



Monitoraggio in aria ambiente di PCDD, PCDF e PCB-DL nei capoluoghi di provincia del Veneto in situazioni non emergenziali

Luca Zagolin

Arpa Veneto – Osservatorio Regionale Aria

Il monitoraggio delle diossine in aria ambiente in Veneto

I livelli di diossine, furani e policlorobifenili dioxin-like vengono di norma determinati in aria ambiente in caso di **eventi incidentali**, specialmente in concomitanza di incendi che interessano attività produttive, o nell'ambito di specifiche campagne di monitoraggio finalizzate a valutare l'impatto di sorgenti puntuali su una determinata area.



18 aprile 2007 – Incendio De Longhi - Treviso

Durante l'evento incidentale vengono effettuati campionamenti di PCDD/F in aria ambiente mediante canister o campionatori alto volume, che portano a determinare tossicità equivalenti dell'ordine di centinaia, a volte migliaia di femtogrammi per metro cubo fino a diverse ore dopo il termine dell'evento.

In molti casi però i dati riscontrati durante l'evento non potevano essere confrontati con livelli di tossicità equivalente registrati in situazioni "normali" nello stesso territorio, a causa della **mancanza di campagne di misura** effettuate allo scopo.



La campagna d'indagine sulle diossine in aria ambiente in Veneto

Gli obiettivi del progetto

- Rendere disponibile a livello dell'Agenzia una **procedura di campionamento uniformata** basata sull'utilizzo di campionatori ad alto volume in grado di massimizzare la quantità di campione raccolta e **minimizzare il numero di analiti al di sotto del limite di quantificazione**;
- Effettuare un primo **screening sistematico**, opportunamente dimensionato nello spazio e nel tempo, delle concentrazioni di diossine, furani, PCB-dioxin like e IPA nelle **centraline di fondo** di tutti i capoluoghi di provincia del Veneto;
- Fornire un **supporto conoscitivo** riguardante i **livelli di fondo** di questi inquinanti da poter poi confrontare con eventuali livelli registrati in concomitanza con eventi incidentali;
- Evidenziare possibili **elementi significativi di variabilità spaziale e temporale** nei campioni raccolti.

La campagna d'indagine sulle diossine in aria ambiente in Veneto

Punti di misura



*Centraline di fondo urbano
dei 7 capoluoghi di provincia*

Strumentazione di campionamento



*Campionatori ad alto volume (225 l/min)
dotati di filtro TSP e PUF in cascata*

*Campagne di durata variabile da 7 a 14 giorni a
seconda della stagione, con cambio filtro a metà della
campagna*

La campagna d'indagine sulle diossine in aria ambiente in Veneto

Pianificazione e caratterizzazione meteorologica delle campagne

Campagna	Periodo	Rappresentatività	Tempo di prelievo
1° Campagna	2-9 febbraio 2015	Semestre invernale	168 h
2° Campagna	10-17 febbraio 2015	Semestre invernale	168 h
3° Campagna	23-30 giugno 2015	Semestre estivo	168 h
4° Campagna	15-29 settembre 2015	Semestre estivo	336 h
5° Campagna	19-26 gennaio 2016	Semestre invernale	168 h

Campagna	Caratterizzazione sintetica	Piuvosità (in mm)	Velocità del vento media a 10 metri (in m s ⁻¹)
1° campagna Febbraio 2015	Settimana invernale instabile e piovosa	34	4.1
2° campagna Febbraio 2015	Settimana invernale stabile ma senza fenomeni di accumulo	1	2.5
3° campagna Giugno 2015	Settimana estiva medio-calda con condizioni stabili	23	1.9
4° campagna Settembre 2015	Settimane tardo estive con condizioni variabili	11	2.4
5° campagna Gennaio 2016	Settimana invernale con elevata stabilità, assenza di piogge e marcati fenomeni di ristagno delle masse d'aria	0	1

Analiti determinati

#	Composto	Abbreviazione	Classe	WHO-TEF 2005
1	PCB-77	P77	non-ortoPCB	1.00E-04
2	PCB-81	P81	non-ortoPCB	3.00E-04
3	PCB-126	P126	non-ortoPCB	1.00E-01
4	PCB-169	P169	non-ortoPCB	3.00E-02
5	PCB-105	P105	mono-ortoPCB	3.00E-05
6	PCB-114	P114	mono-ortoPCB	3.00E-05
7	PCB-118	P118	mono-ortoPCB	3.00E-05
8	PCB-123	P123	mono-ortoPCB	3.00E-05
9	PCB-156	P156	mono-ortoPCB	3.00E-05
10	PCB-157	P157	mono-ortoPCB	3.00E-05
11	PCB-167	P167	mono-ortoPCB	3.00E-05
12	PCB-189	P189	mono-ortoPCB	3.00E-05
13	2,3,7,8-TCDD	D4	PCDD	1.00E+00
14	1,2,3,7,8-PeCDD	D5	PCDD	1.00E+00
15	1,2,3,4,7,8-HxCDD	D6a	PCDD	1.00E-01
16	1,2,3,6,7,8-HxCDD	D6b	PCDD	1.00E-01
17	1,2,3,7,8,9-HxCDD	D6c	PCDD	1.00E-01
18	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	D7	PCDD	1.00E-02
19	OCDD	D8	PCDD	3.00E-04
20	2,3,7,8-TCDF	F4	PCDF	1.00E-01
21	1,2,3,7,8-PeCDF	F5a	PCDF	3.00E-02
22	2,3,4,7,8-PeCDF	F5b	PCDF	3.00E-01
23	1,2,3,4,7,8-HxCDF	F6a	PCDF	1.00E-01
24	1,2,3,6,7,8-HxCDF	F6b	PCDF	1.00E-01
25	1,2,3,7,8,9-HxCDF	F6c	PCDF	1.00E-01
26	2,3,4,6,7,8-HxCDF	F6d	PCDF	1.00E-01
27	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	F7a	PCDF	1.00E-02
28	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	F7b	PCDF	1.00E-02
29	OCDF	F8	PCDF	3.00E-04

Tossicità equivalente e influenza dei congeneri non quantificabili sul calcolo della tossicità equivalente

La tossicità equivalente è un **modo di esprimere i livelli di concentrazione di diossine, furani e PCB-DL** riportandoli ad una concentrazione equivalente di 2-3-7-8-TetraCloroDiBenzoDiossina, considerata la più tossica tra i congeneri determinati.

La tossicità equivalente si calcola:

$$TEQ = \sum_{i=1}^n (TEF_i \cdot C_i)$$

Ma cosa accade se uno o più congeneri sono sotto il limite di quantificazione?

Generalmente si adotta un approccio che prevede la sostituzione del valore censurato con una frazione del limite di quantificazione.

- **Lower bound:** si assume che il contributo alla sommatoria in TEQ di ogni congenere non quantificabile sia pari a zero.
- **Medium bound:** si assume che il contributo alla sommatoria in TEQ di ogni congenere non quantificabile sia pari alla metà del rispettivo limite di quantificazione.
- **Upper bound:** si assume che il contributo alla sommatoria in TEQ di ogni congenere non quantificabile sia pari al rispettivo limite di quantificazione.

Tossicità equivalente e influenza dei congeneri non quantificabili sul calcolo della tossicità equivalente

Se tutti i congeneri sono quantificabili la differenza tra le tossicità calcolate con i tre approcci è 0.

Ma se il numero di **congeneri non quantificabili rispetto al totale è significativo** la differenza ad esempio tra gli approcci lower bound (concentrazione del $nq=0$) e quello upper bound (concentrazione del $nq =$ limite di quantificazione) può diventare dello **stesso ordine di grandezza del livello di tossicità, rendendo difficile ogni tipo di valutazione sul campione.**

Esempio reale di 2 campioni simili:

con **3** congeneri non quantificati su 29

TEQ lower bound = 24.2 fg/m³

TEQ upper bound = 25.4 fg/m³

differenza tra i due approcci 1.2 fg/m³ cioè circa il 4.8% UB

con **15** congeneri non quantificati su 29

TEQ lower bound = 20.7 fg/m³

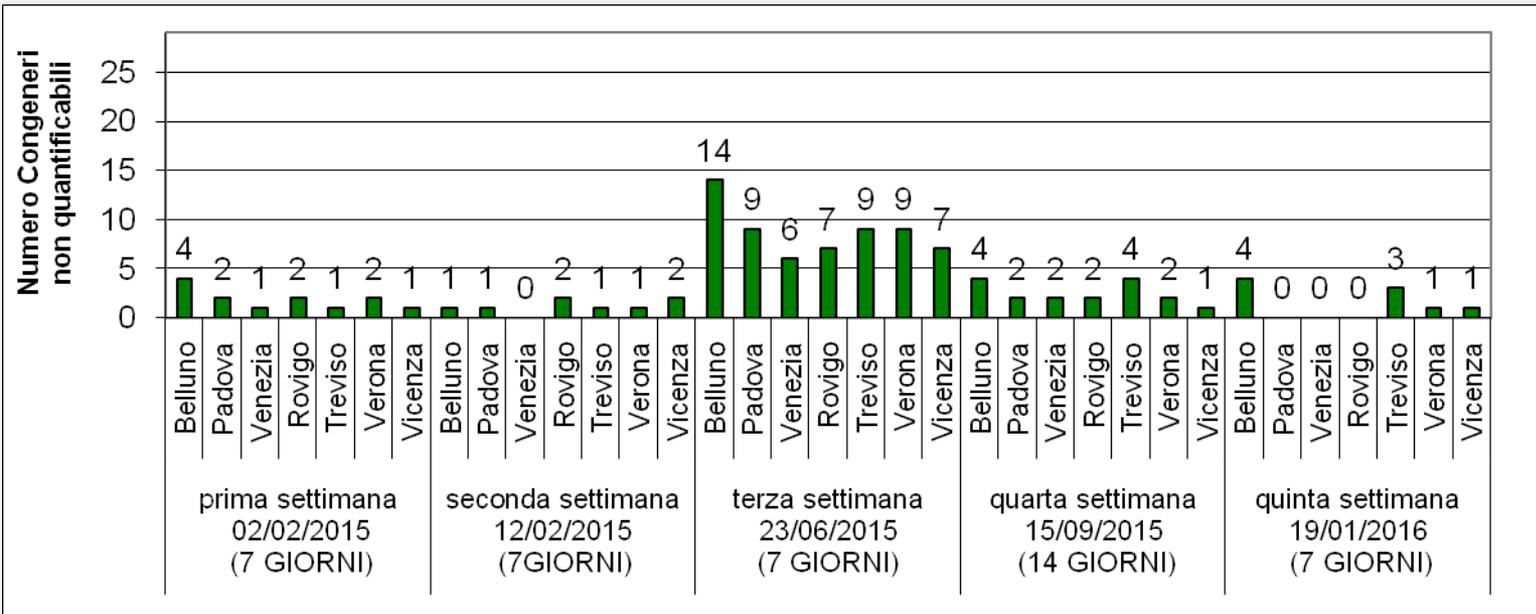
TEQ upper bound = 38.1 fg/m³

differenza tra i due approcci **17.4 fg/m³ cioè comparabile con la TE**

Minimizzare il numero di congeneri non quantificabili nei campioni

Risultati - Numerosità dei congeneri non quantificabili

Sono stati determinati i **29** congeneri necessari al calcolo della tossicità equivalente secondo il WHO



Percentuale media di congeneri non determinati nelle campagne: **10%** cioè ~ **3** congeneri

Quali sono i composti più frequentemente sotto il limite di quantificazione?

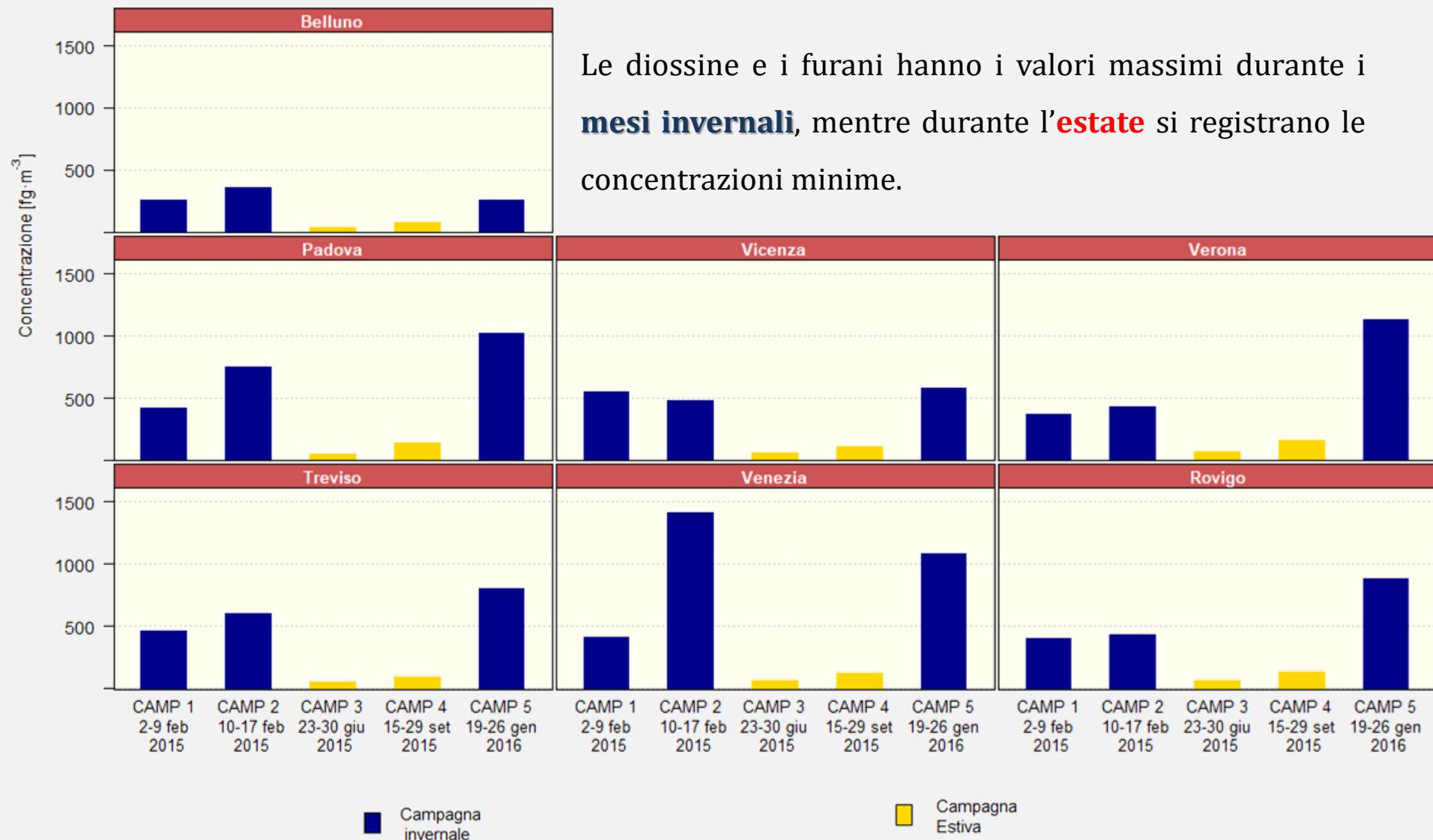
Congenero	% frequenza tra i nd	WHO TEF 2005
PCB-169	24.3%	0.03
2,3,7,8-TCDD	19.6%	1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	8.4%	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	7.5%	1



Ha un ruolo determinante nel calcolo della TEQ e passando da 7 a 14 i giorni di campionamento d'estate è sempre quantificabile

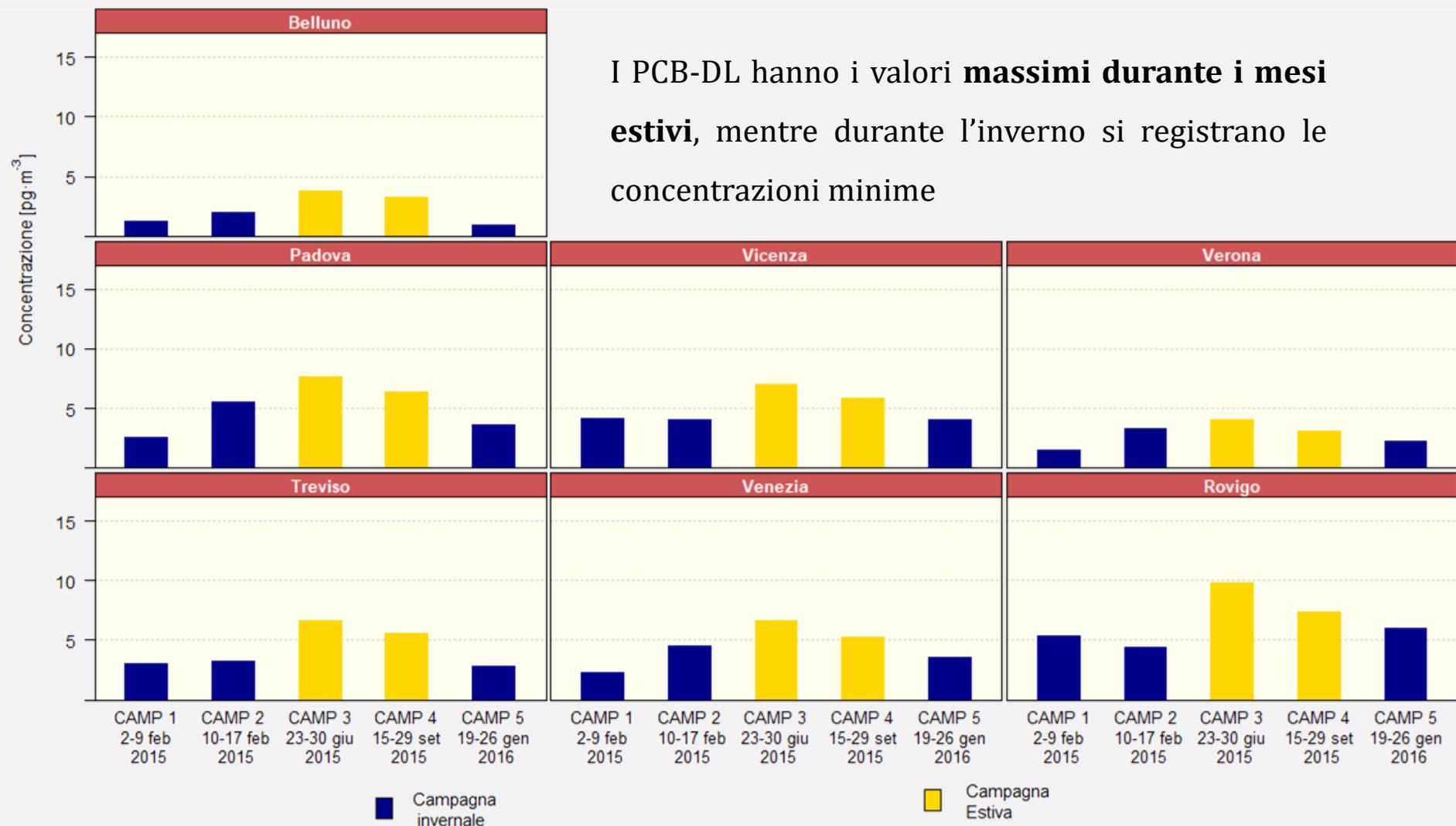
Risultati – Diossine e Furani: Concentrazioni e stagionalità

Le diossine e i furani hanno i valori massimi durante i **mesi invernali**, mentre durante l'**estate** si registrano le concentrazioni minime.

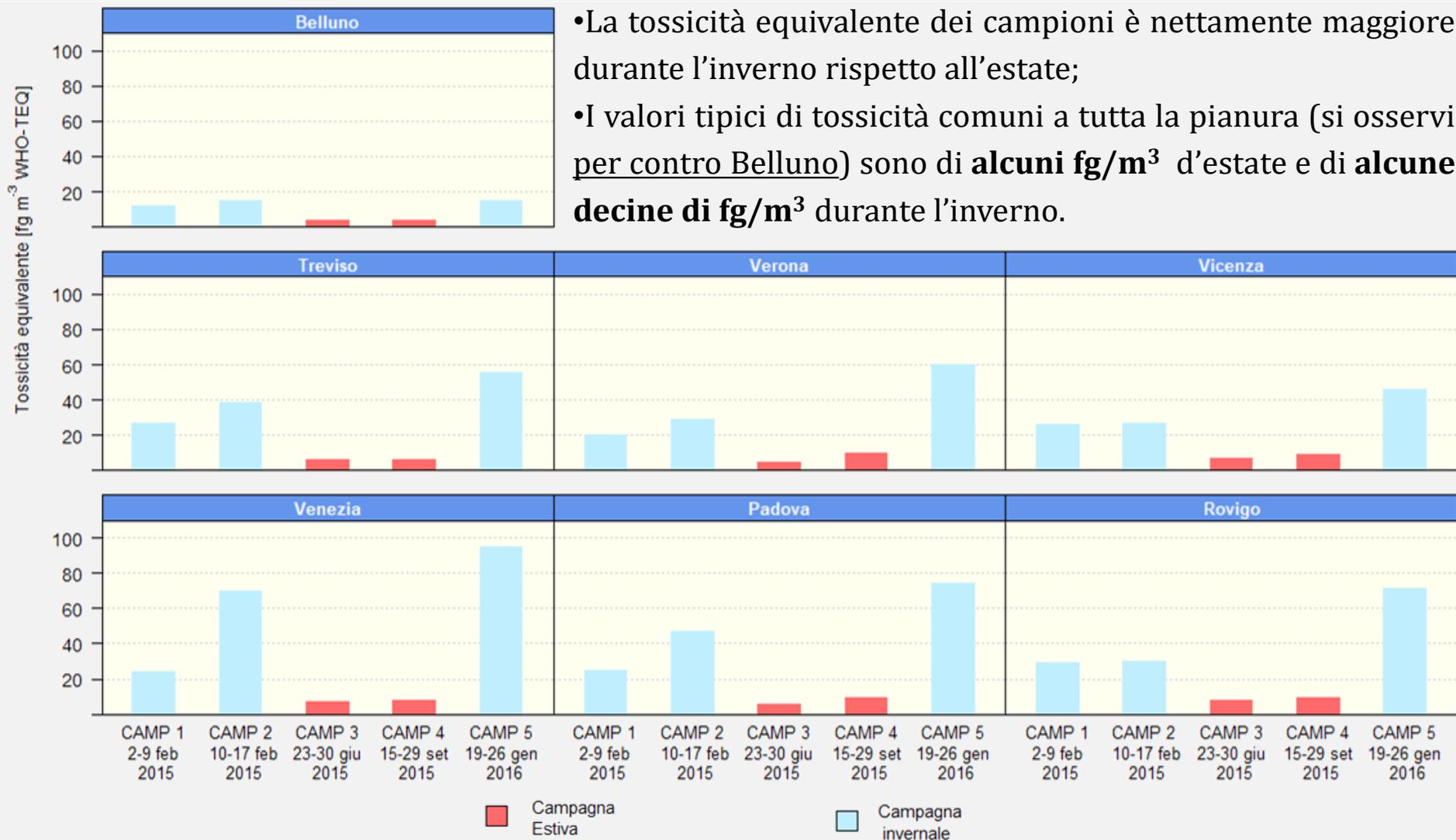


Risultati - PCB diossina simili: Concentrazioni e stagionalità

I PCB-DL hanno i valori **massimi durante i mesi estivi**, mentre durante l'inverno si registrano le concentrazioni minime

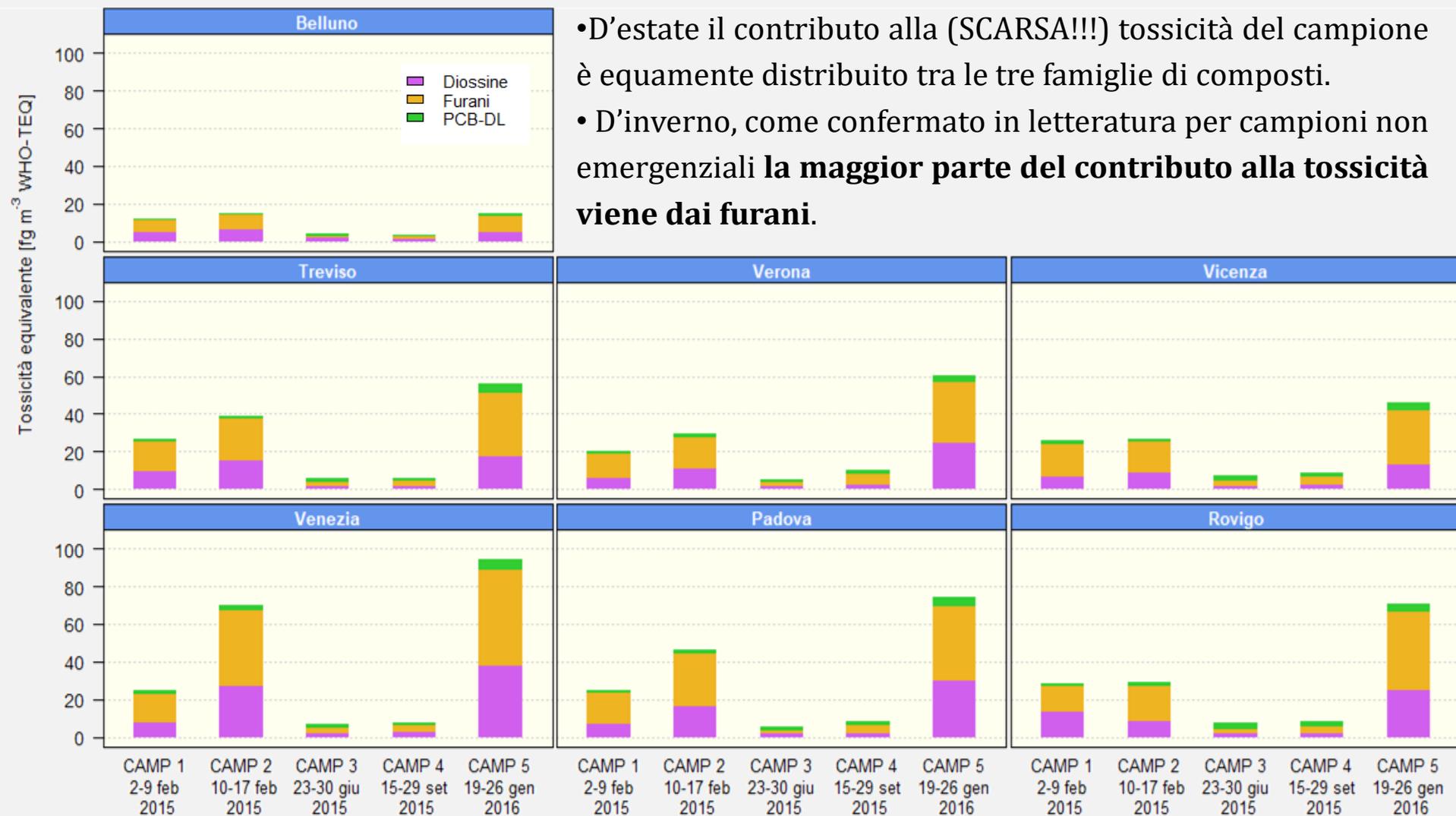


Risultati - Tossicità equivalente dei campioni (WHO-TEQ 2005 upper bound)



Risultati - Contributi di PCDD, PCDF e PCB-DL alla tossicità equivalente

- D'estate il contributo alla (SCARSA!!!) tossicità del campione è equamente distribuito tra le tre famiglie di composti.
- D'inverno, come confermato in letteratura per campioni non emergenziali la maggior parte del contributo alla tossicità viene dai furani.



Risultati – Tossicità equivalente: confronto con i dati di letteratura

	Punti di campionamento						
	Belluno	Padova	Rovigo	Treviso	Venezia	Verona	Vicenza
Tossicità equivalente [fg m⁻³]							
WHO-TEQ 2005	10 ± 6	32 ± 29	29 ± 26	27 ± 22	41 ± 40	25 ± 22	23 ± 16
<i>range</i>	4-15	6-74	8-71	6-56	7-95	5-60	7-46
I-TEQ	9 ± 7	32 ± 30	29 ± 28	26 ± 23	41 ± 40	25 ± 23	23 ± 17
<i>range</i>	2-15	3-74	4-73	3-57	5-95	3-61	5-46

Paese	Località	Tipo sito	Periodo di campionamento	Sistema TEQ	TEQ [fg m ⁻³]	Riferimento
Italia	Torino	Fondo urbano	Semestre invernale	I-TEQ	61	Piazzalunga et al., 2013
Italia	Susa	Fondo urbano	Semestre invernale	I-TEQ	81	Piazzalunga et al., 2013
Italia	Roma	Urbano	Semestre invernale	I-TEQ	48-87	Turrio-Baldassarri et al., 1994
Italia	Roma	Fondo Urbano	Annuale	I-TEQ	11-38	Turrio-Baldassarri et al., 2001
Italia	Roma	Fondo Urbano	Annuale	WHO-TEQ 2005	65	Menichini et al., 2007
Luxemburg	Luxemburg City	Urbano	Annuale	I-TEQ	54-77	EU Commission, 1999
United Kingdom	London	Urbano	Annuale	I-TEQ	1-108	Gioia et al., 2010
Netherlands	Wijnandsrade Catalonia	Urbano	Annuale	I-TEQ	4-99	EU Commission, 1999
Spain	Region	Fondo Urbano	Annuale	I-TEQ	80	Abad et al., 2004



Conclusioni

- L'adozione di una metodologia di campionamento **efficace è essenziale (dati anche i costi di analisi)** per poter poi valutare **i dati senza difficoltà legate al numero di congeneri al di sotto del limite di quantificazione**. In quest'ottica il monitoraggio con campionatori ad alto volume muniti di PUF e filtro TSP, mantenendo periodi di campionamento di 1-2 settimane, si è rivelato efficace allo scopo.
- E' stato riscontrato un **andamento stagionale** opposto per PCB-DL e PCDD/F, con i PCB-DL aventi i massimi d'estate e PCDD/F con livelli più alti d'inverno.
- La tossicità equivalente dei campioni **si è rivelata omogenea** in tutte le stazioni ubicate in pianura ed è risultata dell'ordine di alcuni **alcuni fg/m³ durante l'estate e di alcune decine di fg/m³ durante l'inverno, comunque sempre inferiore al valore cautelativo in aria utilizzato in Germania (150 fg WHO-TEQ m⁻³)**.
- Belluno è risultata significativamente diversa dalle altre stazioni sia per quanto riguarda PCB-DL che per PCDD/F, con livelli di concentrazione e di tossicità sempre più bassi rispetto alle altre stazioni di pianura. Si ipotizza un **"effetto pianura padana"** che influisce sui livelli di concentrazione anche dei microinquinanti persistenti.



GRAZIE DELL' ATTENZIONE

E' possibile trovare il rapporto completo di tutti i dati numerici e le elaborazioni all'Allegato I della relazione regionale della qualità dell'aria 2015:

<http://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/aria/file-e-allegati/documenti/relazioni-regionali-della-qualita-dellaria/Relazione%20Annuale%20Qualita%20dellaria%202015.pdf>

E' possibile scaricare l'articolo scientifico relativo a questo studio pubblicato su Ingegneria dell'Ambiente - Vol. 5, N° 3 (2018)

https://www.ingegneriadellambiente.net/vol5_n3.html



BIBLIOGRAFIA



- Abad E, Caixach J, Rivera J, Gustems L, Massagué G, Puig O (2004) Temporal trends of PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain), *Sci Total Environ* 334–335, 279–285.
- Caserini S, Cernuschi S, Giugliano M, Grosso M, Lonati G, Mattaini P (2004) Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants, *Chemosphere*, 54 1279–1287.
- EPA – Environmental Protection Agency (2013) Report of the Results of Atmospheric Measurements of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs), Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs), and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Rural and Remote Areas of the United States from June 1998 through November 2004, EPA/600/R-13/183F.
- EPA, United States Environmental Protection Agency (1994) Method 1613: Tetra-Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, disponibile su: <https://nepis.epa.gov/>
- EPA, United States Environmental Protection Agency (1996) Method TO-9A: Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in ambient air, in: *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, Second Edition, disponibile su: <https://nepis.epa.gov/>.
- EU Commission DG Environment (1999), *Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data - Task 2: Environmental Levels*, disponibile su: <http://ec.europa.eu/environment/archives/dioxin/pdf/task2.pdf>
- Gioia R, Sweetman A, and Jones K. (2010) Annual Report for 2009 on the UK Toxic Organic Micro-pollutants (TOMPs) Air Monitoring and Analysis Network, Lancaster Environment Centre, disponibile su: https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat13/1006220914_TOMPs_report_2009.pdf.
- Lohmann R, Jones KC (1998) Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes, *The Science of the Total Environment*, 219, 53–81.
- Menichini E, Iacovella N, Monfredini F, Turrio-Baldassarri L (2007) Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere* 69, 422–434.
- NATO/CCMS - North Atlantic Treaty Organization/Committee on the Challenges of Modern Society (1988), *International toxicity equivalency factors (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxin and related compounds*, Report no.176.
- Piazzalunga A, Anzano M, Collina E, Lasagni M, Lollobrigida F, Pannocchia P, Fermo P, Pitea D (2013) Contribution of wood combustion to PAH and PCDD/F concentrations in two urban sites in Northern Italy, *Journal of Aerosol Science* 56,30–40.
- Ragazzi M, Rada EC, Marconi M, Chisté A, Fedrizzi S, Segatta G, Schiavon M, Ionescu G (2014) Characterization of the PCDD/F in the Province of Trento, *Energy Procedia* 50, 945 – 952.
- Turrio-Baldassarri L, Abate V, Di Domenico A, Iacovella N, La Rocca C, Menichini E (2001) PCDD, PCDF, PCB and PAH in outdoor air in Rome: Comparison with a remote area and indoor levels. *Organohalogen Compound* 51, 18–21.
- Turrio-Baldassarri L, Carere A, Di Domenico A, Fuselli S, Iacovella N, Rodriguez F (1994) PCDD, PCDF and PCB contamination of air and inhalable particulate in Rome. *J. Anal. Chem.* 348, 144–147.
- Van den Berg M, Birnbaum L, Denison M et al. (2006) The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. *Toxicol Sci*; 93(2): 223–241.
- Viviano G, Mazzoli P, Settimo G (2006) *Microinquinanti organici e inorganici nel comune di Mantova: studio dei livelli ambientali*. Roma, Istituto Superiore di Sanità, ISTISAN 06/43, 2006.
- WHO (2000) *World Health Organization- Air Quality Guidelines for Europe-Second Edition*. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. Disponibile su: http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf