-31.
- Krige D.G. (1951). A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *J. Chem. Metall. Min. Soc. S. Afr.*, 52, 119 – 139.
- Kucera C., Kirkham D. R. (1971). Soil respiration studies in tall grass Prairie in Missouri. *Ecology*, 52, 912 – 915.
- Matheron G. (1962). *Traité de géostatistique appliqué*. Technip, Paris.
- Matheron G. (1965). *Les variables Regionalisées et leur estimation*. Masson, Paris, 305 pp.
- Matheron G. (1969). *Le Krigeage universel*. Fascicule n. 1, Les Cahiers du Centre De Morphologie Mathématique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 83 pp.
- Matheron G. (1970). The theory of regionalized variables and its applications. Fascicule n. 5, Les Cahiers du Centre De Morphologie Mathématique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 211 pp.
- Parkinson K.J. (1981). An improved method for measuring soil respiration in the field. *J. Appl. Ecology*, 18, 221-228.
- Pinoul J.L., Baubron J.C. (1996). Signal processing of soil gas radon, atmospheric pressure, moisture, and soil temperature data: a new approach for radon concentration modelling. *J. Geophys. Res.*, 101, 3157-3171.
- Raco B., Scozzari A., Guidi M., Lippo G. (2005a). Comparison of two non-invasive methodologies to monitor diffuse biogas emissions from MSW landfills soil: a case study. Proc. of the 10th Int. Waste Management and Landfill Symposium SARDINIA 2005.
- Raco B., Cioni R., Guidi M., Scozzari A., Lelli M., Lippo G. (2005b). Monitoraggio del biogas diffuso dal suolo da discariche RSU: il caso di Legoli, Peccioli, Pisa. *Rifiuti Solidi*, 2005
- Sichel H.S. (1966). The estimation of means and associated confidence limits for small samples for lognormal population. Proc. 1966 Symp. South African Institute of Mining and Metallurgy.
- Sinclair A.J. (1974). Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3, 129 – 149.
- Sinclair A.J. (1991). A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plots revisited. *Journal of Geochemical Exploration*, 41, 1 – 22.
- Tonani F., Miele G. (1991). Methods for measuring flow of carbon dioxide through soils in volcanic setting. Napoli '91 International Conference on Active Volcanoes and Risk Mitigation, Napoli 27 August-1 September. (abstract).
- Trégourès A., Beneito A., Berne P., Gonze M.A., Sabroux J.C., Savanne D., Pokryszka Z., Tauziède C., Cellier P., Laville P., Millward R., Arnaud A., Levy F., Burkhalter R. (1999). Comparison of seven methods for measuring methane flux at a municipal solid waste landfill site. *Waste Management Research*, 17, 453 – 458.
- Virgili G., Continanza D., Coppo L. (2008). Il Flux-meter: un strumentazione integrata portatile per la misura del biogas diffuso dalle discariche. *Questo volume*
- Wackernagel H. (1995). *Multivariate geostatistics*. Springer – Verlag, Berlin, 256p.
- Werner C., Cardellini C. (2006). Comparison of carbon dioxide emissions with fluid upflow, chemistry, and geologic structures at the Rotorua geothermal system, New Zealand. *Geothermics*, vol.35, 221-238.
- Witkamp M. (1969). Cycles of temperature and carbon dioxide evolution from litter and soil. *Ecology*, 50, 922 – 924.
- West Systems Carbon (2001). *Dioxide flux meter handbook*, release 3.0. www.westsystems.com.



## Processi ossidativi su composti organici volatili (COV) nel suolo di copertura della discarica di rifiuti solidi urbani Case Passerini (Firenze)

Franco Tassi<sup>1</sup>, Caterina Liccioli<sup>1</sup>, Giordano Montegrossi<sup>2</sup>, Orlando Vaselli<sup>1,2</sup>, Barbara Nisi<sup>1</sup>, Sandro Moretti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze

<sup>2</sup>CNR-IGG, Istituto di Geoscienze e Georisorse, Firenze

franco.tassi@unifi.it, caterina.liccioli@yahoo.it, montegrossi@igg.cnr.it, orlando.vaselli@unifi.it, barbara.nisi@unifi.it, sandro.moretti@unifi.it.

*Oxidation processes on volatile organic compounds (VOCs) in the cover soil of Case Passerini solid waste landfill (Florence)*

**ABSTRACT:** Interstitial gases of landfill cover soil from a municipal waste disposal located north of Florence (central Italy) were sampled at the depth of 30, 50 and 70 cm with a Stitz probe and analyzed with an IR detector (main constituents) and by GC-MS, using solid-phase micro-extraction (SPME) method, for the determination of the composition of volatile organic compounds (VOCs). VOCs, constituting <0.057% by vol. of the soil gas composition, were mainly composed by aromatics and alkanes (71.5 and 6.9% by vol. of total VOC concentration, respectively). VOC and CH<sub>4</sub> concentrations at a depth of 30 cm in the cover soil result comparable, likely because oxygenated species, such as ketones, esters and organic acids, were destroyed by oxidation processes related to microbiological activity at very limited extent. This suggests that VOCs released from landfill sites may have a severe impact on air quality.

*Key terms:* COV, Soil coverage, Biogas, Oxidation processes

*Termini chiave:* COV, Suolo copertura, Biogas, Processi ossidativi

### Riassunto

Nel presente studio sono presentati e discussi i dati composizionali di gas interstiziali prelevati, mediante uso di sonda Stitz, a varie profondità (30, 50 e 70 cm) dal suolo di copertura della discarica di rifiuti solidi urbani "Case Passerini", alcuni km a nord di Firenze. La composizione principale dei campioni di gas è stata determinata *in situ* tramite analizzatore portatile GA2000 munito di rilevatore IR, mentre l'analisi dei composti organici volatili (COV) è stata effettuata per gascromatografia con *detector* massa quadrupolare (GC-MS), dopo pre-concentrazione degli analiti organici con micro-estrazione in fase solida (SPME). La composizione dei gas interstiziali, dominata dalla componente atmosferica (fino a oltre 90% in vol.), è caratterizzata da concentrazioni rilevanti di CO<sub>2</sub> (0.96-14.98% in vol.) e variabili tenori di CH<sub>4</sub> (0.01-6.29% in vol.), ovverosia i due principali costituenti del biogas. E' stata rilevata la presenza di 48 differenti COV, la cui concentrazione totale è <0.057% in vol. I più abbondanti tra tali composti appartengono al gruppo degli aromatici e degli alcani (rispettivamente 71.5 e 6.9% in vol. della concentrazione totale dei COV). Con il diminuire della profondità di campionamento all'interno del suolo di copertura si assiste ad una drastica riduzione delle concentrazioni di

CH<sub>4</sub>, degli alcani dei composti ciclici ed, in minor misura, degli aromatici. Al contrario, chetoni, esteri ed acidi organici, che si formano nel corso dei processi di ossidazione che portano alla distruzione di alcani e ciclici, risultano relativamente stabili a condizioni atmosferiche. Gli effetti ossidativi a carico dei clorofluorocarburi (CFC), composti ad elevato impatto ambientale, risultano essere limitati. La concentrazione dei COV a 30 cm di profondità nel suolo di copertura risulta paragonabile a quella di CH<sub>4</sub>. Tali risultati suggeriscono che la valutazione dell'impatto sulla qualità dell'aria del biogas, rilasciato per diffusione da discariche di rifiuti solidi urbani, debba essere anche rivolto allo studio del comportamento dei COV a differenti condizioni di temperatura e pressione. E' pertanto opportuno che le strutture atte alla gestione dei siti di discarica prevedano l'adozione di protocolli di monitoraggio su biogas che consentano il controllo dei COV emessi.

### 1. Introduzione

Le discariche controllate rappresentano attualmente l'ultimo, indispensabile anello della gestione integrata dei rifiuti solidi urbani. I processi che portano alla progressiva degradazione dei rifiuti comportano la produzione di sostanze, in fase liquida (percolati) e

gassosa (biogas), che vengono, almeno in parte, rilasciate dal corpo di discarica per diffusione attraverso il suolo di copertura. Il biogas è costituito principalmente da CH<sub>4</sub> (~50-60% in vol.) e da CO<sub>2</sub> (~40% in vol.) ed è caratterizzato dalla presenza di un elevato numero di composti organici volatili (COV) la cui concentrazione totale, tenendo presente che nel presente lavoro i COV comprendono tutti i composti organici volatili con unità massa atomica (AMU) inferiore a 400 con l'esclusione del metano, è in genere <1% (Kreith, 1995). Il biogas prodotto dalle discariche contribuisce in maniera considerevole alla contaminazione dell'atmosfera (Boeckx *et al.*, 1996; Bogner & Matthews, 2003). L'effetto serra dipende in buona parte, a livello globale circa il 20%, anche dalla presenza di CH<sub>4</sub> (Hansen *et al.*, 1998). Le discariche contribuiscono all'apporto in atmosfera di CH<sub>4</sub> di natura antropogenica fino ad oltre il 17%, corrispondente a 70 Tg/anno (Wuebbles & Hayhoe, 2002; Scheutz *et al.*, 2003). Nonostante le concentrazioni relativamente basse dei COV nelle emissioni antropiche, il loro impatto ambientale può risultare non trascurabile a causa della elevata stabilità che essi presentano nei confronti dei processi di degradazione naturale. Il personale operante nel corpo di discarica è particolarmente soggetto a rischi per la salute legati all'esposizione ai COV. La diffusione dei prodotti di discarica in fase liquida e gassosa può comunque interessare vasti areali, specialmente centri abitati, che spesso sono ubicati in zone limitrofe alle discariche. Tra i vari esempi di rischio ambientale e per la salute umana, è da rilevare l'effetto dei clorofluorocarburi (CFC), i quali, se esposti alle radiazioni ultraviolette, generano radicali liberi in grado di reagire con l'ozono decomponendolo progressivamente, contribuendo così alla distruzione dell'ozonosfera (e.g. Houghton *et al.*, 1991). L'esposizione prolungata a concentrazioni elevate di benzene alza sensibilmente il rischio di leucemia (Allen *et al.*, 1997), mentre l'inalazione di composti organo-clorurati anche in piccola quantità può causare danni irreversibili al sistema nervoso centrale (Kuran & Sojak, 1996). Alcuni terpeni, composti organo-solforati ed esteri sono tra i principali responsabili di odori sgradevoli (Zou *et al.*, 2003; Dincer *et al.*, 2006). La produzione di acidi nel corso del processo di combustione di composti clorurati e solforati può inoltre procurare seri danni ai materiali con cui questi vengono a contatto. La normativa vigente in Italia (D.lgs. 36/2003) stabilisce che le discariche controllate debbano essere isolate dall'ambiente esterno tramite barriere, dette geomembrane, in genere costituite da materiale plastico (PVC o HDPE) a bassa permeabilità. Il metodo usualmente adottato per ridurre drasticamente le emissioni gassose prodotte da materiale in discarica si riconduce all'installazione di un sistema di captazione che, oltretutto, consente anche il recupero del biogas per produzione di energia (Aitchinson, 1993). Il

posizionamento di uno spesso strato di suolo, ovvero lo strato di materiale incoerente realizzato con materiale prevalentemente argilloso, a copertura del corpo di discarica si è rivelato una misura efficace a ridurre ulteriormente l'emissione di CH<sub>4</sub> (Christophersen *et al.*, 2001), principalmente grazie all'azione di microrganismi metanotrofi (Whalen *et al.*, 1990; Boeckx *et al.*, 1996; Czepiel *et al.*, 1996). L'attività ossidativa microbica dipende da vari fattori: il tipo di suolo (Adamsen & King, 1993), la presenza di inibitori chimici quali NH<sub>4</sub> e NO<sub>2</sub> (King & Schnell, 1994; Chan & Parkin, 2000), temperature e pH del suolo (Whalen *et al.*, 1990; Dunfield *et al.*, 1993; Hutsch *et al.*, 1994; Borjesson *et al.*, 2004), pressione atmosferica (Gebert & Groengroeft, 2006). Questo spiega come la quantità di CH<sub>4</sub> emessa da discariche possa variare di oltre sei ordini di grandezza (da 0.003 ad oltre 1,000 gm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>) (Bogner & Scott, 1995; Bogner *et al.*, 1995).

Gli studi concernenti l'emissione di biogas da siti di discarica (Eitzer, 1995; Allen *et al.*, 1997; Deipser & Stegmann, 1997; Zou *et al.*, 2003; Scheutz *et al.*, 2004) sono al momento insufficienti a fornire una completa descrizione degli effetti dell'attività microbica nel suolo di copertura sui COV. Ciò impedisce una corretta valutazione delle quantità di COV rilasciati in atmosfera e, conseguentemente, dell'impatto ambientale di questi composti.

In base a tali considerazioni, in questo lavoro sono stati analizzati campioni di gas interstiziale prelevati a varia profondità nel suolo di copertura della discarica "Case Passerini", alcuni km a nord di Firenze, gestita da Quadrifoglio S.p.A. E' stato inoltre campionato un pozzo di captazione in prossimità della zona di prelievo dei gas interstiziali quale riferimento per la composizione del biogas. Il principale obiettivo di tale studio è di descrivere la composizione dei COV nel suolo di copertura per evidenziare gli effetti dell'azione dei processi ossidativi su questi composti.

## 2. Principali caratteristiche della discarica "Case Passerini"

L'impianto "Case Passerini" è situato nel Comune di Sesto Fiorentino, nella pianura che si estende tra Firenze e Pistoia, denominata Piana Fiorentina (Figura 1). La discarica consiste in un impianto d'interramento controllato di Rifiuti Solidi Urbani e assimilati, gestito, a partire dalla fine degli anni '80, da Fiorentinambiente (oggi Quadrifoglio S.p.A.). La zona su cui sorge la discarica presenta un potente substrato argilloso naturale di origine alluvionale che conferisce al suolo un'elevata impermeabilità. Il sito raccoglie i rifiuti indifferenziati dei comuni di Firenze, Calenzano, Campi Bisenzio, Sesto Fiorentino e Signa, ma vi affluiscono anche gli scarti dell'adiacente impianto di selezione e compostaggio. Il corpo di discarica, suddiviso in 6 lotti attivi in tempi



diversi, ha una capienza di 2.100.000 m<sup>3</sup> ed un'estensione di 107.000 m<sup>2</sup>, per un'altezza di quasi 20 m. La vasca "0", aperta nel 1976, è sprovvista della barriera di base ma le emissioni fluide da essa derivanti sono tenute sotto controllo da un sistema di drenaggio costante. Al contrario, la base dei lotti coltivati in periodi successivi (lotto 1 nel 1988, lotto 2 dal 1989 al 1994, etc.) è provvista di geomembrana, mentre la copertura intermedia, ovvero lo strato di suolo posizionato sui rifiuti nel periodo di attività di riempimento di discarica in temporanea sostituzione della copertura finale che dovrà essere conferita a termine dell'attività medesima, è costituita da uno strato di terreno argilloso, dello spessore medio di circa 1 m, e da una copertura vegetale.

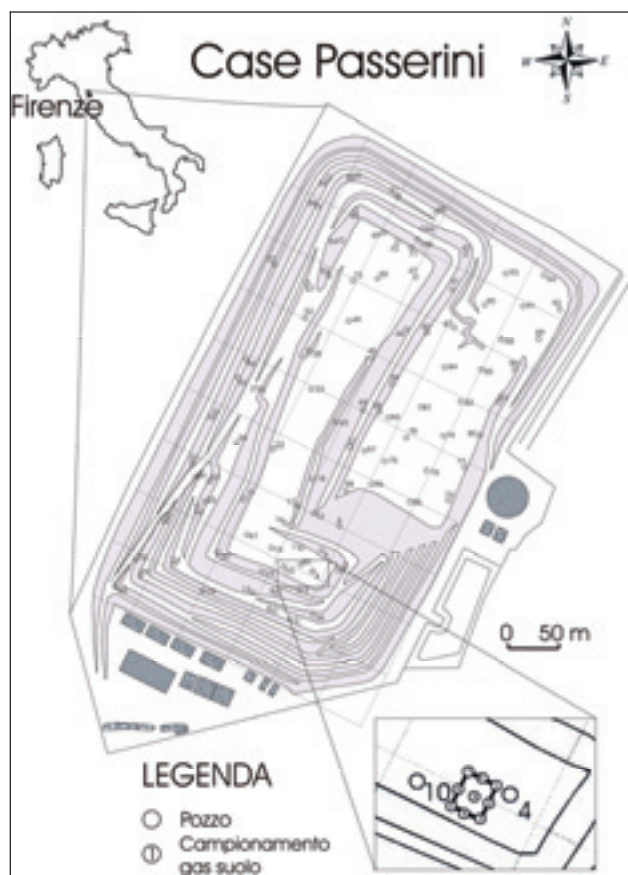


Figura 1. Mappa della discarica di rifiuti solidi urbani "Case Passerini" e locazione del pozzo # 10 e dei siti di campionamento dei gas del suolo.

Figure 1. Map of "Case Passerini" landfill and location of well # 10 and the sites of soil gas sampling.

La discarica è fornita di un sistema di raccolta del percolato, che convoglia il liquame in appositi serbatoi da cui viene prelevato per essere trattato negli appositi impianti di depurazione. Il biogas viene captato mediante 100 pozzi fenestrati e piastre drenanti che sono costituite da elementi orizzontali di materiale drenante spessi 40 cm, posti a circa 15 m dal piano di campagna ed estesi su

tutta la superficie di discarica. Il gas recuperato viene impiegato nella produzione di energia elettrica (tramite gruppo MCI ed alternatore), che nel 2006 ha fornito 16 MWh, sufficienti a rendere gli impianti per il funzionamento della discarica indipendenti da forniture esterne.

### 3. Metodi di campionamento e analisi

#### 3.1. Campionamento

I campioni di gas interstiziale sono stati prelevati a diverse profondità (30, 50 e 70 cm) lungo 9 profili verticali nel suolo di copertura intermedia che sigilla il lotto numero 3, coltivato nel periodo 1995-1998, a tetto del settore S-O della discarica, in corrispondenza dei nodi di una griglia regolare 20x20 m con equidistanza di 10 m (Figura 1). La scelta di tale sito di campionamento è stata dettata dalla necessità di operare i prelievi in una zona della discarica con una copertura vegetale compatta ed omogenea e con un suolo di spessore costante. Inoltre, nell'area di prelievo si sovrappongono ben 4 dei 6 lotti che compongono la discarica e, conseguentemente, la composizione del biogas relativo a tale zona può essere considerata rappresentativa di quella del biogas captato da tutta la discarica ed inviato al bruciatore. La captazione dei gas è stata effettuata con una sonda Stitz collegata ad un analizzatore portatile (GA2000, Geotechnical Instruments, UK), dotato di pompa a basso flusso (100 cc/min) e di *detector* IR per la determinazione in situ delle concentrazioni di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. I campioni di gas per l'analisi dei COV sono stati raccolti in ampole a due vie collocate tra la sonda e l'analizzatore (Figura 2). Il campione di gas dal pozzo di captazione (pozzo # 10) è stato prelevato adottando la stessa procedura.

#### 3.2. Analisi

La procedura analitica adottata per la determinazione delle concentrazioni dei VOC nei gas del suolo e del pozzo di captazione prevede il trasferimento di ogni campione di gas dall'ampolla utilizzata per il prelievo ad una fiala in vetro di 10 mL pre-evacuata e munita di membrana di silicone. Seguendo la classica procedura di micro-estrazione in fase solida (SPME) (Arthur & Pawliszyn, 1990), nella fiala contenente il campione è stata introdotta per 15 minuti una fibra di 50/30 µm di spessore e 2 cm di lunghezza composta da un assemblaggio di tre fasi, divinilbenzene (DVB)-Carboxen-polidimetilsilossano (PDMS) (Supelco; Bellefonte, PA, USA), inserita manualmente con una apposita siringa all'interno della fiala attraverso la membrana di silicone. Il materiale polimerico adottato è stato selezionato in base al potere ritentivo nei confronti di un elevato numero di differenti composti organici volatili (Davoli *et al.*, 2003; Mangani *et al.*, 2003; Florez Mendenez *et al.*, 2004). Gli analiti sono stati quindi desorbiti ad una temperatura di 230°C tramite esposizione

(per 2 min) della fibra nello spazio di testa della colonna cromatografica del GC-MS. Lo strumento utilizzato consta di un gas-cromatografo Thermo Trace GC Ultra accoppiato ad uno spettrometro di massa (MS) con rivelatore a quadrupolo Thermo DSQ.

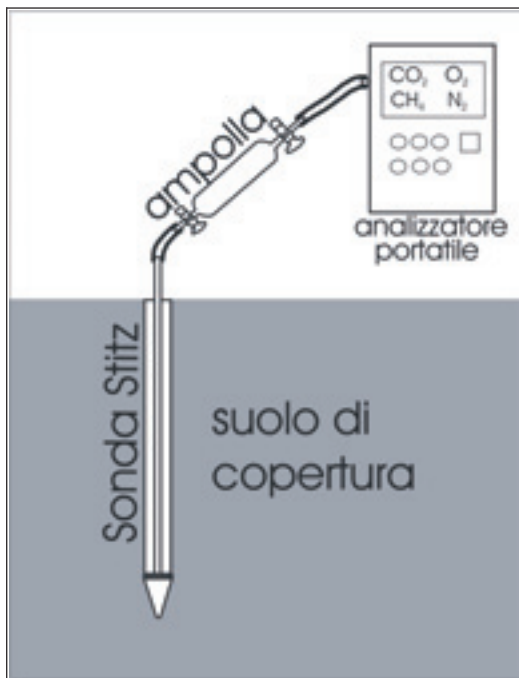


Figura 2. Schema dell'apparato di campionamento dei gas interstiziali lungo profili verticali nel suolo di copertura della discarica "Case Passerini".

Figure 2. Schematic drawing of the apparatus for the collection of interstitial gas along the vertical profiles in the cover soil of "Case Passerini" landfill.

Il gas-cromatografo è munito di colonna capillare TR-5MS (lunghezza di 30 m, diametro di 0,25 mm) e di porta d'ingresso *split-splitless* regolata in modo *splitless*. È stato impiegato elio come *gas carrier* ad un flusso di 1,3 mL/min a pressione costante. La separazione cromatografica degli analiti è stata ottenuta sottoponendo la colonna di separazione a temperatura programmata: 10 min a 35°C; rampa di 5,5°C/min fino a 180°C (per 3 min); rampa di 20°C/min fino a 230°C (per 6 min). La linea di trasferimento tra gas-cromatografo e rivelatore massa è stata mantenuta a 230°C. L'analizzatore quadrupolare ha operato in modalità *full-scan*, nell'intervallo di 40-400 AMU. La sorgente di elettroni, con energia di ionizzazione di 70 eV, è stata mantenuta a 250°C. Gli analiti sono stati identificati tramite il confronto degli spettri di massa ottenuti con quelli della biblioteca NIST 05. L'analisi quantitativa è stata effettuata con l'utilizzo di curve di calibrazione ottenute sulla base di analisi di standard esterno composto da una miscela dei seguenti 15 componenti: esano, eptano e decano (per la determinazione degli alcani), fenolo (per i

fenoli), cicloesano (per i ciclici), diclorometano (per gli alogenati), benzene e p-xilene (per gli aromatici), acetone (per i chetoni), benzaldeide (per le aldeidi aromatiche), butanale (per le aldeidi alifatiche),  $\alpha$ -pinene (per i terpeni), dimetilsolfossido (per gli eteroatomici), acido acetico (per gli acidi organici e gli esteri), furano (per gli eterociclici). La deviazione standard, calcolata sulla base dell'analisi ripetuta 5 volte della miscela standard (concentrazione analiti = 5 ppmv), è risultata <10%.

Le concentrazioni degli alcani C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> sono state determinate per gas-cromatografia, utilizzando uno strumento Shimadzu 14a dotato di un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), colonna impaccata (lunghezza 10 m; diametro 2 mm) Chromosorb PAW 80/100 *mesh* con 23% SP 1700 ed elio come *gas carrier* (Tassi *et al.*, 2004). La precisione del metodo analitico è <5%.

#### 4. Risultati e discussione

##### 4.1. Composizione dei gas principali

In Tabella 1 sono presentate le concentrazioni di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, espresse come valori medi e mediani (% in vol.), delle concentrazioni dei gas interstiziali prelevati, rispettivamente, a 30, 50 e 70 cm di profondità nel suolo di copertura di discarica, e le concentrazioni di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (% in vol.) del gas prelevato dal pozzo # 10. Sono inoltre riportati alcuni parametri statistici, quali la deviazione standard e il coefficiente di variazione percentuale calcolato in base al rapporto tra i valori medi e quelli di deviazione standard. In considerazione dello scopo principale del presente lavoro, è stato scelto di rappresentare i dati in questa forma in modo da evidenziare le differenze composizionali dei principali composti gassosi che si sviluppano all'interno del suolo di copertura in relazione ai processi messi in atto dai microrganismi.

La composizione dei gas interstiziali è dominata da specie di origine atmosferica, quali N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, i cui valori medi variano, rispettivamente, tra 82.2 e 84.1% in vol. e tra 8.1 e 13.1% in vol. I valori del coefficiente di variazione percentuale (CV; Tabella 1) mostrano che la concentrazione di N<sub>2</sub> è caratterizzata da minime variazioni in senso areale, mentre O<sub>2</sub> mostra ampie oscillazioni al crescere della profondità. Tali andamenti suggeriscono che il contributo atmosferico nel suolo di copertura si mantiene costante con la profondità e che le variazioni osservate dipendono unicamente da processi di ossidazione, che coinvolgono O<sub>2</sub> ma che lasciano inalterate le concentrazioni dei composti atmosferici inerti (N<sub>2</sub>). I tipici componenti del biogas, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, sono presenti nel suolo in concentrazioni significative che aumentano fortemente al crescere della profondità (CO<sub>2</sub>: 2.8-8.1% in vol.; CH<sub>4</sub>: 0.2-1.6% in vol.). Le variazioni composizionali di CO<sub>2</sub>, e soprattutto di CH<sub>4</sub>, in senso areale sono decisamente più marcate rispetto a quelle dei

composti atmosferici. Le ampie differenze tra i valori medi e mediani (Tabella 1) indicano una forte asimmetria della distribuzione delle concentrazioni di tali composti, da attribuire alla eterogeneità composizionale del materiale in disfacimento, alla sovrapposizione caotica

dei vari lotti di coltivazione, che incide sull'età del materiale suddetto, ed alla estrema variabilità dei parametri, quali l'azione dei microrganismi e la disponibilità di O<sub>2</sub>, che regolano la cinetica delle reazioni di ossidazione.

Tabella 1. Valori medi e mediani delle concentrazioni di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (espressi in % in vol.) e medie dei rapporti N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dei gas prelevati a 30, 50 e 70 cm di profondità lungo 9 profili verticali nel suolo di copertura. Valori di deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale (CV) calcolato in base alla deviazione standard e i valori medi. Concentrazioni di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e valori dei rapporti N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> del gas del pozzo di captazione # 10.

Table 1. Mean and median values of the CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> concentrations (expressed as % by vol.) and mean values of the N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratios in the cover soil at depths of 30, 50 and 70 cm. Values of the standard deviation and values of the ratio (expressed as %) between the standard deviation and the mean concentration (variation coefficient). Carbon dioxide, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> concentrations and values of the N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratios in the well # 10.

suolo 30 cm	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
media	2.8	0.02	13.1	84.1	29.6	5279.2	6.4	178
mediana	2.9	0.02	13.2	84.0				
dev. Std.	0.9	0.01	1.1	0.8				
CV	30.1	39.7	8.7	1.0				
suolo 50 cm	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
media	7.2	0.7	9.5	82.7	11.5	126.4	8.7	11
mediana	6.9	0.2	8.6	83.5				
dev. Std.	2.6	1.3	1.6	2.7				
CV	36.5	194.0	16.8	3.3				
suolo 70 cm	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
media	8.1	1.6	8.1	82.2	10.1	50.5	10.2	5
mediana	7.2	1.0	8.7	82.4				
dev. Std.	3.2	2.0	1.7	4.1				
CV	39.4	123.8	21.6	5.0				
pozzo 10	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
	27.0	32.8	2.8	37.4	1.4	1.1	13.5	0.8

Il gas del pozzo di captazione, assunto come rappresentativo del biogas prodotto nella zona della discarica dove sono stati eseguiti i prelievi di gas del suolo, è caratterizzato da concentrazioni di N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (rispettivamente 37.4 e 2.8% in vol.) decisamente più basse rispetto a quelle rilevate nei gas interstiziali. Al contrario le concentrazioni di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (rispettivamente 27.0 e 32.8% in vol.) sono relativamente elevate. E' da sottolineare che N<sub>2</sub> nel biogas ha, almeno in parte, un'origine legata ai processi di degradazione della materia organica e quindi la frazione di gas atmosferici nel gas del pozzo # 10 è sicuramente inferiore al 40%. Il confronto dei rapporti N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> nel gas del pozzo con quelli nei gas interstiziali (valori medi) consente di evidenziare le variazioni composizionali del biogas legate ai processi di ossidazione all'interno del suolo di copertura, eliminando l'effetto di diluizione operata dall'atmosfera. Come mostrato in Figura 3, il rapporto N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> aumenta con la profondità, in relazione al progressivo cambiamento delle condizioni redox che

passano da ossidanti, praticamente a contatto diretto con l'atmosfera, a relativamente riducenti, dentro il corpo di discarica. I rapporti N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> presentano andamento opposto. E' da notare che il valore medio del rapporto N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dei gas interstiziali a 30 cm di profondità sia oltre 30 volte più alto rispetto a quello dei campioni raccolti a 50 cm (Tabella 1), suggerendo che l'ossidazione di CH<sub>4</sub> sia particolarmente efficiente, come ovvio, nella parte del suolo più prossima alla superficie. Ciò comporta una variazione significativa dei rapporti CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> anche all'interno del suolo di copertura, ove variano da 5 (70 cm di profondità) a 178 (30 cm di profondità). In accordo con tali risultati, lo spessore della zona aerobica in un suolo di copertura è di norma compreso tra 20 e 50 cm (Kjeldsen, 1996). Il rapporto CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> nel gas del pozzo è 0.8, valore che non si discosta significativamente da quello che comunemente caratterizza il biogas (Bogner *et al.*, 1996).



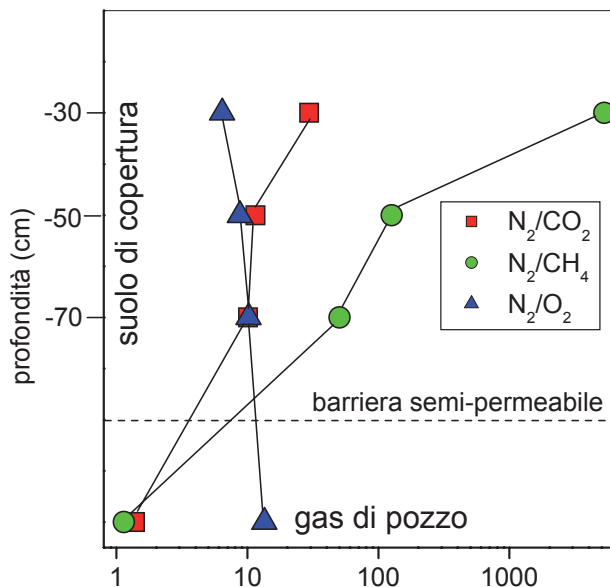


Figura 3. Profili verticali dei valori medi dei rapporti  $N_2/CO_2$ ,  $N_2/CH_4$  e  $N_2/O_2$  dei gas prelevati a 30, 50 e 70 cm di profondità lungo 9 profili verticali nel suolo di copertura e dal pozzo di captazione # 10.

Figure 3. Vertical patterns of the mean values of the  $N_2/CO_2$ ,  $N_2/CH_4$  and  $N_2/O_2$  ratios in the cover soil, at depths of 30, 50 e 70 cm, and in the well # 10.

#### 4.2. Composizione dei COV

Le concentrazioni dei COV, espresse in ppbv, nei gas del suolo e nel pozzo di captazione # 10 sono riportate in Tabella 2. Nei gas del suolo sono state identificate 48 differenti specie organiche (fino a 37 COV in un singolo campione di gas), che costituiscono una frazione molto piccola (<0.057% in vol.) della composizione totale dei gas del suolo. Questi composti sono presenti in quantità sensibilmente maggiori (0.26%) ed in un numero maggiore di specie (63) nel gas del pozzo. I campioni di gas del suolo dei diversi siti di prelievo mostrano differenze composizionali rilevanti, probabilmente dovute alla eterogeneità del materiale giacente in discarica ed alla complessità dei processi che ne controllano la maturazione. L'analisi dell'andamento delle concentrazioni dei composti organici all'interno del suolo di copertura, condotta prendendo in considerazione famiglie di composti che presentano lo stesso gruppo funzionale, permette di porre in evidenza il comportamento di tali specie in relazione ai processi naturali (ad esempio: lisciviazione, ossidazione, sostituzione, volatilizzazione) ai quali è sottoposta la frazione organica dei gas interstiziali. Il gruppo funzionale è infatti la parte della molecola organica che ne determina le caratteristiche chimico-fisiche, e quindi il comportamento, in risposta alle condizioni ambientali. Gli aromatici sono il gruppo di composti organici largamente

dominante. Il rapporto benzene/toluene (B:T) è compreso tra 0.04 e 0.17, in accordo con i valori che comunemente caratterizzano i gas di discarica (~ 0.1) e che differiscono sensibilmente dai rapporti B:T (~ 0.5) di emissioni legate al traffico di veicoli a motore (Muezzinoglu *et al.*, 2001; Dincer *et al.*, 2006). Nel gas di pozzo gli aromatici, analogamente a quanto osservato per i gas del suolo, sono i composti più abbondanti, e sono presenti 16 specie appartenenti al gruppo degli alcani (10 nei gas del suolo). Una differenza ancor più netta tra gas di pozzo e di suolo è mostrata dall'andamento delle concentrazioni dei composti ciclici; nel primo caso rappresentano il terzo gruppo in ordine di abbondanza mentre nel suolo risultano praticamente assenti. Chetoni, acidi organici, aldeidi, esteri, alogenati e terpeni rappresentano il 20% del totale della concentrazione dei COV nei gas del suolo (<7% nel gas di pozzo), mentre la somma delle concentrazioni di fenoli, eterociclici ed eteroatomici è <1%. Quanto osservato indica che la composizione della frazione organica dei gas del suolo pur discostandosi sensibilmente da quella del biogas (pozzo # 10), mantiene in generale le caratteristiche tipiche di COV di discarica (Keller, 1988). Concentrazioni relativamente alte di alcani e aromatici sono ritenute tipiche di biogas prodotto da processi di degradazione propri della fase tardiva di maturazione di materiale plastico estremamente diffuso nei rifiuti antropici (Allen *et al.*, 1997). L'abbondanza di tali composti nel biogas e, di conseguenza, nel suolo è inoltre da ricondurre alla scarsa solubilità di queste specie in acqua, caratteristica che tende a favorire la loro ripartizione in fase gassosa. La produzione di aldeidi, esteri, acidi organici e chetoni è dovuta a metabolismo batterico in condizioni ossidanti e quindi proprio delle zone di discarica più prossime alla superficie e nel suolo di copertura, ove effettivamente tali composti presentano percentuali relative più alte (Tabella 2). Tra gli eterociclici, i furani si producono nel corso di processi che avvengono a temperature tipiche di camere di combustione (Wilken & Bernd, 1993) e questo spiega le basse concentrazioni di questi composti nei gas del suolo (Tabella 2). La presenza di terpeni, tipicamente prodotti da materiale vegetale (Zou *et al.*, 2003), è probabilmente riconducibile alla dispersione nell'areale di discarica di aerosol, ricco di tali composti, usato per l'abbattimento degli odori da parte delle società di gestione della discarica. I clorofluorocarburi (CFC) sono composti alogenati che derivano da diretta volatilizzazione di composti contenuti in refrigeranti, propellenti aerosol e schiume plastiche. Dal momento che tali composti sono ritenuti particolarmente resistenti ai processi di degradazione (Scheutz *et al.*, 2000), le basse concentrazioni rilevate sia nel gas di pozzo che nel suolo (Tabella 2), in contrasto con quanto di norma osservato in biogas (Eitzer, 1995; Allen *et al.*, 1997), sono da addurre alla tipologia del materiale di discarica.

Tabella 2. Concentrazioni dei composti organici volatili (COV) (espressi in ppbv) dei gas prelevati a 30, 50 e 70 cm di profondità lungo 9 profili verticali nel suolo di copertura e dal pozzo di captazione # 10. Limiti rilevabilità: <5 ppbv (composti C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>); <2 ppbv (composti C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>).

Table 2. Volatile organic compounds (VOC) concentrations (expressed as ppbv) in the cover soil at depths of 30, 50 e 70 cm and in the well # 10. Detection limits: <5 ppbv (C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> compounds); <2 ppbv (C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> compounds).

	pozzo 10	profilo 1			profilo 2			profilo 3			profilo 4		
		30 cm	50 cm	70 cm	30 cm	50 cm	70 cm	30 cm	50 cm	70 cm	30 cm	50 cm	70 cm
Etano	45641	58	6847	19845	169	648	3152	169	326	415	152	296	714
Propano	2564												
i-Butano	1524												
n-Butano	523												
i-Butene	165												
i-Pentano	256												
n-Pentano	193												
Triclorotrifluoroetano	849												
Acetone	83772							3265	6521	5241			
Diclorometano	583												
2-Metilfurano	5956												
1,2-Dicloroetene	10642												
2-Butanone													
Tetraidrofurano	4727												
Tetracloruro di carbonio	5068												
Benzene	79600												
Tricloroetene	2693	1265	4187	117	579	746	745	440	187	133			
Metilcicloesano	7560												
2-Pentanone	1295												
Acido propanoico etilestere	2187												
Acido butanoicometossimetilestere	390												
Acido acetico	414							3152	1724	2382	2485	521	
3-Metileptano	76												
Metilisobutilchetone	717												
Toluene	652351	10112	13261	9155	4157	6485	11458	6154	7145	9158	2951	3152	5514
Tetracloroetene	1741	1265	4187	117	579	746	745	440	187	133			
Acido butanoico etilestere	16133												
Esanale	992					2453				7129		406	1048
1,2,4-Trimetilcicloesano	7937												
2,3-Dimetileptano	13912												
3-Metilottano	14483												
Clorobenzene	4257												
1,2,3-Trimetilcicloesano	1446												
Etilbenzene	247416	6763	13377	472	1687	1817	3256	9745	14157	15097	2159	2643	4815
m-p-Xilene	660192	10501	10132	2453	2579	4620	9848	5347	8367	8368	3321	5620	5252
1-Metil 2-Etilcicloesano	33084												
o-Xilene	174271	3770	8271	328	785	956	1598	31941	43075	39296	1824	893	2054
2,6-Dimetilottano	7402												
Propilcicloesano	13684												
Tribromometano								397	840	729			
Eptanale	2000				736	911	1602				385	132	132
α-Pinene	1196						5479			1183			
1-Metil 3-Etilbenzene	5432												
Butossi 2-Etanolo		3363	2945	85	671	424	502	1094	5581	3472	696	120	193
Dimetilsolfossido	45640	299	470	757	334	272	315	507	1565	421			
1-Etil 4-Metilbenzene	21408		43	5	278	391	747	542	713	1183	132	53	99
4-MetilCicloesene	40568	5											
Decano	129292			94									233
3,3-Dimetilottano	19554												
1,3,5-Trimetilbenzene	19064	77	227	8	736	1573	3511	378	633	1671	110	136	427
Benzaldeide			91			79		794	528	372		39	25
6-Metileptanone		63	69	2									
Ottanale					267	285	469				79	53	190
Limone		266	180	16	656	605	410	200	249	352	48	22	241
1-Metil 4-Metiletilbenzene	17703												
Eucaliptolo	5800				121								
2-Etossietanolo		348	469	7	128	131	151	830	812	971	98	29	39
Decaidrotransnaftalene	42984	81	690	28	280	376	688	133	281	354	30	19	34
2-Etil 4-Dimetilbenzene	11931											9	96
Undecano	34156		17	55						41			12
Fenolo	197		167	17		174	397	227	1024	1288			148
1-Etil 2,4-Dimetilbenzene	5522												
Decaidrocisnaftalene	48056	91	450	22	26	77	216	55	116	188	37	15	39
2-Nonanone													
Acetofenone	324	115	393	15	109	121	566	222	431	513			
Nonanale		103	327	523	185	218	408				6	9	16
1,2,3,5-Tetrametilbenzene	2593												
Dodecano	5076												81
1,2,3,4-Tetranafalene Tetraidrato	13355	177	353	13	118	114	260	623	786	1110	86	27	60
Decanale		63	121	297	162	203	381				6	9	17
Benzotiazolo	866	117	383	24	121	346	647	608	616	1162	93	25	125
Tridecano	384								119	482			321
Butossietossietilacetate			102										
1,2,3,4-Tetraidro 1-Naftalenolo	59												
1-Naftalenone	178									2			

(continua)



	profilo 5			profilo 6			profilo 7			profilo 8			profilo 9		
	30 cm	50 cm	70 cm	30 cm	50 cm	70 cm	30 cm	50 cm	70 cm	30 cm	50 cm	70 cm	30 cm	50 cm	70 cm
Etano	301	522	11542	333	2184	8543	255	45819	85614	366	5566	25618	166	1428	10857
Propano															
i-Butano															
n-Butano															
i-Butene															
i-Pentano															
n-Pentano															
Triclorotrifluoroetano															
Acetone				44174	55421	64042	15421	20441	11784	10452	9741	11019			
Diclorometano															
2-Metilfurano															
1,2-Dicloroetene							18574	11458	17366						
2-Butanone				7414	5426	7266									
Tetraidrofurano															
Tetracloruro di carbonio															
Benzene															
Tricloroetene	607	171	196	2749	813	631	5836	1935	1187	3914	750	469	719	451	424
Metilcicloesano									1207						
2-Pentanone				3982			16842	12721	9751	3813			1941		
Acido propanoico etilestere															
Acido butanoicometossimetilestere															
Acido acetico	3251	801	2403	45871	69121	14767	29403	10329	5648	23654	19050	14573	4251	2579	
3-Metileptano															
Metilisobutilchetone							2895	3674	4977	5427	3965	1054	1345	1542	1186
Toluene	9114	10844	13452	84152	71465	91548	25614	58941	88741	33152	45268	57148	10251	13451	19485
Tetracloroetene	607	171	196	2749	813	631	5836	1935	1187	3914	750	469	719	451	424
Acido butanoico etilestere															
Esanale	446	460	1024												
1,2,4-Trimetilcicloesano															
2,3-Dimileptano															
3-Metilottano															
Clorobenzene															
1,2,3-Trimetilcicloesano															
Etilbenzene	3046	2468	7227	127332	93158	65485	9924	45314	35749	6548	11403	26871	6709	6932	10006
m-p-Xilene	10795	10462	13471	84652	75930	81672	31616	63412	77999	28815	36737	52627	17092	15006	14706
1-Metil 2-Etilcicloesano									1739						
o-Xilene	1159	2042	5214	104462	73460	39105	5388	11596	5436	8286	8495	15839	4437	5200	8846
2,6-Dimetilottano															
Propilcicloesano															
Tribromometano	75	61	113							724	116	384	75	129	204
Eptanale	3129	1833	446												
α-Ilveve								2178	1708		454	1357		468	901
1-Metil 3-Etilbenzene									288			156			
Butossi 2-Etanolo	1571	195	702	3201	3487	1485	1862	3554	1765	2077	2034	2271	811	403	904
Dimetilsolfoside	464	167	187	2604	682	1558				410	257	218			
1-Etil 4-Metilbenzene	44	26	82	710	833	695	367	976	487	413	780	1503	101	125	337
4-MetilCicloesene															
Decano						1216			1674			2201			
3,3-Dimetilottano															
1,3,5-Trimetilbenzene	430	244	596	1555	1762	1307	2541	6433	2041	865	1785	2853	864	560	886
Benzaldeide				445	776	365	315	423	211						
6-Metileptanone	824	302	95	13974	2122	1833	661	379	83	1346	220	295	255	122	155
Ottanale	542	632	1451												
Limonene	201	30	219	6107	565	1851	535	898		1269	350	1918	269	223	
1-Metil 4-Metiletilbenzene						497	122	659	809	470	289	1010	29	21	53
Eucaliptolo	175	327													
2-Etossietanolo	195	85	161	10376	7207	4204	587	900	203	401	494	569	120	95	118
Decaidrotransnaffalene	89	56	123	7305	12917	17025	2438	8849	4862	92	179	273	122	154	302
2-Etil 4-Dimetilbenzene						270			173			88			
Undecano			182						875			497			
Fenolo		49	172	1309	2208	1546	611	1154	369	<2	242	434	39	175	328
1-Etil 2,4-Dimetilbenzene															
Decaidrocisnaffalene	37	33	119	982	1426	1586	158	402	240	67	124	274	36	35	106
2-Nonanone	100	41		1756	794	550	444	955	210	85	88		33	14	
Acetofenone	100	93	335	2169	2699	2665	1029	2097	1103	184	331	465	190	289	478
Nonanale	11	39	86	54	132	125	174	335	256	5	14	21	5	9	20
1,2,3,5-Tetrametilbenzene															
Dodecano			150						72			114			
1,2,3,4-Tetranaffalene Tetraidrato	181	115	204	1102	771	581	375	897	256	109	144	177	53	29	80
Decanale	11	36	70	223	869	1646	30	63	81	13	46	53	17	19	37
Benzoiazolo	219	72	376	4060	2742	1602	405	2107	354	134	330	350	230	161	281
Tridecano			1234			254			113						
Butossietossietilacetate								414							41
1,2,3,4-Tetraidro 1-Naftalenolo															
1-Naftalenone															

#### 4.3 Processi di ossidazione nel suolo di copertura

Il suolo di copertura è la zona della discarica ove i processi ossidativi sul biogas, che sfugge al sistema di

captazione e destinato a disperdersi nell'ambiente, sono più favoriti grazie alla continua ricarica di gas atmosferici

(Jones & Nedwell, 1993). Tali processi sono particolarmente efficienti nel ridurre le emissioni di CH<sub>4</sub>, come mostrato dall'andamento delle concentrazioni di questo composto lungo i profili verticali nel suolo (Figura 3). I COV hanno in genere un comportamento molto diversificato nei riguardi dell'azione dei batteri metanotrofi. Alcuni di questi composti sono facilmente distrutti in condizioni aerobiche, altri sono degradabili in condizioni anaerobiche, mentre ve ne sono alcuni particolarmente resistenti in un ampio spettro di condizioni termodinamiche (Bradley, 2003; Barlaz et al., 2004; Scheutz et al., 2004). In Tabella 3 sono riportate le percentuali dei vari gruppi di COV rispetto alla concentrazione totale della frazione organica (ad

eccezione di CH<sub>4</sub>) a 30, 50 e 70 cm di profondità nel suolo di copertura e nel gas del pozzo. Gli aromatici si mantengono su percentuali relativamente costanti all'interno della copertura (Figura 4), pur evidenziando una forte diminuzione delle concentrazioni assolute passando dal corpo di discarica (campione pozzo # 10) al suolo (Tabella 2). Gli alcani mostrano un netto decremento al diminuire della profondità di campionamento, sia delle concentrazioni assolute (Tabella 2) che delle percentuali relative (Figura 4). Tale tendenza riguarda soprattutto gli alcani a catena corta (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) e quelli a struttura ramificata (Tabella 2), per i quali, analogamente ai composti ciclici, i processi di ossidazione sono particolarmente efficaci.

Tabella 3. Valori in percentuale, rispetto ai valori medi del totale della frazione organica, delle concentrazioni dei principali gruppi di COV dei gas prelevati a 30, 50 e 70 cm di profondità lungo 9 profili verticali nel suolo di copertura e dal pozzo di captazione # 10.

Table 3. Percentage values, with respect of the total organic fraction of VOCs (main groups), in the cover soil at depths of 30, 50 and 70 cm and in the well # 10.

	alcani	aromatici	composti alogenati	acidi organici	eteroatomici	chetoni	aldeidi	ciclici	fenoli	terpeni	esteri	eterociclici
30	0.46	70.66	3.25	8.87	1.03	7.31	2.77	0.00	0.11	1.13	3.90	0.52
50	4.24	75.93	1.93	4.68	1.02	5.38	2.56	0.00	0.39	0.81	2.51	0.54
70	15.80	67.79	1.08	1.93	0.94	4.51	3.52	0.09	0.45	1.99	1.40	0.51
pozzo 10	10.67	77.60	1.00	0.73	1.77	3.34	0.12	4.04	0.01	0.27	0.00	0.45

L'andamento di chetoni, acidi organici, esteri ed alogenati all'interno del suolo di copertura è opposto a quello degli alcani (Figura 5). Per i composti appartenenti ai primi tre gruppi, cioè è riconducibile alla struttura molecolare di tali composti ed alla presenza di atomi di O<sub>2</sub>. Queste specie, cioè, rappresentano i prodotti dei processi di ossidazione. Di conseguenza sono relativamente stabili in atmosfera e quindi nel gas interstiziale. Ciò giustifica anche le loro rilevanti concentrazioni nel corpo di discarica (Tabella 2), ove i processi ossidativi sul biogas prendono inizio, in accordo con quanto comunemente osservato (Dent et al., 1986; Allen et al., 1997). Gli alogenati nei gas del suolo consistono praticamente in tetracloroetilene, cui si sommano piccole quantità di tribromometano e 1,2-dicloroetilene. Non si rileva traccia di altri composti appartenenti a tale gruppo, quali 1,1,2-triclorotrifluoroetano, diclorometano, tricloroetilene, clorobenzene e tetracloruro di carbonio, che, al contrario, sono presenti nel gas di pozzo (Tabella 2).

Questa distribuzione è riconducibile alla stabilità, anche in condizioni ossidanti, di tetracloroetilene (Scheutz et al., 2004), mentre gli altri composti, alle stesse condizioni ed in presenza di CH<sub>4</sub> che agisce in qualità di substrato metabolico, risultano facilmente degradabili (Bradley, 2003; Scheutz et al., 2004). Nei gas interstiziali la percentuale di aldeidi, che rappresentano termini intermedi nel processo di ossidazione che porta alla trasformazione di alcani in chetoni ed acidi organici (Jones & Howe, 1968), tende a diminuire approssimandosi alla superficie (Figura 6). L'andamento

della percentuale di terpeni (Figura 6) sembra condizionato dalla combinazione di processi ossidativi e dall'apporto di tali composti attraverso nebulizzatori posizionati sul suolo.

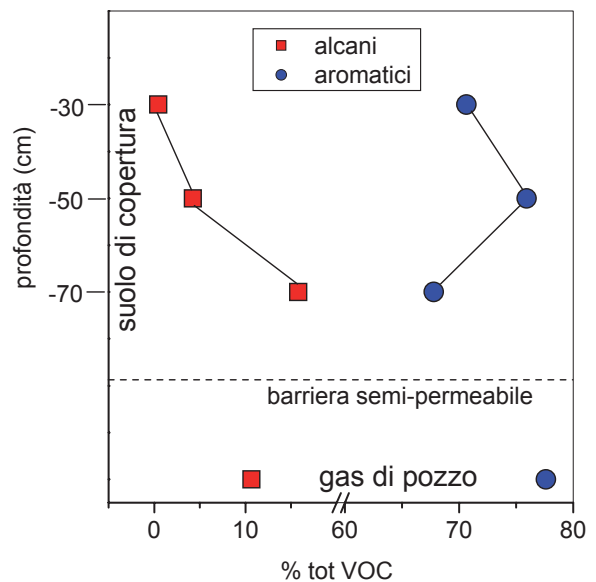


Figura 4. Profili verticali di alcani ed aromatici, espressi in % rispetto ai valori medi del totale dei COV, dei gas prelevati a 30, 50 e 70 cm di profondità lungo 9 profili verticali nel suolo di copertura e dal pozzo di captazione # 10.

Figure 4. Vertical patterns of alkanes and aromatics, expressed as % with respect to the mean values of the total VOC concentrations, in the cover soil, at depths of 30, 50 e 70 cm, and in the well # 10.

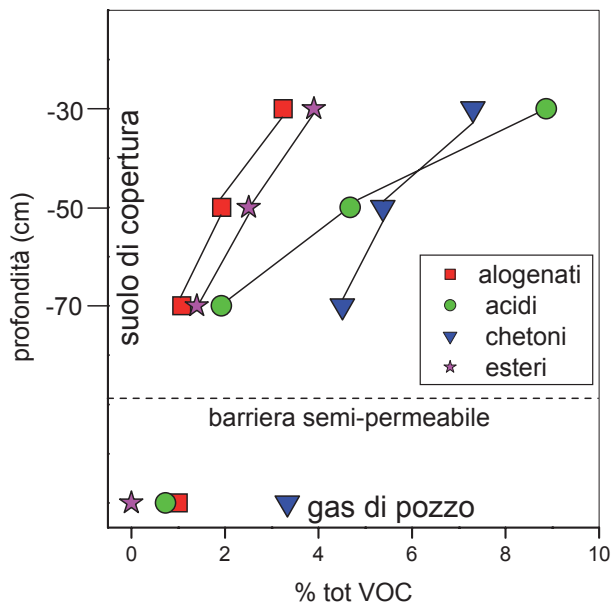


Figura 5. Profili verticali di composti alogenati, acidi organici, chetoni ed esteri, espressi in % rispetto ai valori medi del totale della frazione organica, dei gas prelevati a 30, 50 e 70 cm di profondità lungo 9 profili verticali nel suolo di copertura e dal pozzo di captazione # 10.

Figure 5. Vertical patterns of halogenated compounds, organic acids, ketones and esters, expressed as % with respect to the mean values of the total VOC concentrations, in the cover soil, at depths of 30, 50 e 70 cm, and in the well # 10.

I composti eterociclici, eteroatomici e i fenoli non mostrano variazioni di rilievo, mantenendosi su percentuali relative (Figura 6) e concentrazioni assolute (Tabella 2) basse.

### 5. Conclusioni

I processi di ossidazione legati all'attività dei batteri metanotrofi nel suolo di copertura della discarica Case Passerini sono risultati in grado di ridurre in modo significativo l'emissione di questo gas serra, tenuta comunque sotto stretto controllo dall'azione continua del sistema di captazione. Tali processi hanno prodotto un'efficace azione di contenimento anche delle emissioni di alcani, probabilmente in quanto il comportamento chimico di tali composti è simile a quello di CH<sub>4</sub>, che formalmente appartiene a questo gruppo. I composti aromatici, pur subendo un deciso decremento al decrescere della profondità di campionamento, sembrano più resistenti degli alcani ai processi ossidativi, come mostrato dal valore medio del rapporto CH<sub>4</sub>/Σaromatici nei gas interstiziali a 30 cm di profondità (1.91), due ordini di grandezza inferiore rispetto a quello del gas di pozzo (187). Questo spiega le concentrazioni relativamente alte di aromatici in atmosfera misurate in zone prossime a siti di discarica (Zou *et al.*, 2003; Dincer *et al.*, 2006). Un comportamento in tal senso ancora più

estremo è mostrato dai composti organici prodotti dai processi di ossidazione, quali i chetoni, gli esteri e gli acidi organici, che costituiscono i COV quantitativamente più importanti delle immissioni in atmosfera di biogas (Eitzer, 1995). Alcuni composti alogenati ad elevato impatto ambientale si confermano praticamente immuni all'attacco dei microrganismi.

In conclusione, i risultati di questo studio suggeriscono che la quantità di COV emessa dal sito di discarica è relativamente contenuta, in parte grazie al recupero del biogas ad opera del sistema di captazione ed in parte a causa della distruzione di questi composti ad opera dei processi di ossidazione. E' tuttavia importante sottolineare che il gas interstiziale alla profondità di 30 cm nel suolo di copertura, in diretta relazione con le emissioni di biogas in atmosfera, presenta concentrazioni di COV paragonabili a quella di CH<sub>4</sub>. Ciò indica che la valutazione dell'impatto sulla salute delle emissioni di biogas diffuso da siti di discarica debba essere basata in buona parte su considerazioni riguardanti l'effetto dei composti organici volatili.

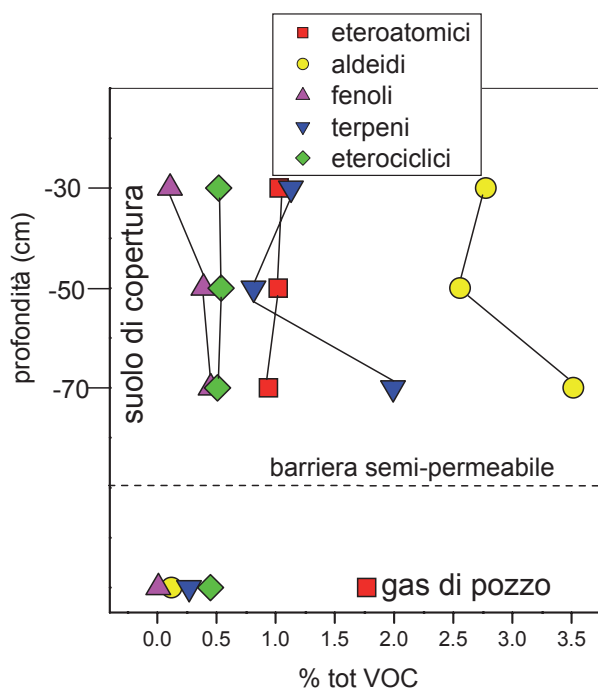


Figura 6. Profili verticali di composti eteroatomici, eterociclici, aldeidi, fenoli e terpeni, espressi in % rispetto ai valori medi del totale della frazione organica, dei gas prelevati a 30, 50 e 70 cm di profondità lungo 9 profili verticali nel suolo di copertura e dal pozzo di captazione # 10.

Figure 6. Vertical patterns of heteroatomic compounds, heterocyclics, aldehydes, phenols and terpenes, expressed as % with respect to the mean values of the total VOC concentrations, in the cover soil, at depths of 30, 50 e 70 cm, and in the well # 10.

E' quindi auspicabile che il comportamento di questi composti in risposta alle misure di mitigazione dell'emissioni di biogas venga seguito tramite l'adozione di un appropriato sistema di monitoraggio *i)* del biogas captato, *ii)* del gas interstiziale del suolo di copertura e *iii)* dell'aria nelle zone adiacenti i siti di discarica.

## Ringraziamenti

Gli autori ringraziano la Quadrifoglio S.p.A. per la cortese assistenza nella fase di campionamento e per la

disponibilità nel fornire informazioni utili ai fini della scrittura del presente lavoro. Si ringraziano inoltre Piero Manetti, Gabriello Leone e Francesco Frondini per gli utili commenti ad una prima versione del manoscritto e Francesco Capecchiacci per l'aiuto offerto per il campionamento dei gas interstiziali. Il lavoro è stato finanziato nell'ambito di una convenzione tra il Dip. Scienze della Terra dell'Università di Firenze e la Provincia di Firenze (resp. S. Moretti).

## Bibliografia

- Adamsen, A.P.S., King, G.M. (1993). Methane consumption in temperate and subarctic forest soils: Rates, vertical zonation and response to water and nitrogen. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 485-490.
- Aitchinson, E. (1993). Option for reducing methane emission from landfill sites. In *Methane and nitrous oxide: Methods in national emissions inventories and options for control*. A.R. van Amstel (Eds.), Int. IPCC Workshop, Amersfoort, The Netherlands, pp. 221-230.
- Allen, M.R., Braithwaite, A., Hills, C.C. (1997). Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1054-1061.
- Arthur, C.L., Pawliszyn, J. (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.* 62, 2145-2148.
- Barlaz, M.A., Green, R.B., Chanton, J.P., Goldsmith, C.D., Hater, G.R. (2004). Evaluation of a biologically active cover for mitigation of landfill gas emissions. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4891-4899.
- Boeckx, P., Van Cleemput, O., Villaralvo, I. (1996). Methane emission from a landfill and the methane oxidizing capacity of its covering soil. *Soil Biol. Biochem.* 28, 1397-1405.
- Bogner, J.E., Scott, P. (1995). Landfill methane emission guidance for field measurements. Final Report, International Energy Agency, Expert Working Group of Landfill Gas.
- Bogner, J., Spokas, K., Burton, E., Sweeney, R., Corona, V. (1995). Landfills as atmospheric methane sources and sinks. *Chemosphere* 31, 4119-4130.
- Bogner, J.M., Sweeney, D., Coleman, R., Huitric, R., Ririe, G.T. (1996). Using the isotopic and molecular data to model landfill gas processes. *Waste Use Manage. Res.* 14, 367-376.
- Bogner, J., Matthews, E. (2003). Global methane emissions from landfills: New methodology and annual estimates 1980-1996. *Global Biogeochem. Cycles* 17, (2), 1065, doi:10.1029/2002GB001913.
- Borjesson, G., Sundh, I., Svensson, B. (2004). Microbial oxidation of CH<sub>4</sub> at different temperatures in landfill cover soils. *FEMS Microbiol. Ecol.* 48, 305-312.
- Bradley, P.M. (2003). History and ecology of chloroethene biodegradation: A review. *Bioremediation J.* 7, 81-109.
- Chan, A.S.K., Parkin, T.B. (2000). Evaluation of potential inhibitors of methanogenesis and methane oxidation in a landfill cover soil. *Soil Biol. Geochem.* 32, 1581-1590.
- Christophersen, M., Holst, H., Chanton, J., Kjeldsen, P. (2001). Lateral gas transport in soil adjacent to an old landfill: Factors governing emissions and methane oxidation. *Waste Managem. Res.* 19, 595-612.
- Czepiel, P.M., Mosher, B., Crill P.M., Harris, R.C. (1996). Quantifying the effect of oxidation on landfill methane emissions. *Geophys. Res.* 101, 16721-16729.
- Davoli, E., Gangai, M.L., Morselli, L., Tonelli, D. (2003). Characterization of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere*, 51, 357-368.
- Deipser, A., Stegmann, R. (1997). Biological degradation of VOCs and CFCs under simulated anaerobic landfill conditions in laboratory test digesters. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 4, 209-216.
- Dent, C.G., Scott, P.E., Baldwin, G. (1986). A study of landfill gas composition at three UK domestic waste disposal sites. *Proceed. of the Energy from Landfill Gas Conference*, October 28-31, 1986, Solihull, England, pp. 130-150.
- Dincer, F., Odabasi, M., Muezzinoglu, A. (2006). Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chrom. A* 1122, 222-229.
- Dunfield, P., Knowles, R., Nykanen, H., Silvola, J. (1993). Methane production and consumption in temperate and subarctic peat soils: response to temperature and pH. *Soil Biol. Biochem.* 27, 281-286.
- Eitzer, B.D. (1995). Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ. Sci. Technol.* 29, 896-902.
- Florez Menendez, J.C., Fernandez Sanchez, M.L., Fernandez Martinez, E., Sanchez Uria, J.E., Sanz-Mendez, A. (2004). Static headspace versus head space solid-phase microextraction (HS-SPME) for the determination of volatile organochlorine compounds in landfill leachates by gas chromatography. *Talanta* 63, 809-814.
- Gebert, J., Groengroeft, A. (2006). Passive landfill gas emission. Influence of atmospheric pressure and implications for the operation of methane-oxidizing biofilters. *Waste Managem.* 26, 245-251.
- Hansen, J., Sato, M., Lacic, A., Ruedy, R., Tegen I., Mathews, E. (1998). Climate forcing in the industrial era. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 95, 12,753-12,758.
- Houghton, J.T., Jenkins, G.J., Ephraums, J.J. (Eds.) (1991). *Climate change: The IPCC scientific assessment*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 23-25.
- Hutsch, B.W., Webster, C.P., Powlson, D.S. (1994). Methane oxidation in soil as affected by land use, soil pH and N fertilization. *Soil Biol. Biochem.* 26, 1613-1622.
- Jones, D.F., Howe, R. (1968). Microbiological oxidation of long-chain aliphatic compounds. Part IV. Alkane derivatives having polar terminal groups. *J. Chem. Soc. C*, 2821-2827.
- Jones, H.A., Nedwell, D.B. (1993). Methane emission and methane oxidation in landfill cover soils. *FEMS, Microbiol. Ecol.* 102, 185-195.
- Keller, A.P. (1988). Trace constituents in landfill gas. Report GRI-87/001 8.2, Gas Research Institute, Chicago.
- King, G.M., Schnell, S. (1994). Effect of increasing atmospheric methane concentration on ammonium inhibition of soil methane consumption. *Nature* 370, 282-284.
- Kjeldsen, P. (1996). In: *Landfilling of Waste: Biogas*; T.H. Christensen, R. Cossu, R. Stegmann (Eds.), E & FN Spon, London, pp 87-132.
- Kreith, F. (1995). In: *Handbook of Solid Waste Management*. McGraw-Hill, New York, pp. 1211-1213.
- Kuran, P., Sojak, J. (1996). Environmental analysis of volatile organic compounds in water and sediment by gas chromatography. *J. Chrom. A* 733, 119-141.
- Mangani, G., Berloni, A., Maione, M. (2003). "Cold" solid-phase microextraction method for the determination of volatile halocarbons present in the atmosphere at ultra-trace levels. *J. Chrom. A* 988, 167-175.
- Muezzinoglu, A., Odabasi, M., Onat, L. (2001). Volatile organic compounds in the air of Izmir,

- Turkey. *Atmospheric Environ.* 35, 753-760.
- Scheutz, C., Winther, K., Kjeldsen, P. (2000). Removal of halogenated organic compounds in landfill gas by top covers containing zero valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2557-2563.
- Scheutz, C., Bogner, J., Chanton, J., Blake, D., Morcet, M., Kjeldsen, P. (2003). Comparative oxidation and net emissions of methane and selected non-methane organic compounds in landfill cover soils. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5150-5158.
- Scheutz, C., Mosbæk, H., Kjeldsen, P. (2004). Attenuation of methane and volatile organic compounds in landfill soil covers. *J. Environ. Qual.* 33, 61-71.
- Tassi, F., Montegrossi, G., Vaselli, O. (2004). Metodologie di campionamento ed analisi di fasi gassose. Internal Report CNR-IGG, Florence, no. 1/2004.
- Whalen, S.C., Reeburgh, W.S., Sandbeck, K.A. (1990). Rapid methane oxidation in a landfill cover soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 3405-3411.
- Wilken, M., Bernd, H. (1993). Investigation and reduction of the emissions of halogenated dioxins and furans within thermal processes. Waste disposal gas measurements. UBA-Research Report, No. 104 033 65/02, Federal Environmental Protection Agency, Berlin.
- Wuebbles, D., Hayhoe, K. (2002). Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews* 57, 177-210.
- Zou, S.C., Lee, S.C., Chan, C.Y., Ho, K.F., Wang, X.M., Chan, L.Y., Zhang, Z.X. (2003). Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere* 51, 1015-1022.



## Il FLUX-meter: implementazione di una strumentazione integrata portatile per la misura dei flussi di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> diffusi dal suolo

Giorgio Virgili, Davide Continanza, Leonardo Coppo

WEST Systems srl, Pontedera (PI), g.virgili@westsystems.com,  
d.continanza@westsystems.com, l.coppo@westsystems.com

*The FLUX-meter: implementation of a portable integrated instrumentation for the measurement of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> diffuse flux from soil.*

**ABSTRACT:** The municipal solid waste landfills are often regarded as very important sources of atmosphere contamination: this is due to the escape of biogas from landfill body even when a biogas collection system is present. The emission's contribute to the greenhouse effect and the consequences on the population requires therefore, as provided by the European laws, that the emissions must be monitored. Although the flux measurement could be realized with many techniques the method adopted for the implementation is the accumulation chamber one. It's necessary to point out that the field measurement of low methane quantities is quite critical, due to the low sensitivity of commercial portable instrumentations. In order to overcome these difficulties, thanks to two DOCUP projects granted by the Regione Toscana, we realized an integrated instrumentation able to measure CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> diffuse fluxes, and a specific software suite that computes the total biogas landfill output and realizes the iso-flux maps.

*Key terms:* Methane detector, Diffuse flux, Accumulation chamber

*Termini chiave:* Sensore per metano, Flussi diffusi, Camera di accumulo

### Riassunto

Le discariche di rifiuti solidi sono spesso considerate importanti sorgenti di contaminazione dell'atmosfera: questo è dovuto alle emissioni diffuse di biogas dal corpo discarica, che sono presenti anche quando esiste un sistema di captazione e combustione del biogas, che come è noto è formato principalmente da metano (CH<sub>4</sub>) e biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>). L'inquinamento atmosferico, con i possibili effetti diretti sulla popolazione e il contributo all'effetto serra impone, come peraltro previsto dalle leggi comunitarie, la quantificazione delle emissioni. Tra le varie tecniche utilizzabili per la quantificazione dei flussi è stato in questo lavoro adottato il metodo della camera di accumulo, che permette di quantificare il flusso di biogas a partire dal gradiente di concentrazione del biossido di carbonio e di metano all'interno di una camera appoggiata al suolo; mentre la misura di concentrazioni di biossido di carbonio è facilmente effettuabile, anche con strumentazione portatile, la misura di piccole concentrazioni di metano, viste le caratteristiche dei sensori commerciali, è più difficile. Per superare queste difficoltà, nell'ambito di due progetti DOCUP finanziati dalla regione Toscana, è stata realizzata una strumentazione integrata per la misura di flussi di biogas che include un *detector* di metano appositamente progettato.

### Introduzione

Le discariche di rifiuti solidi urbani (RSU) sono considerate una sorgente importante di contaminazione dell'atmosfera a causa delle emissioni non controllate di biogas dal corpo discarica. Il biogas è composto principalmente da circa il 55% di metano e dal 45% di biossido di carbonio, i due principali gas responsabili dell'effetto serra. Le stime attuali indicano che il metano da discarica contribuisce per il 22% (USEPA, 2001) al metano totale disperso in atmosfera. La presenza di altre specie gassose nel biogas, come i composti volatili organici (VOC) costituisce un problema aggiuntivo, considerati gli effetti che hanno sulla salute umana. Il contributo all'effetto serra e gli effetti diretti sulla popolazione richiedono quindi, come previsto dalla legislazione italiana ed europea, che le emissioni siano valutate in modo da poter intervenire con le opportune metodologie atte a limitarle quando necessario. Benché la misura del flusso diffuso dal suolo possa essere affrontata con varie tecniche (*gas survey*, *eddy correlation* e camere di flusso) quella che fa uso della camera di accumulo è lo standard di fatto per lo studio dei flussi diffusi in agronomia, vulcanologia e geotermia. Infatti, la camera di accumulo è stata utilizzata fin dagli inizi degli anni '70 per misurare i flussi di CO<sub>2</sub> dal suolo e quindi il tasso di respirazione (Witkamp 1969; Kucera & Kirkman 1971; Kanemasu *et al.*, 1974; Parkinson, 1981); negli anni '90 è

stata impiegata per misurare flussi di  $N_2O$  (Kizing & Socolow, 1994) e per valutare l'output totale di  $CO_2$  diffuso da aree geotermiche e vulcaniche (Chiodini *et al.*, 1996, 1998; Cardellini *et al.*, 2003; Frondini *et al.*, 2004; Werner & Cardellini, 2006). Infine la camera di accumulo, nelle sue versioni dinamica e statica, è stata anche utilizzata per valutare l'emissione diffusa da discariche RSU (Cossu *et al.*, 1997; Cioni *et al.*, 2002, 2003; Capaccioni *et al.*, 2005; Raco *et al.*, 2005). E' da sottolineare inoltre che il metodo della camera di accumulo è in grado di fornire misure di flusso dai suoli a prescindere dalla conoscenza dei suoli stessi (Tonani & Miele, 1991), è veloce, una singola misura richiede circa 120 secondi, è maneggevole e di facile utilizzo. Per tutti questi motivi è stato scelto come metodo di riferimento per un ulteriore affinamento delle parti della strumentazione che si sono dimostrate migliorabili, nell'ottica dello specifico utilizzo in ambiente di discarica RSU. Nella fattispecie è stata migliorata la tipologia del sensore per il metano, è stato sperimentato e integrato un sistema di localizzazione dei punti di misura basato su GPS (*Global Positioning System*) ed è stato sviluppato un *software* per l'acquisizione ed elaborazione dei dati di flusso che permette da un lato la valutazione dell'emissione totale e dall'altro la rappresentazione della distribuzione spaziale delle misure di ogni specie gassosa misurata (mappe di isoflusso). Occorre evidenziare che mentre la misura in campagna, con strumentazione portatile, di  $CO_2$  è facilmente realizzabile tramite spettrometri IR, la misura di piccole quantità di metano è più critica a causa di problemi strumentali. Al fine di superare tali difficoltà nell'ambito di due progetti DOCUP della Regione Toscana è stato messo a punto un particolare sensore, basato su uno spettrometro ad assorbimento infrarosso per il  $CH_4$ , che è stato da noi progettato e realizzato.

Questo lavoro descrive in particolare il sensore per il metano e la strumentazione integrata fornendo anche un esempio di applicazione.

## Metodologia

Lo strumento si basa sulla tecnica della camera di accumulo statica non stazionaria, metodo riportato da vari autori come il meno influenzato dai parametri ambientali e meteorologici. Infatti Trègourès *et al.* (1999), confrontando sette diversi metodi per la misura del flusso, hanno indicato il metodo della camera di accumulo come quello meno influenzato dalle condizioni atmosferiche. La tecnica consiste nel misurare la concentrazione dei gas sotto indagine, nel nostro caso biossido di carbonio e metano, all'interno di una camera di accumulo di forma cilindrica, aperta solo nel lato appoggiato al suolo (Figura 1).

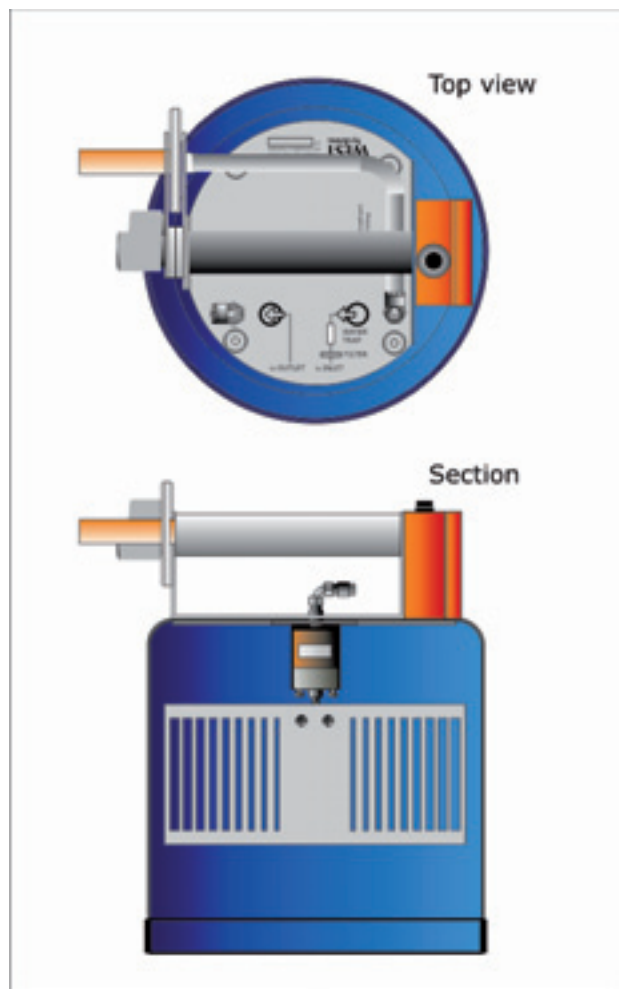


Figura 1. La camera di accumulo vista dall'alto ed in sezione; si noti il dispositivo di miscelazione del gas.

Figure 1. View of the accumulation chamber from the top and section; note the gas mixing device.

In presenza di un flusso diffuso dal suolo, si avrà un incremento lineare di concentrazione all'interno della camera. Il coefficiente angolare (ppm/sec) della retta di regressione della curva di concentrazione nel tempo è proporzionale al flusso diffuso (Chiodini *et al.*, 1998); la costante di proporzionalità tra flusso ( $\text{moli/m}^2/\text{giorno}$ ) e pendenza della retta (ppm/sec) è una funzione dell'altezza della camera di accumulo, della pressione e della temperatura dell'aria. Essendo le dimensioni della camera di accumulo costanti e le altre due grandezze misurabili, dalla pendenza della retta si ottiene il flusso diffuso in modo univoco (Figura 2). Il metodo della camera di accumulo è stato da noi modificato a partire dalla metà degli anni novanta, in stretta collaborazione con i ricercatori dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR e dell'Università di Perugia, per adattarlo alla misura delle emissioni di biossido di carbonio in aree vulcaniche, apportando le integrazioni necessarie a renderlo portatile e semplice da utilizzare (Chiodini *et al.*,

1996, 1998; Cioni *et al.*, 2002, 2003; Raco *et al.*, 2005; Scozzari *et al.*, 2006). Il rilevatore di biossido di carbonio originariamente utilizzato nei primi anni '70 era un gascromatografo trasportabile che è stato sostituito negli anni '90 con uno spettrometro ad assorbimento infrarosso

a doppio fascio, dotato di circuiti di compensazione per le variazioni di pressione e temperatura, in grado di apprezzare i flussi diffusi di CO<sub>2</sub> in un intervallo molto ampio (da 0 a 600 mol/m<sup>2</sup>/giorno) e con una precisione del ±10%.

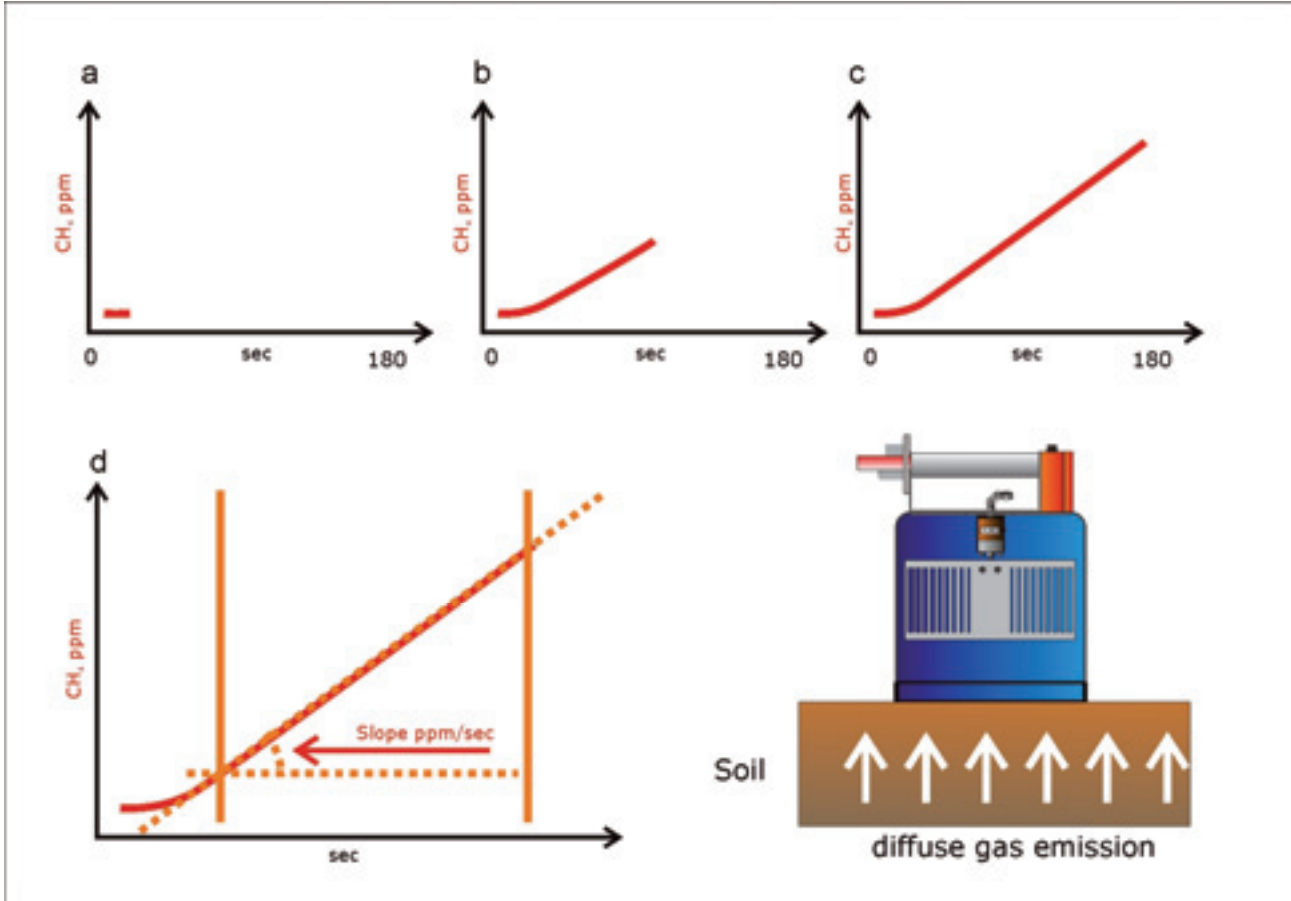


Figura 2. Nel momento in cui la camera di accumulo viene posta al suolo (a) la concentrazione di metano nel suo interno è quella atmosferica (alcune ppm); in presenza di un flusso di biogas diffuso dal suolo la concentrazione aumenta con una legge lineare (b); trascorso un periodo di tempo sufficiente, dai 90 ai 180 secondi, la misura viene interrotta e la camera sollevata dal suolo (c); il flusso viene calcolato in base alla pendenza (*slope*) della curva nell'intervallo in cui essa è lineare.

*Figure 2. When the accumulation chamber is placed on the soil (a) the methane concentration inside the chamber is atmospheric one (some ppm); in the presence of a biogas diffuse flux the concentration increases with a linear law (b); spent a period of enough time, from 90 to 180 seconds, the measurement is stopped and the chamber can be raised from the soil (c), the flux is calculated as proportional to the slope of the curve in the interval where it is linear.*

L'applicazione di questa metodologia alla stima delle emissioni diffuse di biogas ha portato alla necessità di inserire nella strumentazione un sensore per il metano. Per la determinazione del metano, ed in generale degli idrocarburi, sono utilizzati sensori catalitici, sensori a ionizzazione di fiamma (FID) e celle ottiche ad assorbimento infrarosso (IR). Il sensore più adatto doveva avere le seguenti caratteristiche: buona risoluzione, ottima stabilità sia a breve che a medio termine, piccole dimensioni e basso consumo elettrico. Valutazioni relative alla semplicità di utilizzo di sensori IR (ad esempio non richiedono bombole di idrogeno per il loro

funzionamento) ci hanno indirizzato verso l'adozione di questa tecnica. Sono stati valutati diversi spettrometri disponibili sul mercato, fino a costatare che nessuno di questi raggiungeva le specifiche minime necessarie al loro utilizzo nella nostra strumentazione. Si è quindi progettato e realizzato una cella ad assorbimento IR con le seguenti specifiche:

- Misura della concentrazione con precisione e ripetibilità entro il 5%;
- Deriva complessiva minore di 0.1 ppm/sec;
- Valore di fondo scala  $\geq 50000$  ppm.

### La cella di assorbimento IR

Sinteticamente una cella di assorbimento IR misura l'intensità della radiazione IR in due bande piuttosto ristrette dello spettro, una corrispondente ad una delle righe di assorbimento del gas in analisi, metano nel nostro caso, e l'altra scelta in un'area dello spettro dove non vi sia assorbimento da parte di nessuna specie gassosa. Tale obiettivo può essere perseguito essenzialmente con due diverse tecniche:

a. adottando una sorgente di radiazione IR a larga banda,

normalmente un corpo nero caldo a temperatura nota e controllata, e due rivelatori: uno sensibile nella banda di assorbimento del metano e l'altro nella banda di riferimento.

b. adottando degli emettitori monocromatici, quali Laser infrarosso (o LED IR) e dei rivelatori a banda larga.

In entrambi i casi la sorgente che emette impulsi di radiazione IR, con una frequenza che può variare da 1 a qualche Hz, viene posta a lato di una cella di misura in cui transita la miscela di gas e i rivelatori di radiazione IR vengono posti sull'altro lato della cella (Figura 3).

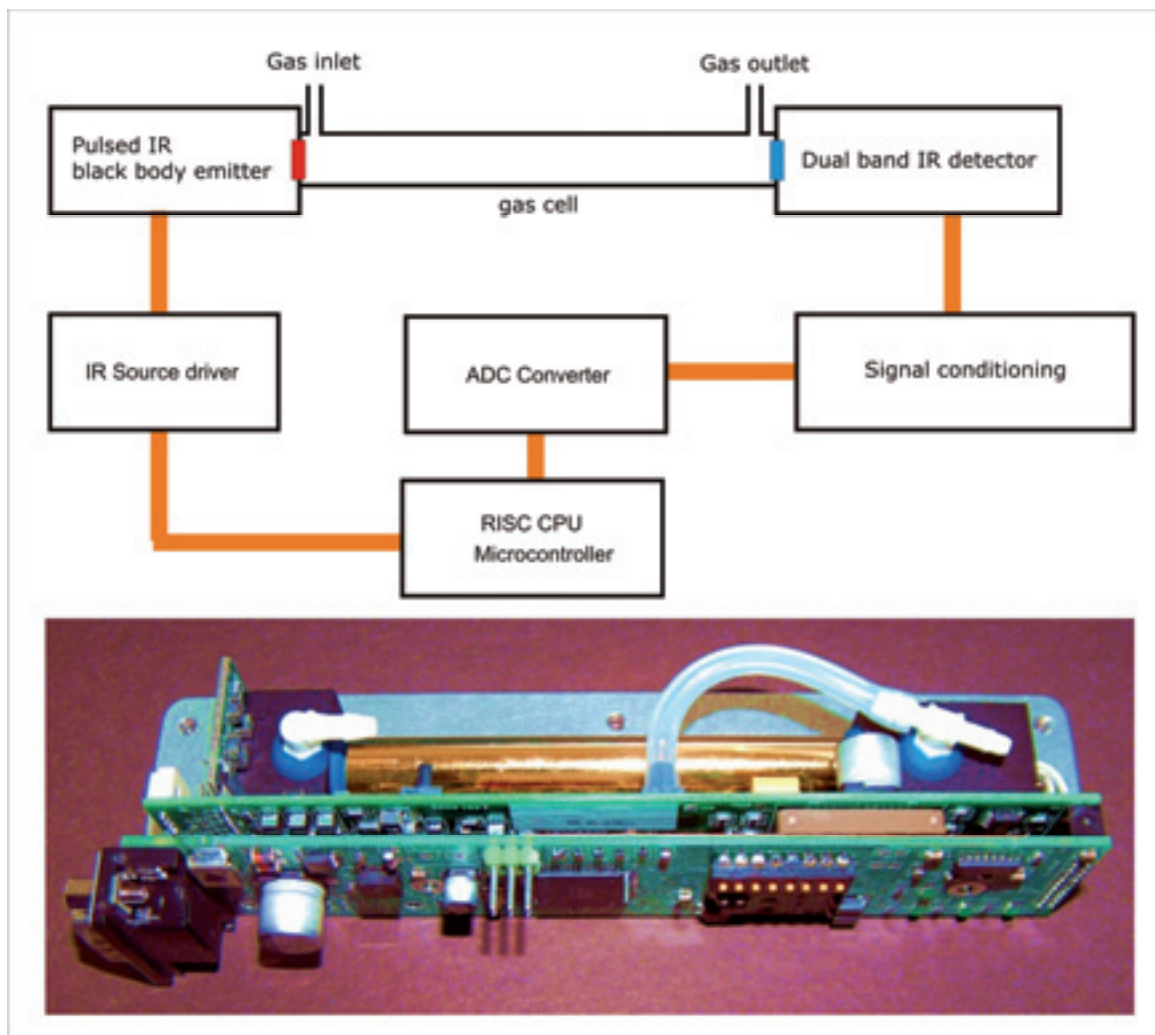


Figura 3. Schema a blocchi dello spettrometro ad assorbimento infrarosso; foto di uno dei prototipi.  
*Figure 3. Block diagram of the infrared absorption spectrometer.*

All'aumentare della concentrazione di metano nella cella di misura aumenta l'assorbimento della radiazione IR da parte delle molecole del gas e quindi, mentre il segnale del fascio di riferimento ( $S_r$ ) non varia, l'intensità dell'altro fascio ( $S_g$ ) diminuisce in modo proporzionale alla concentrazione.

Sono state provate entrambe le configurazioni,

acquisendo gruppi ottici pre-assemblati basati sia su sorgenti del tipo a corpo nero che con sorgenti a stato solido a banda stretta. I dispositivi basati su sorgenti monocromatiche LED hanno evidenziato una forte dipendenza dalla temperatura come si evince osservando la Figura 4.

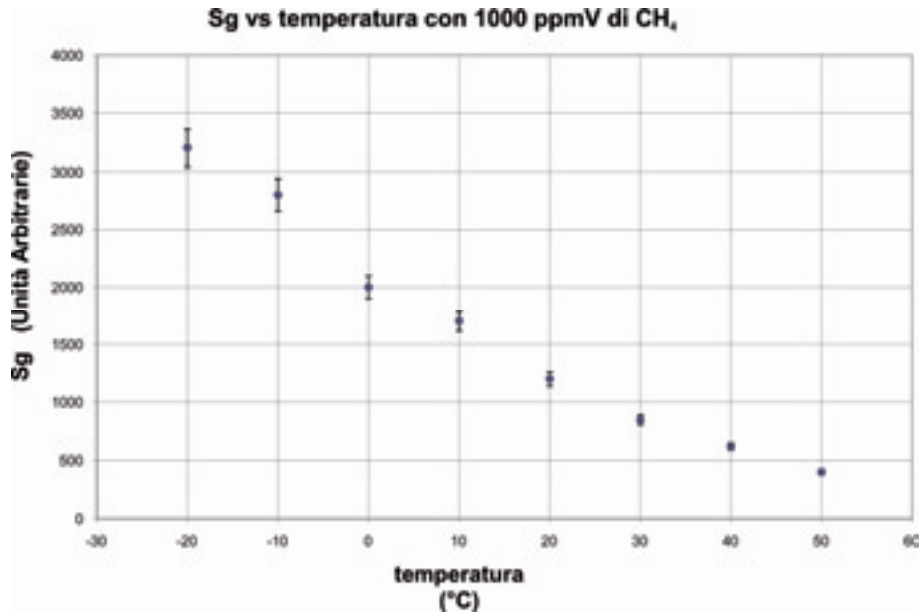


Figura 4. Diagramma Sg vs temperatura (vedi testo per maggiori spiegazioni).  
*Figure 4. Sg vs temperature diagram (see text for further information).*

Anche se sono possibili soluzioni di controllo della temperatura delle parti interessate o compensazioni del segnale in base alle variazioni di temperatura, esse sono difficilmente adottabili in un sistema che deve mantenere le caratteristiche di portabilità e di facile operatività in campagna. E' stato quindi adottato un gruppo ottico che integra una sorgente a temperatura controllata approssimabile come corpo nero, un sensore piroelettrico dotato di finestra ottica passa-banda tarata sulla banda di assorbimento del metano a  $3.3\mu\text{m}$  ed un sensore di riferimento con finestra tarata a  $3.95\mu\text{m}$ . Il gruppo ottico è

dotato dei circuiti elettrici necessari al controllo della sorgente IR, alla preamplificazione del segnale dei sensori IR, alla misura della temperatura dei sensori e della pressione del gas in cella di analisi. E' stato realizzato un circuito, basato su un microprocessore RISC sia per l'acquisizione dei dati forniti dal gruppo ottico che per il controllo della misura. Il segnale dato dalla differenza d'ampiezza tra il segnale di riferimento  $S_r$  e il segnale  $S_g$  proporzionale alla concentrazione del gas in misura è una funzione monotona crescente, non lineare, del numero di molecole incontrate dal fascio di radiazione IR (Figura 5).

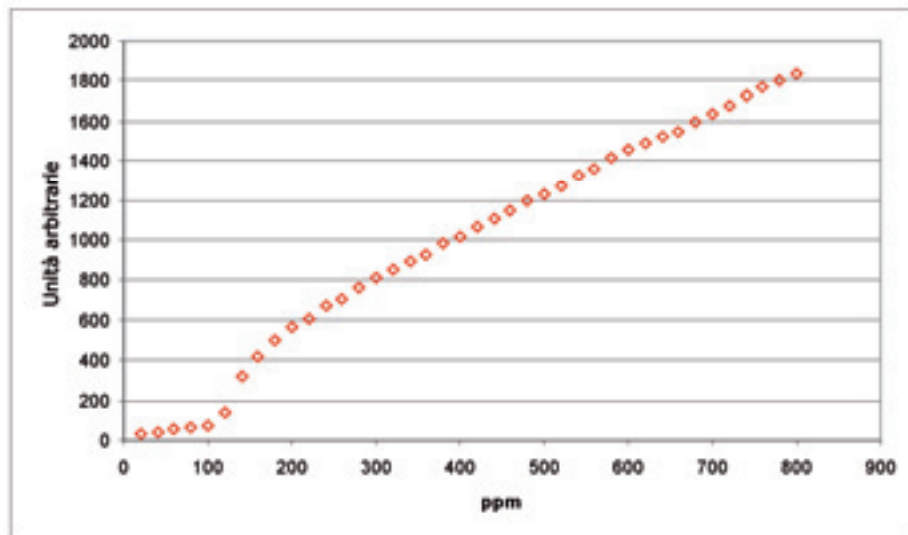


Figura 5. Diagramma di risposta del gruppo ottico del metano a basse concentrazioni: risposta in funzione della concentrazione di metano applicata; è evidente la non linearità nell'intervallo tra 0 e 250 ppm.  
*Figure 5. Response diagram of the optical group of methane at low concentrations: detector response versus applied methane concentration; it is evident the non-linearity in the interval 0 - 250 ppm.*



Per ottenere una risposta lineare del rivelatore si è caratterizzata la funzione di trasferimento (concentrazione / uscita) su diversi prototipi di *detectors* e si è provveduto a calcolare una funzione polinomiale per la correzione del dato in uscita per i valori superiori a 250 ppm di metano equivalente, valida entro il margine di errore del 5% (Figura 6).

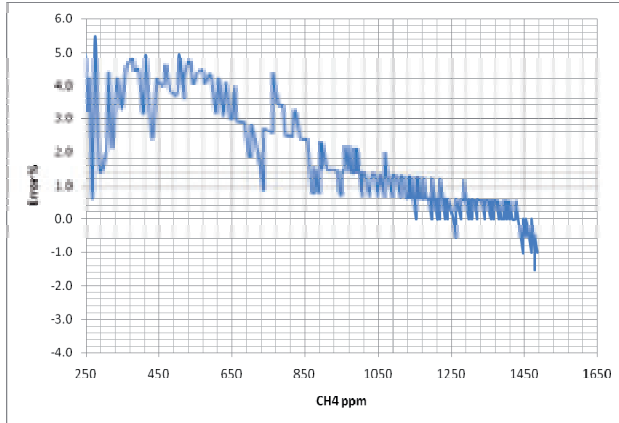


Figura 6. Andamento dell'errore di misura di uno dei *detectors* di metano nel range 250-1500 ppm.

Figure 6. Error trend of one of the methane detectors in the range 250-1500 ppm.

Nell'intervallo tra 0 e 250 ppm si è provveduto invece ad applicare una correzione tabellare in modo da minimizzare l'errore di risposta. Nella Figura 7 è riportata la caratterizzazione relativa a uno dei prototipi realizzati. E' evidente la quantizzazione dei valori fino a circa 250 ppm e la presenza di una soglia, circa 60 ppm, sotto la quale il rivelatore non è in grado di apprezzare variazioni di concentrazione (*detection limit*). Tali limiti non

permettono la misura di flussi di metano sotto la soglia di 0.15 mol/m<sup>2</sup>/giorno.

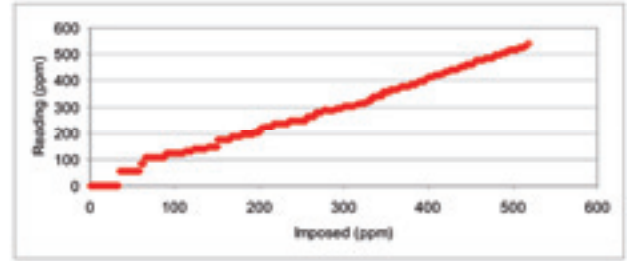


Figura 7. La risposta del detector di metano dopo la linearizzazione apportata; la soglia di rivelabilità è di circa 60 ppm.

Figure 7. The response of methane detector after the produced linearization; the detection limit is approximately 60 ppm.

### Caratteristiche del rivelatore

I rivelatori realizzati hanno dimostrato, nella misura di concentrazione, una precisione entro il  $\pm 5\%$  del valore misurato, una ripetibilità entro il  $\pm 3\%$  (Tabella 1) ed una soglia di rivelabilità di circa 50 ppm.

La deriva su breve e medio periodo, parametro fondamentale nella valutazione della qualità dei *detectors*, in considerazione del fatto che una eventuale deriva della lettura non è distinguibile da un flusso reale, si mantiene entro 0.1 ppm/sec (Figura 8). Tali caratteristiche permettono di effettuare misure di flussi di metano con le seguenti specifiche di precisione:

- per flussi compresi tra 0.15 e 2 mol/m<sup>2</sup>/giorno:  $\pm 25\%$ ;
- per flussi maggiori di 2 mol/m<sup>2</sup>/giorno:  $\pm 10\%$ .

Tabella 1. Caratteristiche dei sensori: in tabella sono riportati i dati relativi a 5 serie di letture effettuate a diverse concentrazioni. Nella colonna I (ppm) la concentrazione imposta, nelle colonne da M1 a M5 le letture effettuate espresse in ppm. Nelle colonne da E1 e E5 sono riportati gli errori assoluti relativi alle misure. La ripetibilità (Colonna Rep%) è calcolata come deviazione standard espressa in percentuale sul valore medio del set di misure.

Table 1. Sensor features: in the table the measurements of 5 different concentrations response are reported. In the column I the real concentration is shown, while in the columns from M1 to M5 the sensors response is reported. The columns from E1 to E5 show the absolute errors. The repeatability expressed as standard deviation is also shown in the column Rep%.

I	ppm					%					
	M1	M2	M3	M4	M5	E1 %	E2 %	E3 %	E4 %	E5 %	Rep%
7880.0	7877.9	7894.9	7893.0	7885.9	7864.5	0.0	0.2	0.2	0.1	-0.2	0.2
4625.0	4628.0	4642.4	4624.4	4628.7	4609.9	0.1	0.4	0.0	0.1	-0.3	0.3
2610.0	2608.4	2619.0	2613.1	2613.7	2608.4	-0.1	0.3	0.1	0.1	-0.1	0.2
1240.0	1237.4	1235.5	1237.9	1238.4	1238.9	-0.2	-0.4	-0.2	-0.1	-0.1	0.1
620.0	606.9	628.6	621.8	624.3	606.5	-2.1	1.4	0.3	0.7	-2.2	1.7
215.0	206.4	209.2	209.2	218.8	217.5	-4.0	-2.7	-2.7	1.8	1.2	2.6
90.0	90.1	90.1	90.1	90.1	90.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

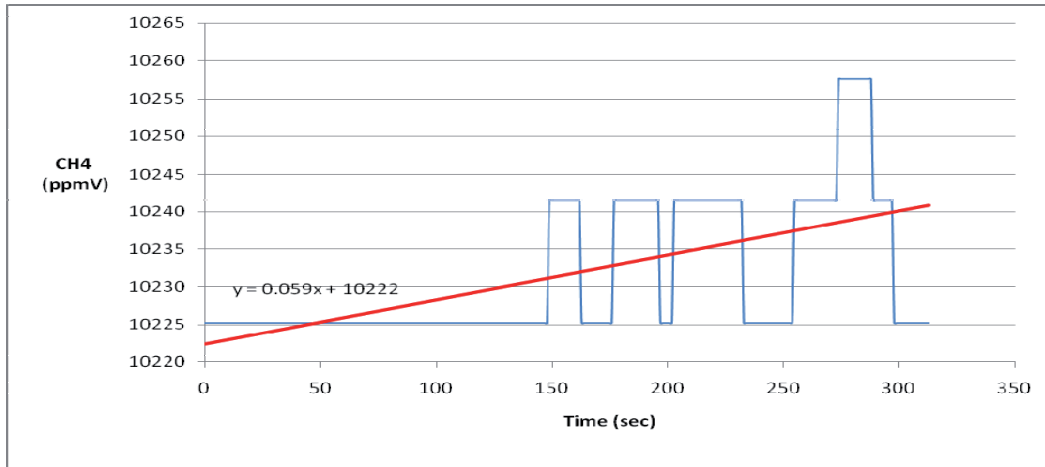


Figura 8. Applicando una miscela standard di gas a concentrazione nota si mette in evidenza la deriva di lettura a breve termine. Nel diagramma si evidenzia una deriva di 0.059 ppm/sec.

Figure 8. Drift of the methane detector: 0.059 ppm/sec.

### Georeferenziazione delle misure

La quantificazione dei flussi diffusi richiede l'esecuzione di una serie di misure puntuali sull'area indagata in punti disposti su una griglia il più possibile regolare di dimensioni variabili, tipicamente si utilizzano maglie di 20 metri per 20. Per l'elaborazione dei dati è quindi necessario conoscere la posizione di ogni punto misurato. Per tale motivo è stato inserito nella strumentazione un dispositivo di localizzazione GPS (*Global Positioning System*). Il ricevitore, prodotto da Garmin, è piuttosto compatto e sufficientemente robusto per l'utilizzo su strumentazione portatile (Figura 9). Per l'interfacciamento del GPS è stato sviluppato un circuito, basato su un microprocessore RISC, che converte le informazioni nei formati *hardware* e *software* necessari per l'integrazione.

Il GPS fornisce, con una frequenza di aggiornamento di 1 Hz, le informazioni relative alla posizione geografica (latitudine e longitudine in riferimento al geoide WSG84) e di quota. Tali informazioni, pur se prive dall'errore che in precedenza veniva appositamente aggiunto dal Dipartimento per la Difesa USA (disponibilità selettiva, rimossa a partire dal 2001), e nonostante la correzione differenziale EGNOS, sono affette da un errore di stima della posizione che varia da 2 metri nelle condizioni ottimali a qualche decina di metri nelle peggiori condizioni. Al fine di ridurre tale errore è stato implementato una procedura di calcolo che provvede alla registrazione dei dati di posizione durante il periodo dell'esecuzione della misura di flusso ed al calcolo di una posizione media durante questo periodo. Viene calcolato inoltre un parametro statistico di valutazione dell'errore in modo da stabilire se la georeferenziazione soddisfa i parametri minimi necessari alla referenziazione dei punti

di misura, in questo modo si ottengono ubicazioni con un errore di  $\pm 3$ m.



Figura 9. Il GPS integrato nello strumento.

Figure 9. The GPS integrated in the instrument.

## Gestione dello strumento

L'intero strumento (Figura 10) è gestito da un piccolo computer palmare (PDA *Personal Digital Assistant*), basato su MS Windows Mobile, che riceve e scambia le informazioni con lo strumento stesso tramite un collegamento *wireless* Bluetooth.



Figura 10. Lo strumento integrato per la misura di flussi diffusi.  
Figure 10. Integrated instrument for diffuse flux measurement.

Un *software* appositamente sviluppato provvede all'acquisizione dei dati di concentrazione di biossido di carbonio e metano in funzione del tempo, dei dati di posizione provenienti dal GPS e di una serie di dati accessori, quali pressione e temperatura delle celle di misura dei due *detectors* e la tensione della batteria che alimenta l'intero sistema. I dati di concentrazione vengono rappresentati in funzione del tempo e l'operatore, interagendo tramite lo schermo del tipo *touch screen*, può

controllare e validare le curve di flusso acquisite (Figura 11).

Un'icona nella parte alta dello schermo segnala, cambiando di colore, lo stato e la qualità del segnale GPS. Una volta terminata la misura i dati vengono salvati nella memoria del PDA per le successive elaborazioni.

## Descrizione del *software* specifico attraverso un esempio di applicazione

Ogni misura di flusso genera una serie di informazioni relative alla posizione e alle emissioni di biossido di carbonio e metano in ogni punto indagato. Scopo dell'indagine è quello di quantificare l'emissione totale dell'intera area indagata e della distribuzione spaziale delle emissioni. Per ottenere questi due risultati è stato sviluppato un *software* che sottopone i dati ad un trattamento statistico specifico. Per il calcolo dell'emissione totale dell'area si applica una tecnica derivata dalla statistica "mineraria" formalizzata da Sinclair (1970, 1991) che utilizza le tabelle di Sichel (1966).

Al fine di verificare la strumentazione ed il *software* messi a punto nell'ambito di questo progetto, sono state eseguite un totale di 212 misure del flusso di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> che hanno coperto una parte dell'area interessata dall'impianto di smaltimento le "Grillaie" ubicato nel comune di Chianni (PI) (Figura 12). La maglia di campionamento utilizzata è stata il più regolare possibile in funzione della morfologia e delle dimensioni di 15 m per 15 m; la superficie coperta è stata di circa 63.000 m<sup>2</sup>. I parametri statistici relativi al totale delle misure eseguite sono riportati in Tabella 2.

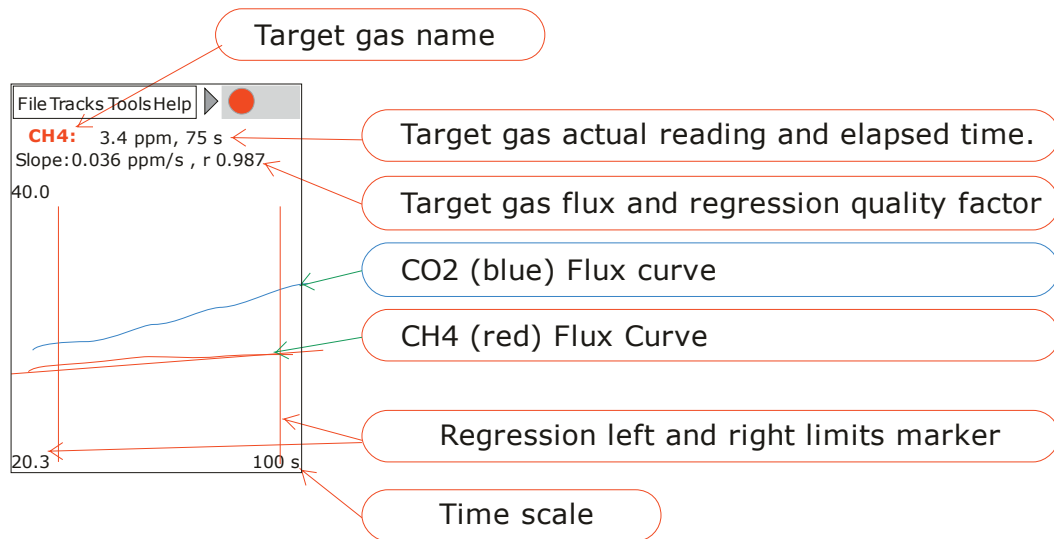


Figura 11. Schermata del programma di gestione del flussimetro.  
Figure 11. Screenshot of the PDA application.



Figura 12. Ubicazione dei siti di misura del flusso di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.  
 Figure 12. Location of the measurements points.

Il primo passo del *software* Sichel, la cui interfaccia grafica è riportata in Figura 13, prevede la costruzione delle curve di probabilità cumulata relative sia al logaritmo naturale del flusso di CO<sub>2</sub> sia al logaritmo naturale del flusso di CH<sub>4</sub> a partire da *files* .txt e da informazioni quali l'estensione della superficie studiata, la temperatura e la pressione atmosferica, il tipo di gas su cui eseguire le curve di probabilità cumulata e il numero minimo di misure da considerare come rappresentativo per estrapolare le caratteristiche della popolazione a cui fanno riferimento. Inoltre è possibile scegliere l'unità di misura in cui esprimere la stima dell'*output* totale emesso.

Le curve, riportate in Figura 14, mostrano una distribuzione polimodale, che consiste nella combinazione di 2 popolazioni sia per quanto riguarda i flussi di CO<sub>2</sub> sia per il flusso di CH<sub>4</sub>.

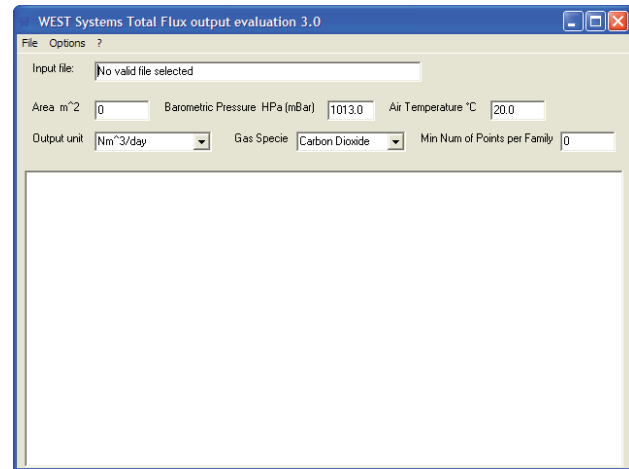


Figura 13. Finestra dialogo del *software* Sichel.  
 Figure 13. Dialog window of Sichel *software*.

Tabella 2. Parametri statistici relativi alle misure di flusso di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.  
 Table 2. Statistical parameters of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes.

	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Dev.Std.	Asimmetria
CH <sub>4</sub>	212	0.22	0.00	0.00	15.91	1.17	11.97
CO <sub>2</sub>	212	0.69	0.32	0.00	15.05	1.33	7.02
lnCO <sub>2</sub>	204	-1.10	-1.13	-4.80	2.71	1.27	-0.15
lnCH <sub>4</sub>	61	-1.21	-1.30	-4.40	2.77	1.17	0.59

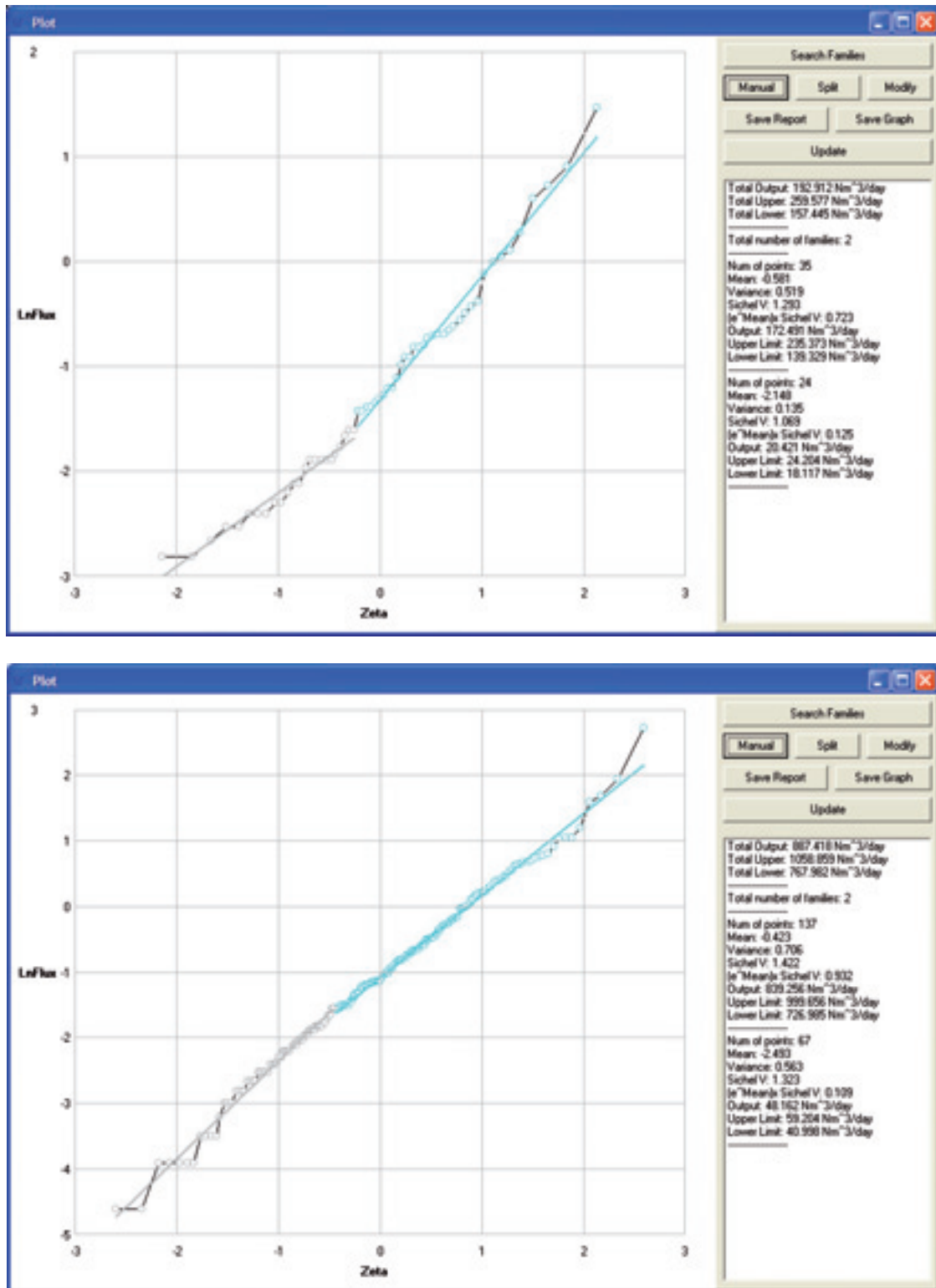


Figura 14. Curve di probabilità cumulata relative alle misure di metano e biossido di carbonio effettuate sull'impianto di smaltimento RSU delle "Grillaie".

Figure 14. Two probability diagrams of the methane and carbon dioxide flux measurements carried out on the "Grillaie" municipal solid waste landfill.



Sempre lo stesso *software*, come visibile sulla destra delle finestre grafiche di Figura 14, permette la stima del flusso diffuso sia di CO<sub>2</sub> sia di CH<sub>4</sub>. Il *software* realizzato, oltre a fornire la stima del biogas emesso sull'intera area di studio (come previsto dal DL 152/2006), permette di costruire le mappe di isoflusso. Il *software* realizzato permette di costruire le mappe di isoflusso utilizzando come metodo di interpolazione lo *spline*. La mappa di isoflusso costruita con il *software* realizzato è riportata in Figura 15.

## Conclusioni

Le innovazioni introdotte nella strumentazione, in particolar modo il nuovo sensore di metano, hanno portato alla realizzazione di una strumentazione integrata, semplice da utilizzare, in grado acquisire in tempo reale tutti i dati necessari alla realizzazione di campagne di misura di flusso di biogas diffuso dal suolo riducendo sostanzialmente i tempi necessari all'elaborazione dei dati.

In conclusione si sottolinea come la strumentazione integrata nei suoi aspetti *hardware* e *software* sia stata realizzata e testata in tutte le sue componenti, in particolare per quanto concerne l'adattamento dello specifico sensore per CH<sub>4</sub> e del sistema GPS usato. Come sopra esposto, l'unica parte della strumentazione integrata che ha dimostrato una perfettibilità è il *software* utilizzato per il trattamento statistico del dato destinato alla creazione della mappa della distribuzione spaziale dei flussi di biogas. L'utilizzo di algoritmi più complessi e più rispondenti alle specifiche comunemente usate (*kriging*) richiede un'implementazione non perseguibile in tempi brevi; è anche da ricordare che l'algoritmo utilizzato (*spline*) risponde alla maggior parte delle necessità applicative in particolare al monitoraggio di *routine*. A questo proposito la strumentazione realizzata presenta la peculiarità di fornire i risultati del monitoraggio in forma definitiva il giorno successivo alla campagna di misura, risultato questo da non sottovalutare.

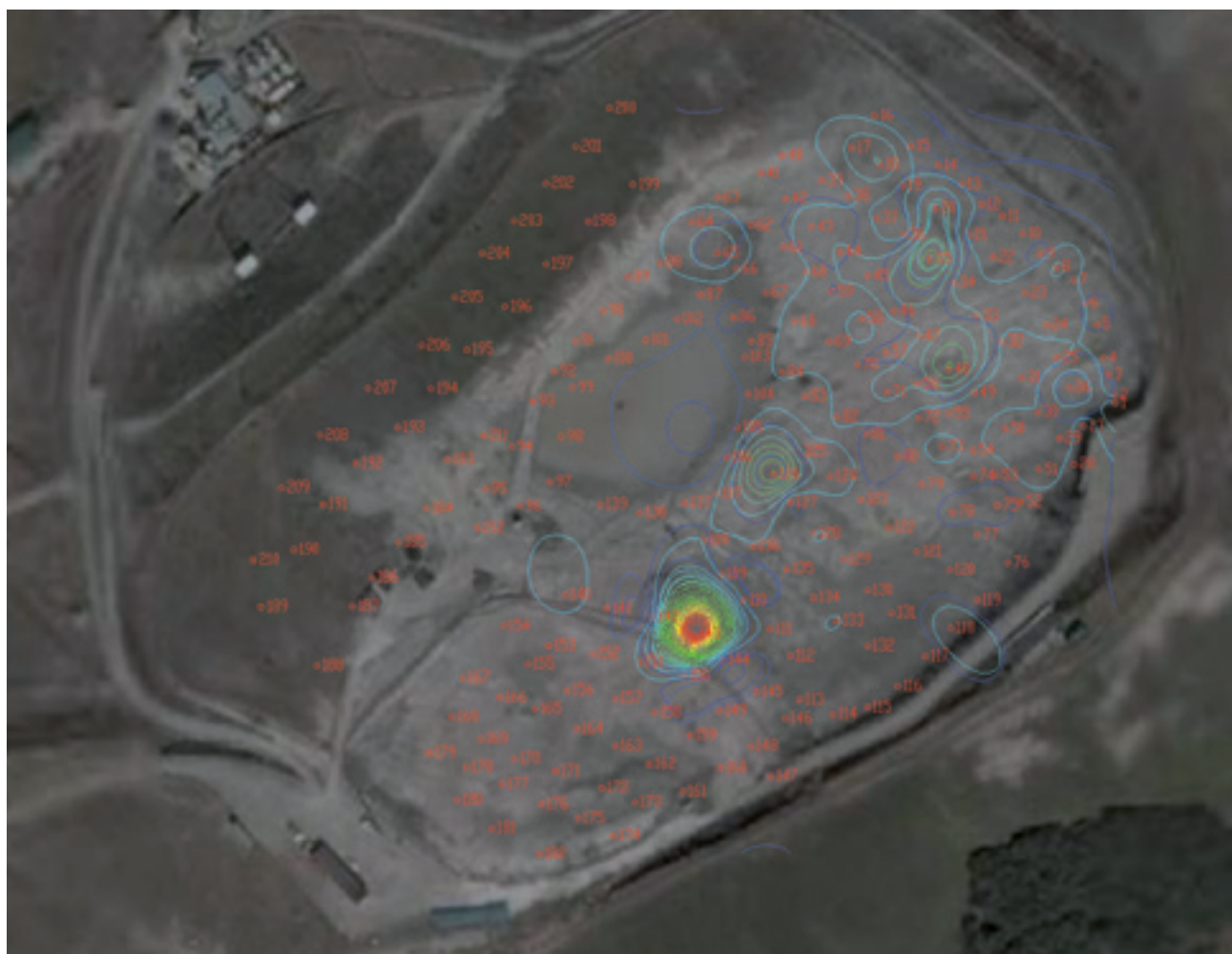


Figura 15. Mappa di isoflusso ottenuta con il *software* realizzato.  
*Figure 15. Isoflux map obtained with the software we realized.*

## Ringraziamenti

Si ringraziano l'ing. Fabrizio Cuccoli, Università di Firenze e l'ing. Andrea Scozzari, IGG-CNR, che hanno contribuito con le loro osservazioni al testo definitivo del

lavoro. Un ringraziamento va anche alla dott.ssa Brunella Raco per l'aiuto e i consigli alla stesura definitiva dell'articolo.

## Bibliografia

- Capaccioni B., Didero M., Lucci P., Pirillo M., Scartoni P., Tatano F. (2005). Camera di accumulo portatile per il monitoraggio di emissioni di biogas da discarica: risultati sperimentali ed elaborazioni preliminari a scala provinciale, *RS Rifiuti Solidi*, vol. XIX, n. 2, 96-110.
- Cardellini C., Chiodini G., Frondini F., Granieri D., Lewicki J., Peruzzi L. (2003). Accumulation chamber measurement of methane flux: application to volcanic-geothermal areas and landfills. *Applied Geochemistry*, vol. 18, 45-54.
- Chiodini G., Frondini F., Raco B. (1996). Diffuse emission of CO<sub>2</sub> from the Fossa crater, Vulcano Island (Italy). *Bull. Volcanol.*, 58, 41-50.
- Chiodini G., Cioni R., Guidi M., Marini L., Raco B. (1998). Soil CO<sub>2</sub> flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 13, 543-552.
- Cioni R., Guidi M., Raco B., Guercio M., Corsi R. (2002). CO<sub>2</sub> flux from soil: a methodology to estimate the diffuse biogas. *Proc. of the 7th Int. Symp. on Environmental Issue and Waste Management in Energy and Mineral Production, SWEMP*, 163-174.
- Cioni R., Guidi M., Raco B., Giamberini S., and Daddi P. (2003). Measurement of biogas emissions from air-soil interface in the MSW landfill of Legoli (Pisa, Italy). *Proc. of the Ninth Int. Waste Management and Landfill Symposium "Sardinia 2003"*.
- Cossu R., Muntoni A., Chiarantini L., Massacci G., Serra P., Scolletta A., Sterzi G. (1997). Biogas emissions measurements using static and dynamic flux chambers and infrared method. *Proc. of the 6th International Landfill Symposium "Sardinia 97"*, S. Margherita di Pula, Cagliari 13-17 October, CISA.
- Froncini F., Chiodini G., Caliro S., Cardellini C., Granieri D., Ventura G. (2004). Diffuse CO<sub>2</sub> degassing at Vesuvio, Italy. *Bulletin of Volcanology*, vol.66, 642-651.
- Kanemasu E.T. Power W.L., Sij J.W. (1974). Field chamber measurements of CO<sub>2</sub> flux from soil surface. *Soil Science*, 118 (4), 233-237.
- Kising A.P., Socolow R.H. (1994). Human impact on the nitrogen cycle. *Physics Today*, 47-11, 24-31.
- Kucera C., Kirkham D. R. (1971). Soil respiration studies in tall grass Prairie in Missouri. *Ecology*, 52, 912 - 915.
- Parkinson K.J. (1981). An improved method for measuring soil respiration in the field. *J. Appl. Ecology*, 18, 221-228.
- Raco B., Cioni R., Guidi M., Scozzari A., Lelli M., Lippo G. (2005). Monitoraggio del biogas diffuso dal suolo da discariche RSU: il caso di Legoli, Peccioli, Pisa. *Rifiuti Solidi*, 2005
- Sichel H.S. (1966). The estimation of means and associated confidence limits for small samples for lognormal population. *Proc. 1966 Symp. South African Institute of Mining and Metallurgy*.
- Sinclair A.J. (1974). Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Explorat.*, 3, 129-149.
- Sinclair A.J. (1991). A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plots revisited. *Journal of Geochemical Explorat.*, 41, 1-22.
- Scozzari A., Raco B., Lelli M., Lippo G. (2006). Interaction of MSW landfills with the atmosphere: measurement experience and results. *EGS-EGU*, Vienna, 2006.
- Tonani F., Miele G. (1991). Methods for measuring flow of carbon dioxide through soils in volcanic setting. *Abstract from International Conference on Active Volcanoes and Risk Mitigation*, Napoli, 27 August-1 September 1991.
- Trégourès A., Beneito A., Berne P., Gonze M.A., Sabroux J.C., Savanne D., Pokryszka Z., Tauziède C., Cellier P., Laville P., Millward R., Arnaud A., Levy F., Burkhalter R. (1999). Comparison of seven methods for measuring methane flux at a municipal solid waste landfill site. *Waste Management Research*, 17, 453 - 458.
- USEPA United States Environmental Protection Agency (2001). EPA-430-R01007, [www.epa.gov/autreach/ghginfo](http://www.epa.gov/autreach/ghginfo).
- Werner C., Cardellini C. (2006). Comparison of carbon dioxide emissions with fluid upflow, chemistry, and geologic structures at the Rotorua geothermal system. *New Zealand. Geothermics*, vol. 35, 221-238.
- Witkamp M., (1969). Cycles of temperature and carbon dioxide evolution from litter and soil. *Ecology*, 50, 922 - 924.

## Il monitoraggio della qualità dell'aria nei pressi di discariche RSU

Massimo Guidi, Elisabetta Giovenali, Carlo Grassi

Istituto di Geoscienze e Georisorse, Pisa, m.guidi@igg.cnr.it

*Monitoring of air quality close to solid waste landfill*

*Key terms:* Air monitoring, Waste landfill, Biogas

*Termini chiave:* Monitoraggio aria, Biogas, Discariche RSU

La qualità dell'aria nelle immediate vicinanze di una discarica è condizionata dalle emissioni diffuse di biogas dalla copertura dell'impianto, dalle emissioni concentrate dovute ai processi di combustione del biogas medesimo e da quelle dovute alle attività di trasporto e lavorazione del rifiuto.

Il biogas è costituito principalmente da CH<sub>4</sub> (40 V%-60 V%) e CO<sub>2</sub> (60 V%-40 V%) che da soli raggiungono quasi il 100% del volume totale. Tuttavia sono presenti in tracce numerosi prodotti organici (più di 150 diverse specie) che riflettono l'età e la complessità dei processi biologici di mineralizzazione. In generale nel biogas emesso si trovano idrocarburi alifatici ed aromatici, composti clorurati del carbonio, aldeidi alifatiche ed aromatiche, chetoni, acidi grassi, composti organici dello zolfo e dell'azoto (ad esempio Young & Parker, 1983). Molti di questi sono prodotti cancerogeni e teratogeni. Le emissioni diffuse possono poi contenere monossido di carbonio e ossidi di azoto. L'emissione di biogas prodotta da un rifiuto fresco (fase acidofila) è riconoscibile da quella generata da un rifiuto in fase avanzata di fermentazione anaerobica (fase metanogenica) anche per il diverso contenuto di sostanze organiche.

Altra fonte emissiva, ma di tipo puntuale, è data dai gas derivanti dalla combustione del biogas ed in particolare CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO e NO<sub>x</sub>. SO<sub>2</sub> deriva dall'ossidazione dei solfuri e dei prodotti organici dello zolfo che complessivamente non superano quasi mai 100 ppmv. Infine i mezzi di trasporto e di movimentazione e compattazione del rifiuto sono sorgenti di emissione di gas tipici dell'ambiente urbano. Di norma le prescrizioni riguardanti il monitoraggio dell'aria intorno ad una discarica prevedono la determinazione del CH<sub>4</sub> (tracciante ideale del biogas diffuso dalla discarica), aldeidi e chetoni, VOC (con particolare riferimento ai composti clorurati e agli aromatici), mercaptani ed H<sub>2</sub>S, ma anche

SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO e PM10. In genere non è richiesto il monitoraggio dell'ozono e delle diossine anche se questi si possono formare. Le emissioni di NO<sub>x</sub> e di importanti quantità di organici sono infatti sufficienti per poter determinare la formazione di ozono, e la combustione del biogas se non condotta in modo appropriato può favorire la formazione e quindi l'emissione di diossine (UNEP, 1999).

Ad esclusione delle emissioni provocate dai mezzi di trasporto e movimentazione terra, una discarica emette in continuazione biogas e i prodotti primari e secondari che provengono dalla sua combustione, anche dopo la sua chiusura e quindi per un tempo molto prolungato (almeno 60-70 anni). Da un certo punto di vista, si può paragonarla ad un impianto che ha una produzione continua e pressoché costante di uno stesso prodotto. Questo suggerisce la possibilità di attuare tecniche di monitoraggio che non richiedono, per la maggior parte delle sostanze, la individuazione di picchi di concentrazione, come invece avviene nel caso del traffico cittadino. Sono viceversa importanti quei prelievi che consentono di determinare valori medi giornalieri, specie per gli organici, i VOC, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO e i PM10 anche se questi possono risentire molto dell'effetto traffico e movimentazione rifiuto. Una riflessione a parte merita l'ozono il cui valore, se misurato, non può essere di tipo medio giornaliero dato il meccanismo che ne consente la formazione. Le campagne di misura dovrebbero avere durate settimanali (comprendendo anche il sabato e la domenica) e essere ripetute stagionalmente. Tuttavia non esiste una normativa di legge che dia indicazioni sul tipo di monitoraggio dell'aria da effettuare intorno ad una discarica, né un protocollo accettato. E' evidente che debba essere fatto uno sforzo per giungere a precise indicazioni di legge che tengano conto della specificità delle emissioni da discarica.

### Bibliografia

Young P.J., Parker A. (1983). The identification and possible environmental impact of trace gases and vapours in landfill

gas. Waste Management & Research, 1, 213-226.

UNEP (United Nations Environment Program)

(1999). Dioxin and furan inventories. National and regional emissions of PCDD/PCDF. UNEP Chemicals, Genève.



## **Indici**

### **Indice degli Autori**

**B**attaglia Stefano 11  
Bonari Simone 39  
Bonari Simone 49  
Boschi Chiara 5  
Bulleri Eleonora 5  
**C**ervelli Marina 11  
Continanza Davide 73  
Coppo Leonardo 73  
Cuccoli Fabrizio 19  
**D**allai Luigi 5  
Doveri Marco 29  
**F**acheris Luca 19

**G**eloni Claudio 11  
Giovenali Elisabetta 85  
Grassi Carlo 85  
Guidi Massimo 11  
Guidi Massimo 85  
**L**elli Matteo 29  
Liccioli Caterina 61  
Lippo Giovanni 39  
Lippo Giovanni 49  
**M**ontegrossi Giordano 61  
Moretti Sandro 61  
Mussi Mario 29

**N**isi Barbara 61  
**P**aoletti Emiliano 39  
Paoletti Emiliano 49  
**R**aco Brunella 29  
**T**assi Franco 19  
Tassi Franco 61  
**V**aselli Orlando 19  
Vaselli Orlando 61  
Virgili Giorgio 73

### **Indice dei termini chiave**

**B**iogas 5, 39, 49, 61, 85  
**C**amera di accumulo 73  
**C**aptazione 39  
Captazione 49  
COV 61  
**D**iscarica 5, 11, 39, 49  
Discariche RSV 85  
**E**missione di gas 19  
Emissioni 39, 49  
Emissioni 49

**F**lussi diffusi 73  
**G**C/C/IRMS 5  
Impronta digitale isotopica 29  
**L**aser IR 19  
**M**inerali argillosi 11  
Modello geochimico 11  
Monitoraggio 39, 49  
Monitoraggio aria 85  
Monitoraggio volumetrico 19

**P**ercolato 11, 29  
Processi ossidativi 61  
Ricostruzione tomografica 19  
**S**ensore per metano 73  
Suolo copertura 61  
**T**elerilevamento gas atmosferici  
19  
**V**alutazione dei corpi idrici 29

### **Key terms index**

**A**ccumulation chamber 73  
**A**ir monitoring 85  
**A**tmospheric gas remote sensing  
19  
**B**iogas 5, 39, 49, 61, 85  
**C**aptation 39, 49  
**C**lay minerals 11  
COV 61  
**D**iffuse flux 73

**E**missions 39, 49  
Emissions 49  
**G**as emission 19  
**G**C/C/IRMS 5  
**G**eochemical model 11  
**I**R laser 19  
**I**sotopic fingerprinting 29  
**L**andfill 5, 11, 39, 49  
**L**eachate 11, 29

**M**ethane detector 73  
**M**onitoring 39, 49  
**O**xidation processes 61  
**S**oil coverage 61  
**T**omographic reconstruction 19  
**V**olumetric monitoring 19  
**W**aste landfill 85  
**W**ater body assessment 29



Finito di stampare  
nell'ottobre 2008  
presso  
Media Print, Livorno

## Note per gli autori

**Lingua.** La lingua ufficiale della rivista è l'Italiano, ma sono benvenuti anche lavori in Inglese e, occasionalmente, si accettano anche lavori nelle altre lingue più diffuse della Unione Europea (Francese, Spagnolo, Tedesco). Tutti gli articoli devono essere preceduti da un riassunto in Inglese (Abstract), a sua volta preceduto dal titolo dell'articolo tradotto in Inglese. Le didascalie delle Figure e delle Tabelle, nella lingua originale dell'articolo, devono avere anche la traduzione in Inglese. Dopo l'Abstract in Inglese, ogni articolo in lingua diversa dall'Inglese inizierà con un riassunto nella lingua dell'articolo.

**Invio del manoscritto.** Ogni manoscritto proposto per la stampa dovrà essere inviato al seguente indirizzo di posta elettronica: [giornale@geoitalia.org](mailto:giornale@geoitalia.org). I manoscritti saranno revisionati da almeno due revisori. Gli autori sono invitati a segnalare i nomi di studiosi che potrebbero revisionare il manoscritto, senza che questo costituisca un impegno per la rivista. La politica della rivista per la revisione dei manoscritti prevede che il nome dei revisori non sia segreto, salvo il caso di specifica richiesta da parte dei revisori stessi. L'invio di un manoscritto alla rivista significa che lo stesso rappresenta un'opera di ingegno originale degli autori, che il manoscritto non è stato pubblicato in precedenza e che non è stato inviato contemporaneamente ad altre riviste.

**Preparazione del manoscritto.** Il manoscritto deve essere preparato con un word processor, con interlinea doppia, in una sola colonna e con ampi margini. L'Abstract in Inglese non deve superare le 150 parole, deve essere formato da un unico paragrafo, non deve contenere citazioni bibliografiche e neppure riferimenti al testo. L'Abstract deve essere considerato come un testo autosufficiente, che può essere diffuso anche separatamente dall'articolo. Il riassunto nella lingua originale dell'articolo può essere più lungo, senza tuttavia superare le 500 parole.

Gli autori sono invitati ad utilizzare la terminologia della IUGS e le unità di misura S.I.

La prima pagina dovrà contenere il titolo dell'articolo il nome (per esteso) ed il cognome degli autori, il nome dell'Istituzione di appartenenza e l'indirizzo e-mail di ogni autore, l'Abstract in Inglese. Dovrà essere inoltre indicato a quale degli autori deve essere inviata la corrispondenza relativa all'articolo (autore corrispondente) e, per quest'ultimo dovrà essere indicato anche l'indirizzo postale e il numero del Fax. Dalla seconda pagina in poi troverà posto il riassunto nella lingua dell'articolo ed il testo dell'articolo. Non utilizzare per il titolo del lavoro il carattere tutto maiuscolo.

Le didascalie delle Figure e delle Tabelle e la Bibliografia dovranno trovare posto in pagine separate da quelle del testo.

**Citazioni bibliografiche.** Nel testo, le citazioni bibliografiche possono avere due forme: (a) tra parentesi rotonda il cognome (o i cognomi) dell'autore, seguito da una virgola e dall'anno di pubblicazione dell'articolo, (b) il cognome dell'autore (o degli autori) seguito dall'anno di pubblicazione tra parentesi rotonda. Non utilizzare per le citazioni nel testo il maiuscoletto o il carattere tutto maiuscolo. L'espressione *et alii* è preferita a quella *et al.* Tutte le citazioni nel testo devono trovare corrispondenza nella Bibliografia e viceversa.

**Tabelle.** Le Tabelle devono essere compilate in fogli separati e devono essere numerate secondo la loro successione nel testo. Le Tabelle potranno essere accompagnate da una didascalia esplicativa del contenuto. Nel testo si dovranno trovare riferimenti a tutte le Tabelle, nella forma: Tabella 1, Tabella 2 ecc.

**Figure.** Tutte le Figure devono essere numerate secondo la loro posizione nel testo, nel quale si devono trovare riferimenti a tutte le Figure, nella forma: Figura 1, Figura 2 ecc.

Le scritte presenti nei disegni devono avere dimensioni adeguate, e comunque devono essere leggibili anche dopo l'eventuale riduzione della dimensione del disegno. Nel preparare i disegni sarà necessario tenere conto del formato della pagina di stampa.

Le fotografie devono essere di buona qualità, in modo da essere leggibili anche nella stampa.

Gli autori che rivogliono indietro gli originali delle Figure devono comunicarlo al momento dell'invio del lavoro o, al più tardi, quando restituiscono le bozze.

**Bibliografia.** I riferimenti bibliografici devono essere riportati in ordine alfabetico, utilizzando il carattere normale, cioè senza maiuscoletto, tutto maiuscolo, corsivo o grassetto. La forma deve essere la seguente: "Cognome, N., 2005. Titolo dell'articolo per esteso. Nome della rivista 24 (2), 234-251". Gli ultimi numeri rappresentano: il numero del volume, (il numero del fascicolo, se è necessario), le pagine iniziale e finale dell'articolo.

**Testo finale per la stampa.** Completato il processo di revisione, gli autori dovranno redigere il testo finale per la stampa in forma elettronica e con le seguenti modalità. Il manoscritto dovrà essere suddiviso in differenti files, contenenti rispettivamente: (a) Titolo, Autori, Titolo in Inglese ed Abstract; (b) Riassunto e Testo; (c) Didascalie delle Figure e delle Tabelle; (d) Bibliografia; (e) Tabelle; (f) Figure (eventualmente). Ogni file deve avere un nome che permetta di riconoscere facilmente il contenuto del file.

Il testo deve essere in una sola colonna, con interlinea singola, non giustificato a destra, senza spaziatura alla fine dei paragrafi e con il minimo di formattazione automatica.

**Bozze.** Sarà predisposta una sola serie di bozze, che saranno inviate all'autore corrispondente per essere controllate prima della stampa. E' necessario che gli autori non facciano sulle bozze correzioni che consistono in una modifica del testo accettato per la stampa.

**Estratti.** Di ogni articolo saranno predisposti 25 estratti gratuiti. Ulteriori copie degli estratti devono essere ordinate, a pagamento, in occasione della restituzione delle bozze.

**Contributo per la stampa.** L'Aiga richiede agli autori un contributo per la stampa pari a 18 Euro per ogni facciata del lavoro.

