

Determinazioni di PCDD/F e PCB in emissione: criticità nelle misure

Ettore Guerriero



Istituto sull'Inquinamento Atmosferico
Consiglio Nazionale delle Ricerche

www.iaa.cnr.it

Giornata Studio sulle Emissioni 28 Febbraio 2024



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DEL MOLISE

EMISSIONI IN ATMOSFERA DA IMPIANTI INDUSTRIALI

Protossido di azoto (N₂O)

**POPs (PCDD/F,
PAH, PCB)**

Particelle Fini ed Ultrafini

Composti organici volatili e semivolatili

Materiale particellare (PTS)

Acidi alogenidrici (HCl, HF)

Metalli (Pb, Cr, Hg, Mn, V, Sb,...)

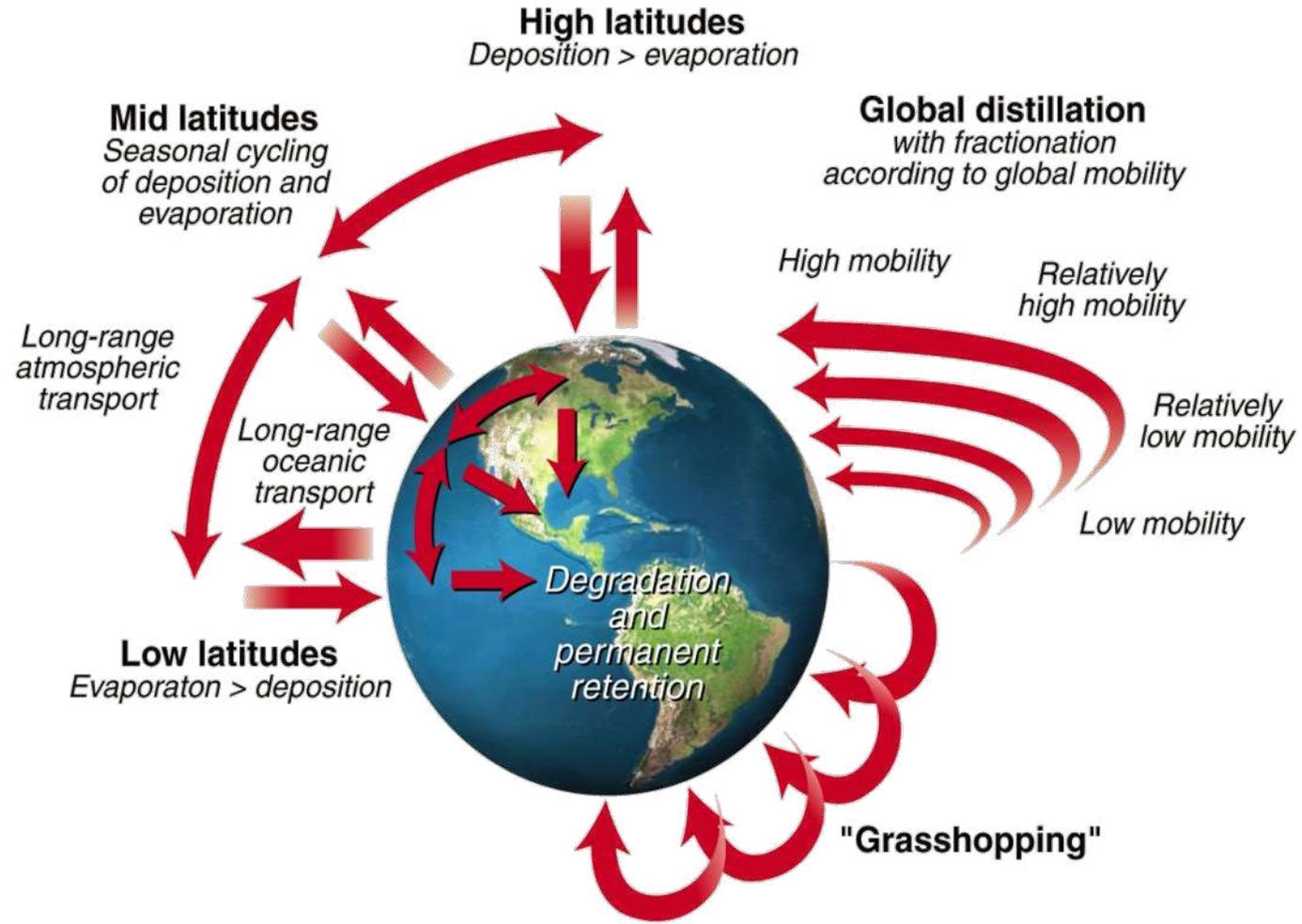
SO_x, NO_x, CO



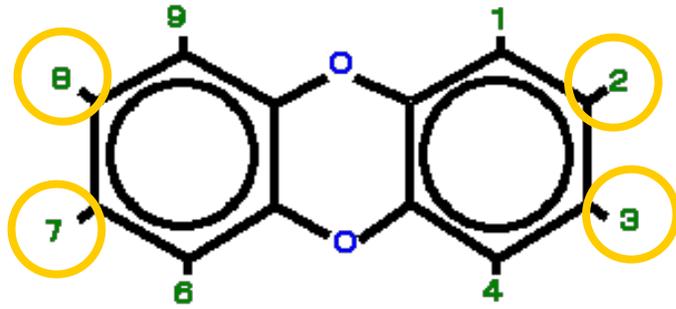
COSA SONO I POPs?



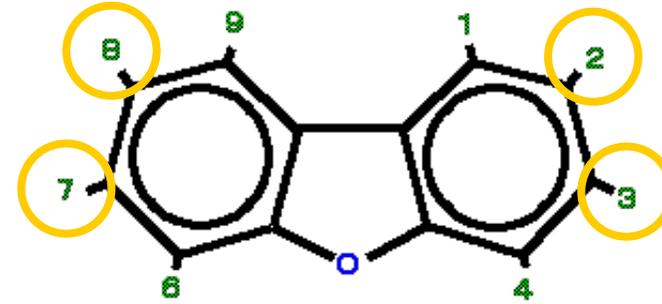
TRASPORTO SU SCALA GLOBALE



DIOSSINE E FURANI



Diossine

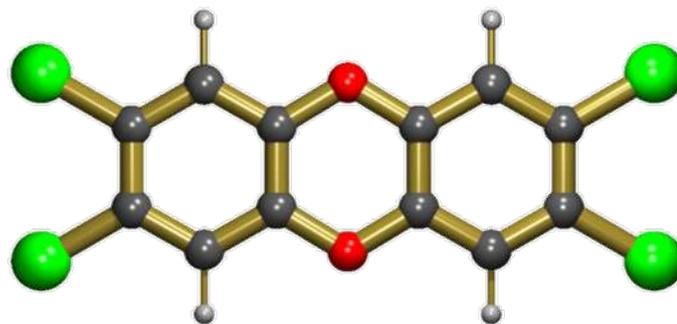


Furani

210 composti chimici aromatici policlorurati

MA...

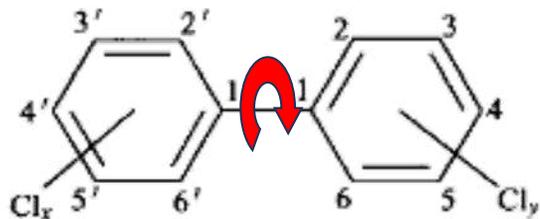
solo i 17 isomeri con il cloro in posizione 2,3,7,8 sono tossici



2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina

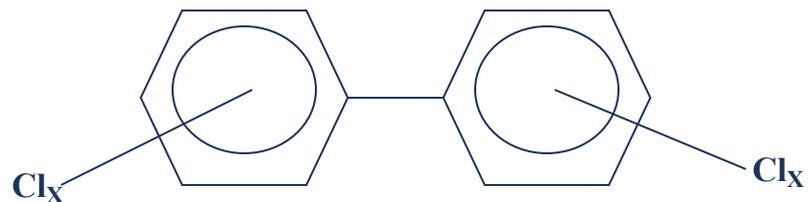
PCB (policlorobifenili)

209 composti contenenti da 1 a 10 atomi di cloro

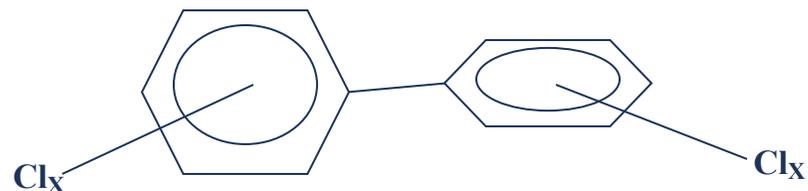


La rotazione C-C permette ai due anelli fenilici del PCB di giacere nello stesso piano (di assumere cioè una **conformazione planare**) come per le diossine oppure di giacere su due piani differenti.

I PCB coplanari e mono-orto clorurati (*posizioni 2, 2', 6 e 6' libere*) sono detti “diossina simile”, e presentano una tossicità paragonabile



Coplanari



Mono-orto

TOSSICITÀ EQUIVALENTE (TEQ)

L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha identificato **17** policloro-dibenzo-p-diossine/policloro-dibenzofurani e **12** policlorobifenili tossici assegnando loro un fattore di equivalenza tossica internazionale relativo alla tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD), la più potente tra le diossine.

La TEQ è in relazione con l'effettiva concentrazione di una data sostanza tramite il **fattore di equivalenza tossica** (*TEF*, toxic equivalency factor), parametro adimensionale che moltiplicato per la concentrazione effettiva fornisce la TEQ.

$$TEQ = \sum(PCDD_i \cdot TEF_i) + \sum(PCDF_i \cdot TEF_i) + \sum(dlPCB_i \cdot TEF_i)$$

Fattori di equivalenza tossica TEF

Congeneri	Valore TEF	Congeneri	Valore TEF
Dibenzo-p-diossine (PCDD)		PCB «diossina-simili», PCB non-orto e PCB mono-orto	
2,3,7,8-TCDD	1		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	PCB non-orto	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	PCB 77	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	PCB 81	0,0003
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	PCB 126	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	PCB 169	0,03
OCDD	0,0003		
Dibenzofurani (PCDF)		PCB mono-orto	
2,3,7,8-TCDF	0,1	PCB 105	0,00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	PCB 114	0,00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	PCB 118	0,00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	PCB 123	0,00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 156	0,00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	PCB 157	0,00003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 167	0,00003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	PCB 189	0,00003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
OCDF	0,0003		

Abbreviazioni: «T» = tetra; «Pe» = penta; «Hx» = esa; «Hp» = epta; «O» = octa; «CDD» = clorodibenzodiossina; «CDF» = clorodibenzofurano; «CB» = clorobifenile.

BIOACCUMULO PCB e DIOSSINE

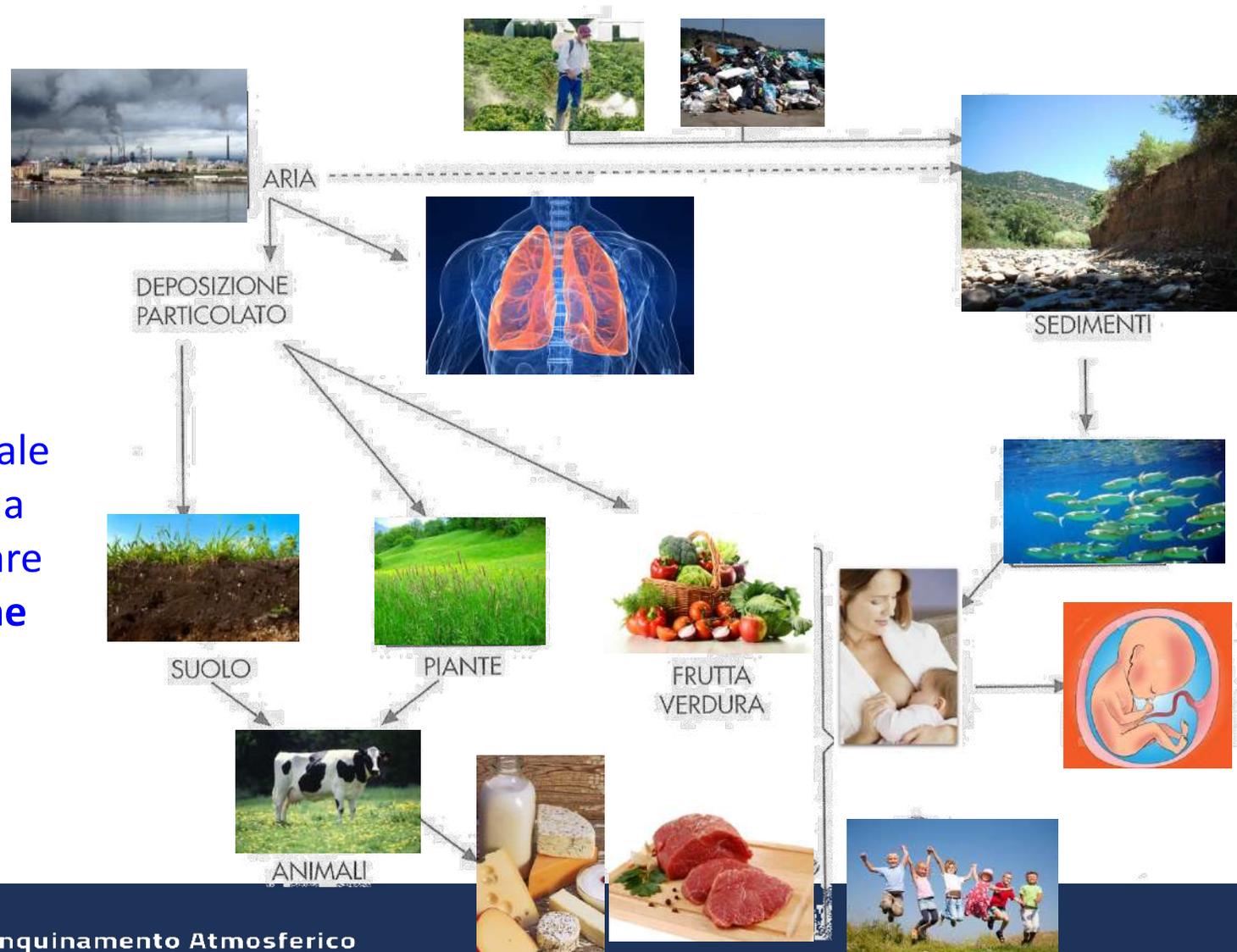


Le diossine si bioaccumulo nella catena alimentare a causa delle loro lipofilicità

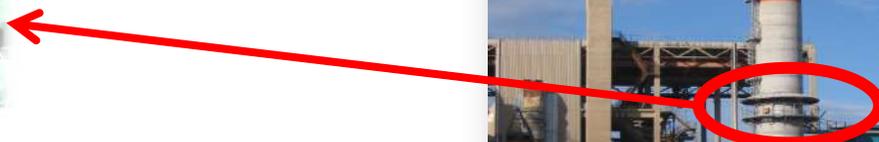
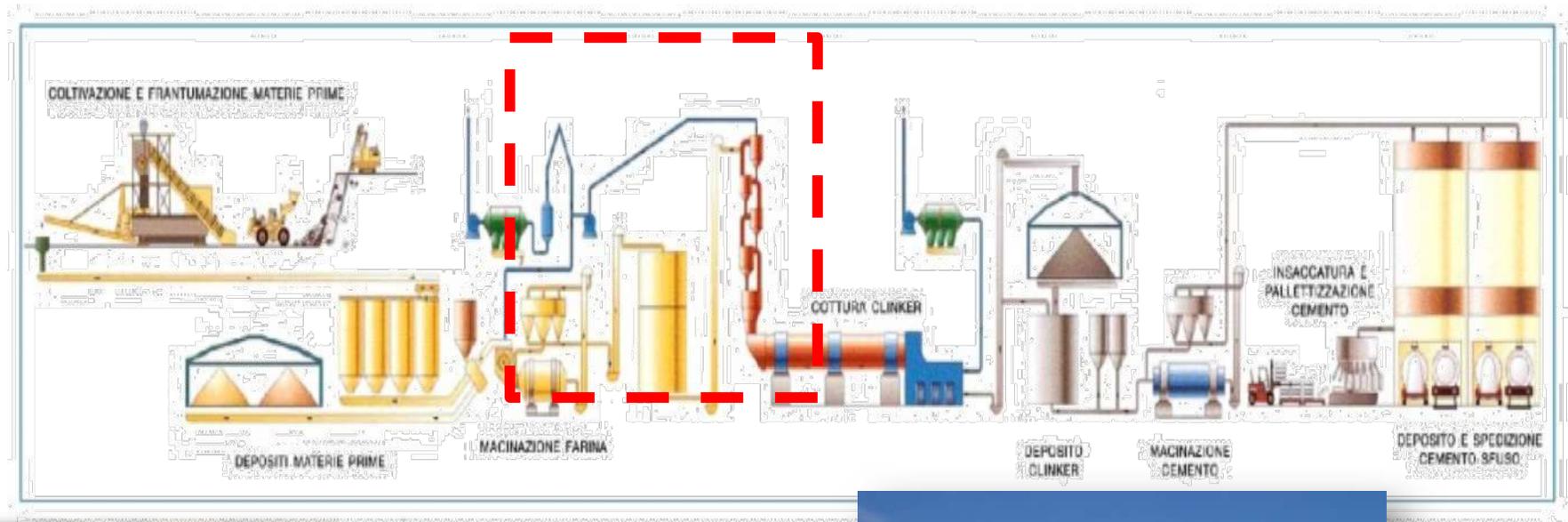
Circa il 90% dell'esposizione umana alle diossine avviene attraverso **cibi contaminati**, in particolare grassi animali. Le diossine presenti nell'aria possono depositarsi sui vegetali, sul terreno o nell'acqua e da qui passare negli animali e nei pesci concentrandosi nei tessuti grassi e nel latte ed entrando così nella catena alimentare.

Dall'emissione al lattante

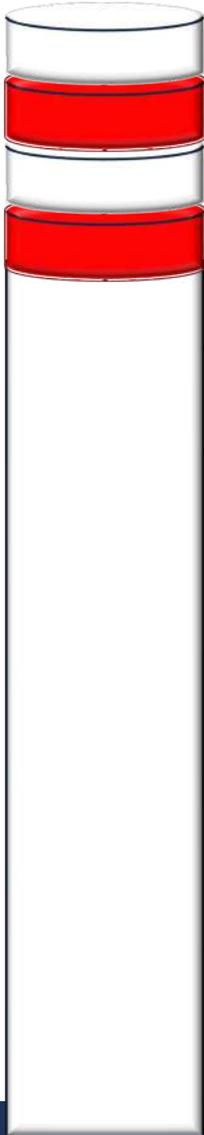
La causa principale di ingresso nella catena alimentare è la **deposizione atmosferica**.



Esempio di Impianto Industriale



Parametri fisici correlati ad ogni valutazione delle emissioni



➤ **Temperatura**

➤ **Pressione**

➤ **Densità**

- il tenore di umidità;
- il tenore di ossigeno;
- la concentrazione di anidride carbonica

➤ **Velocità e il disallineamento swirl**

Campionamento isocinetico

La velocità del gas nell'ugello della sonda di campionamento deve essere uguale alla velocità del flusso gassoso in uscita dal camino



$$V_{\text{ugello}} = V_{\text{camino}}$$

In questo modo si avrà un campionamento omogeneo del particolato uguale al particolato emesso dall'impianto

- ✓ Un flusso di campionamento superiore a quello del camino aumenta il gas campionato e la frazione fine del particolato
- ✓ In caso contrario raccogliamo principalmente la frazione grossolana del particolato

Campionamento isocinetico

$$V_{\text{ugello}} = V_{\text{camino}}$$

Portata di
campionamento

$$Q_C = v \cdot N_{\text{sezione}} \cdot 3600$$

Portata dei
fumi

$$Q = v \cdot S \cdot 3600$$

Q = capacità dei fumi

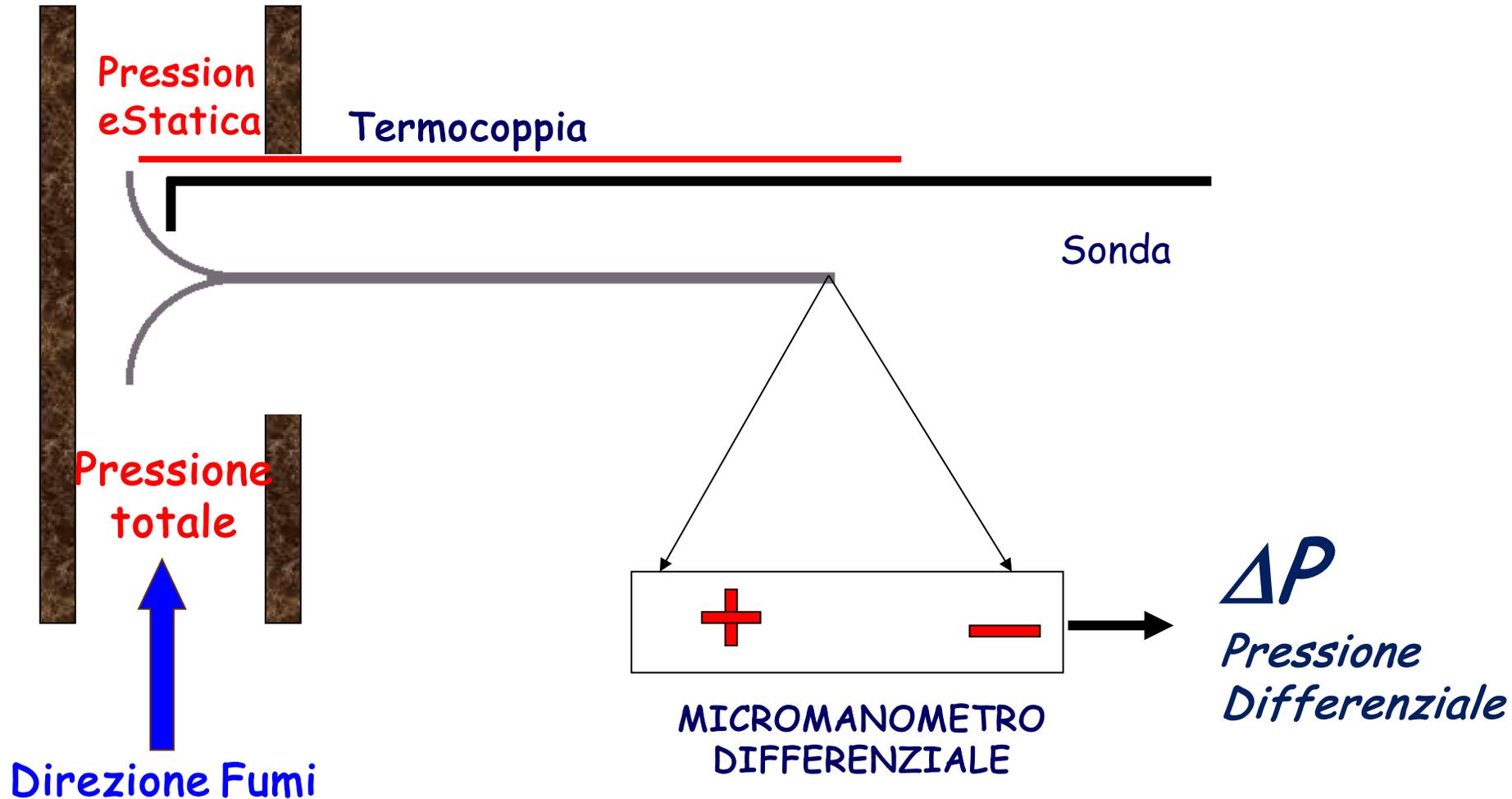
v = velocità dei fumi

S = sezione del camino

Q_C = capacità di campionamento

N_{sezione} = sezione dell'ugello

Misura della pressione differenziale



La pressione differenziale ΔP ci da indirettamente la velocità dei fumi

Campionamento isocinetico

Velocità media
dei fumi

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta P}{\rho}} \cdot K_i$$

ΔP = Pressione differenziale

ρ = Densità media dei fumi

Pressione differenziale $\Delta P = P_{\text{dinamica}} = P_{\text{totale}} - P_{\text{statica}}$

P = pressione dei fumi (atm)

R = Costante dei gas (0,082 l atm K⁻¹)

T = Temperatura dei fumi (K)

M = peso molecolare medio dei fumi

M_{H_2O} = Peso molecolare H₂O

V_{H_2O} = Volume H₂O (l)

V_{tot} = Volume totale dei fumi (l)

K_i = costante geometrica

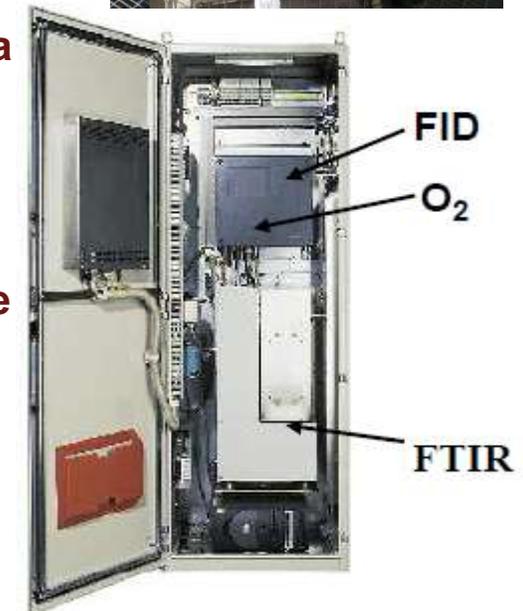
Densità media dei fumi

$$\rho = \frac{P}{RT} + (M_{H_2O} - M) \cdot \frac{V_{H_2O}}{V_{\text{TOT}}}$$

MISURE PRELIMINARI

Prima di effettuare il campionamento vero e proprio si effettuano le misure preliminari del flusso gassoso che andremo a campionare per la sua caratterizzazione fluidodinamica.

- ✓ Umidità fumi: UNI EN 14790 Emissioni da sorgente fissa Determinazione del vapore acqueo in condotti
- ✓ Composizione gas: UNI EN 14789 per O₂- Emissioni da sorgente fissa Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O₂ Metodo di riferimento Paramagnetismo e ISO 12039:2001 per CO₂)
- ✓ Velocità temperatura e portata dei fumi: UNI EN ISO 16911-1:2013 con siti di misura conformi alla UNI EN 15259 2008. Misurazione di emissioni da sorgente fissa Requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione e dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazione



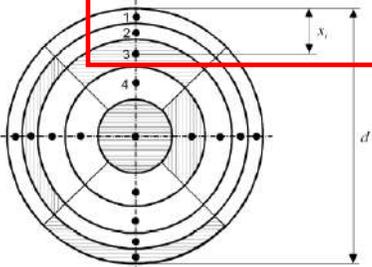
Umidità – EN 14790



- Tempo minimo: 30'
- Volume minimo: 50 L
- Punto di prelievo situato a metà del condotto
- Dispositivo di raccolta dell'umidità:
 - Trappola adsorbente (gel di silice)
 - Dispositivo di condensazione (impinger, riempiti con acqua per meno della metà del loro volume) + trappola adsorbente
 - Sonda riscaldata



La determinazione della velocità e della portata secondo la norma UNI EN ISO 16911-1:2013

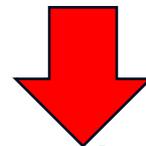


PROCEDURA DI MISURAZIONE

- Sopralluogo preliminare
- Individuazione del piano di misura
- Misura delle effettive dimensioni del condotto
- Individuazione dei punti di misura
- Marcatura sonda ed individuazione punto fisso
- Verifica della strumentazione

ATTIVITÀ

- × Test di tenuta
- × Test di ripetibilità
- × Ispezione preliminare
- × Verifica della vorticosità del flusso
- × Controllo qualità



Esecuzione della misura

UNI-EN 1948-1: Metodi di campionamento

1 - Metodo Filtro - Condensatore



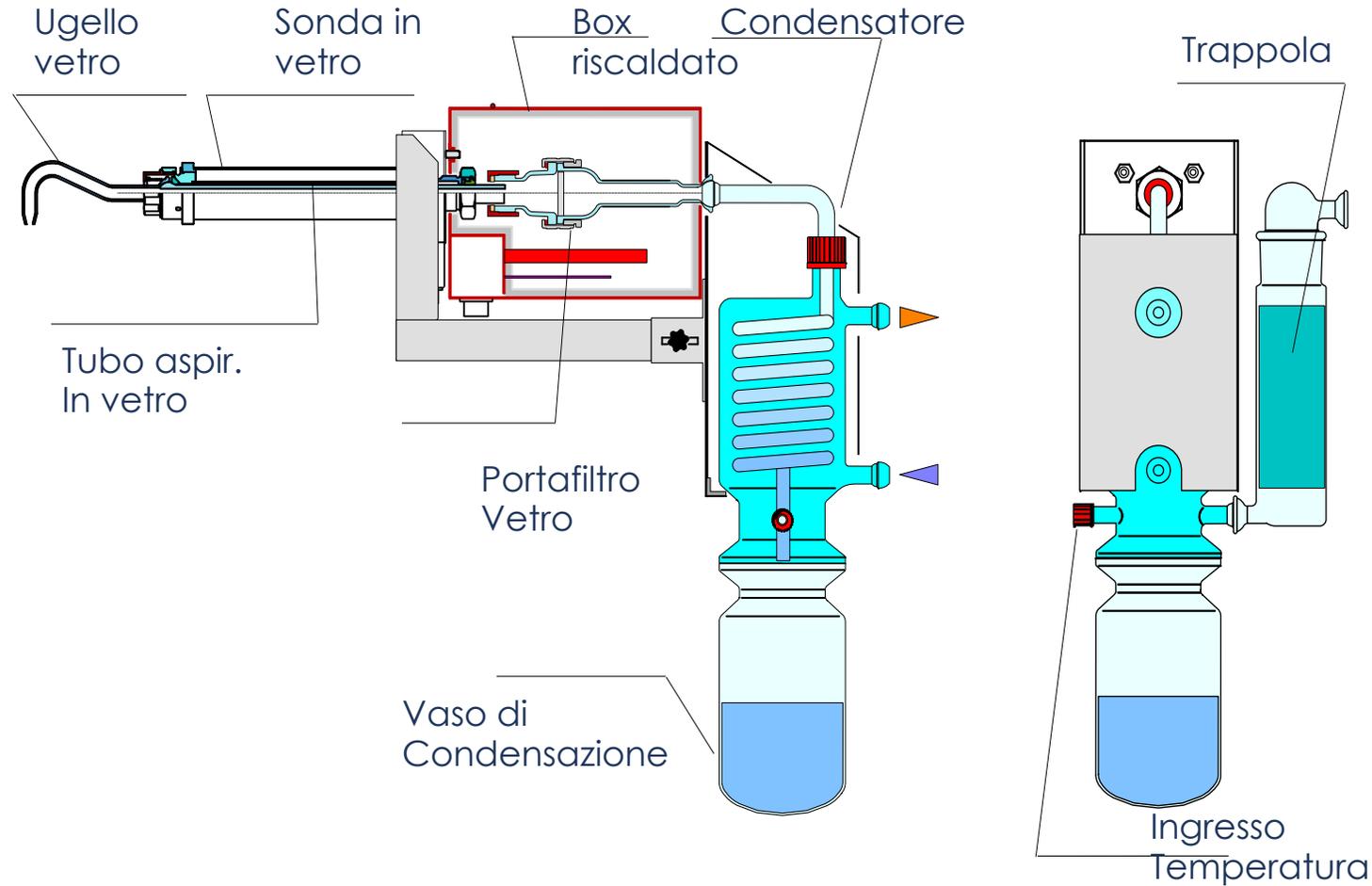
2 - Metodo della diluizione



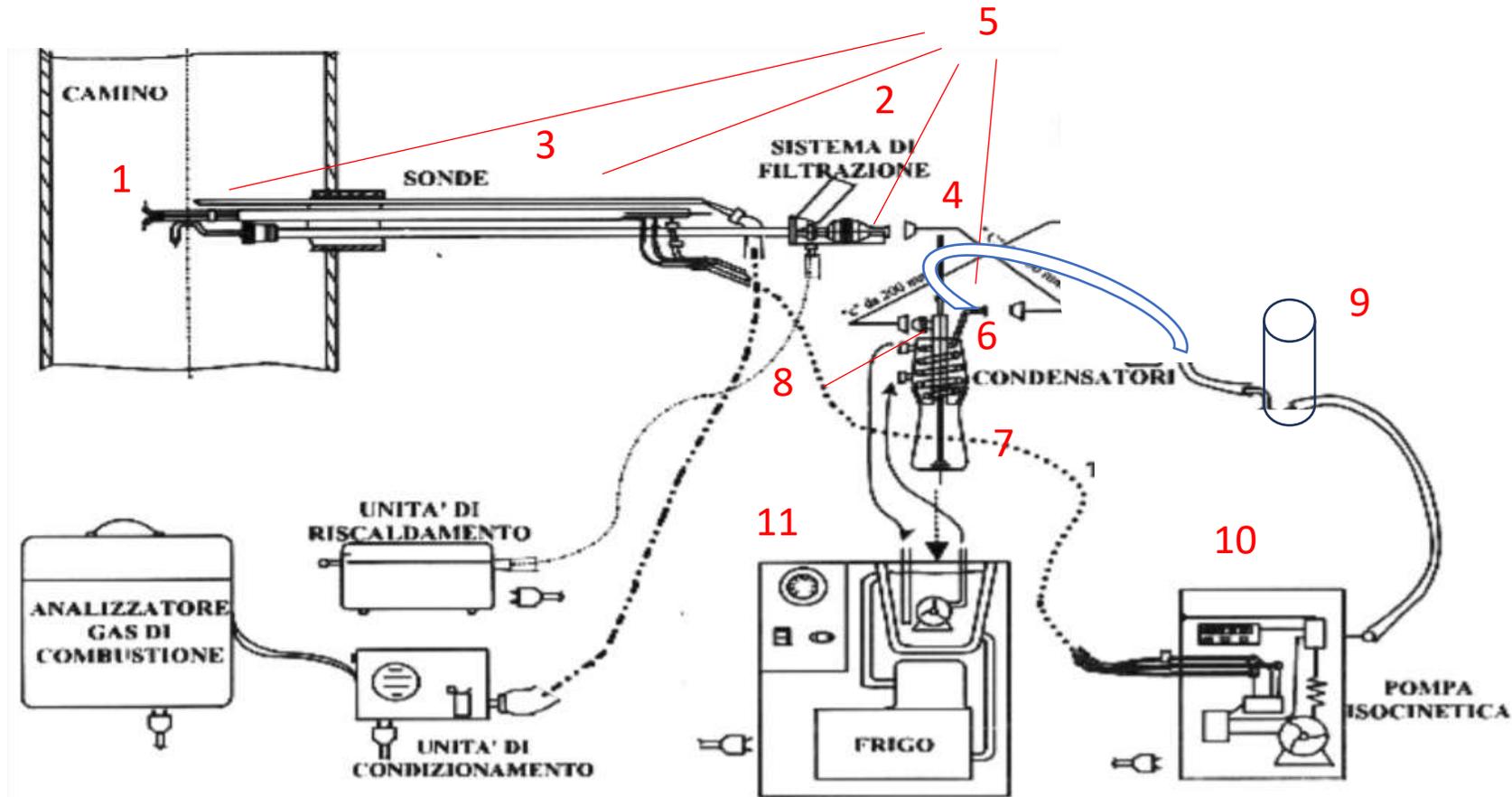
3 - Metodo Sonda Raffreddata



Sistema di campionamento microinquinanti emissioni

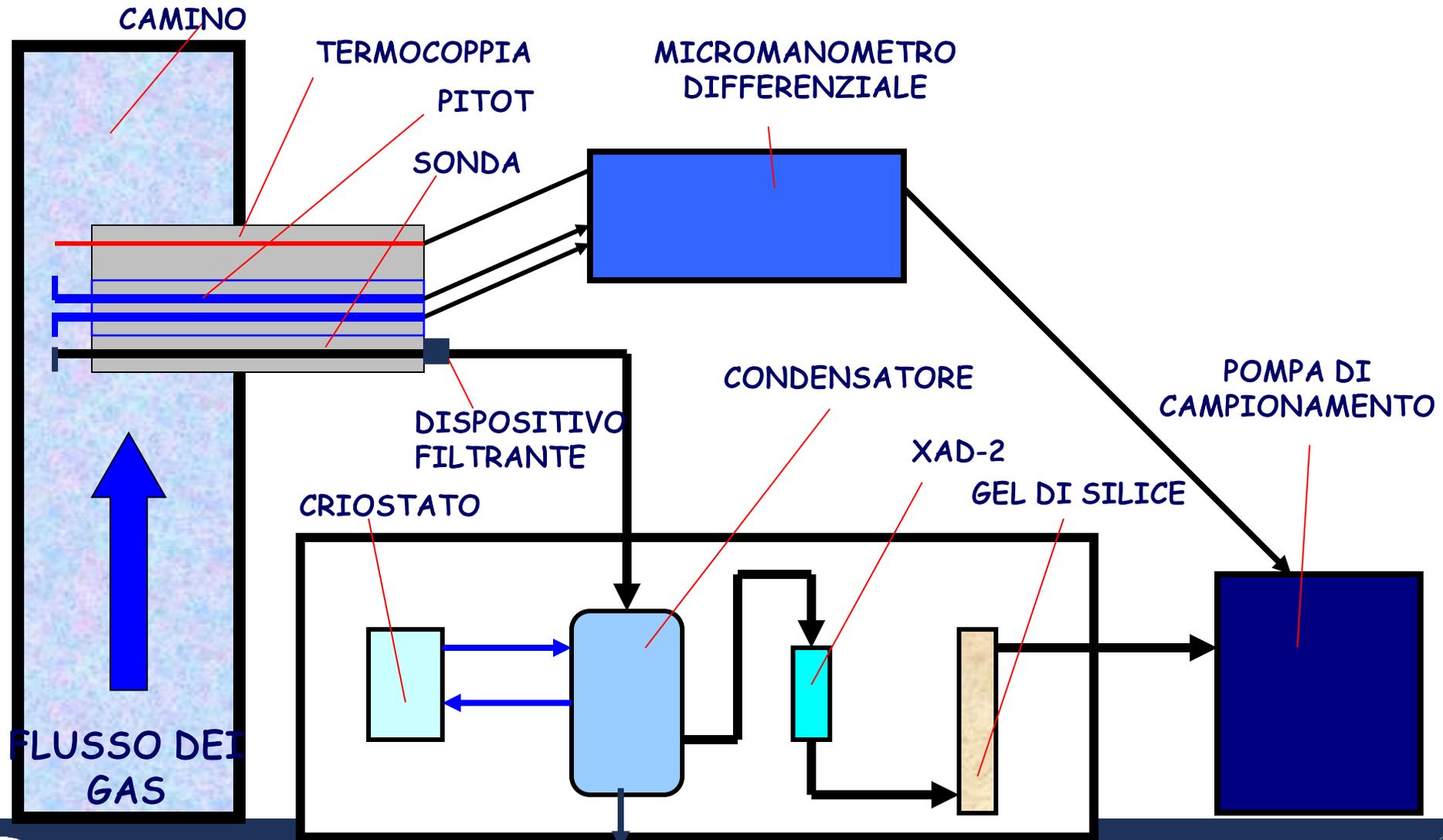


Sistema di campionamento microinquinanti emissioni



1. Ugello; 2. Filtro a ditale; 3. Sonda riscaldata; 4. Collegamenti in vetro; 5. Controllo della temperatura; 6. Condensatore; 7. Pallone di condensa; 8. Trappola XAD-2; 9. Torre di essiccamento; 10. Dispositivo di aspirazione; 11. Frigorifero per condensatore.

Esempio di campionamento microinquinanti in emissione



Criticità Standard Campionamento

- MARCATURA:
- Si dovrebbe marcare la frazione principale del sistema (max Conc. Analiti)
- In questa fase parte degli analiti possono perdersi
- L'ideale è un filtro adsorbente



Standard di campionamento PCDD/F PCB PAH usati in Aria Ambiente ed Emissione

PCDD/FS	EPA TO-9A ✓	VDI 3498 ✓	ISO 16000-13 ✓	EPA Method 23A ✓	EN 1948 ✓
PCBs	EPA TO-4A x		ISO 16000-13 ✓	EPA Method 23A ✓/x	EN 1948 ✓
PAHs	EPA TO-13A x	EN 15449 x	ISO 12884 ✓/x	EPA Method 23A ✓/x	ISO 11338-1:2021 x

Standard di campionamento PCDD/F in diversi Metodi				
EPA TO-9A	VDI 3498	ISO 16000-13	EPA 0023	EN1948: 1- 4
³⁷ Cl-2,3,7,8,-TCDD			³⁷ Cl-2,3,7,8,-TCDD	
			¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	
	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF
	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF
	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

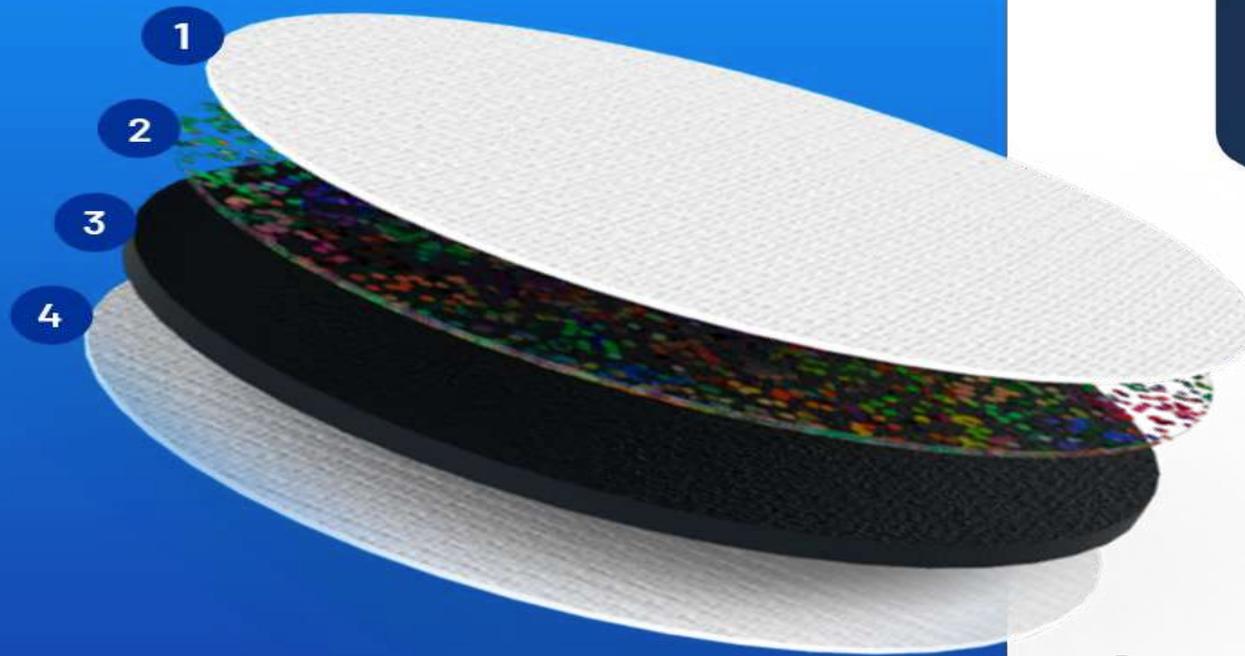
Functionalized fiber filters

«**S.T.O.P.**»: Silanized Trap for Organic Pollutants



Italian Patent Application (Application number: ITRM20120464) filed on 28/09/2012;
International PCT Patent Application (Application Number: PCT/IB2013/058813)
24/09/2013

Criticità Standard Campionamento: Filtri Premarcati



LSDISK
LABELED SAMPLING DISKS
DIVISION OF CHEMICAL RESEARCH 2000 SRL

Verrà prodotto da
un'azienda con sistema
certificato **ISO 17034**

Patents

Filing of an international patent application n.
PCT/IB2021/056894 of 29 July 2021, with the claim of
the priority of the Italian application n.
10202000019936 filed on 11 August 2020

- 1,4) Disco polimerico inerte e a impedenza zero che incapsula (in alto e in basso)
- 2) Soluzione standard di campionamento
- 3) Filtro in fibra di carbonio attivato (ACF)



Istituto sull'Inquinamento Atmosferico
Consiglio Nazionale delle Ricerche

www.iaa.cnr.it

Giornata Studio sulle Emissioni 28 Febbraio 2024

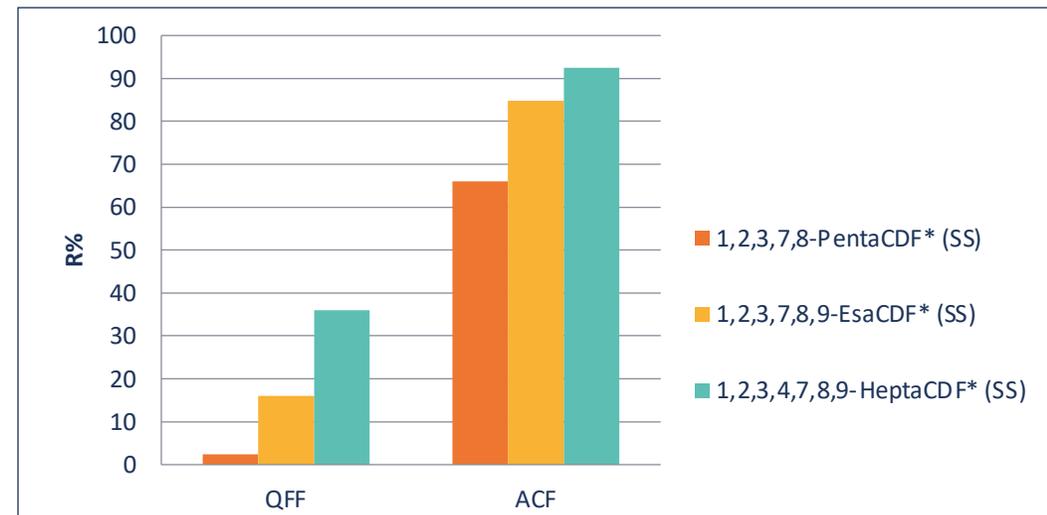
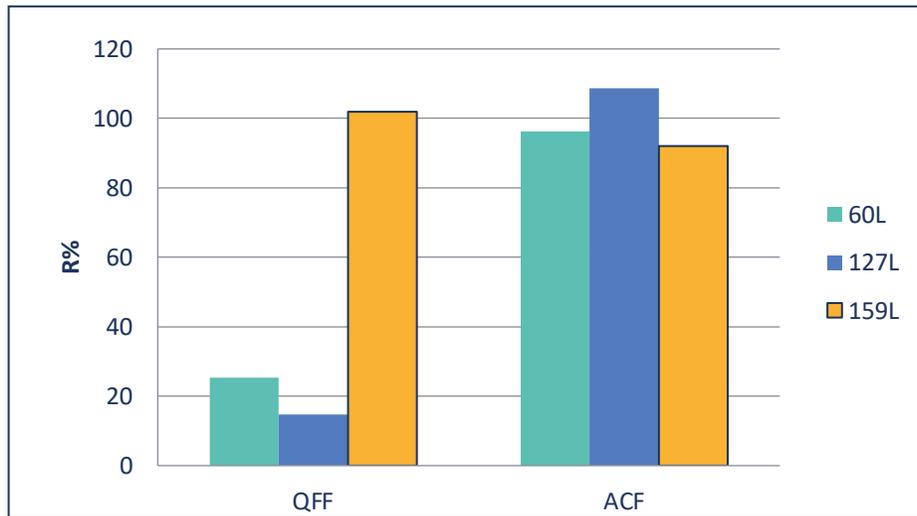


UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DEL MOLISE

Criticità Standard Campionamento: Filtri Premarcati

- 6 filtri (3 in QFF e 3 in ACF) sono stati marcati con 1000 pg di Standard di Campionamento 13C12 di PCDD/Fs e PCBs.
- avvolti con alluminio pulito con DCM sigillati in confezioni ermetiche.
- posti ad una T media di 23,5°C (MAX 37,4 °C; MIN 9,8°C) ed UR media di 55,9% (MAX 89,3%; MIN 30,7%) per 15 giorni. Sottostimando le temperature nel trasporto nei mesi estivi di filtri premarcati. In seguito ad esposizione i 6 filtri sono stati estratti per valutare il R% degli standards.

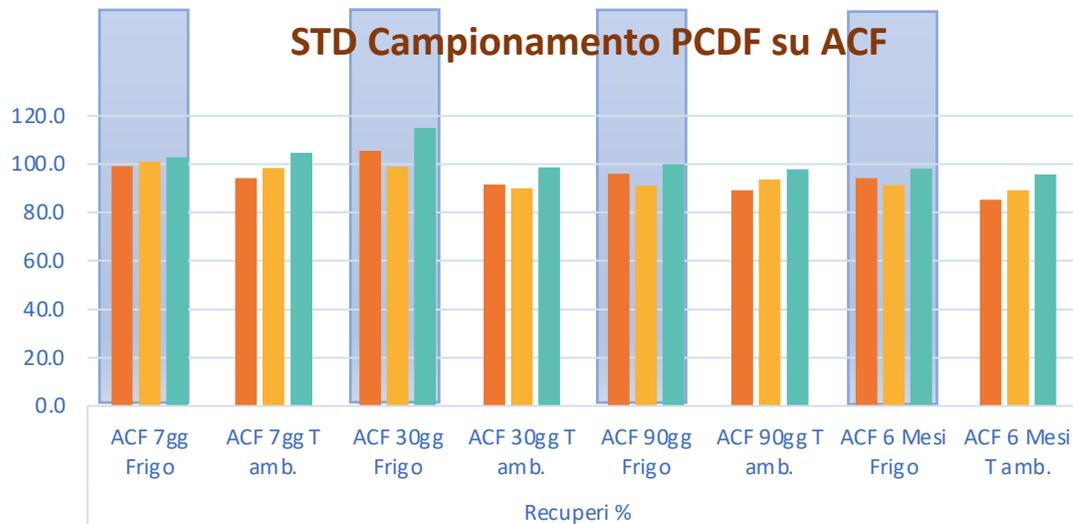
Nelle figure sono riportati i recuperi medi % per PCDD/Fs e PCBs.



Criticità Standard Campionamento: Filtri Premarcati

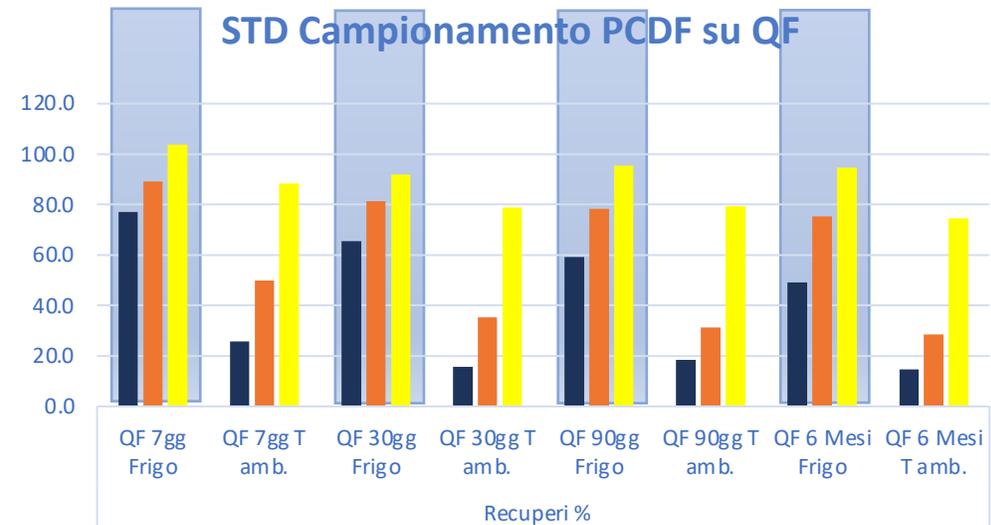
PCDF-SS-1948

STD Campionamento PCDF su ACF



■ 1,2,3,7,8-PentaCDF* (SS) ■ 1,2,3,7,8,9-EsaCDF* (SS) ■ 1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF* (SS)

STD Campionamento PCDF su QF

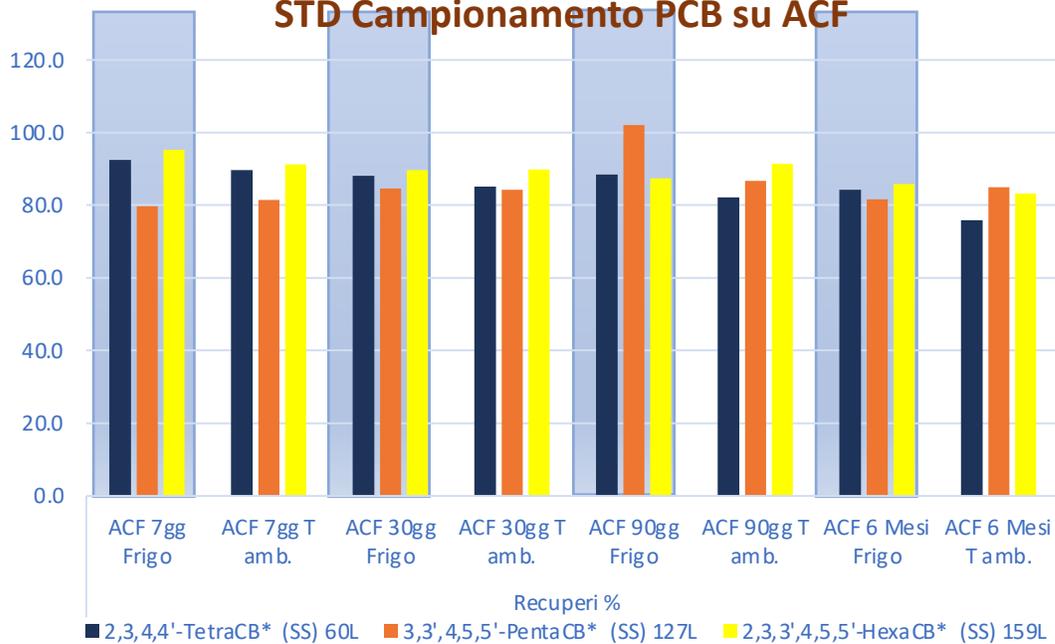


■ 1,2,3,7,8-PentaCDF* (SS) ■ 1,2,3,7,8,9-EsaCDF* (SS) ■ 1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF* (SS)

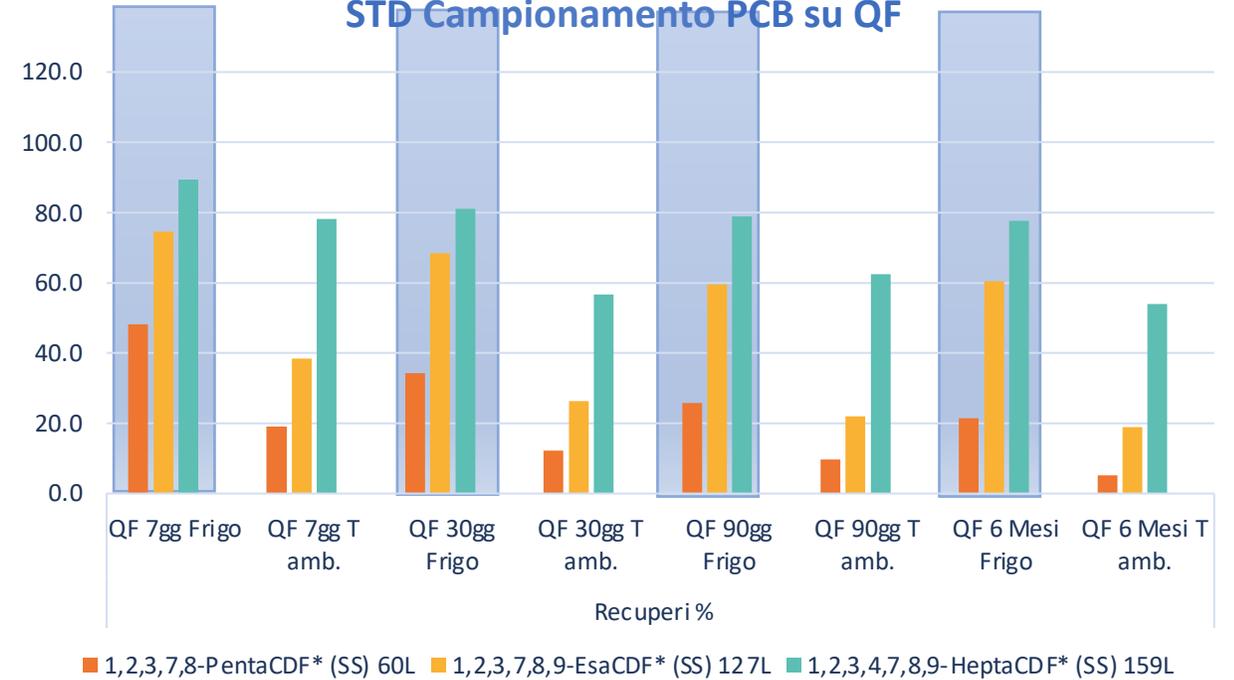
Criticità Standard Campionamento: Filtri Premarcati

PCB-SS-1948

STD Campionamento PCB su ACF



STD Campionamento PCB su QF



Tempo per Attività preliminari e misura portata: sul campo UNI-EN 13284

Assemblaggio della strumentazione e **PROVA DI TENUTA**

10'

Determinazione della temperatura e pressione dei fumi

10'

Determinazione dell'umidità dei fumi

40'

Determinazione della composizione del gas

10'

Misura del profilo di **VELOCITÀ**

Da 10' A 1 h dipende dimensioni camino e se si posseggono 2 sistemi di misura

Determinazione della **PORTATA FUMI** a camino in Nmc/h e del flusso **ISOCINETICO** di campionamento ($\cong 1$ mc/h)

Tempo Totale da 1h20' a 2h

Tempo per Attività campionamento EN 1948-1

Marcatura con STD di campionamento

20'

Assemblaggio treno di campionamento

10'

Attesa raggiungimento Temperature del Treno di C.

20'

Test di tenuta (con e senza fortuna)

10'+?

Campionamento (con diversi affondamenti)

6h10'-8h10'

Estrazione sonda di campionamento e attesa raffreddamento

20'

De assemblaggio e confezionamento Campioni (con o senza lavaggi)

20'+10'

Tempo Totale da (1h40'+?) +Camp. Da 7h50' a 9h50'+?

Criticità Campionamento EN 1948-1: Tempo per Attività

Tempo Attività preliminari e misura portata: sul campo uni-en 13284

Tempo Totale da
1h20' a 2h

Tempo Attività campionamento
EN 1948-1

Tempo Totale
da (1h40'+?) +Camp.
Da 7h50' a 9h50'+?

**Tempo EN 1948-1
9h10'-11h50'+?**

In questo calcolo non sono state incluse le operazioni di allestimento e recupero materiali ipotizzando che vengano eseguite in giorni diversi. Non presi in considerazione anche l'arrivo giornaliero in impianto e la salita e discesa in quota

Il comma 2.3 dell'allegato VI alla parte V del D. Lgs. 152/06, come modificato dal D.Lgs. 183/2017, stabilisce che le emissioni sono conformi ai limiti se la media di almeno tre campioni consecutivi, effettuati secondo i metodi autorizzati e rappresentativi di almeno un'ora di funzionamento nelle condizioni più gravose, non supera il limite. Il punto 2.3 aggiunge che per alcune sostanze si può usare un solo campione se il periodo minimo è superiore alle tre ore.

Accade spesso che per il monitoraggio di un punto emissivo si richiedano tre prove annuali su microinquinanti organici (più bianco di campionamento) e, per risparmio di tempo e risorse, queste prove vengano eseguite direttamente in un'unica missione anziché diluire le prove nell'arco di un anno. Mediamente una squadra di campionamento alle emissioni è composta da due persone che possono alternarsi per la pausa pranzo e per il riposo di 10 minuti ogni sei ore.

Criticità Campionamento EN 1948-1: Tempo LAVORATIVO

Il Contratto Collettivo Nazionale del Lavoro (CCNL) prevede massimo 13 ore lavorative e un massimo di 8 ore di **straordinario settimanali**. Con l'entrata in vigore del D.Lgs. 66/2003 è stato sostituito il limite giornaliero di 8 ore di lavoro, definendo la durata del riposo minimo che viene quantificato in 11 ore consecutive ogni 24 ore di lavoro.

L'art. 13 del D.Lgs. n. 66/2003, al comma 3, aveva poi previsto per alcune lavorazioni comportanti rischi particolari o rilevanti tensioni fisiche o mentali che il limite delle 8 ore nel corso di un periodo di 24 ore dovesse essere considerato fisso e non calcolato come media, precludendo così l'effettuazione di lavoro straordinario. L'elenco delle lavorazioni avrebbe dovuto essere pubblicato con decreto ministeriale.

Resta viceversa valido il limite settimanale dell'orario di lavoro, comprensivo delle ore di lavoro straordinario, che è quantificato in 48 ore.



Criticità Campionamento EN 1948-1: Tempo LAVORATIVO

- ❑ Spesso una squadra ha a disposizione un solo treno di campionamento.
- Gli operatori devono lavarlo tra una prova e l'altra, lavorando molte ore in ambienti rischiosi.
- Questo compromette la qualità dei campionamenti e la sicurezza sul lavoro.
- Il lavaggio e il recupero dei campioni sul posto espongono gli operatori a agenti chimici e a contaminanti esterni.

Per velocizzare le operazioni: errori frequenti

- La sonda di campionamento, se slacciata, può perdere il campione per depressione o spolveramento.
- Il campionamento simultaneo di PCDD/F, PCB e PAH è inadeguato perché i PAH sono degradabili e hanno un breakthrough inferiore.
- Inoltre, la EN 1948-1,2,3,4 non prevede la divisione del campione per i PAH e richiede calcoli analitici diversi.



Conclusione

A tutti gli addetti al campionamento alle emissioni, «**Il Club dei Misuracamini**»,
voglio esprimere la mia sincera gratitudine per l'attività che svolgete quotidianamente.

È un lavoro impegnativo e delicato, che richiede professionalità, competenza e dedizione.

Sono orgoglioso di essere un «Misuracamino» anche se saltuario.

Chi lo affronta giornalmente ha coraggio e determinazione di fronte alle sfide imposte dalle regole
attuali, che non hanno mai valorizzato sufficientemente il vostro merito e la vostra fatica.

Siete una risorsa preziosa.

Grazie anche per aver scelto un lavoro che comporta dei rischi per la vostra salute (che DEVONO essere
ridotti), ma che è fondamentale per la tutela dell'ambiente e della collettività.

