

La caratterizzazione chimica del PARTICOLATO ATMOSFERICO



**Monitoraggio in aria ambiente di PCDD,
PCDF e PCB nella regione Umbria.**

Mara Galletti (ARPA UMBRIA)

Le diossine/furani (PCDD/PCDF) e i policlorobifenili (PCB) sono un gruppo di composti chimici aromatici policlorurati con le seguenti proprietà:

- **elevata tossicità** sia per l'uomo che per gli animali
- **elevata stabilità** chimica e fisica e tempi di degradazione molto lunghi
- **altamente lipofili**, si concentrano nei tessuti grassi dando luogo a bioaccumulo lungo la catena alimentare.

Principali fonti di PCDD/PCDF	Principali fonti di PCB
Incenerimento rifiuti	Fluidi dielettrici per condensatori e trasformatori
Fonderie, lavorazioni metallurgiche	Fluidi idraulici o come trasferimento di calore
Riscaldamento domestico specialmente se alimentato a biomasse	Additivi: PVC, inchiostri, preservanti del legno, lubrificanti, vernici etc.
Incendi e fuochi all'aperto	
Specifici processi industriali	
Prodotti involontariamente e rilasciati in ambiente prevalentemente attraverso le emissioni in atmosfera	Prodotti intenzionalmente e poi rilasciati in ambiente in modo accidentale o volontario per smaltimento inappropriato

Perché è importante ricercare le diossine in atmosfera

E' noto come questi inquinanti una volta emessi in atmosfera tendano ad accumularsi preferibilmente nel suolo e nei sedimenti e successivamente nella catena alimentare concentrandosi in organismi ed alimenti specie se con elevato contenuto lipidico.

La principale via d'ingresso di tali contaminanti nell'uomo è l'ingestione (95%) mentre la via inalatoria conta per un 5%.

E' comunque importante monitorarle anche in aria perchè è la principale via di ingresso delle PCDD/F in ambiente, ed è attraverso l'aria che vengono trasportate in aree anche lontane rispetto al punto di emissione. E' inoltre importante conoscere i livelli in aria ambiente per vedere come questa evolve in relazione alle sorgenti emissive e per avere livelli di riferimento con cui confrontarsi in caso di incidenti rilevanti o negli studi di pianificazione di nuove fonti emissive.

Mentre per le emissioni esiste una normativa di riferimento: Parte V del D.lgs 152/2006 per gli impianti produttivi, la Parte IV Titolo III-bis per incenerimento rifiuti e per gli impianti a maggior impatto ambientale la Parte II che recepisce le Direttive Europee «IPPC» richiamando l'importanza degli migliori tecnologie disponibili, per le immissioni non esistono normative specifiche o limiti di legge nazionali ma solo valori guida proposti da alcuni stati membri dell'Unione Europea e sviluppati sulla base della valutazione del rischio per la popolazione esposta.

In ARPA Umbria i primi dati di monitoraggio delle Diossine risalgono al 2003, dapprima affidando le analisi a laboratori esterni e dal 2008 attivando all'interno del proprio laboratorio questa linea di attività.

Attualmente il laboratorio dispone della seguente dotazione strumentale:

-HRGC-MS/MS

-HRGC-HRMS

con i quali effettua monitoraggio di PCB e PCDD/PCDF in tutte le matrici ambientali e recentemente anche alimentari.

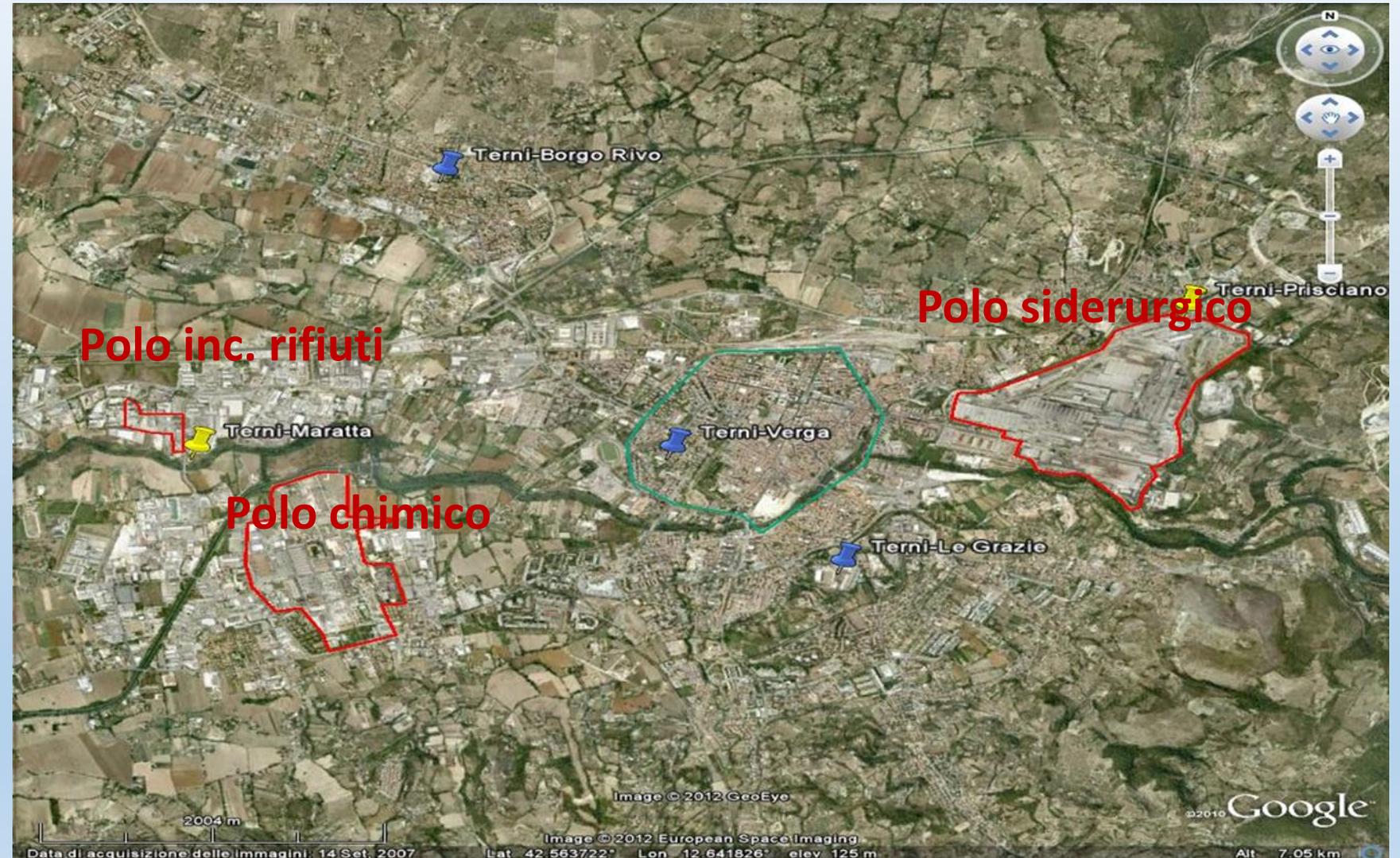


A luglio 2009 a seguito di un incendio di un capannone in cui era stoccata una notevole quantità di rifiuti plastici, viene avviata un'importante attività di monitoraggio dei POPs che ha riguardato matrici ambientali ma anche foraggi, alimenti di origine animale (IZS) e matrici biologiche (studio ISS su siero di donne nullipare ISS). L'interpretazione dei dati, resa difficoltosa dalla mancanza di conoscenza sui valori di fondo di questi contaminanti nei vari comparti ambientali, ha evidenziato ancora una volta l'elevata criticità ambientale della Conca Ternana.



Il territorio della Conca ternana è stato profondamente segnato da oltre un secolo di intensa attività industriale:

- **Polo siderurgico:**
produzione e lavorazione
acciai speciali di
seconda fusione
- **Polo chimico:**
produzione e
lavorazione
polipropilene e
polimeri
biodegradabili
- **Polo rifiuti:**
termovalorizzatori di
RSU e rifiuti speciali



Nella presente relazione vengono riportati e commentati i dati di PCDD/PCDF e PCB, per la matrice aria sia in termini di emissioni che immissioni in atmosfera

Per ciò che riguarda le emissioni, poiché l'obiettivo di questa relazione non è l'analisi dei dati rispetto ai limiti emissivi, ma solo il loro confronto con quanto ritrovato in atmosfera, a titolo di esempio verranno riportati dati relativi ad alcuni controlli svolti in due degli impianti ritenuti più significativi per ciò che riguarda le emissioni di PCDD/PCDF :

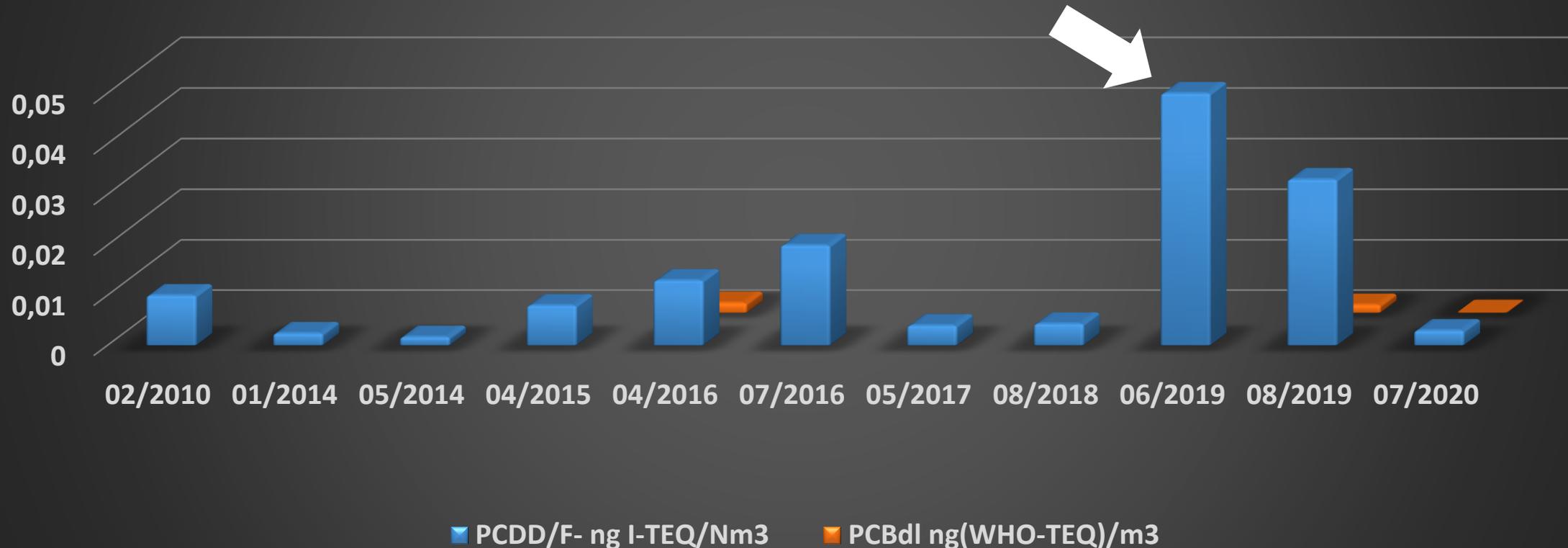
- Acciai Speciali Terni AST , camino E52 (forno 5)**
- Termovalorizzatore ACEA (E1)**

In entrambi gli impianti sono presenti sistemi di abbattimento dei microinquinanti organici con carboni attivi (in AST da settembre 2016)

In entrambi gli impianti sono stati installati dal 2013, sistemi di campionamento in continuo di microinquinanti (DECS)

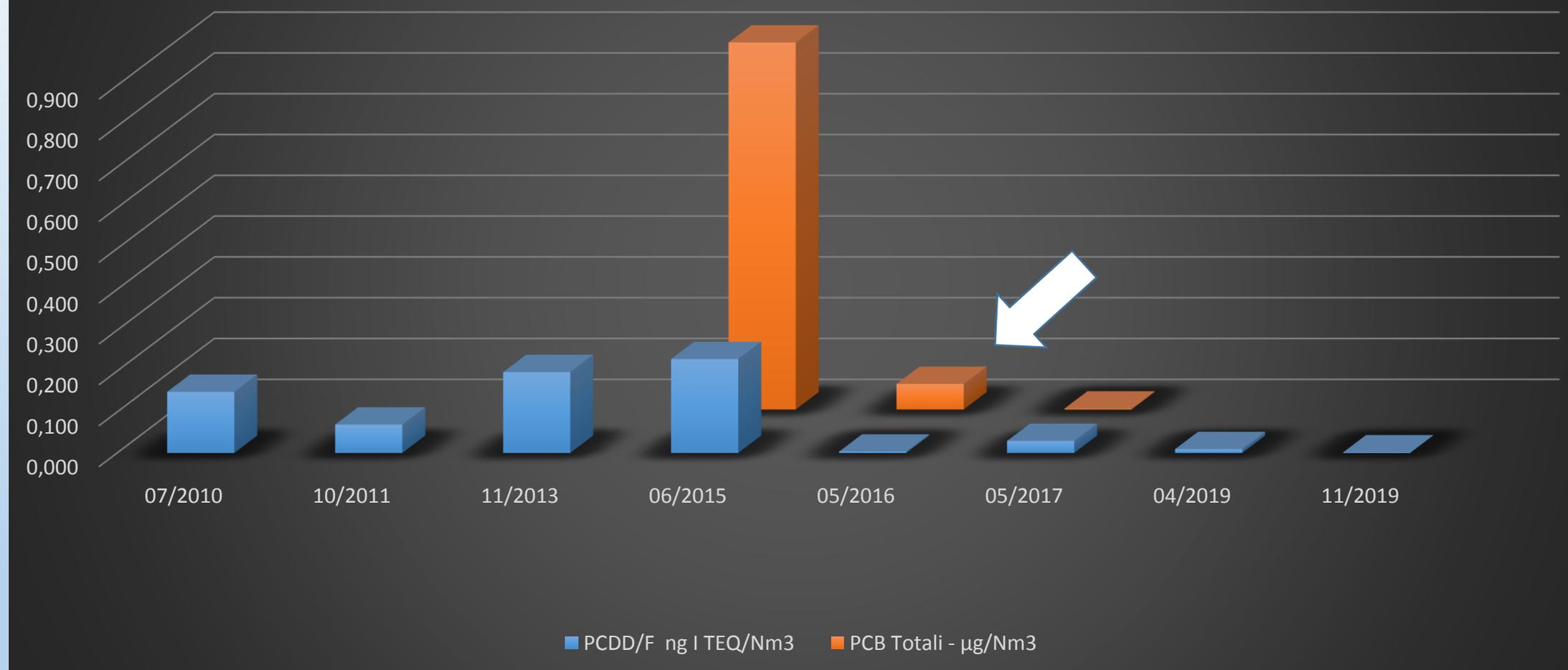


Emissioni Termovalorizzatore ACEA



Da giugno 2019 il limite per diossine/furani è pari a 0,05 ng I-TEQ/Nm³, ad aprile 2019 viene registrato mediante il controllo in continuo DECS un innalzamento dei livelli di PCDD/F confermato dal successivo controllo ufficiale. ACEA ha effettuato indagini per capire la causa e attivato una serie di azioni correttive al fine di riportare le emissioni di diossine verso valori maggiormente cautelativi

PCDD/PCDF e PCB nelle emissioni di AST (E52)



Limite autorizzato per PCDD/F 0,1 ng(I-TEQ)/m³, nel 2013 installazione DECS e nel 2016 sistema di abbattimento dei microinquinanti organici mediante iniezione di carboni attivi

Le deposizioni di microinquinanti organici

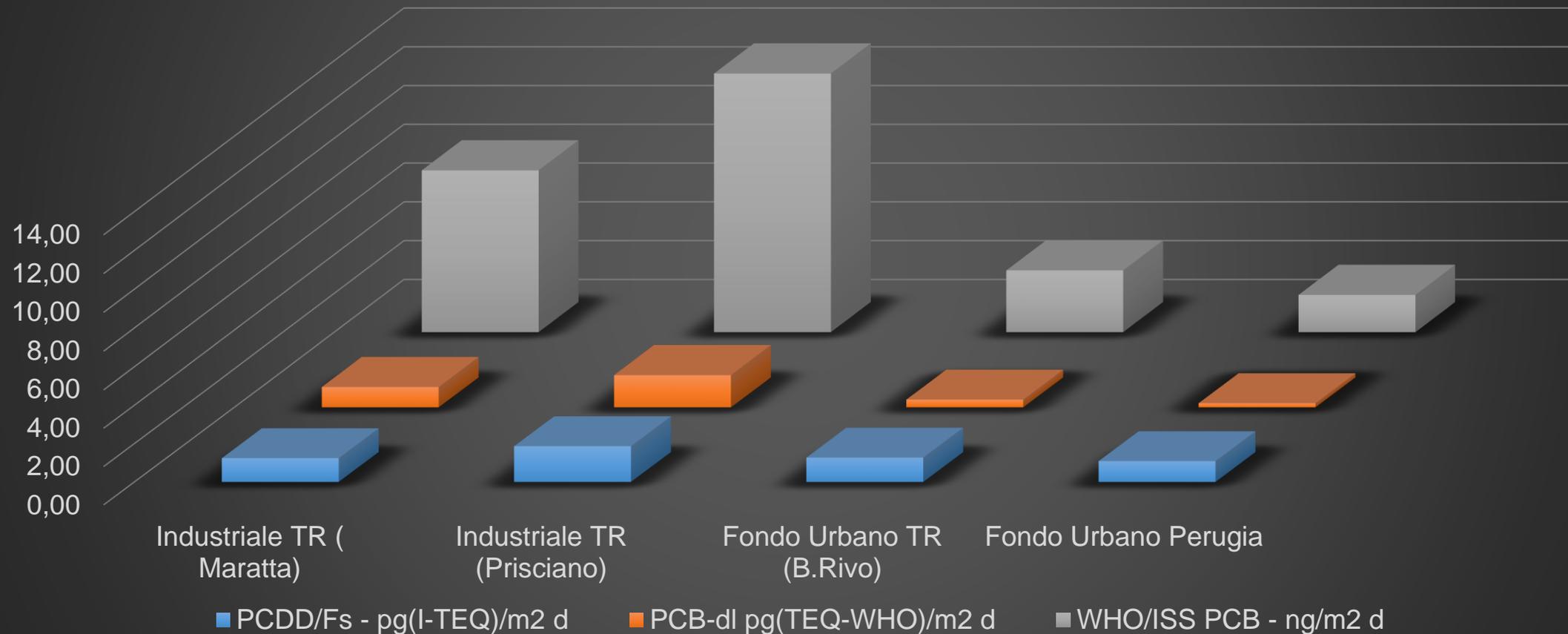


Il materiale particellare sedimentabile è in grado di trasferire il suo carico di PCDD/PCDF alla vegetazione, all'acqua, agli edifici e a qualsiasi tipo di superficie per semplice deposizione secca, mentre le piogge sono in grado di depositare anche le particelle altrimenti sospese e in parte gli eventuali inquinanti presenti in fase gassosa. Questa modalità di immissione di PCDD/F nell'ambiente rappresenta uno dei principali meccanismi di contaminazione della catena alimentare. Per questo motivo, il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche di microinquinanti organici riveste particolare importanza nella valutazione dell'impatto sull'ambiente delle emissioni di PCDD/PCDF da parte delle varie sorgenti.

Non esistendo una normativa specifica o limiti di legge nazionale per PCDD/PCDF e PCB in atmosfera, alcuni stati dell'unione europea, hanno proposto valori guida sviluppati a partire dai valori di «dose tollerabile giornaliera». Considerando una dose tollerabile giornaliera variabile da 1 a 4 pgTEQ/Kg di peso corporeo (dati OMS), si è arrivati ad definire i seguenti valori guida per le deposizioni atmosferiche:

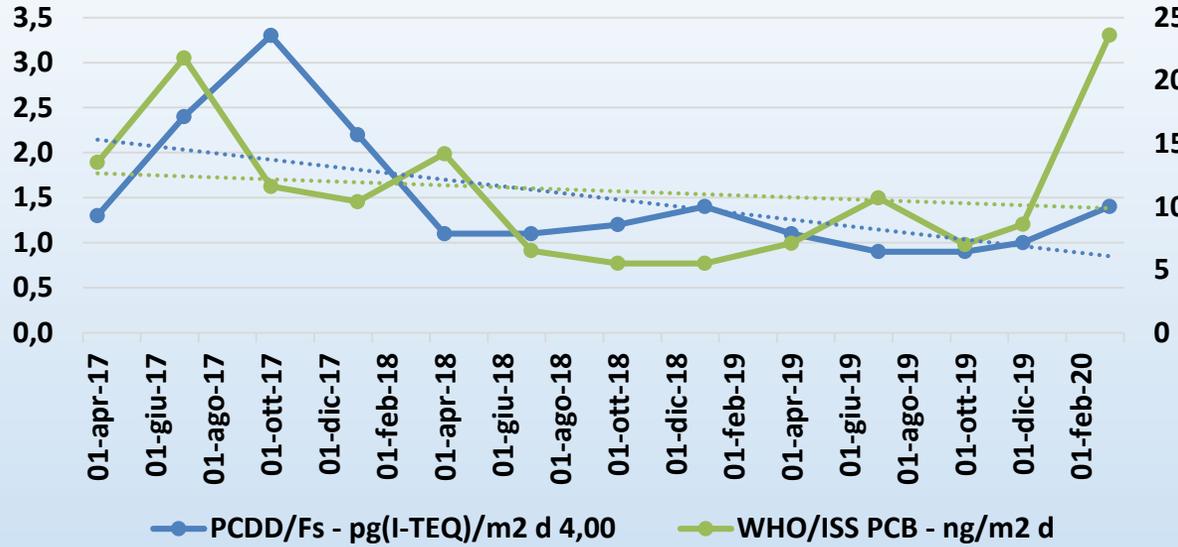
Assunzione giornaliera di PCDD/PCDF Kg TEQ/Kg pc	Deposizione su base annua (pgTEQ/m²d)	Deposizione su base mensile (pgTEQ/m²d)	Riferimenti
4	14	27	L. Van Lieshout et al., 2001
3	10	20	L. Van Lieshout et al., 2001
1	3,4	6,8	L. Van Lieshout et al., 2001
2	8,2	21	Cornelis et a,2007 PCDD/F+PCBdl

Concentrazione media di PCDD/F e PCB nelle deposizioni atmosferiche

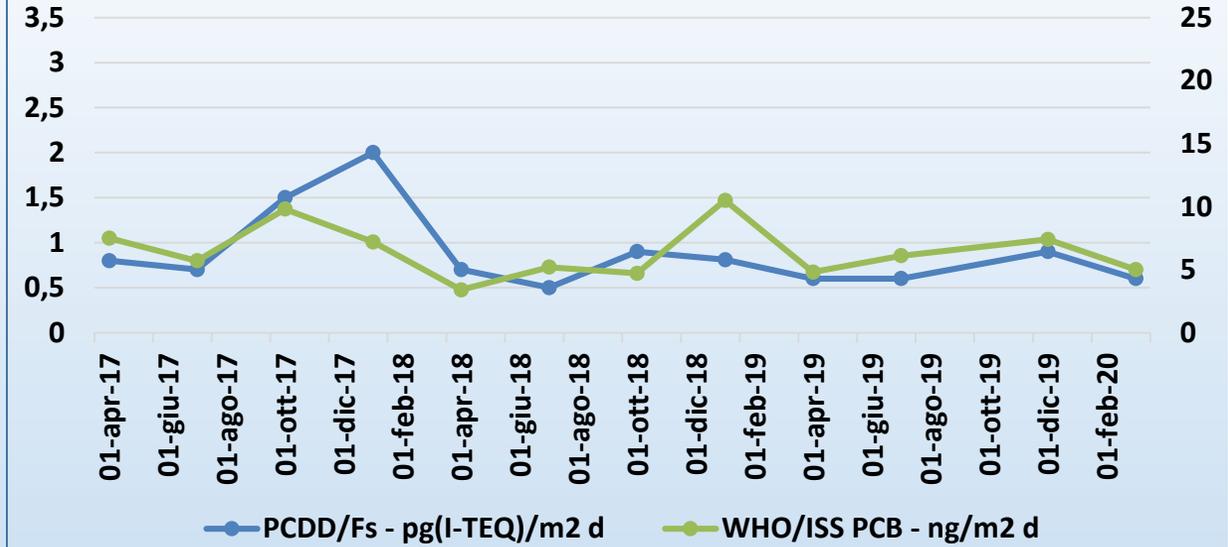


Per ciò che riguarda le PCDD/PCDF, l'impatto delle emissioni delle acciaierie/inceneritore è poco visibile anche nei siti di massima ricaduta, ed è paragonabile a quello del fondo urbano, mentre i PCB sono ben correlati con l'attività industriale.

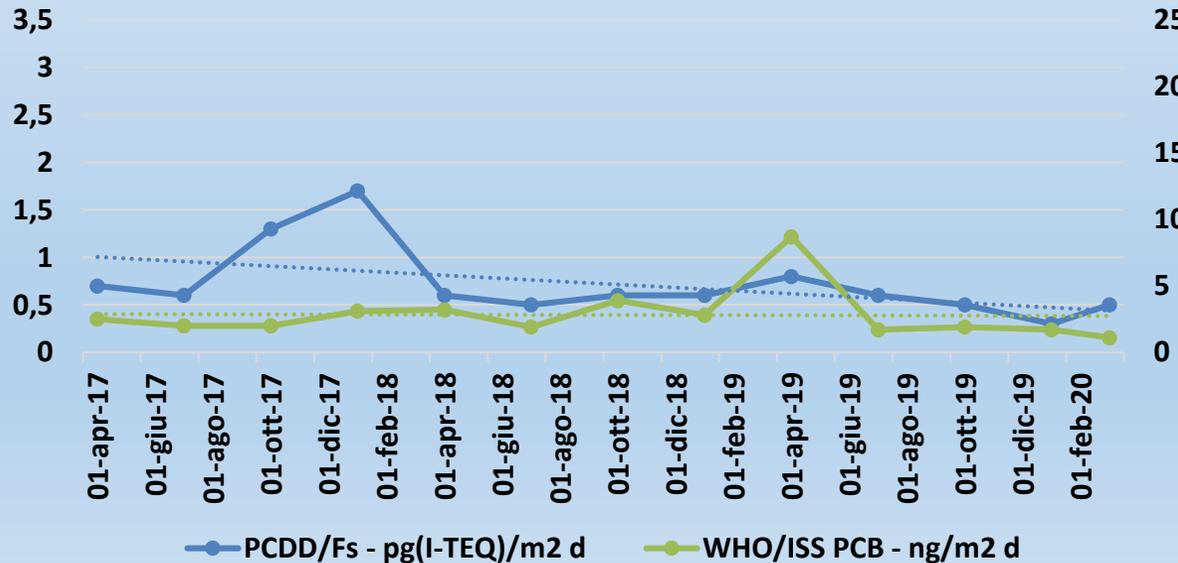
Deposizioni Industriale Terni (Prisciano)



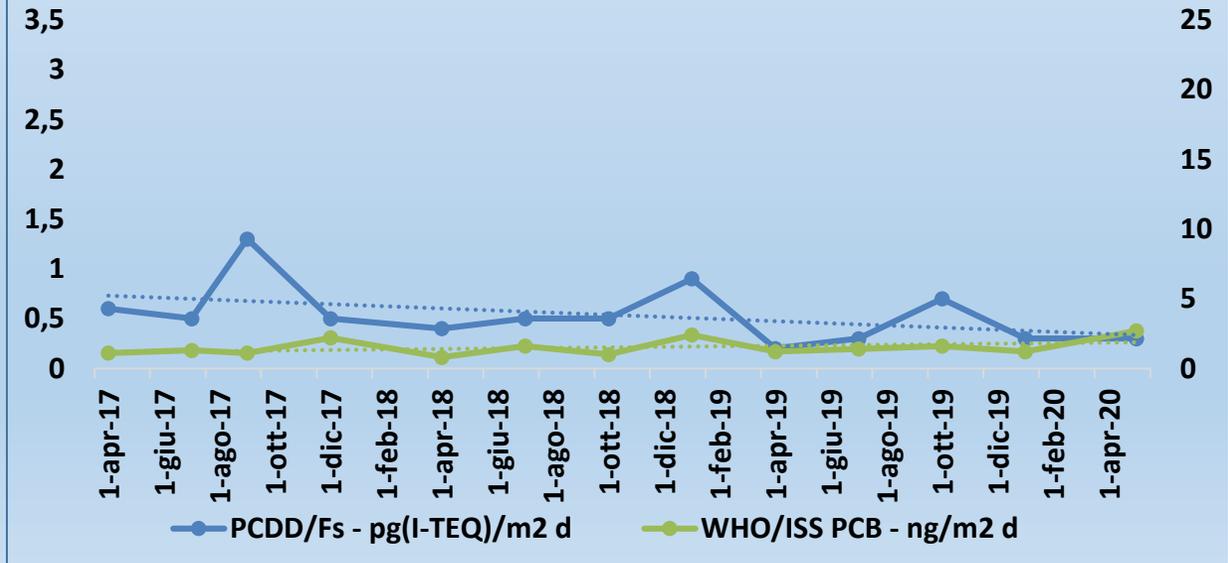
Deposizione Industriale Terni (Maratta)



Deposizioni fondo urbano Terni (B.Rivo)



Deposizioni Fondo Urbano Perugia(P.Cortonese)



Confronto tra le concentrazioni di PCDD/F nelle deposizioni atmosferiche della Conca Ternana e altre realtà Italiane (pg I-TEQ/m²d)

Area Rurale (Mantova)	1.28-2.71
Area Urbana/industriale con inceneritore (Mantova)	2.10-5.13
Area industriale (Porto Marghera)	15-2767
Area Urbana con inceneritori (Regione Veneto)	10-337
Area Urbana con inceneritore (Rimini)	0.75-3.7
Area urbana con inceneritore (San Nicola di Melfi)	2.33-4.47
Area Industriale Taranto	6.7-42
Area Urbana-Industriale con Acciaiera e Inceneritore (Terni)	0.5-4.0

PCDD/PCDF e PCB nel PM 10

Anche per il PM10 , così come per le deposizioni, non sono stati definiti limiti di legge ma solo valori guida.

In Italia la Commissione Tossicologica Consultiva Nazionale ha espresso un limite massimo ammissibile per PCDD/F in aria ambiente di 40fgI-TEQ/m³ e di 120fg I-TEQ/m³ in ambienti di lavoro.

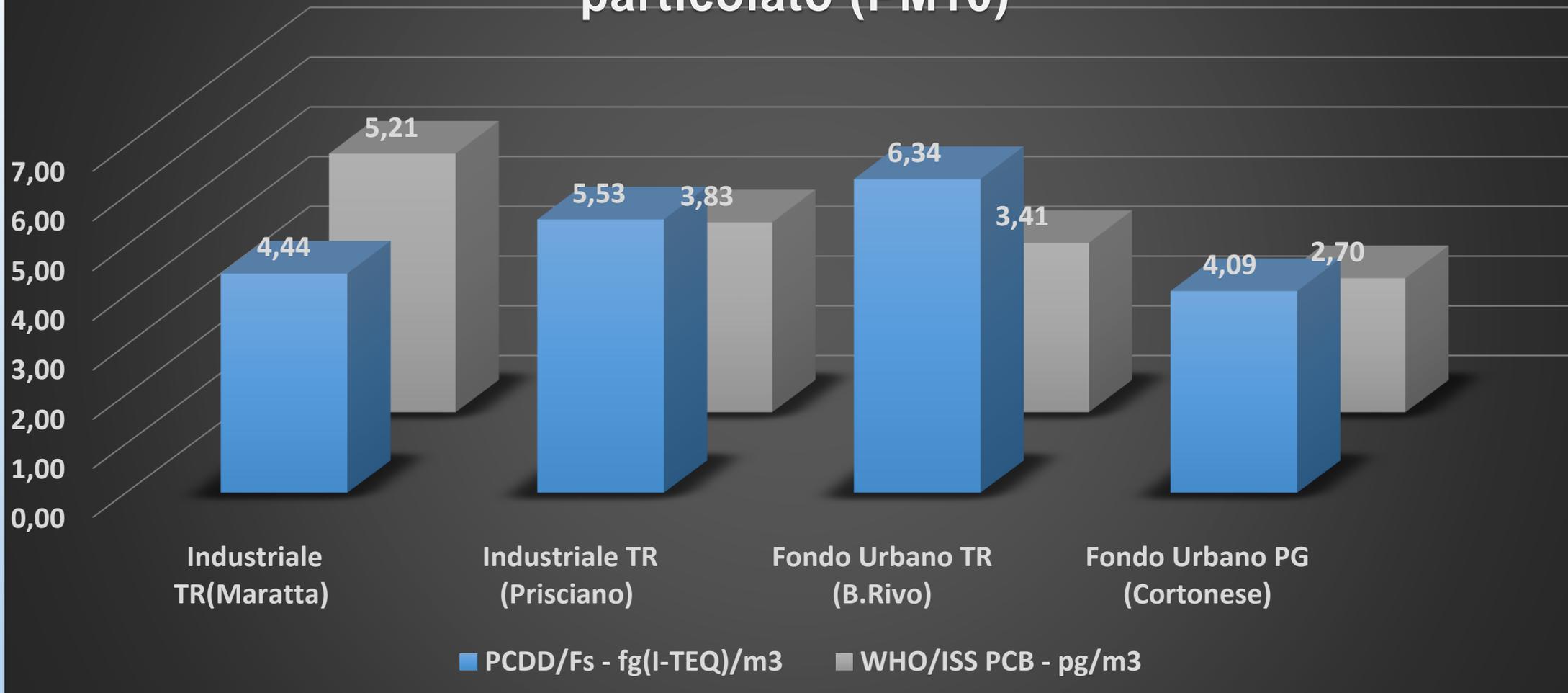
La Commissione tedesca(LAI), considerata la bassa assunzione inalatoria di PCDD/F, ha proposto un limite di 150 fg WHO-TEQ/m³ della somma PCDD/PCDF+PCBdl.



Limiti massimi ammissibili per miscele di PCDD/F in aria (parere della Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale)

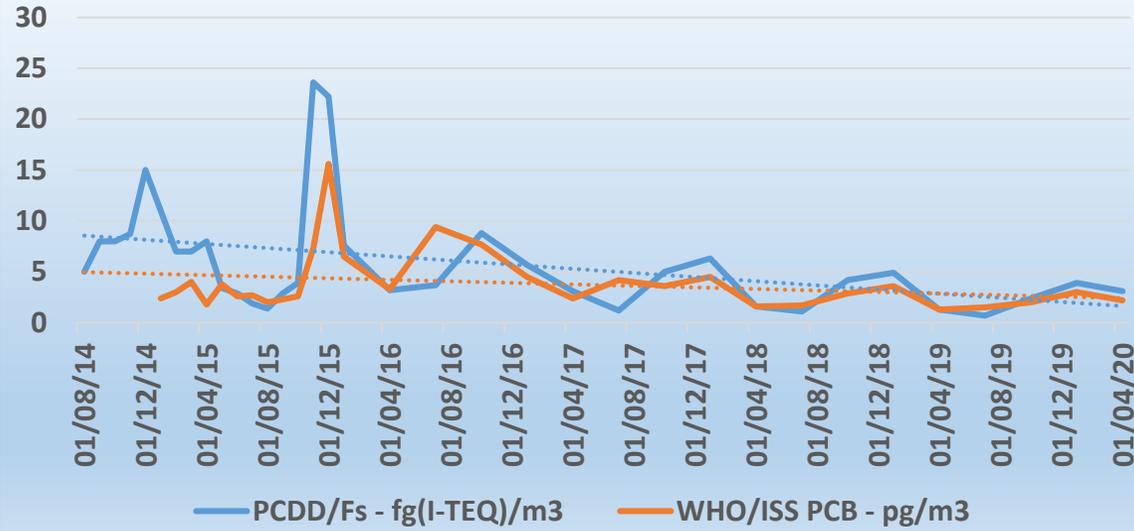
Ambiente esterno	40 fg I-TEQ/m ³
Ambiente di lavoro	120 fg I-TEQ/m ³

Concentrazioni medie di PCDD/F e PCB nel particolato (PM10)

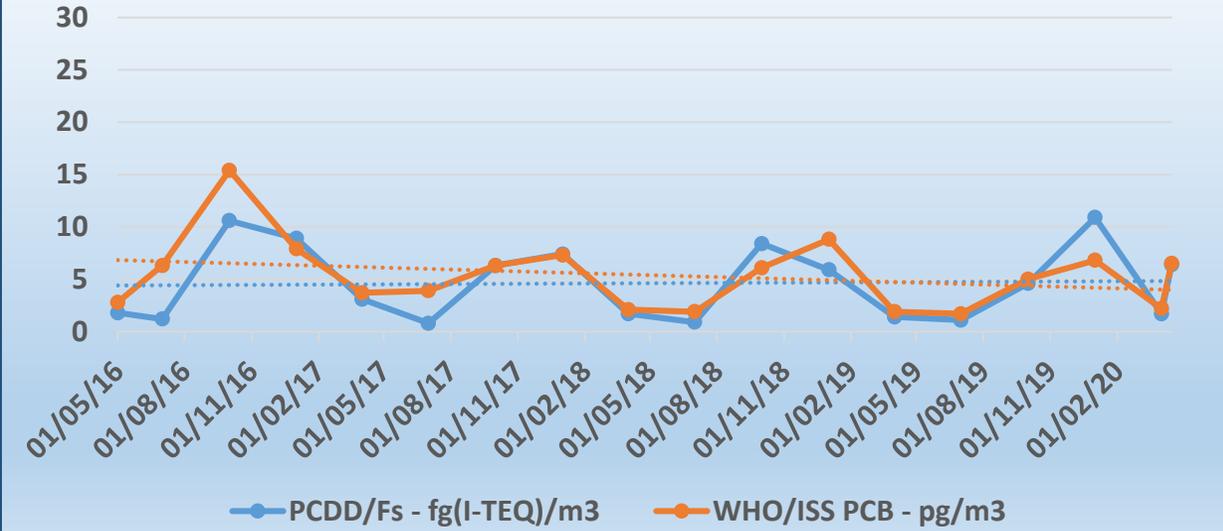


Per le PCDD/PCDF, valgono le stesse considerazioni fatte sulle polveri sedimentabili ossia l'impatto delle emissioni delle acciaierie/inceneritore è poco visibile anche nei siti di massima ricaduta, ed è paragonabile a quello del fondo urbano, nel PM10 la correlazione tra PCB e attività industriale risulta meno evidente.

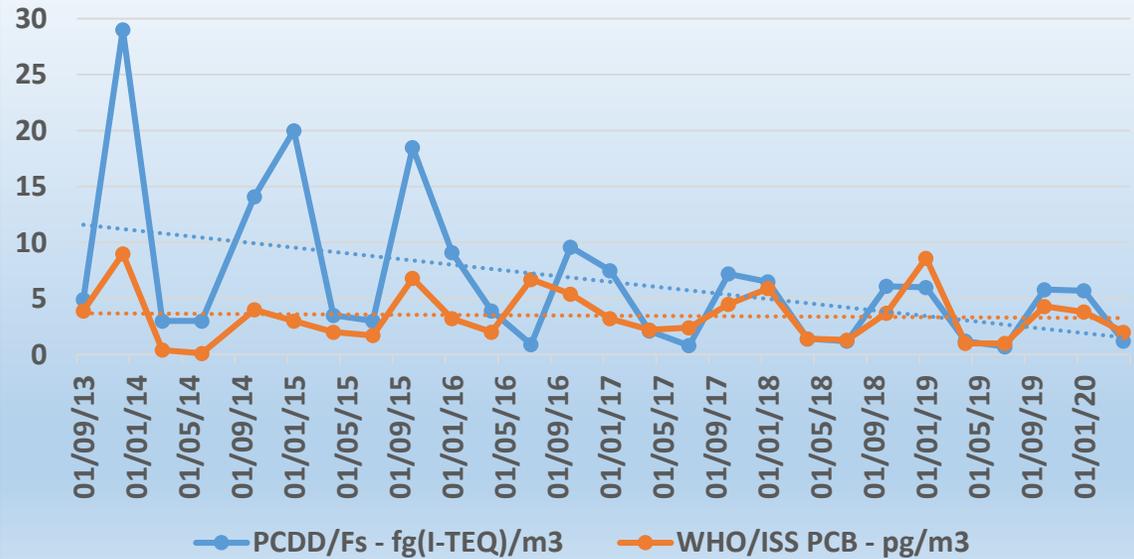
PM10 Industriale Terni (Prisciano)



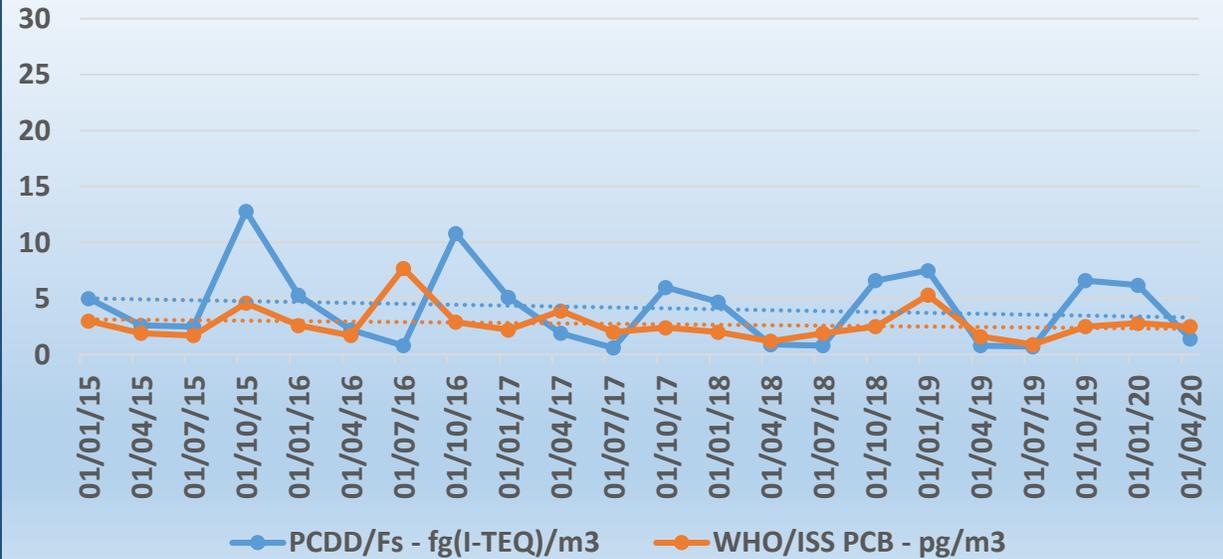
PM10 Industriale Terni (Maratta)



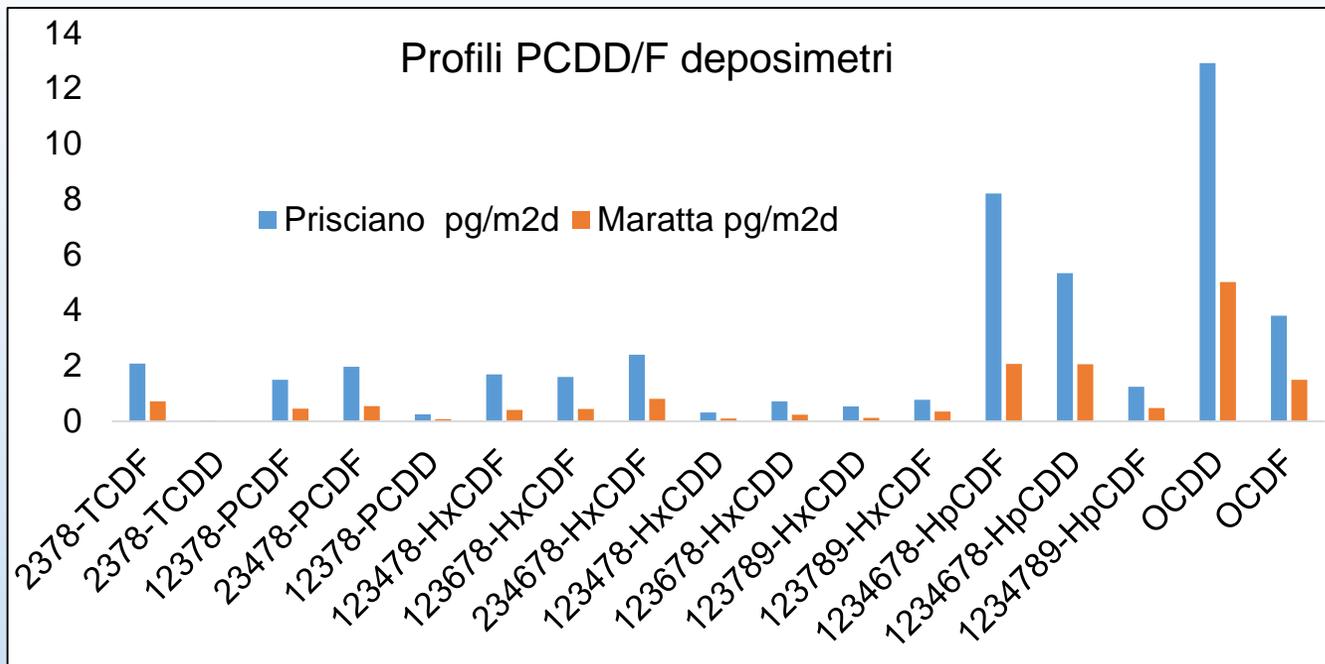
PM10 Fondo Urbano Terni



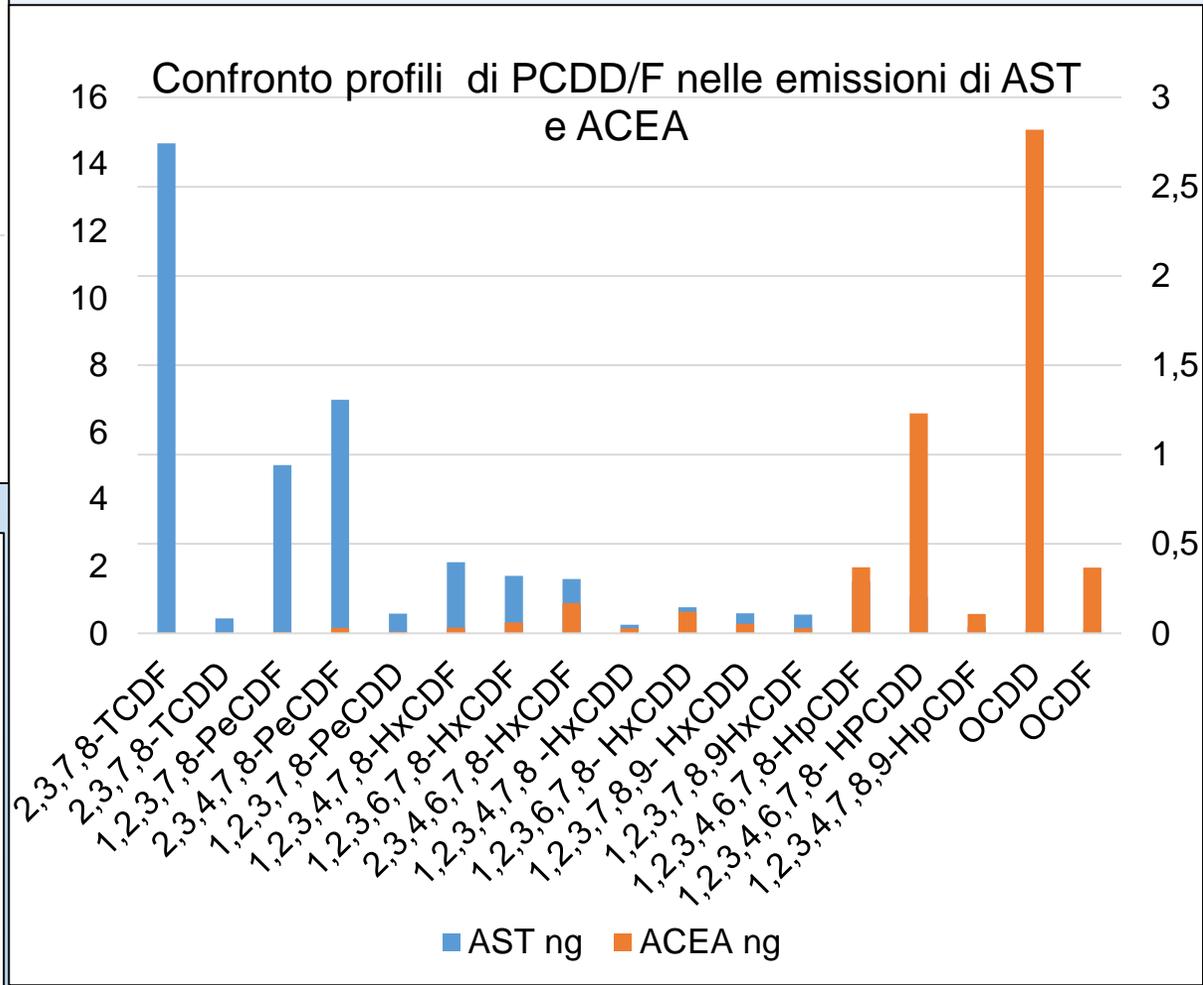
PM10 Fondo Urbano Perugia



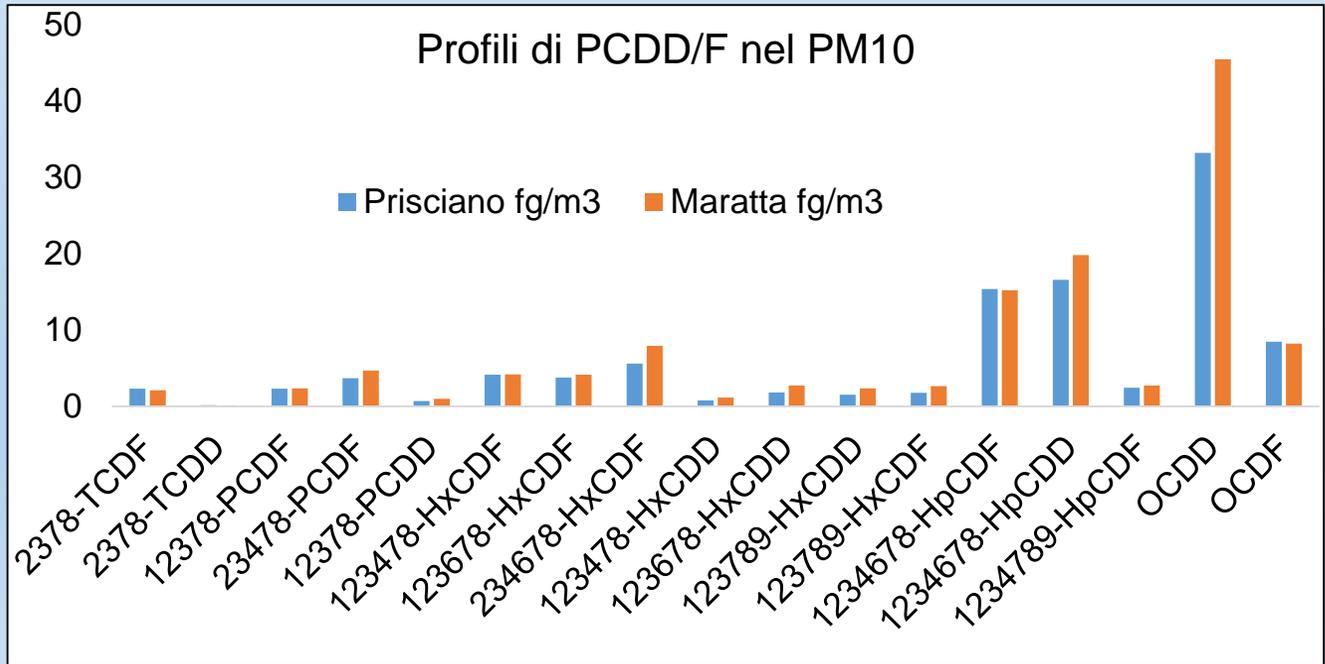
Profili PCDD/F deposimetri



Confronto profili di PCDD/F nelle emissioni di AST e ACEA



Profili di PCDD/F nel PM10



Mappatura inquinanti organici persistenti aerodispersi mediante licheni



Nella Conca Ternana è stato effettuato uno studio per testare la possibilità di utilizzare i licheni come sistemi di biomonitoraggio atmosferico anche per questa categoria di composti PCDD/F e PCB . A questo proposito in 23 punti della conca Ternana, opportunamente scelti , sono stati trapiantati 23 campioni di licheni (Evernia(E.) prunastri). Dopo 13 mesi di esposizione i campioni sono stati prelevati ed analizzati per valutare i livelli di PCDD/F e PCB. I risultati ottenuti hanno confermato l'affidabilità dell'utilizzo di questo particolare lichene come strumento di biomonitoraggio per stimare la distribuzione spaziale dei POPs in oggetto.



ELSEVIER



Lichen transplants for high spatial resolution biomonitoring of Persistent Organic Pollutants (POPs) in a multi-source polluted area of Central Italy

Lorenzo Massimi^a, Federica Castellani^{b,c}, Carmela Protano^{b,*,} Marcelo Enrique Conti^d, Arianna Antonucci^b, Maria Agostina Frezzini^a, Mara Galletti^c, Giustino Mele^d, Andrea Pileri^e, Martina Ristorini^f, Matteo Vitali^b, Silvia Canepari^a

^a Department of Chemistry, University of Rome La Sapienza, P.le Aldo Moro, 5, 00185 Rome, Italy

^b Department of Public Health and Infectious Diseases, University of Rome La Sapienza, P.le Aldo Moro, 5, 00185 Rome, Italy

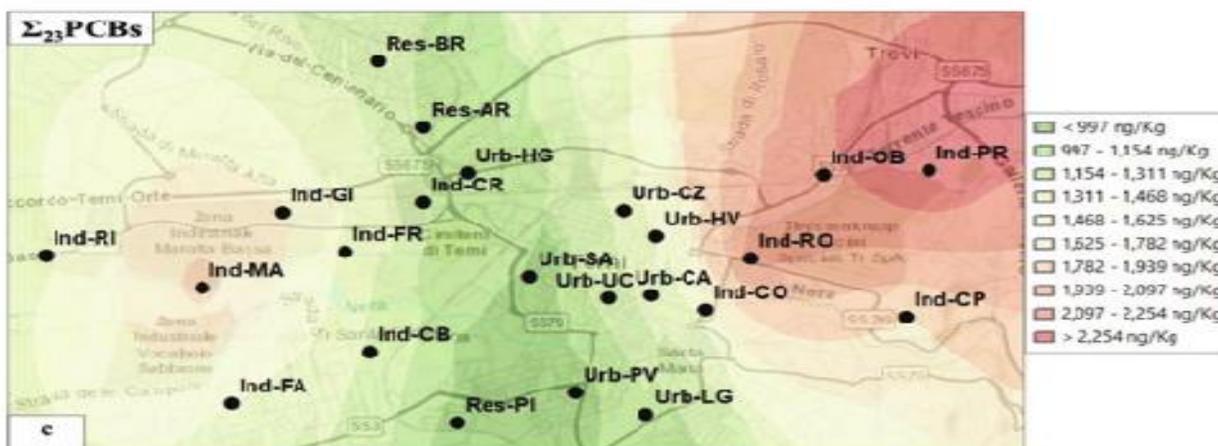
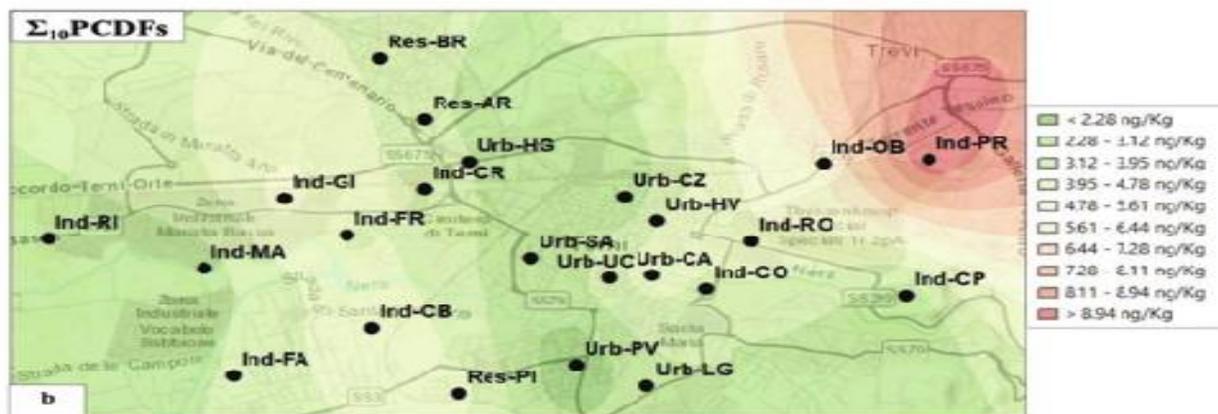
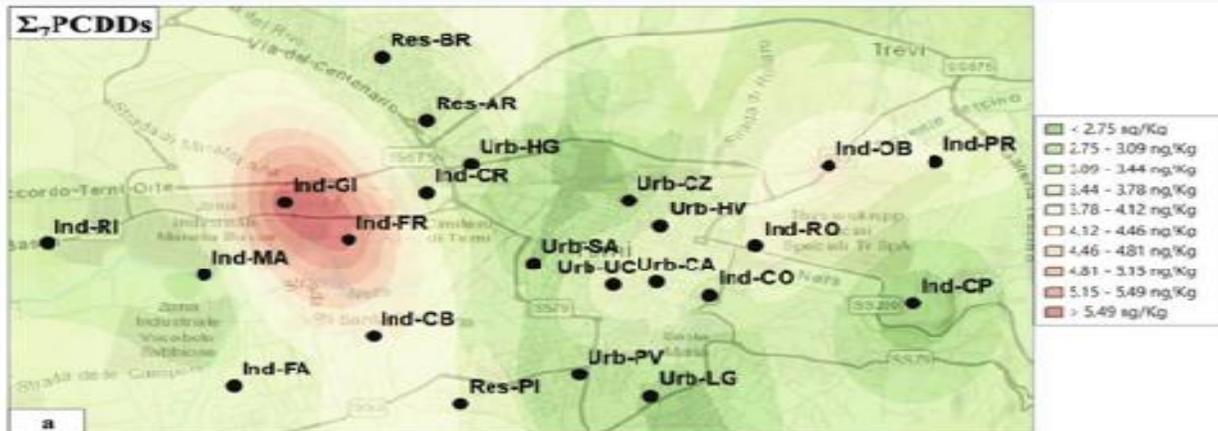
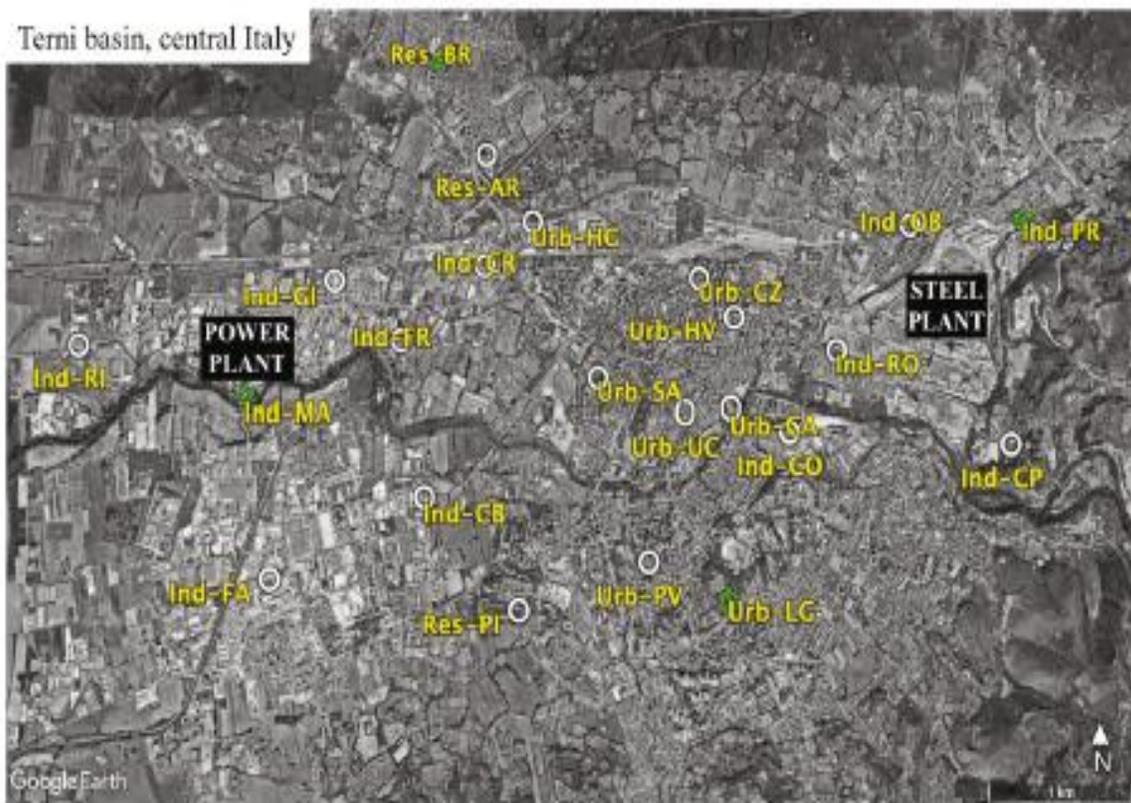
^c Department of Ecological and Biological Sciences, Tuscia University, Largo dell'Università 1, 01100 Viterbo, Italy

^d Department of Management, University of Rome La Sapienza, Viale del Castro Laurentiano 9, 00161 Rome, Italy

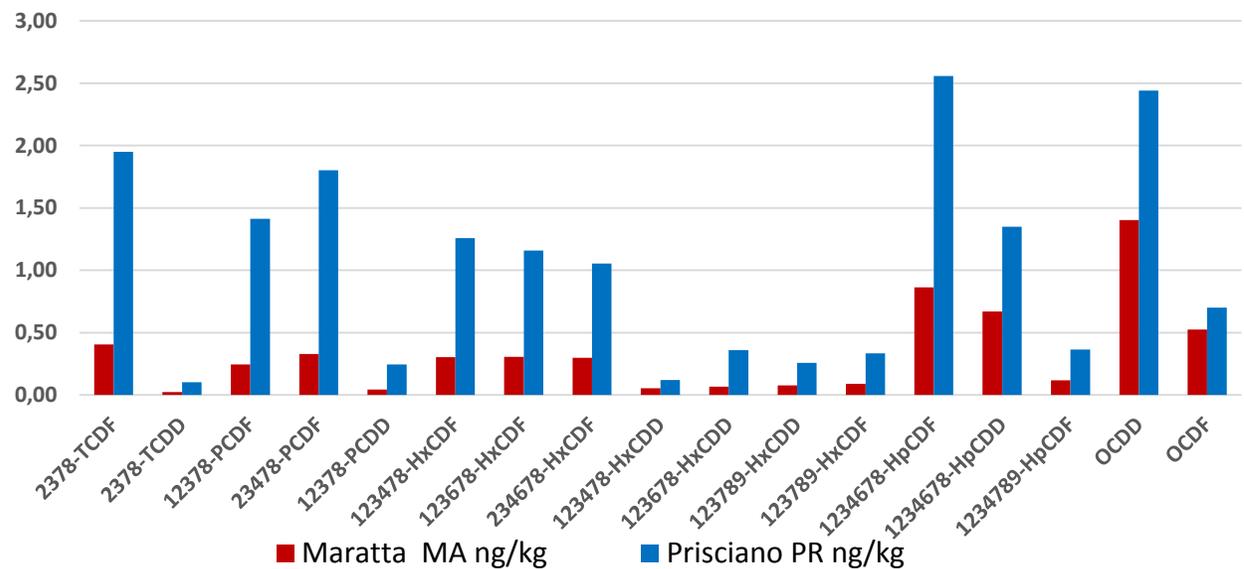
^e ARPA Umbria, Via Carlo Alberto dalla Chiesa, 23, 05100 Terni, Italy

^f Department of Bioscience and Territory, University of Molise, Pesche (IS), 86090, Italy

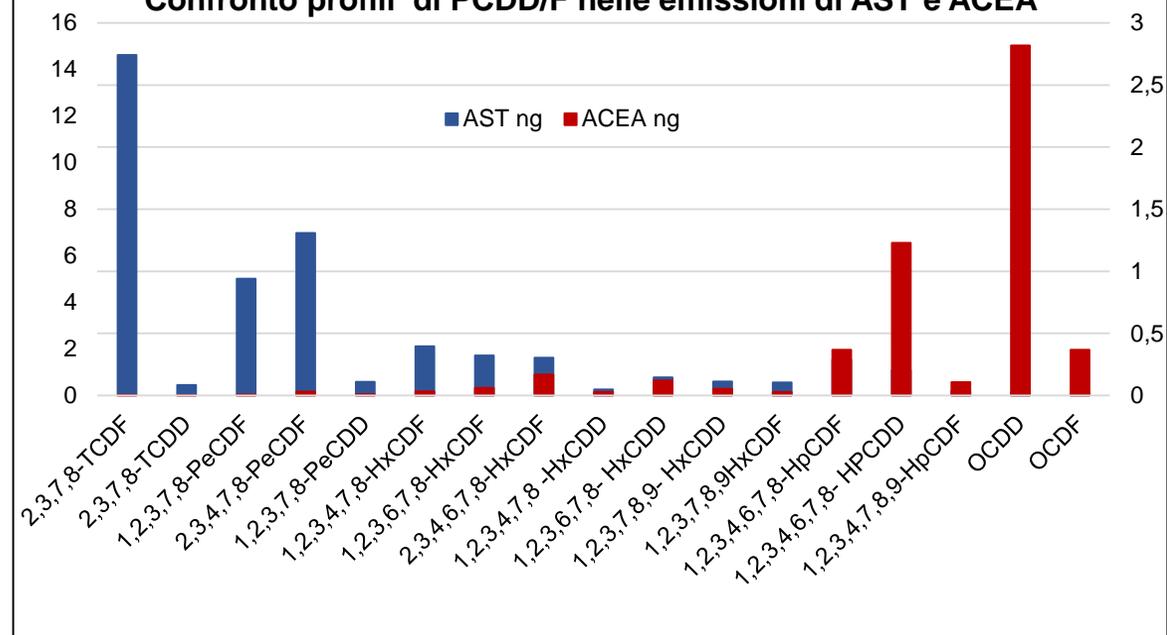
Terni basin, central Italy



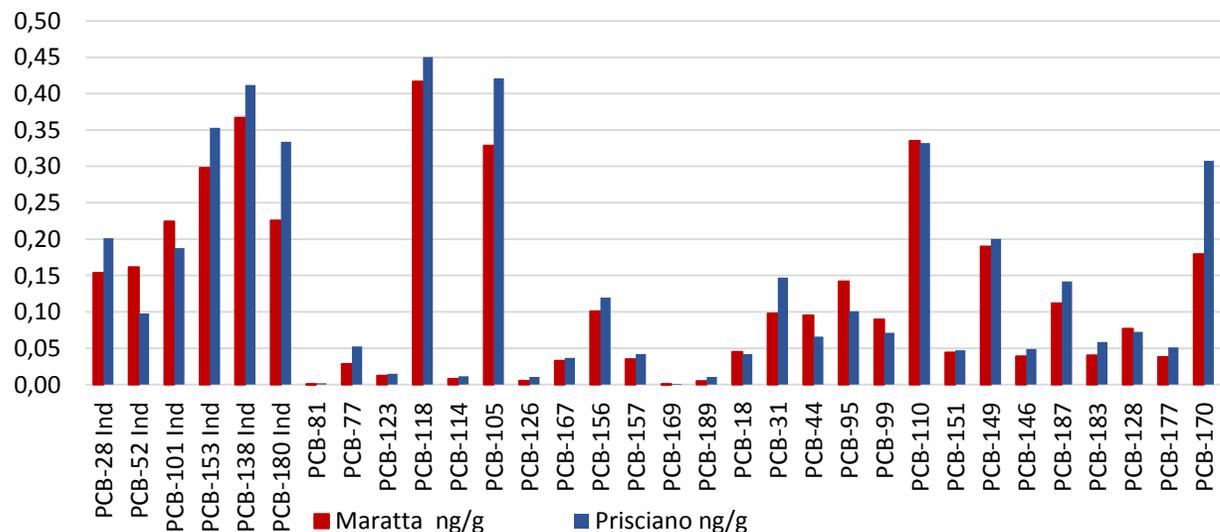
Profili di diossine nei licheni trapiantati a Terni



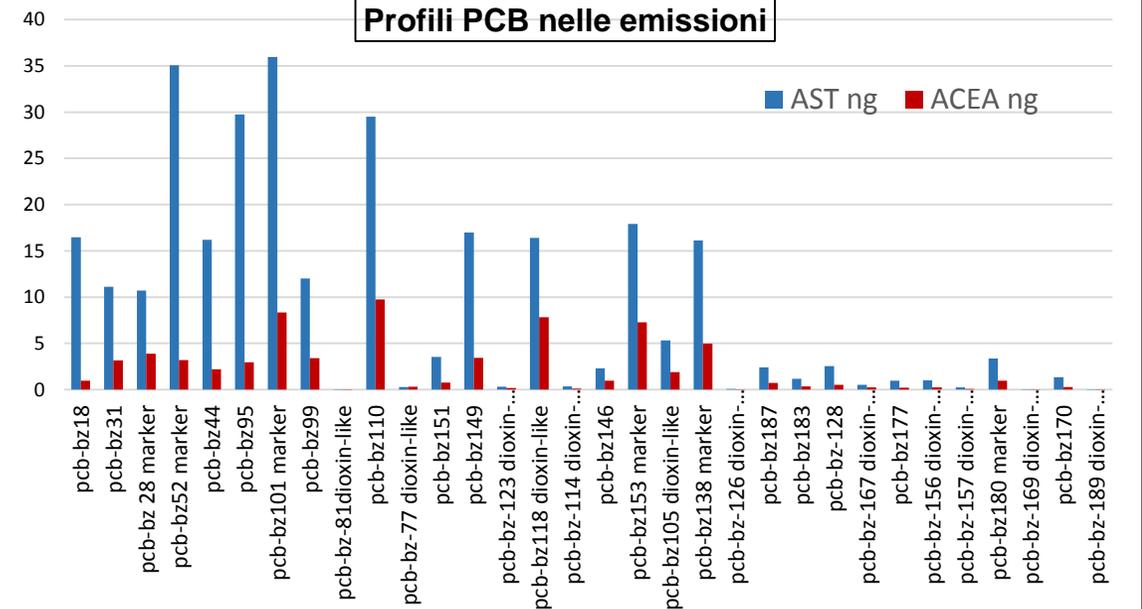
Confronto profili di PCDD/F nelle emissioni di AST e ACEA



Profilo PCB nei licheni



Profili PCB nelle emissioni



Allarme diossina dopo l'incendio di rifiuti a Ponte San Giovanni

CORRIERE DELL'UMBRIA
della provincia

Narni Il fuoco distrugge 130 mezzi. Danni per milioni di euro.
Inferno nella rimessa dei camion



Incendio devastante Le fiamme hanno

Estate 2009 : Incendio di vaste dimensioni di un' azienda nel Comune di Stroncone: bruciano 6.929 tonnellate di FLUFF di frantumazione di autoveicoli: Vengono rilevate importanti concentrazioni di PCDD/F nei fumi della combustione (1.75ngTEQ/m3)

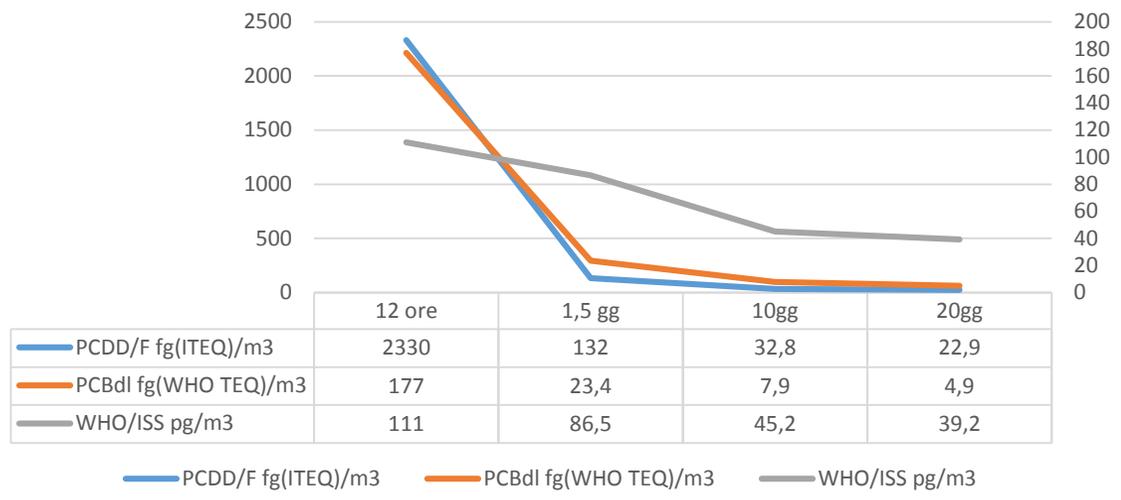


UMBRIA
Domenica 10 Marzo 2019

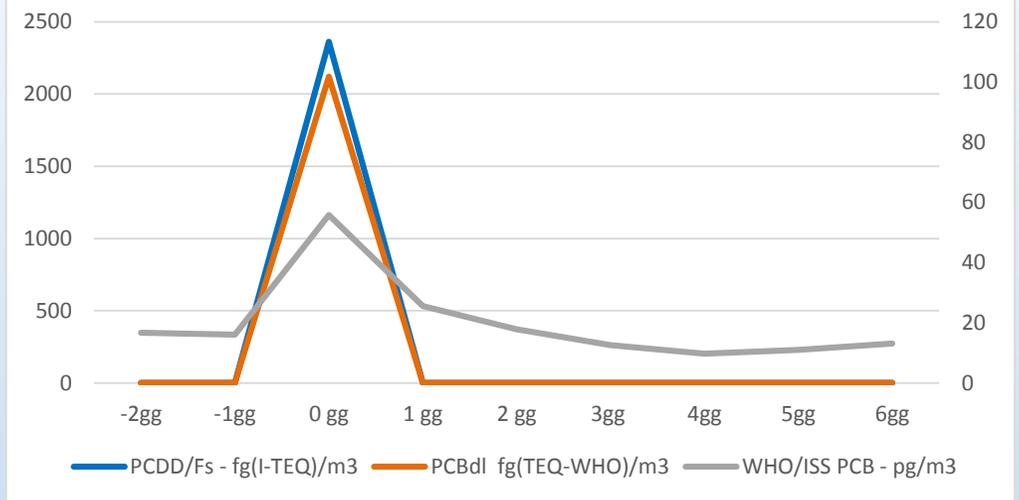


Maxi incendio alla Biondi recuperi, tolti i sigilli e dissequestrata l'area

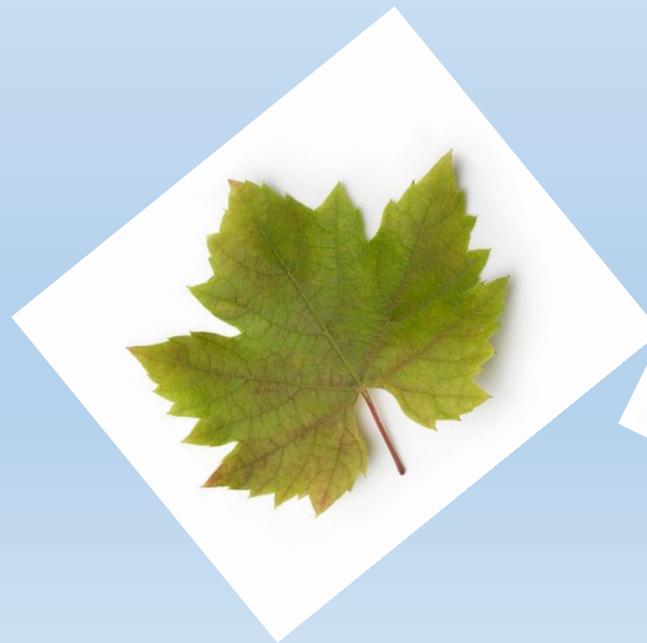
Andamento temporale di PCDD/F e PCB nel Pm 10 a seguito di incendio



Andamento temporale di PCDD/F e PCB nel PM10 a seguito di incendio



Stima delle ricadute di POPs a seguito di incendio mediante le deposizioni su vegetali a foglia larga



CONCLUSIONI

Il monitoraggio di PCDD/PCDF nella matrici aria sia in termini di emissione che immissioni ha restituito valori confortanti rispetto ai relativi limiti di legge o valori guida e con un trend in continuo miglioramento:

- per quanto riguarda le emissioni, nei due casi presi in considerazioni, il monitoraggio in continuo mediante DECS e l'introduzione di sistemi di abbattimento aggiuntivi (iniezione di carboni attivi) ha prodotto una notevole riduzione di questi inquinanti negli effluenti gassosi
- Il monitoraggio di PCDD/PCDF nelle immissioni (polveri sedimentabili e sospese), ha mostrato un trend in diminuzione con concentrazioni medie ben al di sotto dei valori guida ed in linea con altri dati di letteratura
- Lo studio del biomonitoraggio con licheni ha restituito un quadro rispondente a quello delineato con il monitoraggio tradizionale e può essere considerato un valido *strumento per stimare la distribuzione spaziale dei POPs in oggetto.*
- Nel corso di eventi accidentali la conoscenza dei valori di fondo consente di valutare l'entità del fenomeno in termini di emissione di PCDD/PCDF nell'ambiente circostante ed il successivo ripristino della situazione di normalità
- La stima delle ricadute di PCDD/F s a seguito di un incendio, attraverso i vegetali a foglia larga potrebbe risultare utile strumento di valutazione ma necessita di procedure standardizzate al fine di rendere più agevole e significativa l'interpretazione dei dati



*Ringrazio i colleghi con cui collaboro
quotidianamente
e
grazie a voi per l'attenzione*