



**DISCARICA DI BURIANO
COMUNE DI MONTECATINI VAL DI CECINA**



**PROGETTO DI CHIUSURA IN SICUREZZA DELLA DISCARICA
FINALIZZATA ALLA GESTIONE POST CHIUSURA AI SENSI DEL D.LGS.
36/2003**

ALLEGATO B

**MONITORAGGIO DELLE EMISSIONI DIFFUSE DI CO₂ E DI
CH₄ ALL'INTERFACCIA ARIA-SUOLO PRESSO LA DISCARICA
DI BURIANO
I SEMESTRE 2015 -
(a cura di TerreLogiche)**

**Monitoraggio delle emissioni diffuse di CO₂ e di CH₄ all'interfaccia
aria-suolo presso la discarica di Buriano (Montecatini V. di Cecina -
PI) gestita da ASV Azienda Servizi Val di Cecina SpA.**

I Semestre 2015

| | | | |
|--|-----------|---|--|
| Codice commessa: AMB_057_2014 | | Cliente: Azienda Servizi Val di Cecina SpA | Località: Buriano – Montecatini V.d.C. (PI) |
| Oggetto: Report conclusivo sulla prima campagna di monitoraggio 2015 riguardante la stima e la mappatura delle emissioni diffuse di biogas rilasciate attraverso le coperture della discarica di Buriano. | | | |
| Rev. n. | del | Redatto da | Approvato da: |
| 00 | 7/07/2015 | Dr. Raffaele Battaglini | Dr. Massimo Guidi |
| | |  |  |

Indice

| | |
|---|----|
| 1. Introduzione | 4 |
| 2. Descrizione del lavoro di terreno e di laboratorio..... | 5 |
| 3. Analisi dei dati raccolti: flussi di CO ₂ e CH ₄ | 7 |
| 4. Stima del flusso di biogas emesso dal corpo discarica..... | 11 |
| 5. Carte di isoflusso..... | 12 |
| 6. Stima del biogas non captato ed efficienza della captazione | 19 |
| 7. Conclusioni..... | 22 |
| 8. Appendice 1: Metodi utilizzati per la determinazione dei flussi di biogas .. | 23 |
| 9. Appendice 2: Metodologie statistiche e geostatistiche utilizzate | 26 |
| 10. Appendice 3: Misure di flusso..... | 28 |
| 11. Appendice 4: Considerazioni sull'influenza dei dati meteo | 30 |
| 12. Bibliografia..... | 33 |

Evidenza delle Revisioni

| Rev. | del | Oggetto |
|------|-----------|-----------------|
| 00 | 7/07/2015 | Prima Emissione |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

1. Introduzione

L'azienda Servizi Val di Cecina Spa ha incaricato TerreLogiche S.r.l. di eseguire, per l'anno 2015, due campagne di monitoraggio delle emissioni diffuse all'interfaccia aria-suolo presso l'impianto di smaltimento rifiuti di Buriano, nel Comune di Montecatini Val di Cecina (PI).

A tale scopo sono state eseguite misure dirette del flusso di CH₄, CO₂ utilizzando il metodo della camera di accumulo, questo rapporto illustra i risultati ottenuti dall'elaborazione delle misure realizzate nella prima delle due campagne. Per una descrizione della strumentazione utilizzata e degli aspetti teorici relativi al metodo della camera di accumulo si rimanda all'Appendice 1.

La stima delle emissioni diffuse totali è stata eseguita utilizzando i metodi della statistica mineraria (Sinclair, 1974; 1991, Sichel, 1966), mentre attraverso l'uso della geostatistica, in particolare il metodo di interpolazione del *kriging* (Krige 1951; Matheron, 1962; 1965; 1969; 1970), sono state costruite le mappe di flusso e della deviazione standard sulla stima. Queste permettono di individuare aree di degassamento anomalo eventualmente presenti sulla copertura. La descrizione dettagliata delle metodologie utilizzate è riportata in Appendice 2

Lo scopo di questo lavoro è duplice: da un lato valutare il flusso di biogas emesso all'interfaccia aria-suolo in conformità con quanto richiesto dal D. Lgs 36/2003 (allegato 2, Piano di Sorveglianza e Controllo) recepito completamente dal 152/2006; dall'altro migliorare la gestione dell'impianto di captazione stimando la quantità di biogas non captato.

Di seguito saranno descritte le attività eseguite e i risultati salienti conseguiti.

2. Descrizione del lavoro di terreno e di laboratorio

Il 19 giugno 2015, sono state effettuate 96 misure di flusso di CO₂ e CH₄ sulla copertura della discarica di Buriano (Montecatini VdC – PI). Le indagini hanno interessato le porzioni di impianto con copertura definitiva o semi definitiva, non sono state effettuate misure in corrispondenza della zona di conferimento rifiuti e nelle aree con copertura provvisoria. In totale la superficie monitorata è pari a circa 17500 m², su cui è stata realizzata una maglia di campionamento delle dimensioni di circa 13 m x 13 m (un punto di misura ogni 182 m²). L'ubicazione dei punti di misura è riportata in Figura 1. Le misure sono state realizzate con il metodo della camera d'accumulo. I principi di questa metodologia sono riportati in Appendice 3. Le misure sono state realizzate utilizzando uno strumento portatile equipaggiato con un sensore IR di tipo LI-COR LI 820, per la misura in continuo della concentrazione della CO₂ (range 0-20000 ppmv, accuratezza analitica 2%), ed un sensore IR e West Systems WSHC per la misura in continuo della concentrazione del CH₄ (range of 0-50000 ppmv, accuratezza analitica 5%).



Figura 1. Ubicazione delle misure di flusso di CO₂ e CH₄ eseguite nel giugno 2015.

Prima dell'effettuazione delle misure in campo l'apparato di misura è stato calibrato in laboratorio tramite l'imposizione, su banco di prova, di flussi noti di miscele di gas standard (50% CO₂ + 50% CH₄ e 2% CO₂ + 1% CH₄ in N₂). I risultati della calibrazione sono riportati in forma grafica in Figura 2. Le equazioni delle curve di calibrazione sono state utilizzate per la conversione del dato di campagna, espresso in ppm s⁻¹, nell'unità di misura mol m⁻² d⁻¹.

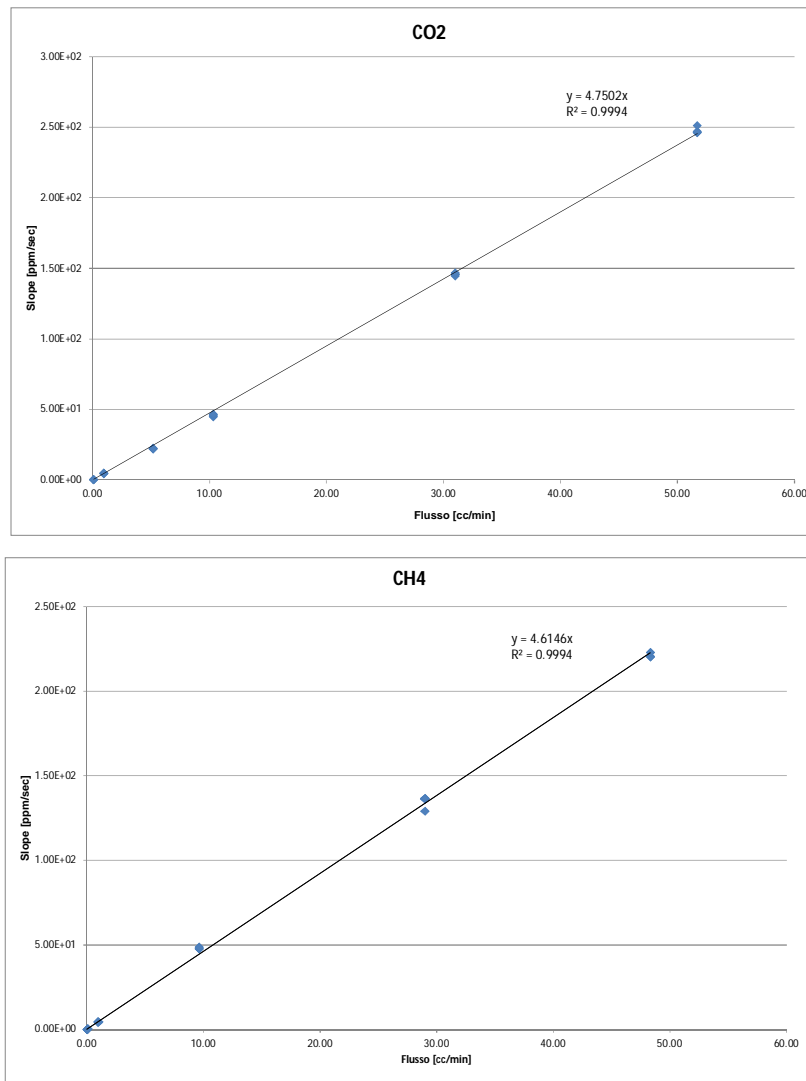


Figura 2. Curve di calibrazione dello strumento utilizzato.

Poiché l'emissione di gas dal suolo, oltre che dalle proprietà della copertura, è influenzata dalle condizioni atmosferiche, per verificare l'effettiva presenza di variazioni legate a mutamenti delle condizioni meteorologiche, sono state ripetute alcune misure sui medesimi punti di controllo; tali ripetizioni hanno restituito valori compatibili con la riproducibilità strumentale, si può pertanto ritenere che, almeno nei siti di controllo, le oscillazioni dei parametri meteo, comunque trascurabili in virtù del breve tempo di esecuzione delle misure, non abbiano comportato variazioni significative del flusso emesso. Per maggiori dettagli sull'influenza delle condizioni meteorologiche sulle misure di flusso si rimanda all'Appendice 4.

3. Analisi dei dati raccolti: flussi di CO₂ e CH₄.

I risultati delle 96 misure di flusso di CO₂ e CH₄ saranno di seguito analizzati con gli strumenti propri della statistica monovariata al fine di comprendere la distribuzione del data set, cercando di sintetizzarne le principali peculiarità. In Tabella 1 sono riportati per ciascuna delle due componenti e per la loro somma, i parametri statistici principali, tra cui gli indici centrali (media e mediana) e i parametri che descrivono l'ampiezza del dominio delle misure (min, max e deviazione standard) e la forma (asimmetria e curtosi) delle rispettive distribuzioni di frequenza. Come si può osservare i valori mediani dei flussi delle due componenti sono paragonabili, meno simili sono invece i valori medi; infine vi è una differenza apprezzabile nella deviazione standard e nell'asimmetria, segno della presenza di distribuzioni di frequenza piuttosto differenti.

Tabella 1. Parametri statistici relativi alle misure di flusso di CO₂ e CH₄. Dati in mol m⁻² d⁻¹.

| | N Validi | Media | Mediana | Minimo | Massimo | Dev.Std. | Asimmetria | Curtosi |
|---|----------|-------|---------|--------|---------|----------|------------|---------|
| Flusso CO ₂ | 96 | 0.83 | 0.38 | 0.00 | 7.45 | 1.16 | 3.25 | 13.06 |
| Flusso CH ₄ | 96 | 0.33 | 0.22 | 0.00 | 4.48 | 0.58 | 5.25 | 32.91 |
| Flusso (CO ₂ +CH ₄) | 96 | 1.16 | 0.67 | 0.00 | 9.30 | 1.54 | 3.34 | 13.03 |
| Ln Flusso CO ₂ | 95 | -0.75 | -0.95 | -2.68 | 2.01 | 1.02 | 0.51 | -0.34 |
| Ln Flusso CH ₄ | 64 | -1.04 | -0.97 | -2.33 | 1.50 | 0.70 | 0.99 | 2.92 |
| Ln Flusso (CO ₂ +CH ₄) | 95 | -0.38 | -0.36 | -2.68 | 2.23 | 1.03 | 0.16 | -0.27 |

Tali differenze possono essere facilmente osservate negli istogrammi di Figura 3, per la costruzione dei quali è stato utilizzato l'algoritmo di Scott (1979), che permette di determinare l'ampiezza ottimale degli intervalli di calcolo, secondo la relazione:

$$h = 3.5 * S / (n^{1/2})$$

dove h è l'ampiezza degli intervalli, n è il numero di osservazioni e S la deviazione standard. Gli istogrammi, costruiti sia sui valori misurati che sui valori logaritmici, sono riportati in Figura 3. Come si può osservare i due istogrammi in alto, relativi ai valori naturali, riflettono nella loro forma l'asimmetria rilevata in Tabella 1, con la presenza dei valori più elevati separati da diversi intervalli di categoria vuoti rispetto al resto del data set. Gli istogrammi relativi ai valori logaritmici appaiono di più semplice lettura, in questo caso la CO₂ sembra mostrare una distribuzione assimilabile ad una Lognormale, mentre per il CH₄ si evidenzia la probabile presenza di una polimodalità dell'insieme.

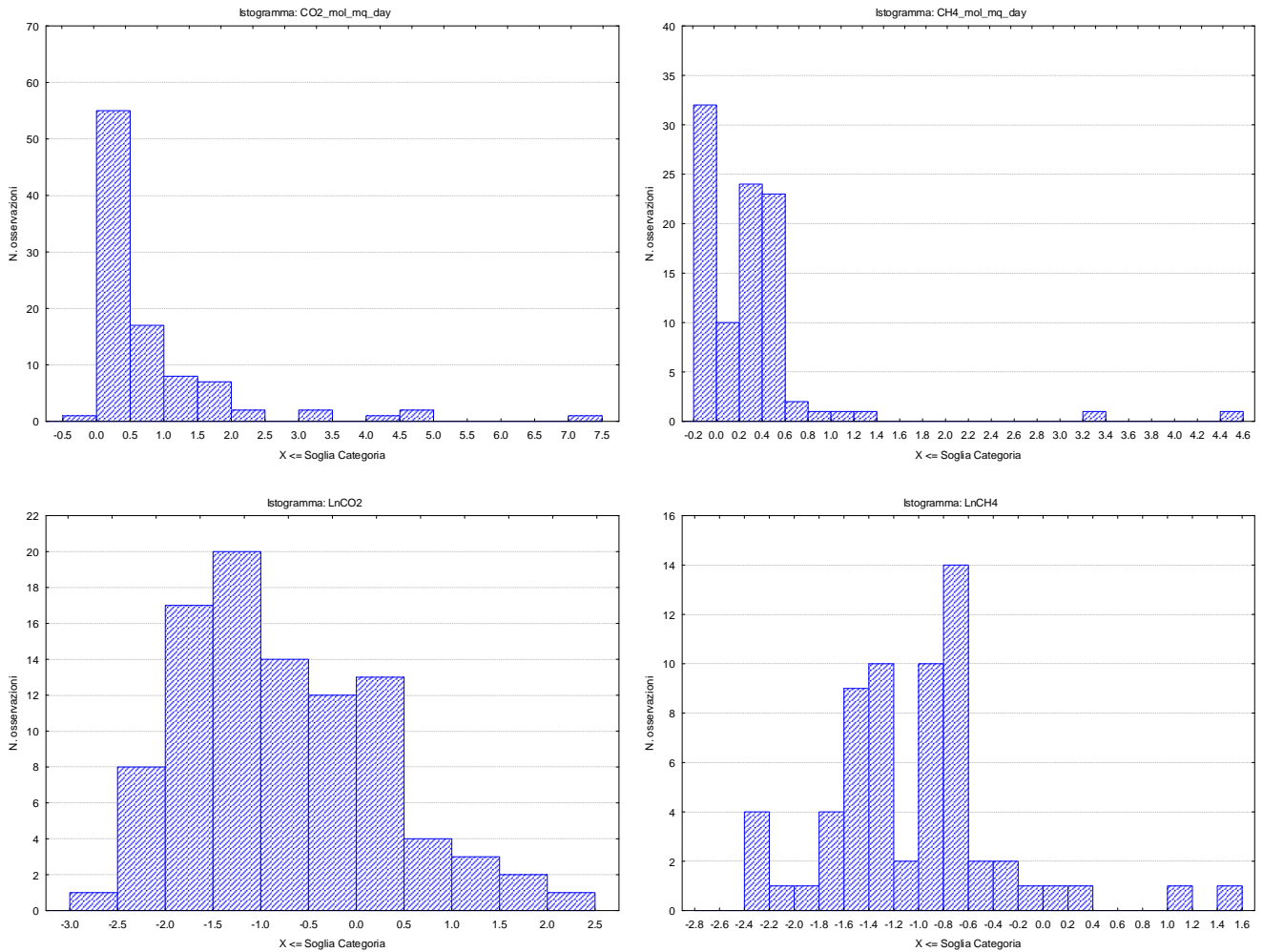


Figura 3. Istogrammi del flusso di CO₂ (a sn) e CH₄ (a dx). In alto i valori naturali, in basso i valori logaritmici.

Dal punto di vista numerico gli istogrammi sopra riportati possono essere tradotti in tabelle di frequenza. Dall'analisi della Tabella 2 si nota che solo una misura è risultata essere inferiore al limite di rilevabilità strumentale per la CO₂ (0.01 mol/m²*giorno), mentre 55 misure (57% totale) ricadono nell'intervallo $0 < x \leq 0.5$ mol/m²*giorno.

Per quanto riguarda il flusso di CH₄ (Tabella 3), si osserva che 32 misure sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale (0.05 mol/m²*giorno), indicando che oltre il 33% della superficie indagata non emette flussi misurabili di metano. Un ulteriore 48% circa delle misure ricade nell'intervallo $0 < x \leq 0.5$ mol/m²*giorno.

Tabella 2. Tabella di frequenza relativa al flusso di CO₂ (valori in moli/m² giorno).

| Flusso CO ₂ (moli/m ² giorno) | Conteggi | Conteggi Cumulati | Percentuale dei Validi | % Cumul. dei Validi |
|--|----------|-------------------|------------------------|---------------------|
| $x \leq 0$ | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 |
| $0 < x \leq .5$ | 55 | 56 | 57.3 | 58.3 |
| $.5 < x \leq 1.0$ | 17 | 73 | 17.7 | 76.0 |
| $1.0 < x \leq 1.5$ | 8 | 81 | 8.3 | 84.4 |
| $1.5 < x \leq 2.0$ | 7 | 88 | 7.3 | 91.7 |
| $2.0 < x \leq 2.5$ | 2 | 90 | 2.1 | 93.8 |
| $3.0 < x \leq 3.5$ | 2 | 92 | 2.1 | 95.8 |
| $4.0 < x \leq 4.5$ | 1 | 93 | 1.0 | 96.9 |
| $4.5 < x \leq 5.0$ | 2 | 95 | 2.1 | 99.0 |
| $7.0 < x \leq 7.5$ | 1 | 96 | 1.0 | 100.0 |

Tabella 3. Tabelle di frequenza relative ai dati di flusso di CH₄ (valori in moli/m² giorno).

| Flusso CH ₄ (moli/m ² giorno) | Conteggi | Conteggi Cumulati | Percentuale dei Validi | % Cumul. dei Validi |
|--|----------|-------------------|------------------------|---------------------|
| $x \leq 0$ | 32 | 32 | 33.3 | 33.3 |
| $0.0 < x \leq .5$ | 46 | 78 | 47.9 | 81.3 |
| $.5 < x \leq 1.0$ | 14 | 92 | 14.6 | 95.8 |
| $1.0 < x \leq 1.5$ | 2 | 94 | 2.1 | 97.9 |
| $3.0 < x \leq 3.5$ | 1 | 95 | 1.0 | 99.0 |
| $4.0 < x \leq 4.5$ | 1 | 96 | 1.0 | 100.0 |

Maggiori indicazioni sulla distribuzione delle misure possono essere tratte tramite la costruzione delle curve di probabilità cumulata o delle curve quantile-quantile (QQ-Plot). In questo tipo di grafici i valori osservati di una variabile sono tracciati contro i corrispondenti quantili teorici. Un buon adattamento della distribuzione teorica sui valori osservati è indicato da una disposizione in linea retta dei valori rilevati. Questi metodi permettono pertanto di riconoscere facilmente l'esistenza di più popolazioni, la cui presenza sul diagramma è indicata dal formarsi di punti di flesso. Le QQ-Plot del logaritmo naturale del flusso di CO₂ e CH₄ sono riportate in Figura 4. Come si può osservare, da questo tipo di elaborazione risulta la presenza di due popolazione (Lognormali) sia per la CO₂ che per il CH₄. La suddivisione dei data set così ottenuta sarà ripresa e utilizzata nel paragrafo successivo per la valutazione delle emissioni complessive con il metodo del *partitioning* (Sinclair 1974; 1991).

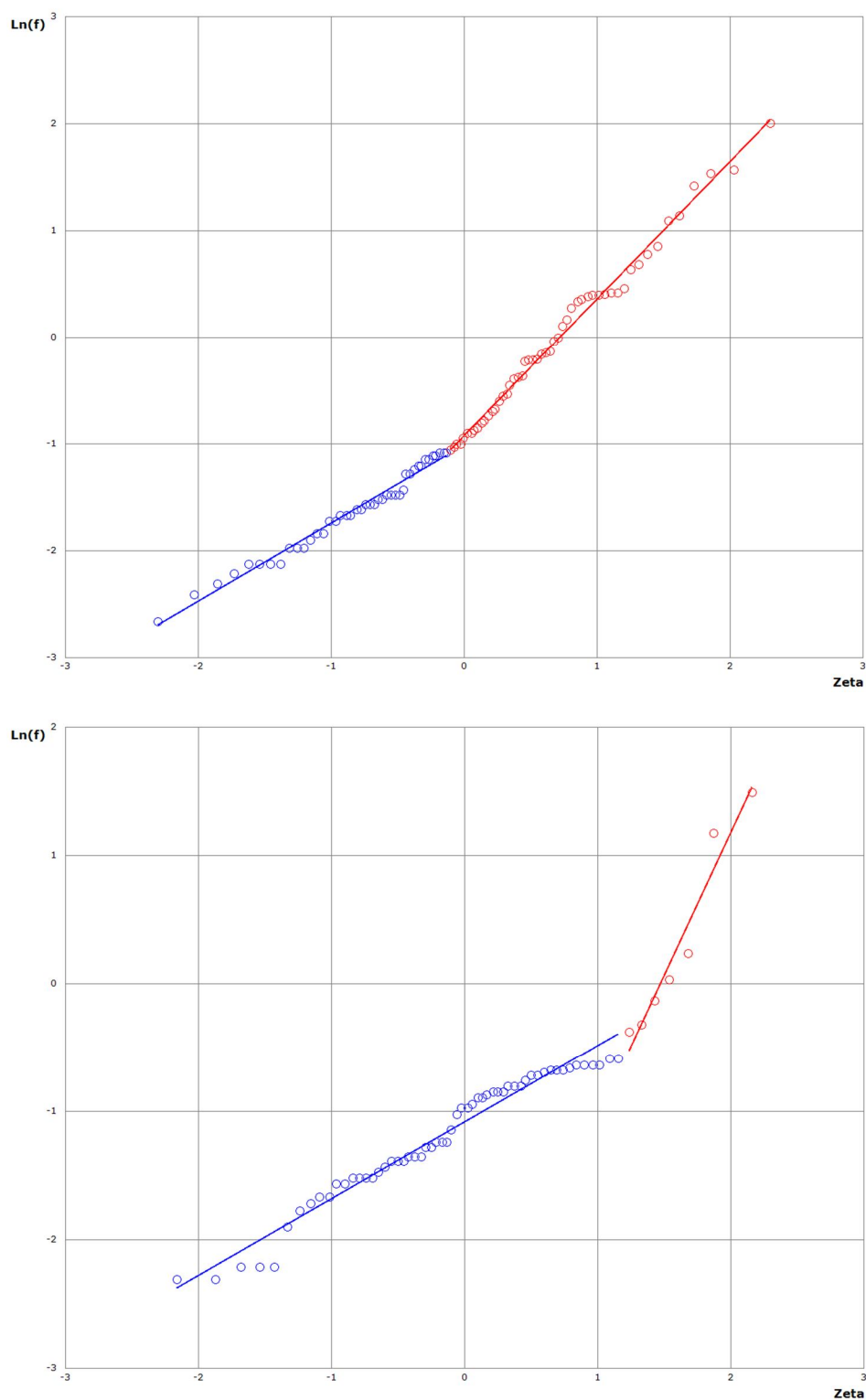


Figura 4. Curva di probabilità cumulata del Ln flussoco₂ (in alto) e del del Ln flussoco₂ (in baso).

4. Stima del flusso di biogas emesso dal corpo discarica.

Come accennato in precedenza la valutazione dell'emissione in atmosfera viene effettuata attraverso il metodo descritto da Sinclair (Sinclair 1974, 1991). Tale approccio si basa sul *partitioning*, ossia sulla individuazione di famiglie statistiche tramite la costruzione delle curve di probabilità cumulata o delle QQ-Plot viste in precedenza. Con questo sistema, una volta individuati i sottoinsiemi che costituiscono il data set complessivo, è possibile, per ciascuno di essi determinarne la proporzionalità reciproca, nonché i principali parametri statistici. Facendo inoltre uso delle tabelle di Sichel (Sichel, 1966), sulla base di numerosità e deviazione standard delle famiglie statistiche individuate, è possibile determinare per ciascuna di esse i limiti di confidenza al 95%.

L'elaborazione statistica appena descritta, che ha lo scopo di valutare la quantità totale di biogas emesso, deve essere preceduta da un'analisi critica dei dati volta a verificare l'eventuale presenza di valori *outliers*, ossia di valori statisticamente anomali. Il primo passo consiste nel discriminare le popolazioni che caratterizzano il set di dati. La ricerca degli *outliers* può essere eseguita sull'intero campione di dati ha senso solo se si è in presenza di un'unica popolazione. Nel caso in cui il data set sia rappresentativo di popolazioni diverse, i valori *outliers* devono essere determinati prendendo in considerazione solo la popolazione caratterizzata dai valori più elevati.

Nel caso presente, vista la distribuzione delle misure evidenziata dalle QQ-Plot di Figura 4, la ricerca degli *outliers* è stata effettuata attraverso la realizzazione dei Box Plot (Figura 5) costruiti sui valori logaritmici delle famiglie di valori più elevati dei due gas, costituite, rispettivamente, da 52 misure per la CO₂ e da 7 misure per il CH₄. Con questo metodo, nessuna delle misure acquisite si configura come *outlier*.

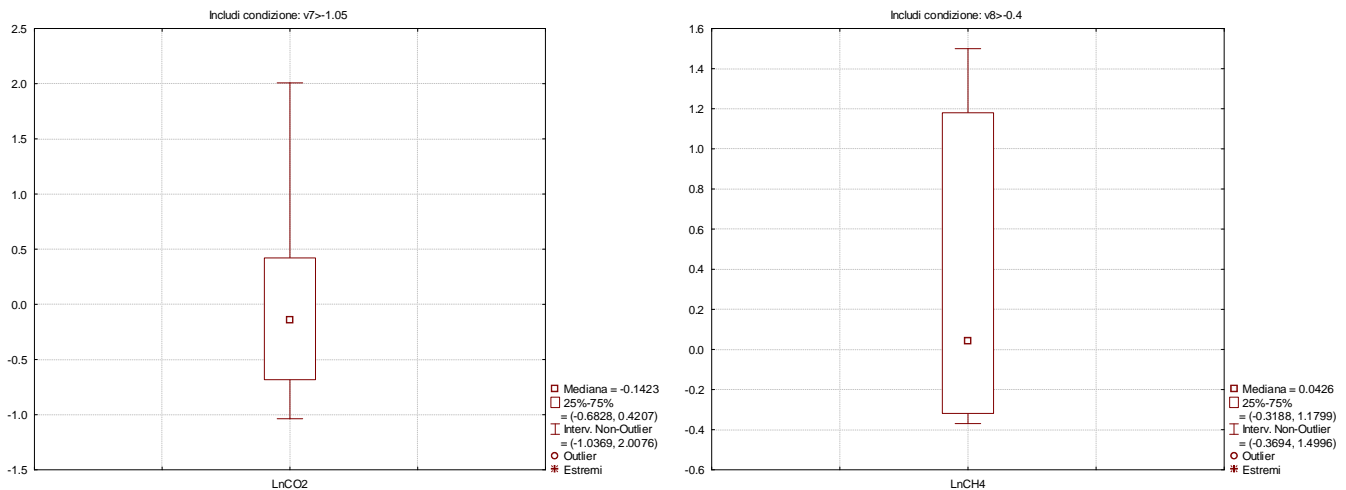


Figura 5. Box Plot per i valori del Ln flussoco₂ e Ln flussoch₄.

Sulla base delle famiglie riconosciute seguendo la procedura della statistica presentata da Sinclair (Sinclair 1974; 1991) e utilizzando i coefficienti di Sichel (1966), sono stati quindi individuati i parametri statistici delle diverse popolazioni e determinate le emissioni in atmosfera corrispondenti con i relativi intervalli di confidenza al 95% (Tabella 4).

Tabella 4. Caratteristiche statistiche delle famiglie individuate.

| | Misure | Media | Varianza | Sichel-V | Flusso (Nm ³ /h) | Limiti al 95% di confidenza (Nm ³ /h) | |
|---|--------|-------|----------|----------|-----------------------------|--|-------------|
| LnFlusso CO ₂ (mol/m ² g) | | | | | | | |
| 1 | 52 | -0.01 | 0.58 | 1.34 | 11.5 | 14.5 | 9.6 |
| 2 | 43 | -1.63 | 0.16 | 1.08 | 1.5 | 1.8 | 1.4 |
| Tot CO ₂ | | | | | 13.0 | 16.3 | 11.0 |
| LnFlusso CH ₄ (mol/m ² g) | | | | | | | |
| 1 | 7 | 0.31 | 0.55 | 1.3 | 2.1 | 6.5 | 1.3 |
| 2 | 57 | -1.2 | 0.24 | 1.13 | 3.3 | 3.7 | 2.9 |
| Tot CH ₄ | | | | | 5.3 | 10.2 | 4.2 |
| TOTALE | | | | | 18.4 | 26.5 | 15.2 |

Dalle elaborazioni condotte, i cui risultati sono sintetizzati in Tabella 4, risulta che l'emissione totale di biogas (CO₂+CH₄) rilasciato dall'intera area studiata è pari a circa 18 m³/h con i limiti di confidenza al 95% rispettivamente pari a 15 e 27 m³/h. Il dato complessivo è dato da una emissione di CO₂ pari a 13 (11÷16) m³/h e da una emissione di metano pari a circa 5 (4÷10) m³/h. Per quest'ultimo il valore relativamente elevato del limite di confidenza superiore è legato alla asimmetria della famiglia di valori più elevati

In termini di flusso specifico, ossia per unità di superficie, le emissioni stimate equivalgono a circa 1.1 (0.9÷1.5) L/m² h, con un contributo della CO₂ pari a circa 0.7 (0.6÷0.9) L/m² h ed un efflusso di metano pari a circa 0.3 (0.2÷0.6) L/m² h.

Un confronto con i dati pregressi, forniti dalla Committenza, mostra innanzitutto un netto miglioramento nella definizione dei limiti di confidenza. Questo affinamento delle stime, di fatto, non rende plausibile il confronto delle stime attuali con i due monitoraggi 2014 se non limitando il raffronto ai soli valori centrali. In questo caso risulta che le emissioni di CO₂ sono sostanzialmente comparabili con quanto rilevato nel II semestre 2014 (11 [6÷16] m³/h), mentre si registra una significativa diminuzione delle emissioni di metano che nella campagna precedente risultavano essere pari a 24 (12÷186) m³/h. Il raffronto tra le emissioni specifiche segnala, viceversa, una leggera crescita delle emissioni di CO₂ (0.5 [0.3÷2.4] L/m² h nel II semestre 2014) e una chiara diminuzione delle emissioni di CH₄ (1.1 [0.6÷8.6] L/m² h nel II semestre 2014).

5. Carte di isoflusso

Il problema della stima di valori di una variabile continua nello spazio a partire da punti di misura discreti può essere affrontato in vari modi. In generale i metodi utilizzati possono essere suddivisi in due categorie:

- 1) metodi deterministici
- 2) metodi geostatistici

Nei primi, utilizzando dati puntuali (o lineari) è stata ricostruita una superficie continua rappresentativa della quota topografica del dominio di studio. Il processo attraverso il quale tale ricostruzione viene eseguita si basa sull'assunto della presenza di una legge preordinata che

regola la dipendenza della variabile in un dato punto nello spazio alla distanza e al valore della stessa variabile nei punti circostanti. Questo tipo di dipendenza, nei metodi di tipo deterministico, è definita a priori e completamente determinata. Gli esempi più classici sono *nearest neighbor* (NN; vicino più prossimo), *moving average* (medie mobili), *Inverse Distance Weighted* (inverso della distanza, inverso del quadrato della distanza, ecc.), *spline*, i poligoni di *Voronoi*, ecc.

La base comune a tutti i metodi deterministici, è che la valutazione del valore della variabile continua viene eseguita con un approccio aprioristico non dipendente dalla variabile in esame e da come questa si comporta nello spazio, cioè dalla sua struttura. In assenza di questo legame tra metodo di interpolazione e variabile studiata, ogni valutazione su quale sia la più corretta rappresentazione della variabile con metodi deterministici è puramente soggettiva. Non vi è cioè possibilità né di capire quale dei diversi approcci deterministici sia realmente il più idoneo a rappresentare la variabile né, tantomeno, quali siano gli errori e le informazioni artificiali introdotte con il processo di interpolazione. Le tecniche che permettono di ovviare a queste problematiche sono, appunto, quelle introdotte ed elaborate dalla geostatistica. L'approccio, infatti, tenendo conto della struttura spaziale della variabile analizzata, fornisce anche gli strumenti per valutare la precisione, in termini di varianza, della stima effettuata.

Il metodo si basa sull'osservazione che variabili spaziali, quali la maggior parte dei parametri ambientali, possono presentare un certo grado di "continuità" o di correlazione spaziale. Questa idea viene definita in geostatistica introducendo il concetto di "variabile regionalizzata" secondo cui la variazione spaziale di un qualunque parametro può essere espressa come la somma di due componenti principali: una componente fissa, ed una componente casuale o variabile random che segue una specifica distribuzione (Clark, 1979). La geostatistica considera la variabile regionalizzata $z(x_i)$ come una particolare realizzazione della variabile random $Z(x_i)$ nel punto x_i . (Clark, 1979).

Il metodo grafico più utilizzato in geostatistica per descrivere la correlazione spaziale delle variabili è il semivariogramma (o variogramma) che consiste in una funzione che interpola le semivarianze dei valori osservati in gruppi di coppie di punti a determinate distanze.

L'equazione della semivarianza è:

$$\gamma(h) = \frac{\sum_{n(h)} (z(x+h) - z(x))^2}{n(h)}$$

in cui z è il valore di una misura in un particolare punto, h è la distanza tra i punti e n è il numero delle coppie di punti distanti h . In Figura 6 è mostrato il semivariogramma con i parametri che lo caratterizzano.

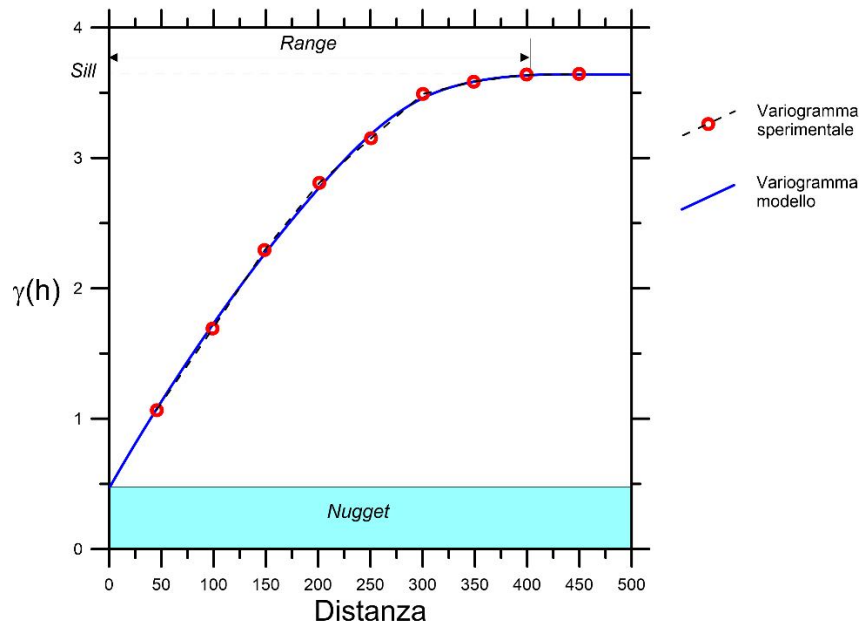


Figura 6. Caratteristiche del semivariogramma e parametri che lo definiscono. I punti rossi rappresentano il semivariogramma sperimentale, la linea continua blu raffigura il modello matematico.

La velocità con cui cresce la semivarianza riflette il grado di diversità all'aumentare della distanza tra i campioni. La semivarianza può aumentare all'infinito se la variabilità del fenomeno non ha limiti; al contrario, se il variogramma raggiunge un valore limite, chiamato *sill*, significa che esiste una distanza oltre la quale $Z(x)$ e $Z(x+h)$ non sono più correlati. Questa distanza è chiamata *range* che, in generale, dà il senso esatto del concetto di area di influenza del campione (Chiles e Delfiner, 1999). Un'altra caratteristica del semivariogramma è l'effetto *nugget* che si ha quando per h (distanza tra le coppie di punti) che tende a zero, $\gamma(h)$ tende ad un valore diverso da zero (Chiles e Delfiner, 1999). Ciò significa che per quanto piccola sia la distanza considerata tra due campioni ($h \rightarrow 0$) o, al limite, misurando 2 volte lo stesso campione ($h=0$), si riscontra comunque una differenza tra i valori misurati. Questo suggerisce che se un semivariogramma è caratterizzato dal *sill* e dall'effetto *nugget* significa che una certa percentuale di variazione nei valori dei campioni è random, non prevedibile e costante (Clark, 1979).

Al fine di tracciare le curve di iso-valore, la geostatistica offre tecniche di interpolazione spaziale che, in funzione del miglior modello che interpola il semivariogramma sperimentale, forniscono delle stime sul valore assunto dalla variabile regionalizzata in punti non campionati in base a dati rilevati su punti vicini. Il metodo più utilizzato 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; Chauvet, 1991; Chauvet, 1993; Chauvet e Galli, 1982, Armstrong, 1984a; Armstrong 1984b; Wackernagel, 1995), e presentato da molti autori (Clark, 1979; David, 1977; Davis, 1986). Il kriging consente anche di stimare la precisione (varianza della stima) nei siti dove non sono state effettuate le misure sperimentali.

Nel caso presente, per la realizzazione delle carte è stato costruito il semivariogramma sperimentale partendo dai dati log-trasformati del flusso totale di biogas ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$). Dopo di ciò è stato definito il modello matematico che descrive la correlazione spaziale tra i vari punti di

misura utilizzando il metodo del "trial and error". La Figura 7 mostra il modello matematico sovrapposto al semivariogramma sperimentale. Il modello matematico scelto, che rappresenta l'andamento della varianza all'aumentare della distanza tra le coppie di punti, è caratterizzato dalla presenza di una componente sferica ($scale = 21\text{ m}$, $sill = 0.5$) e da un effetto *nugget* ($sill = 0.1$).

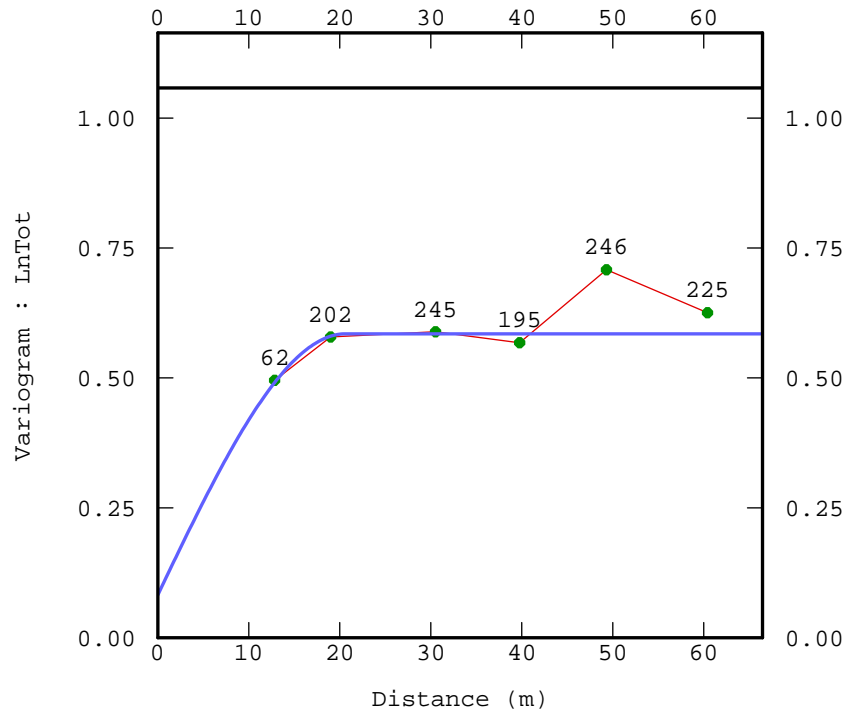


Figura 7. I punti blu rappresentano il semivariogramma sperimentale omnidirezionale relativo al logaritmo naturale delle misure del flusso di biogas, la linea continua rossa rappresenta il modello matematico scelto.

Il modello scelto è stato convalidato mediante la tecnica della *cross-validation* che permette di evidenziare quali siano i dati non riproducibili in modo affidabile dal modello scelto. Il processo consiste nell'eliminare iterativamente ciascuna delle misure e nel ricalcolarne il valore sulla base dei parametri del modello. I risultati, riportati in forma grafica in Figura 8, mostrano che per 2 punti di misura i dati calcolati differiscono di oltre 2.5σ rispetto ai corrispondenti valori misurati.

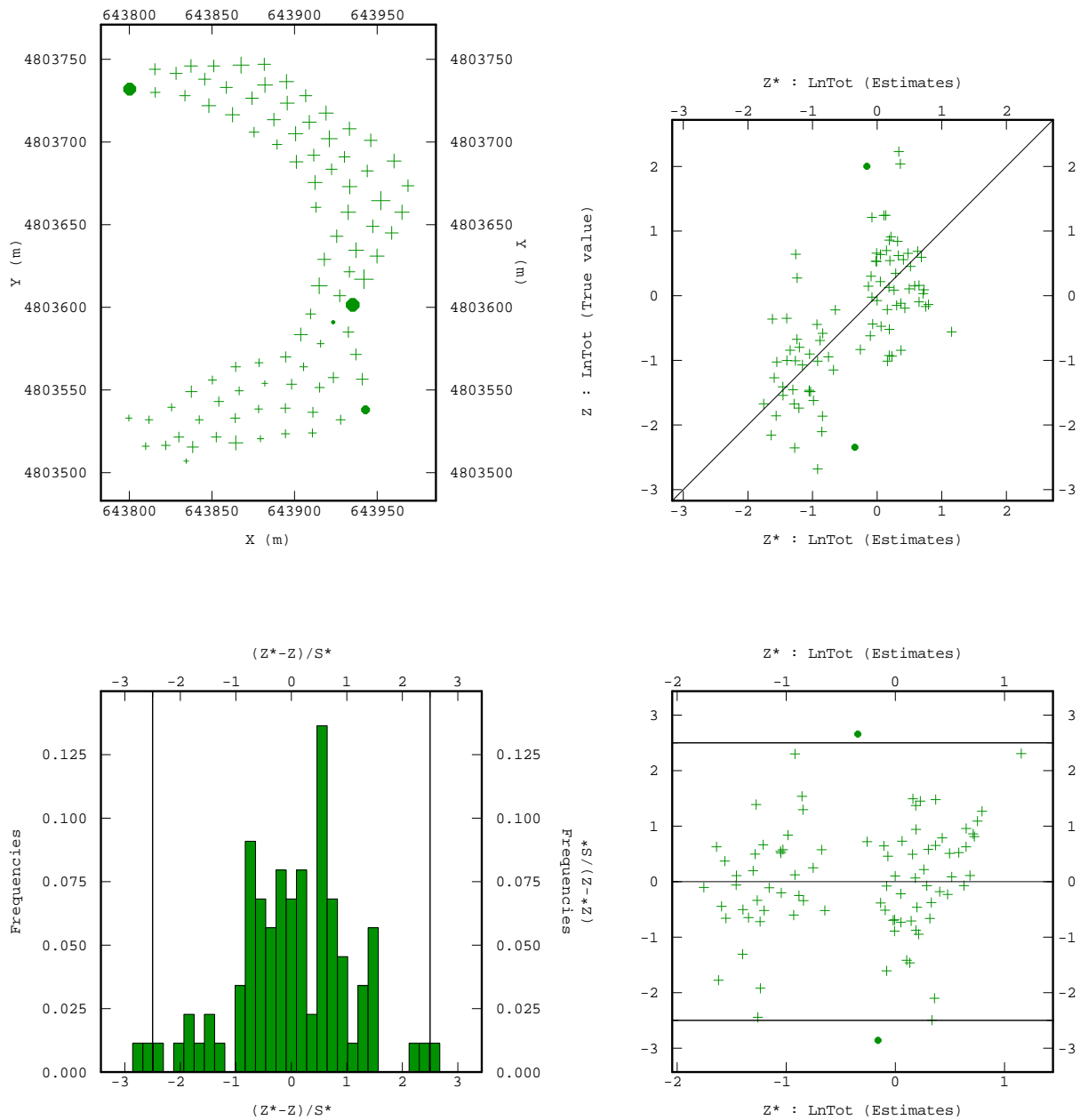


Figura 8. Cross validation del modello matematico che descrive il semivariogramma sperimentale. I pallini nei diagrammi di destra rappresentano le misure che il modello riproduce con un errore elevato ($>2.5\sigma$).

Per costruire la mappa di flusso (Figura 9) è stato utilizzato il metodo del *lognormal kriging*, che si avvale delle informazioni ottenute dal semivariogramma per il processo di interpolazione; l'algoritmo restituisce valori non logaritmici.

Dall'osservazione della mappa di isoflusso si nota che, in un quadro generale di emissioni piuttosto contenute, le aree maggiormente emissive sono localizzate principalmente sui versanti rivolti a nord e ad est. Un ulteriore massimo relativo più circoscritto e di minore entità è presente al margine del versante meridionale.

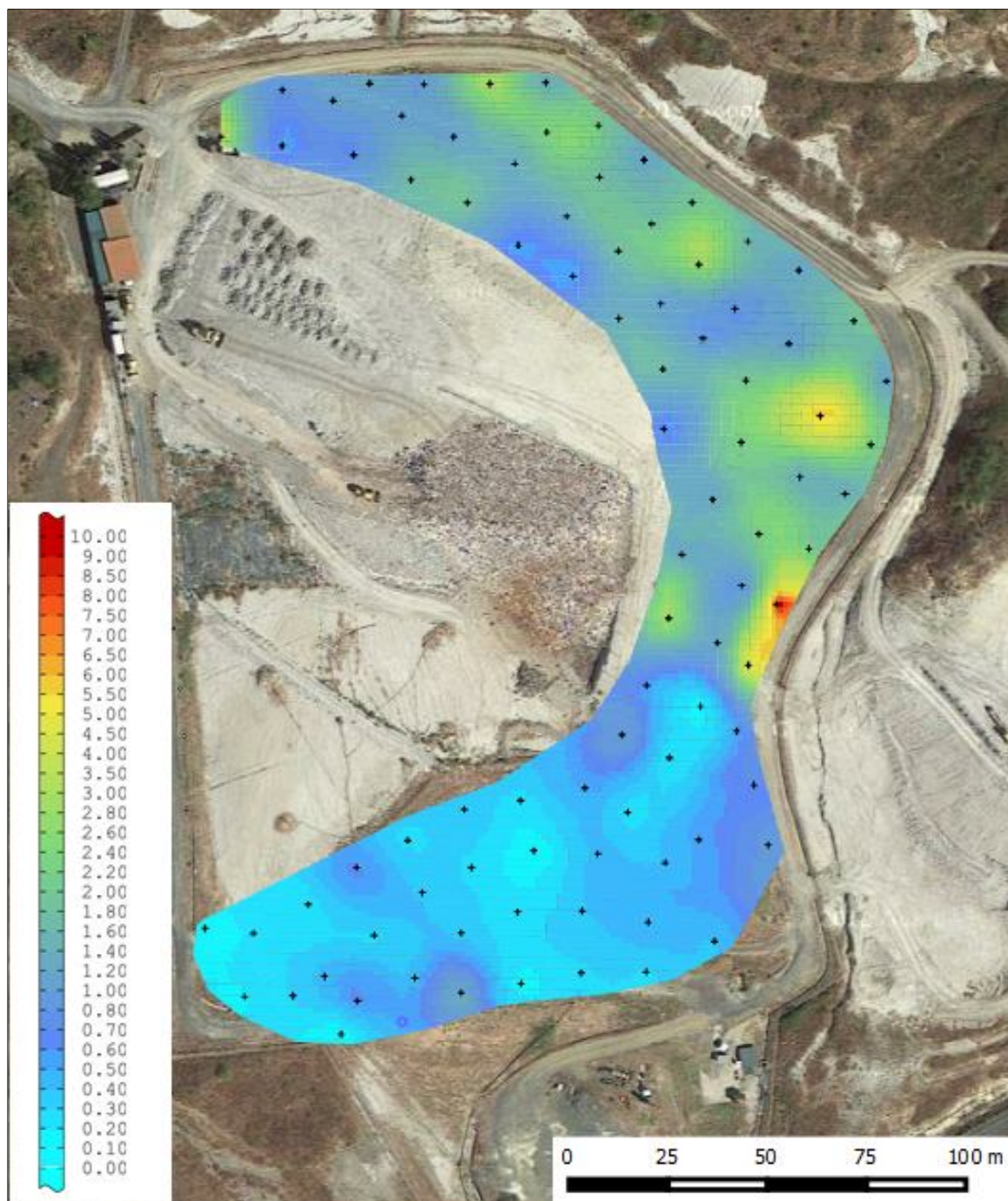


Figura 9. Mappa di isoflusso del biogas diffuso dalla copertura della discarica. Valori in $\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

In Figura 10 è riportata la mappa dell'errore effettuato sulla stima, valutato come deviazione standard, che presenta valori solitamente inferiori a $1 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{giorno}$.



Figura 10. Mappa della deviazione standard sulla stima. Valori in $\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

6. Stima del biogas non captato ed efficienza della captazione

La valutazione delle emissioni di biogas rilasciate attraverso le coperture, non fornisce direttamente l'entità del biogas sfuggito all'impianto di captazione. È infatti noto che con l'approssimarsi alla superficie il biogas subisce processi ossidativi che ne alterano la composizione iniziale, ossia quella generata dalla fermentazione anaerobica (*Pre oxidation gas* – POG; Raco et al., 2010). La differenza tra biogas emesso e biogas pre-ossidazione (POG) è ben evidente se si considera il rapporto CH_4/CO_2 all'emissione e lo si confronta con quello caratteristico del biogas originario. Per quest'ultimo valore può essere assunto come rappresentativo il dato risultante dalle analisi chimiche condotte sul biogas captato, da cui risulta un valore del rapporto CH_4/CO_2 pari a 1.6 (dati forniti dal Gestore) mentre, come si può osservare dall'istogramma di Figura 11, il biogas emesso presenta valori medi e mediani molto differenti (rispettivamente 0.55 e 0.32) oltre ad una evidente polimodalità con la moda più elevata nell'intervallo dei valori nulli ed un ulteriore massimo della distribuzione di frequenza centrato tra 0.2 e 0.4.

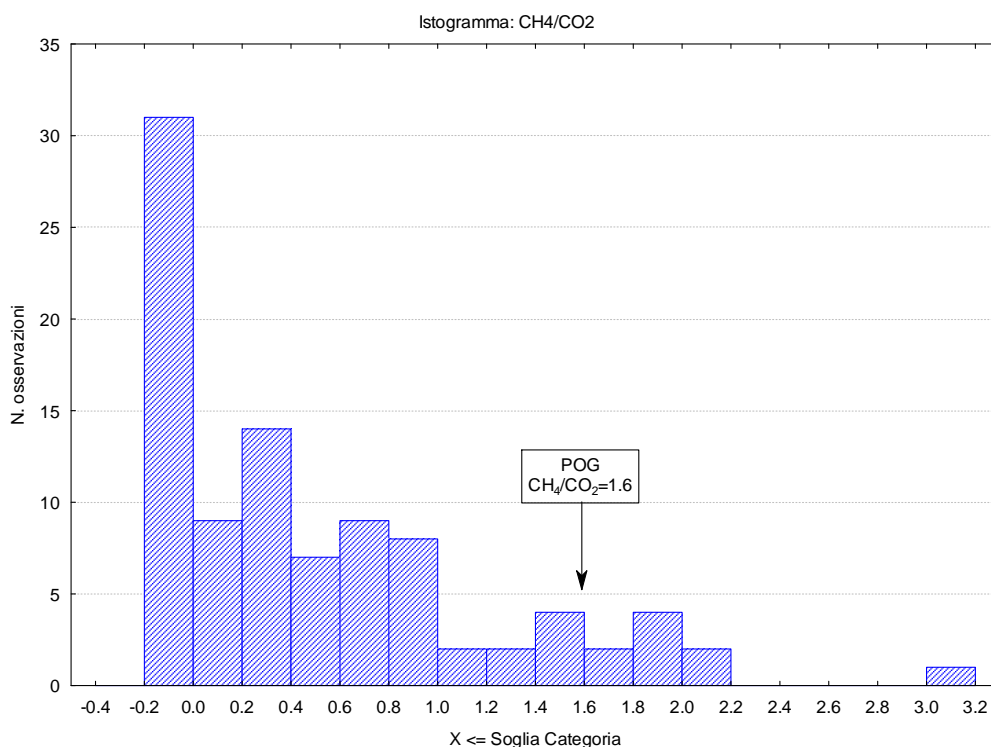
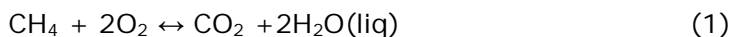


Figura 11. Istogramma dei valori del rapporto CH_4/CO_2 all'emissione.

È pertanto evidente che ciò che viene misurato all'interfaccia aria-suolo con la camera d'accumulo, come nel presente studio, non può essere direttamente confrontato con quanto prodotto in profondità. I rapporti tra queste due grandezze possono tuttavia essere ricostruiti conoscendo i principali meccanismi di trasformazione del biogas.

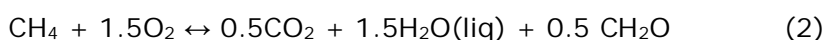
Come è noto che primo stadio dell'ossidazione del metano è la sua trasformazione in metanolo attraverso un enzima (metano-mono-oxigenasi; MMO), le fasi successive riguardano

la trasformazione di metanolo a formaldeide, da questa ad acido formico e infine a CO₂, quindi la reazione complessiva può essere scritta come:



La velocità a cui il metano si ossida dipende da numerosi fattori chimico-fisici, in particolare dalla temperatura (la temperatura ottimale è di circa 36°C), dalla concentrazione di ossigeno, dal contenuto di carbonio organico, dai nutrienti disponibili, dalla presenza di umidità nel suolo (Le Mer & Roger, 2001).

In realtà, secondo alcuni autori, non tutto il metano si trasforma in CO₂, ma una parte non trascurabile si trasforma in biomassa, la reazione potrebbe quindi essere scritta come (De Visscher et al., 2003):



Dove CH₂O rappresenta genericamente la biomassa formata. In questo caso da una mole di metano si forma mezza mole di CO₂.

Quindi, riassumendo, le variazioni osservate nel rapporto CH₄/CO₂, nella stessa discarica possono dipendere da vari fattori tra i quali:

- il contenuto di ossigeno nel suolo (questo è funzione della porosità e della permeabilità locale e anche del contenuto di acqua di poro);
- la temperatura;
- il contenuto di acqua del suolo (poca acqua dissecca le colonie batteriche, troppa acqua diluisce il contenuto di nutrienti e rende meno efficace la diffusione del metano);
- il contenuto di materiale organico.

Un modo per stimare il flusso di biogas non captato, ossia il cosiddetto POG, è quello di considerare la stechiometria della reazione (1), in tal caso si può scrivere il sistema:

$$\Phi_{\text{CO}_2,\text{p}} = \Phi_{\text{CO}_2,\text{m}} - \Delta$$

$$\Phi_{\text{CH}_4,\text{p}} = \Phi_{\text{CH}_4,\text{m}} + \Delta$$

$$\Phi_{\text{CH}_4,\text{p}} / \Phi_{\text{CO}_2,\text{p}} = X$$

dove: $\Phi_{\text{CO}_2,\text{m}}$ e $\Phi_{\text{CH}_4,\text{m}}$ sono, rispettivamente, i flussi di CO₂ e CH₄ misurati con la camera d'accumulo; $\Phi_{\text{CO}_2,\text{p}}$ e $\Phi_{\text{CH}_4,\text{p}}$ sono i rispettivi flussi profondi dei due gas (pre-ossidazione); Δ è la quantità di metano consumata nella reazione (1); X è il rapporto CH₄/CO₂ nel gas profondo che possiamo assumere essere pari a quello medio misurato nelle linee di captazione.

Un modo diverso per stimare la quantità di biogas non captato è quello di tenere conto della reazione (2) e di considerare che da 1 mole di CH₄ che si trasforma si formino 0.5 moli di CO₂. In questo caso si può scrivere il semplice sistema riportato di seguito, dove si suppone, ancora una volta, che il rapporto CH₄/CO₂ nel biogas profondo (X nella terza equazione) sia quello medio misurato nei pozzi e nelle linee:

$$\Phi_{\text{CO}_2,\text{d}} = \Phi_{\text{CO}_2,\text{m}} - 0.5 \Delta$$

$$\Phi_{\text{CH}_4,\text{d}} = \Phi_{\text{CH}_4,\text{m}} + \Delta$$

$$\Phi_{\text{CH}_4,\text{p}} / \Phi_{\text{CO}_2,\text{p}} = X$$

Risolviendo tale sistema si ottiene:

$$\varphi_{\text{CO}_2,\text{p}} = (\varphi_{\text{CO}_2,\text{m}} + 0.5 \varphi_{\text{CH}_4,\text{m}}) / (1+X/2)$$

Nel nostro caso, come detto in precedenza, si può assumere che il rapporto CH₄/CO₂ rilevato nel biogas captato sia effettivamente rappresentativo del biogas profondo, non soggetto ad ossidazioni sub-superficiali. Secondo le due reazioni sopra descritte, possono essere stimate le quantità di biogas non captato corrispondenti al biogas emesso in superficie prima del verificarsi dei processi ossidativi sub-superficiali. I risultati della elaborazione sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5. Quantità stimata di biogas non captato dall'impianto di captazione tenendo conto della trasformazione del CH₄ in CO₂ secondo le reazioni (1) e (2).

| | Flusso (m ³ /h) | Limite Sup. 95% (m ³ /h) | Limite Inf. 95% (m ³ /h) |
|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Flusso CO ₂ misurato | 13.0 | 16.3 | 11.0 |
| Flusso CH ₄ misurato | 5.3 | 10.2 | 4.2 |
| TOTALE diffuse | 18.4 | 26.5 | 15.2 |
| Reazione 1 | | | |
| Flusso CO ₂ profondo | 7.1 | 10.2 | 5.9 |
| Flusso CH ₄ profondo | 11.3 | 16.3 | 9.4 |
| TOTALE non captato | 18.4 | 26.5 | 15.2 |
| Reazione 2 | | | |
| Flusso CO ₂ profondo | 8.7 | 11.9 | 7.3 |
| Flusso CH ₄ profondo | 14.0 | 19.0 | 11.6 |
| TOTALE non captato | 22.7 | 30.9 | 18.9 |

Secondo le ipotesi effettuate risulta che a fronte di una emissione di metano di circa 5.3 (4.2÷10.2) m³/h, corrisponde una quantità di CH₄ pre-ossidazione (POG) variabile tra 11.3 (9.4÷16.3) m³/h e 14 (11.6÷19) m³/h, rispettivamente secondo le reazioni 1 e 2 illustrate in precedenza.

Avendo a disposizione queste stime e conoscendo portata e composizione del biogas captato è possibile calcolare l'efficienza della captazione (η) secondo il seguente rapporto:

$$\eta = \frac{\varphi_{\text{CAPT}}}{\varphi_{\text{CAPT}} + \varphi_{\text{POG}}}$$

dove φ_{CAPT} è la portata di CO₂ e CH₄ addotta dall'impianto di captazione, φ_{POG} è la quantità di biogas profondo non captato riportato in Tabella 5.

7. Conclusioni

Il giorno 19 giugno 2015, presso la discarica di Buriano (Montecatini VdC - PI) gestita da Azienda Servizi Val di Cecina SpA, è stata svolta una campagna di monitoraggio riguardante la quantificazione e la caratterizzazione delle emissioni diffuse dalle coperture.

Le indagini svolte sono consistite in misure puntuali di flusso all'interfaccia aria-suolo con il metodo della camera d'accumulo. Secondo le indicazioni del personale tecnico della discarica, sono state escluse dal monitoraggio la porzione di impianto impegnata dal conferimento dei rifiuti e le aree con coperture provvisorie. Quanto emerso dalle indagini svolte può essere riassunto come segue:

- L'elaborazione delle misure di flusso, ha fornito una stima dell'emissione di biogas totale ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) rilasciata dalla porzione di impianto monitorata (circa 17500 m^2), che è risultata essere pari a $18 (15 \div 22) \text{ m}^3/\text{h}$. A questa cifra si giunge sommando i $13 (11 \div 16) \text{ m}^3/\text{h}$ di CO_2 , ai $5 (4 \div 10) \text{ m}^3/\text{h}$ di CH_4 .
- In termini di flusso per unità di superficie quanto rilevato corrisponde a $0.74 (0.63 \div 0.93) \text{ L/m}^2 \text{ h}$ per la CO_2 e a circa $0.31 (0.24 \div 0.58) \text{ L/m}^2 \text{ h}$ per il metano.
- Un confronto con i dati pregressi, forniti dalla Committenza, mostra innanzitutto un netto miglioramento nella definizione dei limiti di confidenza. Questo affinamento delle stime, di fatto, non rende plausibile il confronto delle stime attuali con i due monitoraggi 2014 se non limitando il raffronto ai soli valori centrali. In questo caso risulta che le emissioni di CO_2 sono sostanzialmente comparabili con quanto rilevato nel II semestre 2014 ($11 [6 \div 16] \text{ m}^3/\text{h}$), mentre si registra una significativa diminuzione delle emissioni di metano che nella campagna precedente risultavano essere pari a $24 (12 \div 186) \text{ m}^3/\text{h}$. Il raffronto tra le emissioni specifiche segnala, viceversa, una leggera crescita delle emissioni di CO_2 ($0.5 [0.3 \div 2.4] \text{ L/m}^2 \text{ h}$ nel II semestre 2014) e una chiara diminuzione delle emissioni di CH_4 ($1.1 [0.6 \div 8.6] \text{ L/m}^2 \text{ h}$ nel II semestre 2014).
- Considerando le cinetiche di ossidazione sub-superficiale sintetizzate dalle reazioni 1 e 2 (cfr. § 4), è stata stimata la produzione di metano in profondità corrispondente alla quantità emessa in superficie, da cui risulta una quantità di metano prodotto pre-ossidazione compresa tra $11.3 (9.4 \div 16.3) \text{ m}^3/\text{h}$ e $14 (11.6 \div 19) \text{ m}^3/\text{h}$ (rispettivamente reazione 1 e 2).
- Per quanto concerne la distribuzione spaziale delle emissioni, la mappa di isoflusso (Figura 9) mostra che, in un quadro generale di emissioni piuttosto ridotte, le aree maggiormente emissive sono localizzate principalmente sui versanti rivolti a nord e ad est. Un ulteriore massimo relativo più circoscritto e di minore entità è presente al margine del versante meridionale.

8. Appendice 1: Metodi utilizzati per la determinazione dei flussi di biogas

Metodi utilizzati per la determinazione dei flussi di biogas

In generale le stime di flusso di gas possono essere fatte utilizzando molti metodi che si basano su principi fisici tra loro diversi. Questi metodi possono tuttavia essere suddivisi in due grandi categorie: metodi micrometeorologici e metodi così detti "Enclosure Based", che utilizzano cioè variazioni di concentrazione della specie voluta in un contenitore appoggiato al suolo.

Per quanto riguarda i primi, l'atmosfera vicino alla terra si comporta in modo turbolento. I gas sono quindi rapidamente diffusi alla/dalla superficie per moti irregolari e random, dovuti al vento e ad effetti legati a variazioni di densità. Come risultato la parte più bassa dell'atmosfera risponde rapidamente ai cambiamenti negli scambi di materia che avvengono all'interfaccia aria – suolo (Matson P.A., Harriss R.C., 1995).

Uno dei metodi più conosciuti è quello basato sulle correlazioni di turbolenze ("Eddy Correlation") del vento; in tale metodo si effettuano misure contemporanee di velocità verticale del vento e concentrazione della data specie.

Il vantaggio di questo metodo è quello di consentire misure di valenza regionale. Tali sistemi sono però costosi e dipendono ovviamente moltissimo dalle condizioni meteorologiche. Inoltre non forniscono informazioni sulle variazioni di flusso a piccola scala.

I metodi di "Enclosure Based" consentono invece misure puntuali e richiedono strumentazione poco costosa; chiaramente sono necessarie molte misure e considerazioni statistiche per la valutazione del flusso medio sull'intera area di studio, anche se il quadro offerto con tali tecniche è di maggior dettaglio.

Un confronto tra i diversi metodi per la misura del flusso si trova in Trégourès A. et al., 1999, l'autore dopo aver confrontato sette diversi metodi per la misura del flusso ha indicato il metodo della camera di accumulo come meno influenzato dalle condizioni meteorologiche.

Nella discarica di Rochy – Condé, situata a circa 100 Km da Parigi, oltre ai metodi sopracitati e a quello della camera d'accumulo sono stati utilizzati altri metodi per la valutazione del flusso di gas: tecniche dei gas in traccianti e il metodo della termografia all'infrarosso.

Quest'ultima tecnica consiste nella visualizzazione della distribuzione delle temperature sulla superficie del terreno. La visualizzazione viene effettuata misurando l'energia della radiazione compresa nella banda tra che va dagli 8 ai 12 μm di lunghezze d'onda.

Con il metodo dei gas traccianti il flusso di biogas è ricavato dal coefficiente di trasferimento atmosferico K misurato dai gas in traccia (Trégourès et al., 1997).

Se si considera una sorgente puntuale di flusso, k può essere definito come il rapporto tra la concentrazione dell'effluente integrato in questo punto e la massa rilasciata. Visto che la velocità Q del flusso di effluente può essere considerata costante, il coefficiente k si può esprimere tramite la seguente relazione:

$$k = C/Q$$

in cui C è la concentrazione dell'effluente nel punto di misurazione.

Il coefficiente k è influenzato dalla posizione del punto di misurazione e dalle condizioni atmosferiche ma è indipendente dal tipo di effluente rilasciato.

Le tecniche di misura puntuale possono essere suddivise in due differenti categorie:

1. tecniche dinamiche;
2. tecniche statiche.

La tecnica dinamica consiste nella determinazione continua dell'incremento della concentrazione della specie considerata in un flusso d'aria, predisposto dall'operatore, passante attraverso un recipiente capovolto posizionato sul terreno.

La tecnica statica consiste sia nella determinazione dell'incremento di concentrazione della specie considerata nell'aria contenuta all'interno di un recipiente. L'incremento della concentrazione della specie considerata si calcola determinando la sua concentrazione nel recipiente in due momenti: quando questo viene posto sul terreno e dopo un determinato intervallo di tempo.

Descrizione del metodo della camera di accumulo.

Il biogas è in realtà un miscuglio di gas i cui componenti principali sono CH_4 e CO_2 . Per quantificare il flusso totale di biogas occorre quindi o determinare i flussi di entrambi i gas, o misurarne solamente uno e ricavare l'altro utilizzando i rapporti molari. Per effettuare la valutazione del flusso di biogas sarà utilizzata la determinazione diretta dei flussi di CO_2 e sia la misura diretta del flusso di CH_4 sia la valutazione del flusso di CH_4 sulla base di rapporti misurati tra CO_2 e CH_4 nel gas del suolo e nei pozzi di captazione del biogas. Questo tipo di procedura è necessaria perché i rivelatori IR per il CH_4 hanno una sensibilità minore rispetto a quelli per la CO_2 , quindi in zone di basso flusso di CO_2 , e quindi di basso flusso di CH_4 , è necessario stabilire il rapporto molare tra queste due specie attraverso l'analisi gas cromatografica di campioni di gas del suolo.

Naturalmente nella valutazione globale del flusso di biogas occorrerà tenere di conto dell'emissione naturale di CO_2 che può provenire dall'attività apicale di erbe o da batteri presenti nella parte più superficiale della copertura. Un accurato trattamento statistico dei dati, volto al riconoscimento della presenza di diverse popolazioni caratterizzate ciascuna da un proprio valore medio e deviazione standard, consente di correggere il valori da tali apporti.

Di fatto, quindi, si misura continuamente la concentrazione di CO_2 (e di CH_4) all'interno di un recipiente (camera di accumulo) permettendo in questo modo un'immediata valutazione del tasso di incremento del biossido di carbonio (e del metano).

Tale metodo è stato scelto rispetto ad altri tenendo conto delle seguenti considerazioni:

- questa strumentazione è in grado di fornire misure di flusso dai suoli a prescindere dalla conoscenza delle caratteristiche dei suoli stessi e dalla conoscenza del regime di flusso stesso. Pertanto essa non richiede alcun coefficiente empirico che tenga conto delle caratteristiche del suolo, per trasformare il gradiente di concentrazione misurato in flusso. Una volta fissata l'altezza della camera di accumulo possiamo ottenere direttamente l'efflusso di CO_2 (CH_4) dal suolo, essendo quest'ultimo il prodotto della pendenza della retta (per bassi valori di flusso) o della parte iniziale della curva (per alti valori di flusso) di incremento della concentrazione di CO_2 nel tempo all'interno della camera;

- è molto più veloce di altri metodi;
- la strumentazione risulta abbastanza maneggevole e di facile utilizzo.

La strumentazione impiegata per la misura è costituita da 4 parti principali (Fig. A1):

1. una pentola alta 10 cm con una superficie di base di 314 cm^2 ;
2. due strumenti IR non dispersivi, per CO_2 e CH_4 ;
3. un sensore a cella elettrochimica per H_2S ;
4. un convertitore analogico – digitale;
5. un computer palmare.

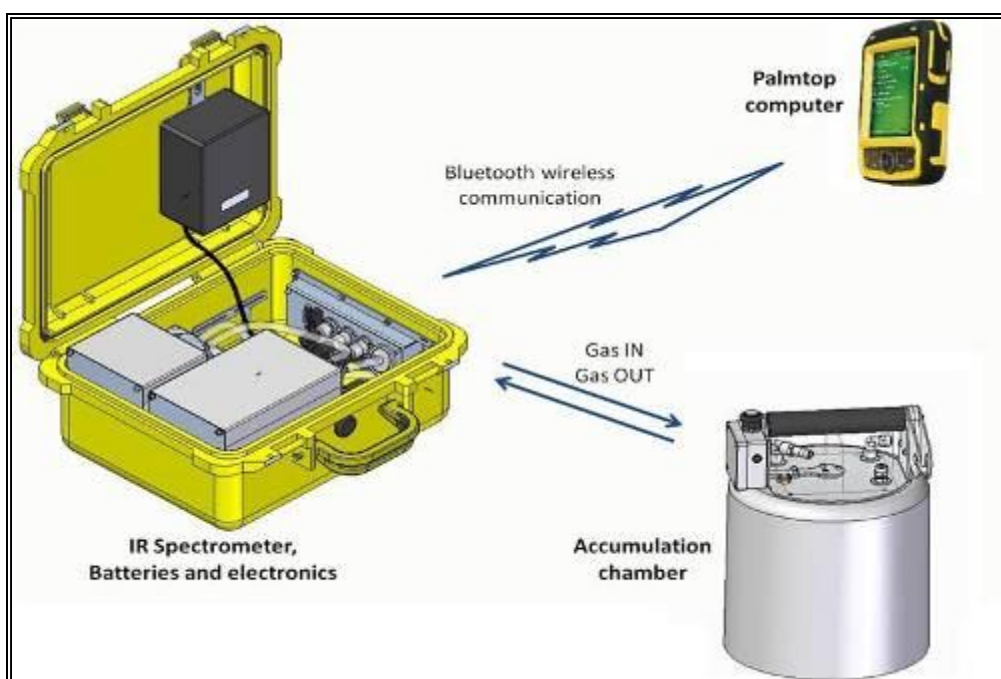


Fig. A1: Camera di accumulo modificata.

La camera di accumulo viene posta sul terreno stando particolarmente attenti alla perfetta adesione al bordo sul suolo perché in questo modo vengono ridotti al minimo gli scambi con l'atmosfera esterna che provocherebbero sostanziali errori nella misura.

La pentola è equipaggiata con una ventola in modo da ottenere il perfetto mescolamento dei gas all'interno della stessa.

Una piccola pompa a membrana aspira i gas dall'interno della camera: il gas viene fatto passare attraverso un filtro riempito di perclorato di magnesio per togliere l'umidità e successivamente attraverso le celle degli spettrofotometri. Infine il gas in uscita dallo spettrofotometro viene nuovamente convogliato nella camera di accumulo.

I valori di concentrazione misurati dagli spettrofotometri vengono acquisiti dal convertitore analogico – digitale dotato di interfaccia seriale e quindi inviati al computer che crea una rappresentazione grafica della concentrazione di CO_2 (e CH_4) in funzione del tempo. Il software permette di calcolare, direttamente sul terreno, il valore del flusso che è direttamente

proporzionale al coefficiente angolare della retta di regressione che approssima i dati di concentrazione registrati nelle fasi iniziali della misura.

Il metodo della camera di accumulo è stato utilizzato fin dagli inizi degli anni 70 (Witkamp, 1969; Kucera & Kirkham, 1971; Kanemasu et al., 1974; Parkinson, 1981) per misurare il flusso di CO₂ dal suolo. Negli anni 90 la camera di accumulo è stata utilizzata per misurare flussi di N₂O (Kizing & Socolow, 1994), per valutare l'output totale di CO₂ diffuso da aree geotermiche e vulcaniche (Tonani & Miele, 1991; Chiodini et al., 1996; Chiodini et al., 1998; Cardellini et al., 2003a; Frondini et al., 2004; Werner & Cardellini, 2006) e anche per valutare l'emissione diffusa su discariche (Cossu et al., 1997; Cioni et al., 2002; 2003; Cardellini et al., 2003b; Capaccioni et al., 2005; Raco et al., 2005).

9. Appendice 2: Metodologie statistiche e geostatistiche utilizzate

Stima del flusso totale del biogas diffuso dal suolo

Le mappe di isoflusso sono state ottenute utilizzando il metodo del kriging, tuttavia la stima globale di biogas non può essere fatta utilizzando questa tecnica per due motivi (Journel and Huijbregts, 1978):

- generalmente non è possibile assumere la stazionarietà o una singola media di forma conosciuta sull'intera area di studio, ma solo per un limitato intorno (*local quasi-stationarity*);
- anche nel caso in cui fosse verificata la stazionarietà sull'intera area di studio di solito ci sono troppi dati per costruire e quindi risolvere la matrice di calcolo del kriging. Inoltre la costruzione di questa matrice implicherebbe che il semivariogramma sia conosciuto su una distanza h pari alle dimensioni dell'area di studio, mentre è noto che l'affidabilità del semi-semivariogramma sperimentale è limitata ad una distanza pari a metà delle dimensioni dell'area investigata.

Per stimare il flusso totale del biogas diffuso dal suolo è stata quindi utilizzata la procedura descritta da Sinclair (1974; 1991) e l'estimatore di Sichel (1966), tale metodologia statistica prevede il riconoscimento delle diverse popolazioni presenti nel set di misure attraverso la costruzione delle curve di probabilità cumulata. Per una distribuzione normale unimodale, la curva di probabilità cumulata è una retta, se la distribuzione è polimodale si hanno tanti punti di flesso quante sono le popolazioni presenti. Una volta riportate nella curva di probabilità cumulata le diverse famiglie, si stimano i valori della media e della deviazione standard delle diverse popolazioni riconosciute. Poiché abbiamo a che fare con distribuzioni lognormali, si ha la necessità di trovare la media dei valori non logaritmici, a tale scopo si utilizzano le tabelle di Sichel e l'estimatore t (Sichel, 1966). Infine, sempre attraverso le tabelle di Sichel, si stima l'intervallo di confidenza al 95%.

Mappe di isoflusso

Le mappe di isoflusso sono state costruite applicando la tecnica geostatistica conosciuta come metodo di interpolazione ed estrapolazione del kriging (Krige 1951; Matheron, 1962; 1965; 1969; 1970). La possibilità di disporre di una metodologia che permetta di visualizzare l'andamento di un qualsiasi parametro chimico-fisico su tutta un'area di studio è di notevole sostegno nell'interpretazione e nella correlazione di tutto l'insieme dei dati. In effetti, avere a disposizione una mappa con delle isolinee dei flussi di CO₂ e/o di CH₄, permette di mostrare, in maniera chiara, la presenza di zone ad elevata permeabilità verticale.

Quando si traccia una linea di isoflusso, di fatto si effettua un'interpolazione di punti sperimentali. Se ciò viene svolto manualmente esiste una parte di interpretazione che è funzione della densità dei dati e del grado di regolarità delle variabili considerate; per questo, le linee tracciate dipendono soggettivamente dall'esperienza acquisita dall'operatore. Se si dispone di pochi dati, si può comunque cercare di dare un'interpretazione quando lavoriamo con strutture ben conosciute. Se invece vogliamo adottare una metodologia oggettivamente riproducibile che tracci le linee di livello, dobbiamo tenere conto delle caratteristiche strutturali del parametro che è stato misurato (Chilés e Chauvet, 1973). Un metodo cartografico infatti, non può creare informazioni, ma deve utilizzare al meglio ed in modo valutabile quelle esistenti.

I metodi comunemente usati nell'analisi geostatistica non analizzano come il valore del parametro sia realmente influenzato dalla sua posizione spaziale e dalla sua relazione con i punti vicini, ma, dando per scontato che la grandezza considerata sia una variabile continua delle coordinate spaziali, utilizzano algoritmi di interpolazione di tipo diverso. Tutti questi metodi sono accomunati dalla mancanza di un criterio oggettivo per valutare la "qualità" della mappa, per cui essi non possono quantificare la precisione della stima. Infatti, non basta tracciare una carta, è importante anche sapere quale confidenza accordarle.

Il metodo 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; Chauvet, 1991; Chauvet, 1993; Chauvet e Galli, 1982, Armstrong, 1984a; Armstrong 1984b; Wackernagel, 1995), e presentato da molti autori (Clark, 1979; David, 1977; 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 di tale stima. Introducendo il concetto di variabile regionalizzata (cioè una funzione $f(x)$ definita nello spazio e dotata di continuità spaziale), questa metodologia permette altresì di studiare, da un punto di vista prettamente matematico, le correlazioni spaziali di una distribuzione di punti.

In estrema sintesi, il metodo del kriging richiede la costruzione del semivariogramma sperimentale, la valutazione del modello matematico che meglio interpreta i dati del semivariogramma e prevede la definizione del miglior intorno da considerare per il processo d'interpolazione.

Simulazioni Condizionate

Come detto in precedenza il Kriging permette di determinare il valore in un punto dove non è stata effettuata la misura e/o su un'area estesa. Benché il metodo consenta di determinare la varianza, tuttavia questo non basta per calcolare l'intervallo di confidenza del valore ottenuto in quanto per questo occorre che la distribuzione dei punti sia normale o log-normale. Raramente siamo in situazioni di questo tipo. In tal caso possiamo avere una rappresentazione del grado di incertezza utilizzando le tecniche della simulazione. Inoltre una superficie ottenuta con le tecniche del Kriging rappresenta una media di valori, mentre le simulazioni generano possibili configurazioni della realtà.

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. Per questo motivo è comunque spesso necessario effettuare una trasformazione opportuna delle variabili (anamorfosi) per ottenere la normalità nella distribuzione. Possiamo comprendere meglio l'idea

della simulazione pensando che ogni funzione può essere espressa come una serie trigonometrica del tipo:

$$Z(x) = \sum A_i \cos(2\pi x/L_i + \Phi_i)$$

L_i è la scala spaziale, Φ_i è la fase e A_i è il peso di ogni funzione. $Z(x)$ è quindi perfettamente determinata conoscendo A_i , L_i , e Φ_i . Il variogramma fornisce informazioni su A_i , ma nessuna sulla fase Φ_i . Le funzioni possono quindi avere lo stesso variogramma, ma essere molto diverse tra loro per la loro fase. Ecco perché possiamo costruire molte realizzazioni diverse della stessa funzione $Z(x)$.

Per valutare l'incertezza delle stime solitamente vengono eseguite diverse decine di simulazioni. Il loro numero dipende largamente dalla distribuzione dei parametri di interesse. Otteniamo così non solo una serie di carte, ma per ogni realizzazione anche una stima del flusso globale. La distribuzione di tale stima ci indica l'intervallo di possibile variazione della grandezza misurata.

10. Appendice 3: Misure di flusso

Dati espressi in $\text{moli/m}^2 \cdot \text{giorno}$. I valori nulli devono essere letti come minori del limite di rilevabilità strumentale: $\text{CO}_2=0.01 \text{ moli/m}^2 \cdot \text{giorno}$; $\text{CH}_4=0.05 \text{ moli/m}^2 \cdot \text{giorno}$.

| POINT | UTM LONG | UTM LAT | CO ₂ (mol/m ² g) | CH ₄ (mol/m ² g) |
|-------|----------|---------|---|---|
| 1 | 643800 | 4803732 | 4.66 | 0.32 |
| 2 | 643816 | 4803730 | 0.14 | 0.26 |
| 3 | 643834 | 4803728 | 0.32 | 0.22 |
| 4 | 643848 | 4803722 | 1.53 | 0.17 |
| 5 | 643863 | 4803717 | 1.50 | 0.39 |
| 6 | 643876 | 4803706 | 0.30 | 0.10 |
| 7 | 643889 | 4803699 | 0.14 | 0.22 |
| 8 | 643901 | 4803688 | 1.12 | 0.23 |
| 9 | 643912 | 4803676 | 1.44 | 0.26 |
| 10 | 643913 | 4803661 | 0.21 | 0.22 |
| 11 | 643895 | 4803570 | 0.41 | 0.10 |
| 12 | 643904 | 4803584 | 0.86 | 0.45 |
| 13 | 643910 | 4803596 | 0.15 | 0.29 |
| 14 | 643915 | 4803613 | 3.15 | 0.21 |
| 15 | 643918 | 4803629 | 0.97 | 0.19 |
| 16 | 643926 | 4803643 | 0.80 | 0.29 |
| 17 | 643932 | 4803658 | 1.59 | 0.73 |
| 18 | 643933 | 4803673 | 1.48 | 0.53 |
| 19 | 643922 | 4803684 | 0.33 | 0.29 |
| 20 | 643912 | 4803692 | 0.51 | 0.38 |
| 21 | 643901 | 4803705 | 1.51 | 0.42 |
| 22 | 643888 | 4803714 | 0.81 | 0.43 |

| POINT | UTM LONG | UTM LAT | CO ₂ (mol/m ² g) | CH ₄ (mol/m ² g) |
|-------|----------|---------|---|---|
| 23 | 643874 | 4803727 | 0.58 | 0.53 |
| 24 | 643859 | 4803733 | 0.48 | 0.38 |
| 25 | 643846 | 4803738 | 0.37 | 0.56 |
| 26 | 643828 | 4803742 | 0.45 | 0.53 |
| 27 | 643816 | 4803744 | 0.22 | 0.43 |
| 28 | 643837 | 4803746 | 0.28 | 0.88 |
| 29 | 643851 | 4803746 | 0.29 | 0.52 |
| 30 | 643868 | 4803747 | 2.19 | 1.27 |
| 31 | 643882 | 4803747 | 0.55 | 0.49 |
| 32 | 643895 | 4803737 | 1.41 | 0.51 |
| 33 | 643907 | 4803728 | 0.46 | 0.45 |
| 34 | 643919 | 4803718 | 1.33 | 0.53 |
| 35 | 643933 | 4803708 | 1.00 | 0.41 |
| 36 | 643946 | 4803701 | 0.69 | 0.45 |
| 37 | 643960 | 4803689 | 1.19 | 0.56 |
| 38 | 643969 | 4803674 | 0.33 | 0.51 |
| 39 | 643965 | 4803658 | 1.50 | 0.49 |
| 40 | 643959 | 4803645 | 0.82 | 0.36 |
| 41 | 643950 | 4803631 | 1.53 | 0.28 |
| 42 | 643942 | 4803617 | 4.82 | 4.48 |
| 43 | 643935 | 4803602 | 4.15 | 3.25 |
| 44 | 643933 | 4803585 | 0.34 | 0.22 |
| 45 | 643937 | 4803572 | 0.21 | 0.43 |
| 46 | 643941 | 4803557 | 0.30 | 0.51 |
| 47 | 643943 | 4803538 | 0.42 | 0.41 |
| 48 | 643928 | 4803532 | 0.11 | 0.21 |
| 49 | 643911 | 4803537 | 0.20 | 0.25 |
| 50 | 643894 | 4803539 | 0.12 | 0.25 |
| 51 | 643878 | 4803539 | 0.19 | 0.00 |
| 52 | 643864 | 4803533 | 0.34 | 0.00 |
| 53 | 643853 | 4803522 | 0.39 | 0.00 |
| 54 | 643838 | 4803516 | 0.59 | 0.11 |
| 55 | 643822 | 4803517 | 0.28 | 0.00 |
| 56 | 643810 | 4803516 | 0.16 | 0.00 |
| 57 | 643830 | 4803522 | 0.41 | 0.00 |
| 58 | 643842 | 4803532 | 0.23 | 0.00 |
| 59 | 643854 | 4803543 | 0.37 | 0.00 |
| 60 | 643867 | 4803550 | 0.23 | 0.00 |
| 61 | 643882 | 4803554 | 0.09 | 0.00 |
| 62 | 643898 | 4803554 | 0.43 | 0.00 |
| 63 | 643915 | 4803552 | 0.36 | 0.00 |

| POINT | UTM LONG | UTM LAT | CO ₂ (mol/m ² g) | CH ₄ (mol/m ² g) |
|-------|----------|---------|---|---|
| 64 | 643924 | 4803558 | 0.50 | 0.00 |
| 65 | 643906 | 4803564 | 0.20 | 0.00 |
| 66 | 643879 | 4803567 | 0.21 | 0.00 |
| 67 | 643864 | 4803564 | 0.18 | 0.18 |
| 68 | 643850 | 4803556 | 0.23 | 0.00 |
| 69 | 643838 | 4803549 | 0.70 | 0.00 |
| 70 | 643826 | 4803540 | 0.18 | 0.00 |
| 71 | 643812 | 4803532 | 0.19 | 0.00 |
| 72 | 643800 | 4803533 | 0.12 | 0.00 |
| 73 | 643834 | 4803507 | 0.07 | 0.00 |
| 74 | 643850 | 4803511 | 0.00 | 0.00 |
| 75 | 643864 | 4803518 | 1.90 | 0.00 |
| 76 | 643879 | 4803521 | 0.12 | 0.00 |
| 77 | 643895 | 4803524 | 0.24 | 0.00 |
| 78 | 643911 | 4803524 | 0.23 | 0.00 |
| 79 | 643916 | 4803578 | 0.16 | 0.00 |
| 80 | 643923 | 4803591 | 0.10 | 0.00 |
| 81 | 643927 | 4803607 | 0.87 | 0.00 |
| 82 | 643933 | 4803622 | 0.32 | 0.25 |
| 83 | 643937 | 4803635 | 2.36 | 0.00 |
| 84 | 643947 | 4803649 | 0.81 | 0.28 |
| 85 | 643952 | 4803665 | 7.45 | 0.24 |
| 86 | 643944 | 4803683 | 0.64 | 0.19 |
| 87 | 643930 | 4803691 | 0.34 | 0.26 |
| 88 | 643921 | 4803702 | 3.01 | 0.47 |
| 89 | 643909 | 4803712 | 0.88 | 0.69 |
| 90 | 643896 | 4803724 | 0.68 | 1.04 |
| 91 | 643882 | 4803735 | 1.99 | 0.50 |
| 92 | 643790 | 4803608 | 0.14 | 0.11 |
| 93 | 643792 | 4803593 | 0.19 | 0.00 |
| 94 | 643793 | 4803581 | 0.35 | 0.11 |
| 95 | 643794 | 4803563 | 0.22 | 0.00 |
| 96 | 643795 | 4803549 | 0.12 | 0.15 |

11. Appendice 4: Considerazioni sull'influenza dei dati meteo

Come è noto i fenomeni di degassamento dalla superficie di copertura della discarica sono influenzati in varia misura dalla variabilità delle condizioni meteorologiche. Tra tutti i parametri meteo, pressione atmosferica, temperatura e precipitazioni/umidità del suolo, sono quelli che rivestono un ruolo preponderante nell'interazione con sistemi come quello considerato (Pinoult

e Baubron, 1996). Come premesso nell'introduzione (paragrafo 2), le leggi fisiche che stanno alla base del trasporto di materia, mostrano chiaramente che le variazioni di pressione atmosferica, temperatura del suolo e dell'aria, velocità del vento e umidità del suolo possono determinare importanti variazioni di flusso. Se il flusso è di tipo advettivo, ritenendo valida la legge di Darcy, una variazione di pressione atmosferica determina un cambiamento del gradiente di pressione. Di conseguenza sarebbe lecito attendersi un aumento di flusso quando la pressione atmosferica diminuisce. L'umidità del suolo modifica la permeabilità/porosità del terreno, per cui è ragionevole attendersi variazioni di flusso indotte non solo dalle precipitazioni che producono comunque un certo carico idraulico, ma anche da variazioni di temperatura e/o umidità atmosferica che provocano processi di condensazione/evaporazione. Infine anche elevate velocità del vento possono influenzare le misure di flusso per effetto venturi (Raco et al., 2005). In Figura A2 è mostrato un diagramma che riporta l'andamento di pressione atmosferica, pioggia cumulata e flussi di CO₂ misurati in continuo, su postazione fissa, con il metodo della camera d'accumulo, presso un impianto di smaltimento (Scozzari, 2008). Il diagramma mostra la correlazione tra parametri meteorologici e flussi. Come è possibile notare, la correlazione tra i parametri è piuttosto complessa, ad esempio vi sono fasi di sostanziale stabilità dei flussi a fronte di oscillazioni piuttosto ampie della pressione atmosferica, viceversa si osservano periodi in cui alle variazioni di pressione corrispondono fluttuazioni molto marcate del flusso emesso. In ogni caso, sebbene non completamente univoca, è visibile una certa correlazione negativa tra i due parametri, sia sul breve che sul lungo periodo. Se però si presta attenzione all'andamento delle precipitazioni, si può notare come, in conseguenza di ogni evento piovoso (di norma accompagnato da abbassamento della pressione), sia presente un pressoché istantaneo aumento del flusso. Si fa presente che tale correlazione positiva è solo apparente, in realtà il punto di misura è l'unica area al riparo dalla pioggia, di conseguenza l'incremento di flusso registrato è un effetto indiretto dovuto all'azione inibente dell'acqua agente sull'intero impianto tranne che sulla stazione di misura.

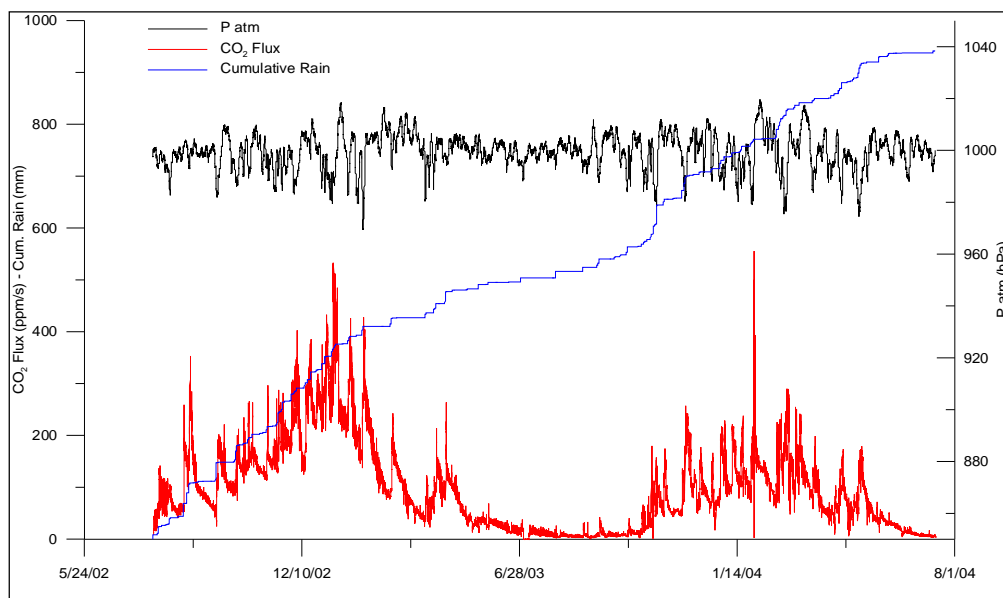


Figura A2. Andamento nel tempo della pressione atmosferica (hPa), delle precipitazioni cumulate (mm) e dei flussi di CO₂ (ppm/s), registrati da una stazione automatica.

La forma sostanzialmente impulsiva (di tipo esponenziale) degli incrementi registrati sul breve periodo, ha permesso di correlare tali fluttuazioni molto più con l'evento piovoso che non con il concomitante abbassamento della pressione atmosferica, verso il quale, invece, è stata rilevata una correlazione di tipo lineare che diviene pressoché trascurabile rispetto all'interazione

provocata dall'evento piovoso.

Per meglio evidenziare quanto sopra descritto, si riportano di seguito (Figure A3 e A4) i diagrammi relativi al monitoraggio in continuo dei parametri meteo e dei flussi di CO₂ eseguito, in assenza di pioggia, in un impianto della Provincia di Pisa. Tale monitoraggio si riferisce ad un periodo di circa 2 settimane. Come è possibile notare nel diagramma Flusso CO₂ vs. P atm (Figura A3), cambiamenti della pressione di circa 20 hPa possono non provocare effetti rilevanti sui flussi di CO₂, diversamente, sembra molto più evidente la correlazione positiva tra temperatura dell'aria e flussi. I picchi più elevati di CO₂ sono probabilmente legati a malfunzionamenti dell'impianto di captazione piuttosto che a variazioni delle condizioni meteo.

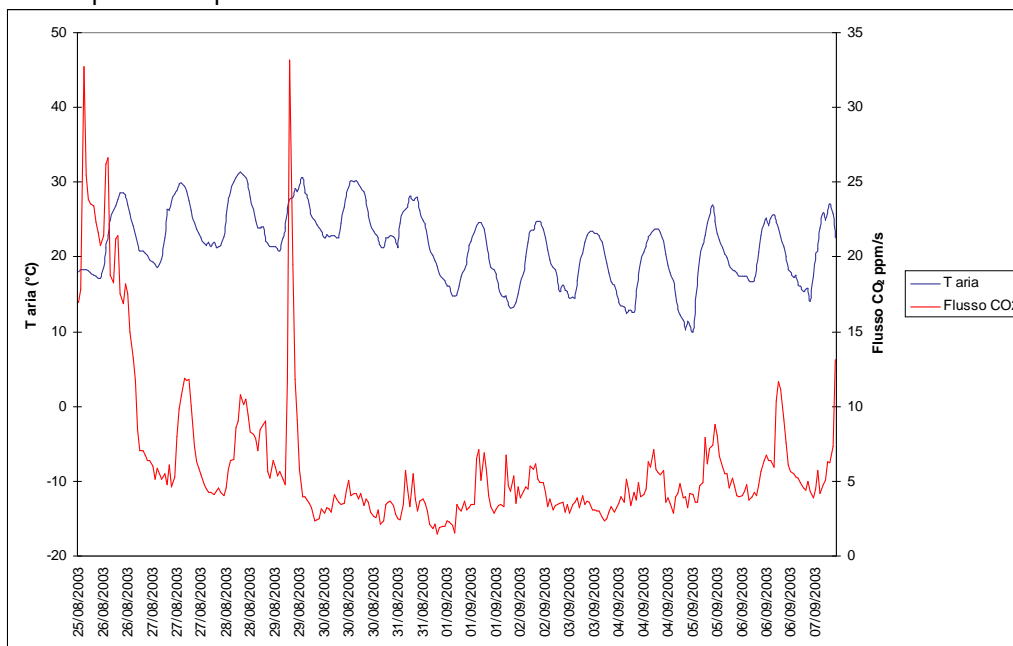


Figura A3. Andamento nel tempo della temperatura dell'aria e del flusso di CO₂.

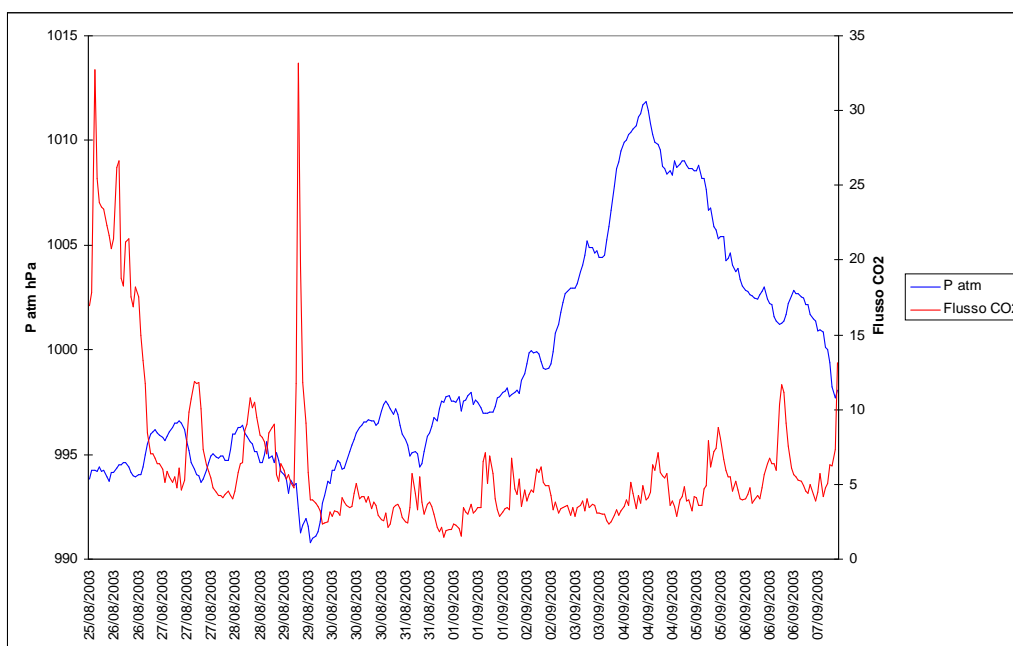


Figura A4. Andamento nel tempo della pressione atmosferica e del flusso di CO₂.

12. Bibliografia

- Clark I. (1979). Practical Geostatistics. Department of Mineral Resources Engineering, Royal School of Mines, Imperial College of Science and Technology, London, 129p.
- Chiodini G., Frondini F., Raco B. (1996). Diffuse emission of CO₂ from the Fossa crater, Vulcano Island (Italy). *Bull. Volcanol.*, 58, 41-50.
- Chiodini G., Cioni R., Guidi M., Marini L., Raco B. (1998). Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 13, 543-552.
- Cioni R., Guidi M., Raco B., Guercio M., Corsi R. (2002) CO₂ 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* pp163-174.
- 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*
- Hinkle M. (1994). Environmental conditions affecting concentrations of He, CO₂, O₂ and N₂ 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. Phenix, Arizona Preprint number 88-9.*
- Kanemasu E.T. Power W.L., Sij J.W. (1974). Field chamber measurements of CO₂ 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.
- 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.
- 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 modeling. *J. Geophys. Res.*, 101, 3157-3171.
- Raco B., Battaglini R., Lelli M., (2010) Gas emission into the atmosphere from controlled landfills: an example from Legoli landfill (Tuscany, Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2010) 17:1197–1206. DOI 10.1007/s11356-010-0294-2
- 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).
- Thorstenson D.C., Polloch D.W., (1989). Gas transport in unsaturated porous media: adequacy of Fick's law. *Reviews of Geophysics*, 27, n. 1, 61 – 78.
- Scott, D. W. (1979). On optimal and data-based histograms. *Biometrika* 66 (3), 605–610.

Trégourès A. et al., (1999). Comparison of seven methods for measuring methane flux at a municipal solid waste landfill site. *Waste Management Research*, 17, 453 – 458.

Witkamp M., (1969). Cycles of temperature and carbon dioxide evolution from litter and soil. *Ecology*, 50, 922 – 924.

www.westsystems.com. West Systems Carbon dioxide flux meter handbook, release 3.0 (2001).