

Osservazioni sulle concentrazioni di diossine, furani e IPA misurati durante situazioni emergenziali quali gli incendi

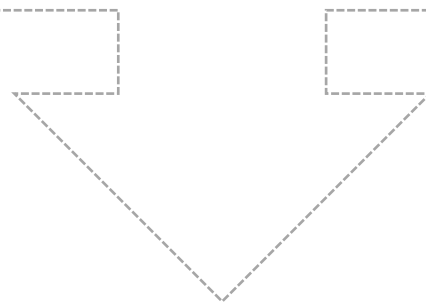
U. Dal Santo, E. Cuccia, C. Colombi, G. Lanzani, A. De Martini, P. Carli, G. Siliprandi, L. Carroccio, M. Grillo, L. Clerici, M. Astori, J. Tarlassi, N. Leoni, A. Ballarin, A. De Gregorio, A. Sironi.*

ARPA Lombardia

Milano, via Rosellini 17

**Corresponding author, e-mail: u.dalsanto@arpalombardia.it*

- PG.DG.031_rev.04-2022 – Manuale per la risposta alle emergenze di ARPA Lombardia.
- LG.DG.101_rev.03-2018 - Linee Guida sulle modalità di intervento del personale di ARPA facente parte del Gruppo Base nel corso di Emergenze Ambientali.
- IO.AR.017_rev.03-2021 – Intervento del Gruppo di Supporto Specialistico Contaminazione Atmosferica.
- Legge 28 giugno 2016, n. 132 “Istituzione del Sistema nazionale a rete per la protezione dell'ambiente e disciplina dell'Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale”.
- Decreto Legislativo 2 gennaio 2018, n. 1 “Codice della Protezione Civile”.
- Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n. 155 “Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa”.
- World Health Organization (WHO) – Air Quality Guidelines - Global Update 2005.



Nell'ambito delle attività condotte in **emergenza**, ARPA LOMBARDIA effettua il monitoraggio della qualità dell'aria durante e successivamente gli **incendi della durata di più di sei ore**, con la finalità di valutare l'impatto in aree abitate interessate dalla ricaduta dei fumi dell'incendio.

Da diversi anni, nell'ambito delle attività condotte in caso di incendio, ARPA Lombardia effettua il monitoraggio della qualità dell'aria per valutare l'impatto in aree abitate delle ricadute dei fumi.

Nelle varie situazioni sono stati monitorati diversi inquinanti, tuttavia, le sostanze ricercate nel corso degli anni con regolarità sono le **Diossine (PCDD)***, i **Furani (PCDF)**** e gli **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)**, che possono essere considerati come **traccianti dei fumi**; infatti la loro formazione è favorita nelle combustioni incontrollate di materiale di natura eterogenea.

Tali sostanze necessitano lunghi tempi di campionamento e soprattutto di analisi, incompatibili con la gestione immediata dell'emergenza in corso, ma sono in grado di consentire valutazioni a posteriori in merito alla dinamica e alla evoluzione dell'incendio. Diossine, furani e IPA, a differenza di altre sostanze liberate nel corso degli incendi, **non determinano effetti tossici acuti, ma sono pericolose per il bioaccumulo.**

L' Agenzia dispone di un **archivio di dati** di questi composti raccolti in situazioni di emergenza, non omogenei tra loro, ma di estremo interesse. È infatti praticamente inesistente, a livello nazionale, una banca dati relativa a rilevazioni effettuate durante incendi a scala reale.

Abbiamo considerato 79 incendi tra il 2013 ed il 2023

***PoliCloro-Dibenzo-p-Diossine**: famiglia di diossine; inquinanti organici persistenti misurati per la loro rilevanza sanitaria, in campo medico e ambientale

****PoliCloro-Dibenzo-p-Furani**: famiglia di furani; inquinanti organici persistenti misurati per la loro rilevanza sanitaria, in campo medico e ambientale

Il campionamento viene effettuato mediante **campionatori ad alto volume**, con flussi dell'ordine di 200 litri/minuto o maggiori (10 m³/h o più).

Sono flussi di prelievo di un ordine di grandezza superiore a quelli impiegati dai più tradizionali sistemi di prelievo utilizzati nelle Reti di Rilevamento della Qualità dell'Aria (RRQA) per il monitoraggio del particolato aerodisperso.

Non viene effettuata selezione del particolato aerodisperso, cioè i campionatori non sono dotati di selettore per la frazione PM10 o PM2.5. Tali sistemi permettono di raccogliere quantità di particolato dell'ordine della decina di milligrammi, sufficiente, con le tecniche analitiche in uso, a superarne i limiti di rilevabilità (dell'ordine di 10 fg/m³ per i vari congeneri dei PCDD-DF).

Il campione di polvere è raccolto su **filtri a membrana** (in microfibre di vetro o in fibre di quarzo); in serie al filtro a membrana viene posta una **spugna cilindrica di poliuretano** (PUF) che assorbe PCDD-DF e IPA in fase gassosa.

Le analisi dei PCDD-DF sono state effettuate sul campione complessivo (filtro e PUF) così da avere i **PCDD-DF e IPA aerodispersi totali**.

Nella maggior parte delle situazioni il primo campionamento ha una durata di circa 12 ore, con volumi campionati di circa 150 m³, mentre i campionamenti successivi sono realizzati con **durata massima di 24 ore**. Si campiona fino al giorno successivo allo spegnimento dell'incendio.



- Analisi in **HRGC MS** per la determinazione di **PCDD-DF** aerodispersi totali → 17 congeneri (7 PCDD e 10 PCDF)
- Analisi in **HPLC** o **GC-MS** per la determinazione di **IPA** aerodispersi totali → 12 congeneri

CAS NR ¹	PCCD/DF	IUPAC NAME	TEF OMS 2005 ²
1746-01-6	2,3,7,8 TCDD	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	1
40321-76-4	1,2,3,7,8 PeCDD	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin	1
39227-28-6	1,2,3,4,7,8 HxCDD	1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzodioxin	0.1
57653-85-7	1,2,3,6,7,8 HxCDD	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0.1
19408-74-3	1,2,3,7,8,9 HxCDD	1,2,3,7,8,9- Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0.1
35822-46-9	1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-Heptadichlorodibenzo-p-dioxin	0.01
3268-87-9	OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo-p-dioxin	0.0003
51207-31-9	2,3,7,8 TCDF	2,3,7,8-Tetradichlorodibenzofuran	0.1
57117-41-6	1,2,3,7,8 PeCDF	1,2,3,7,8-Pentadichlorodibenzofuran	0.03
57117-31-4	2,3,4,7,8 PeCDF	2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran	0.3
70648-26-9	1,2,3,4,7,8 HxCDF	1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0.1
57117-44-9	1,2,3,6,7,8 HxCDF	1,2,3,6,7,8- Hexachlorodibenzofuran	0.1
60851-34-5	2,3,4,6,7,8 HxCDF	2,3,4,6,7,8- Hexachlorodibenzofuran	0.1
72918-21-9	1,2,3,7,8,9 HxCDF	1,2,3,7,8,9- Hexachlorodibenzofuran	0.1
67562-39-4	1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	1,2,3,4,6,7,8- Hexachlorodibenzofuran	0.01
55673-89-7	1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-Heptadichlorodibenzofuran	0.01
39001-02-0	OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzofuran	0.0003

CAS NR ¹	IPA	IUPAC Name
56-55-3	B(a)A	Benzo(a)antracene
207-08-9	B(k)F	Benzo(k)fluorantene
205-82-3	B(j)F	Benzo(j)fluorantene
205-99-2	B(b)F	Benzo(b)fluorantene
50-32-8	B(a)P	Benzo(a)pirene
193-39-5	Ind(1,2,3,c,d)P	Indeno(1,2,3,c,d)pirene
53-70-3	dB(a,h)A	Dibenzo(a,h)antracene
192-65-4	dB(a,e)P	Dibenzo(a,e)pirene
191-30-0	dB(a,l)P	Dibenzo(a,l)pirene
189-55-9	dB(a,i)P	Dibenzo(a,i)pirene
189-64-0	dB(a,h)P	Dibenzo(a,h)pirene
191-24-2	B(g,h,i)Perilene	Benzo(g, h, i,)perilene

1. Il CAS NR è il numero identificativo univoco di ogni sostanza attribuito dal Chemical Abstract Service, divisione della American Chemical Society.
2. **Fattori di Tossicità Equivalente (TEF)** indicati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) nel 2005 (The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds).

Diossine e Furani

La struttura molecolare dei **PCDD** (famiglia diossine) è quella di 2 anelli benzenici tra loro legati da 2 atomi di ossigeno con un numero variabile di atomi di cloro a sostituire gli atomi di idrogeno.

Nei **PCDF** (famiglia furani) i due anelli benzenici sono legati da 1 atomo di carbonio dei rispettivi anelli benzenici e 1 atomo di ossigeno.

Appartengono alla categoria dei **microinquinanti** in quanto possono avere effetti tossici già a concentrazioni molto più modeste di quelle normalmente osservate per gli inquinanti "classici". Ai fini della qualità dell'aria vengono considerati per il loro impatto sanitario: nel loro insieme sono molecole molto varie, con **elevata tossicità**, a cui appartengono composti **cancerogeni**. Sono poco volatili per via del loro elevato peso molecolare, poco o nulla solubili in acqua, ma sono più solubili nei grassi dove tendono ad accumularsi. Proprio per la loro tendenza ad accumularsi nei tessuti viventi, anche un'esposizione prolungata a livelli minimi può recare danni (**bioaccumulo per prolungata esposizione**).

Per la loro **formazione** devono essere presenti tutte queste condizioni:

- presenza di sostanze clorate, di tipo prevalentemente organico (cioè cloro legato a composti organici polimerici, ad esempio il PVC)
- presenza di metalli di transizione (Fe, Cu, ecc.)
- presenza di sostanze che forniscono idrogeno (materiali organici)
- temperature comprese tra 200 e 500 °C
- combustione in presenza di ossigeno in difetto
- assenza di zolfo

Le diossine, stante la loro alta temperatura di ebollizione (e di fusione), non si ritrovano primariamente in forma gassosa, ma solida, quindi per quanto riguarda l'emissione atmosferica, nel **particolato**.



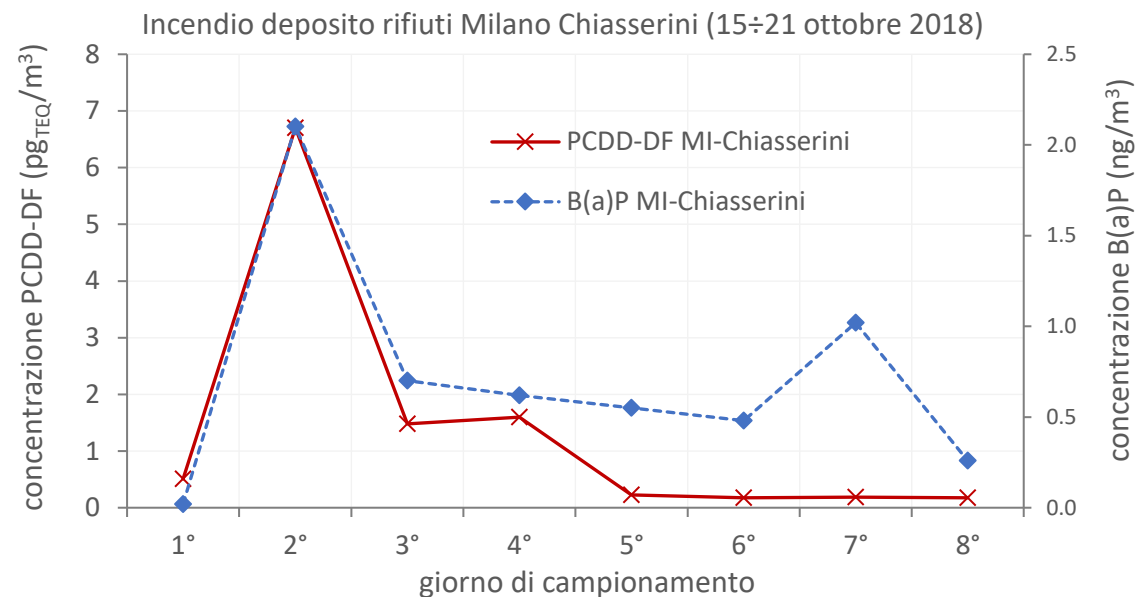
Diossine e Furani

Possiamo trovarle nei processi di combustione di industrie chimiche, siderurgiche, metallurgiche, industrie del vetro e della ceramica, nel fumo di sigaretta, nelle combustioni di legno e carbone, nella combustione di rifiuti solidi urbani avviati in discarica o domestici, nella combustione di rifiuti speciali obbligatoriamente inceneribili (esempio rifiuti a rischio biologico, ospedalieri) in impianti inadatti, nei fumi delle cremazioni, delle centrali termoelettriche e degli inceneritori.

La termodinamica dei processi di sintesi delle diossine è fortemente favorita da reazioni a più bassa temperatura.

Valutare PCDD e PCDF:

- Non sono previsti siti di misura fissi
- Confronto con dati storici (non sono molto numerosi poiché le analisi complesse e onerose)
- La **concentrazione totale** dell'insieme dei congeneri è espressa **in termini di tossicità equivalente riferita alla 2,3,7,8, TetraCloroDibenzoDiossina (2,3,7,8,TCDD – detta anche “diossina di Seveso”)** utilizzando i fattori di tossicità indicati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità nel 2005.
- Per PCDD-DF **non è previsto un limite di legge**; secondo le Linee Guida per l'Europa dell'Organizzazione Mondiale della Sanità "Una linea guida per la qualità dell'aria per le diossine e per i furani non è proposta poiché l'esposizione per inalazione diretta costituisce solo una piccola proporzione dell'esposizione totale, generalmente inferiore al 5% dell'assunzione giornaliera dal cibo). Le stesse Linee Guida citano inoltre: **“Concentrazioni nell'aria di 0.3 pg/m³ o più alte sono indicative di una sorgente locale che necessita di essere individuata e controllata”**. Il valore di concentrazione è indicato come riferimento non per i suoi effetti sanitari diretti da inalazione, ma al fine di evitare la dispersione prolungata di questa classe di inquinanti in ambiente e da qui, nel tempo, all'uomo.
- Dai dati presenti negli archivi di ARPA Lombardia (incendi, progetti, etc.) si può affermare che, in **condizioni normali** di qualità dell'aria, la concentrazioni di PCDD-DF sono generalmente **inferiori a 0.10 pgTEQ/m³**, valore considerato come di riferimento in ambiente urbano.



IPA

Gli **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)** hanno struttura molecolare planare costituita da uno o più anelli di sei atomi di carbonio e con atomi di idrogeno a saturare i legami rimasti disponibili (anelli benzenici).

Gli IPA appartengono alla categoria dei **microinquinanti** in quanto possono avere effetti tossici già a concentrazioni molto più modeste di quelle normalmente osservate per gli inquinanti “classici”. Ai fini della qualità dell’aria vengono considerati per il loro impatto sanitario: sotto il profilo tossicologico, le osservazioni sperimentali indicano che la condizione necessaria, ma non sufficiente, per la **cancerogenicità** degli IPA è una struttura in cui vi siano almeno quattro anelli condensati. In particolare, nel campo dell’inquinamento atmosferico sono generalmente misurati i sette IPA citati dal **D. Lgs. 155/10**:

benzo(a)pirene, benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene, dibenzo(a,h)antracene.

Il più noto è il benzo(a)pirene, B(a)P, classificato dallo IARC come cancerogeno per l’uomo e **unico ad essere normato**: valore limite di **1 ng/m³** sulla concentrazione media annuale.

Si formano durante la **combustione incompleta o la pirolisi di materiale organico contenente carbonio**, come carbone, legno, prodotti petroliferi e rifiuti. La loro presenza in atmosfera è pertanto attribuibile a diverse fonti, tra le quali la combustione di legna, carbone e biomasse in genere, il traffico veicolare (scarichi dei mezzi a benzina e diesel), il riscaldamento domestico, le centrali termoelettriche e le emissioni industriali. Gli IPA ad alto peso molecolare, come il benzo(e)pirene e il benzo(a)pirene, sono presenti in elevate quantità in catrami, bitumi, pece, carboni e prodotti correlati come gli asfalti. Inoltre, possono derivare da nerofumo e fuliggine di legna o comunque si ricollegano a fonti pirogeniche.

Sono caratterizzati da un alto punto di fusione e d’ebollizione, una bassa pressione di vapore e una scarsissima solubilità in acqua che, generalmente, diminuisce con l’aumentare del peso molecolare. La pressione di vapore tende a diminuire con l’aumentare del peso molecolare e questa circostanza influenza le differenti percentuali con cui i singoli IPA sono assorbiti sul particolato atmosferico. I composti con 5 o più anelli si trovano assorbiti quasi totalmente **sul particolato atmosferico** (per temperature inferiori a 20°C). Gli IPA possono degradarsi in presenza d’aria e luce (fotodecomposizione).

La concentrazione del B(a)P, e degli IPA in generale, ha un **andamento stagionale**: essendo composti derivanti dalle combustioni (es. riscaldamento) e fotodegradabili le concentrazioni maggiori si misurano nella stagione invernale.

IPA

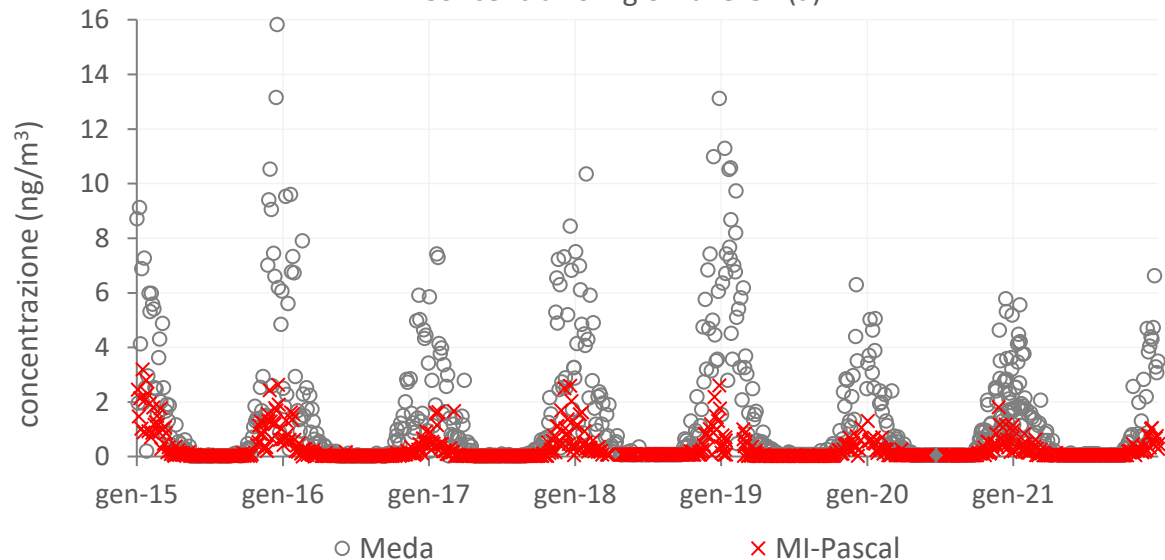
Valutare gli IPA:

- Confronto con il valore limite del B(a)P (ma è sulla media annuale)
- Confronto con i 14 siti di ARPA Lombardia (ma non è immediato)
- Confronto con lo storico

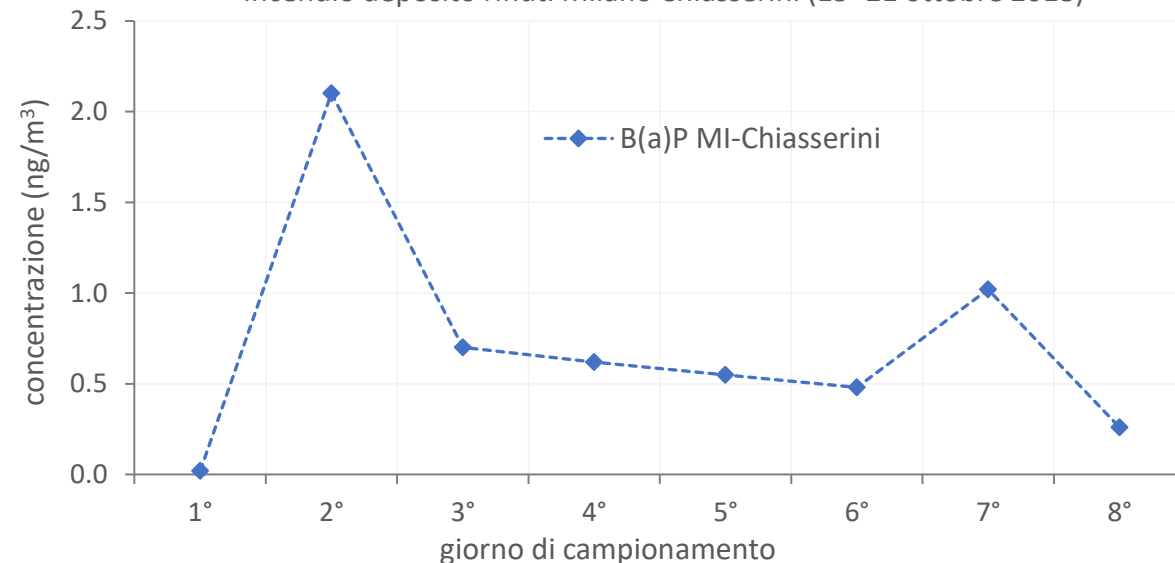
In certe aree, specialmente nelle valli montane, la combustione di biomasse per il riscaldamento domestico è molto diffusa. Altre aree hanno importanti centri di produzione del mobile (Brianza). Queste attività sono importanti fonti di IPA.

Il monitoraggio di soli IPA durante un incendio in tali località, soprattutto nei periodi freddi, potrebbe non permettere di riconoscere il contributo emissivo dell'incendio rispetto alle altre sorgenti.

Concentrazioni giornaliere B(a)P



Incendio deposito rifiuti Milano Chiasserini (15÷21 ottobre 2018)



Il problema della valutazione dell'impatto sulla qualità dell'aria dei PCDD-DF e IPA risulta molto complesso in quanto **le concentrazioni dei vari congeneri possono variare molto in funzione di numerosi fattori**. Tra i quali:

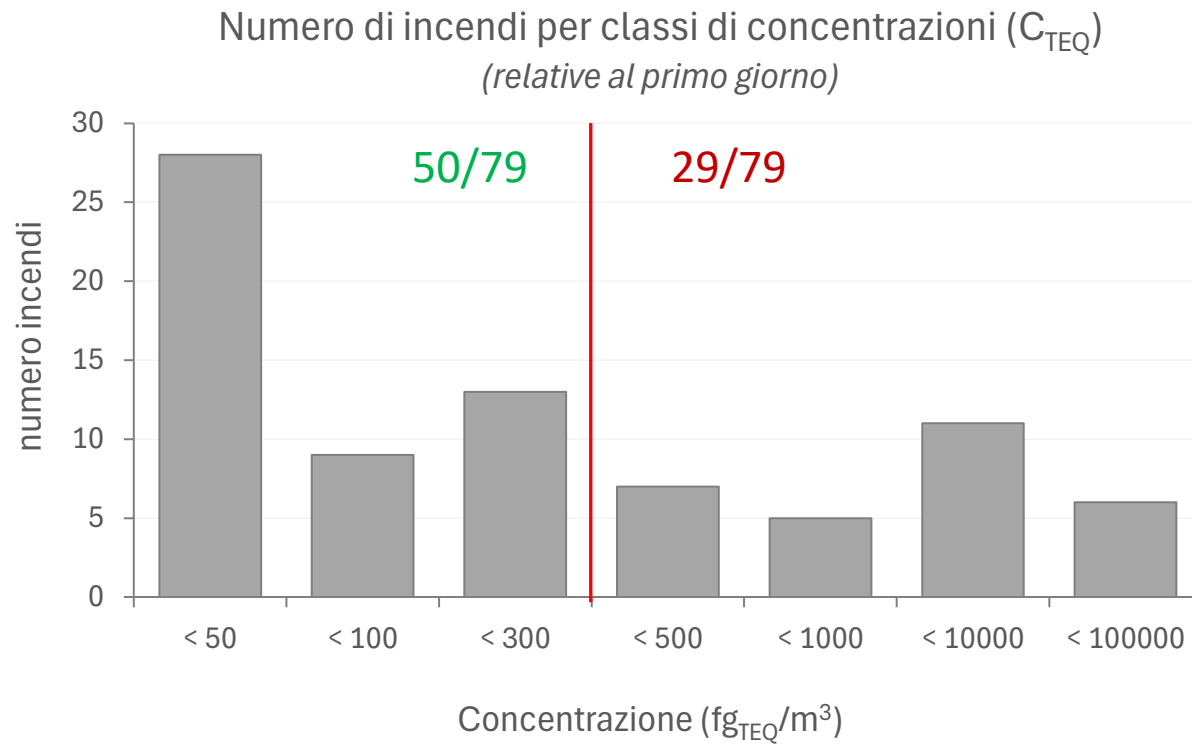
- Le condizioni meteorologiche.
- L'orografia della zona.
- La tipologia e la quantità dei materiali bruciati.
- Intensità e temperatura dell'incendio.
- Le modalità operative attuate dai Vigili del Fuoco per lo spegnimento dell'incendio.
- Se l'incendio avviene in campo libero o all'interno di un ambiente chiuso.
- La distanza tra l'incendio e il punto di monitoraggio.

n° ore trascorso
 tra l'inizio
 dell'incendio e
 l'avvio
 campionamento!

1. Ci dev'essere alimentazione elettrica!
2. Un sito sicuro per operatori e strumentazione, sempre accessibile
3. Area abitata, possibilmente sottovento
4. Recettore sensibile, possibilmente in proprietà pubblica

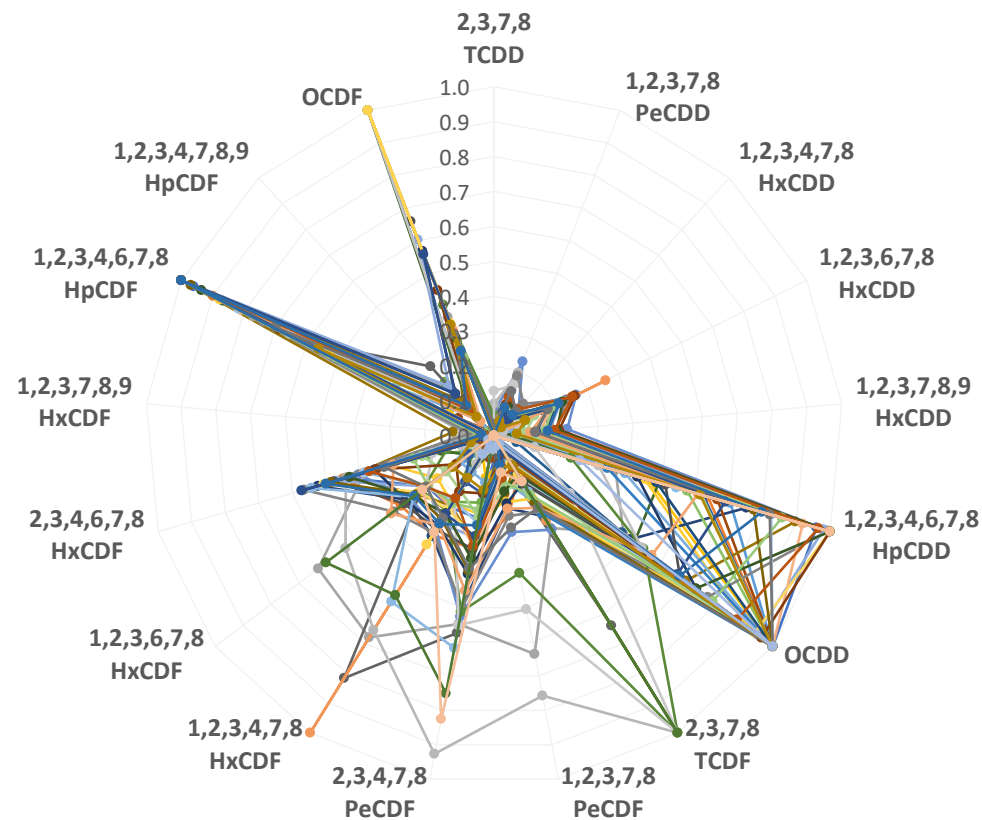
In emergenza: non avrò a priori siti di campionamento confrontabili

- Preliminarmente sono stati considerati solamente i dati raccolti durante il **primo giorno** di ogni incendio.
- È considerata la **concentrazione totale dell'insieme dei congeneri** C_{TEQ} , espressa in termini di tossicità equivalente alla 2,3,7,8 TCDD (detta "diossina di Seveso").

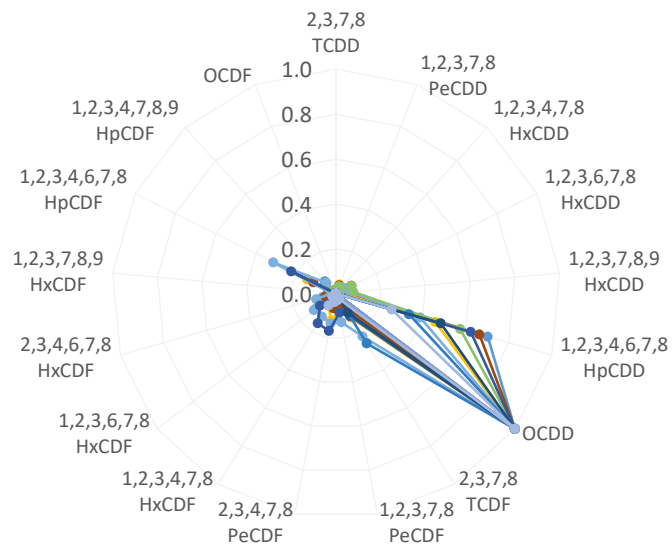


$$C_{TEQ} = \sum_i C_i TEF_i$$

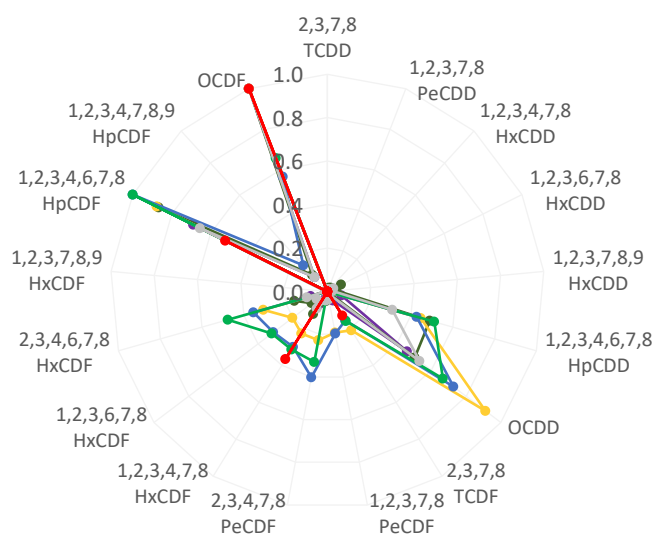
Per valutare la presenza di **caratteristiche comuni**, sono stati costruiti i **profili degli incendi** considerati calcolando le concentrazioni relative di PCDD e PCDF normalizzate rispetto al valore massimo.



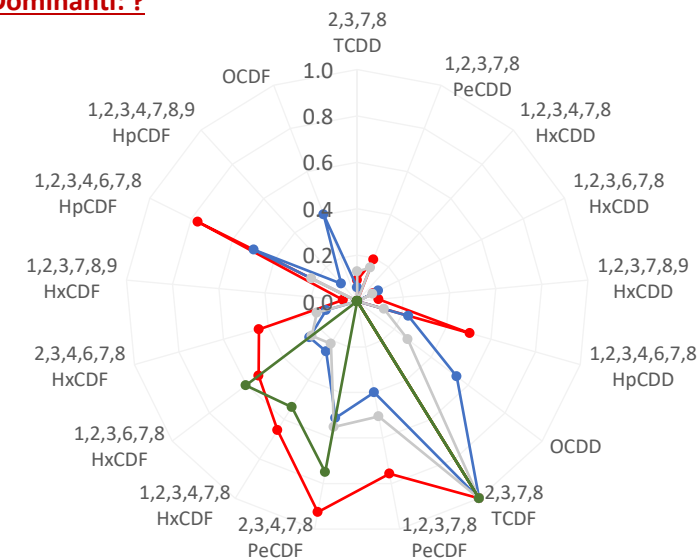
Dominanti: OCDD - 1,2,3,4,6,7,8,HpCDD



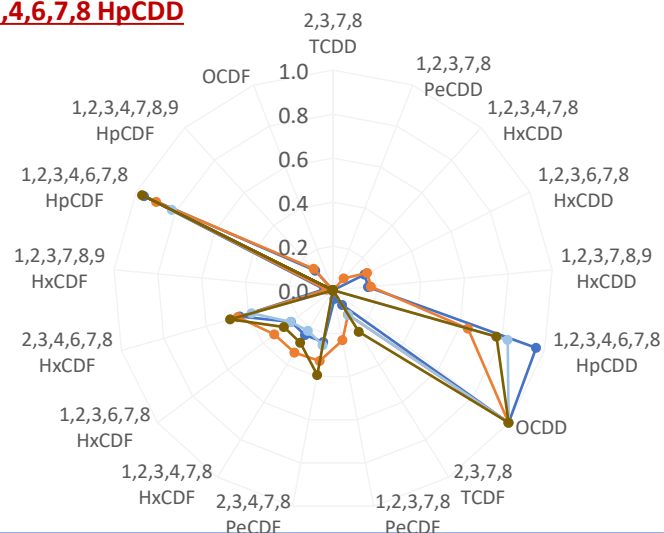
Dominanti: 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF – OCDF – OCDD



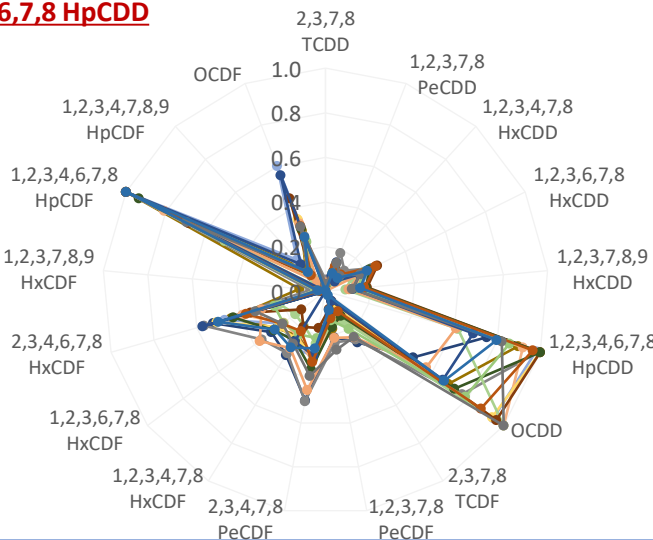
Dominanti: ?



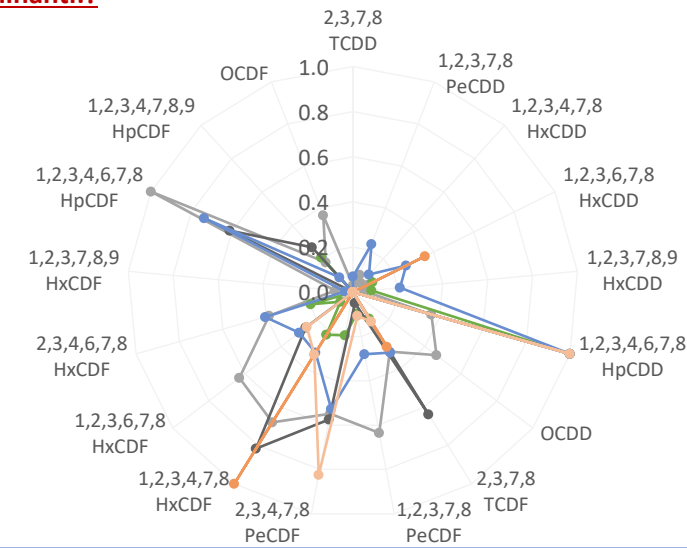
Dominanti: 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF – OCDD – 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD



Dominanti: 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF – OCDD – 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD



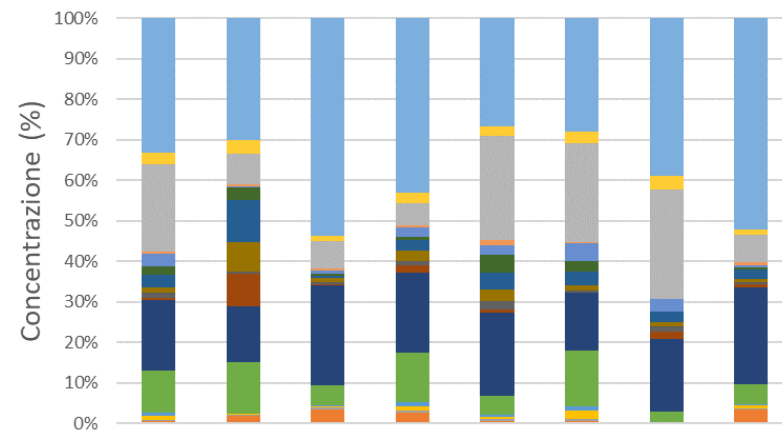
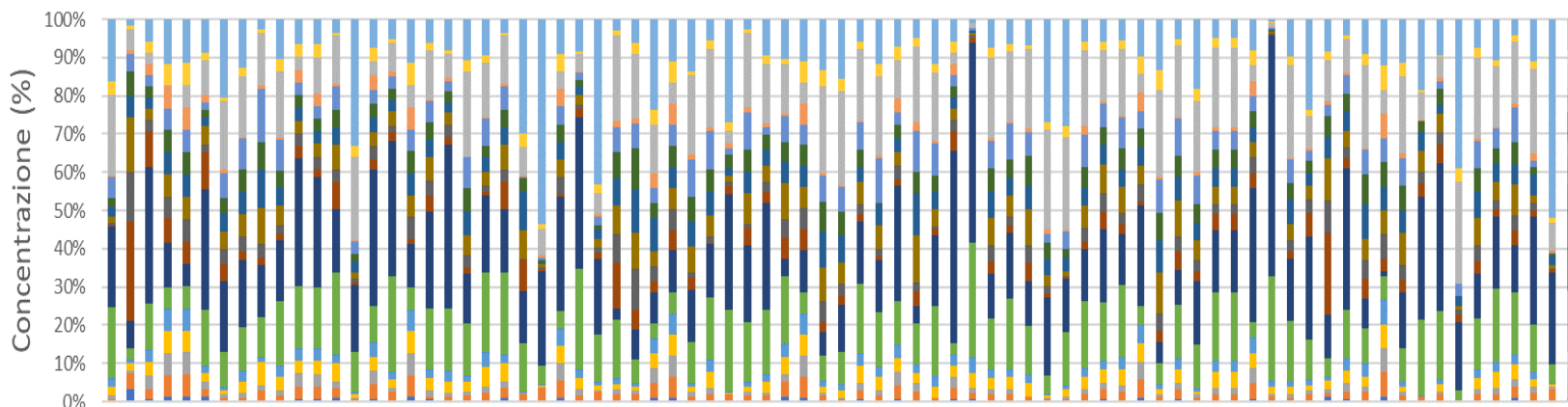
Dominanti: ?



Successivamente, sono stati costruiti i profili degli incendi considerati calcolando le **concentrazioni relative di PCDD e PCDF rispetto alla somma totale** di essi.

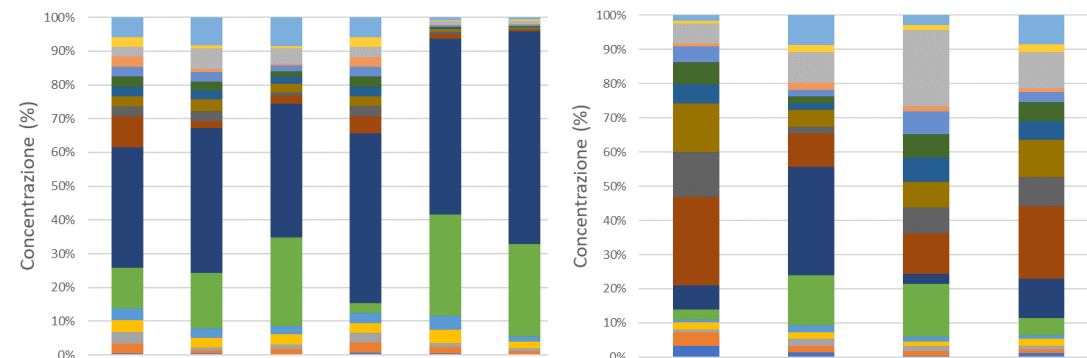
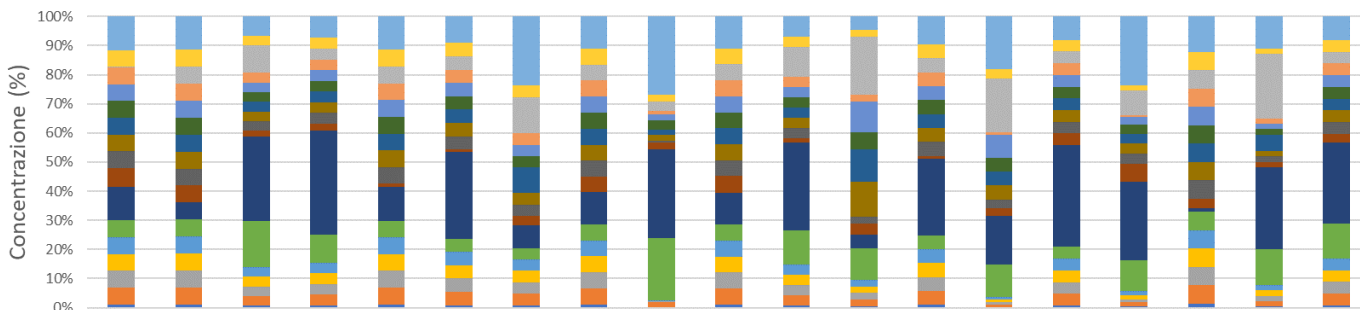
→ Abbiamo diviso gli incendi in base alle similitudine dei rapporti tra i congeneri (profili).

Categoria A: sono presenti tutti i congeneri



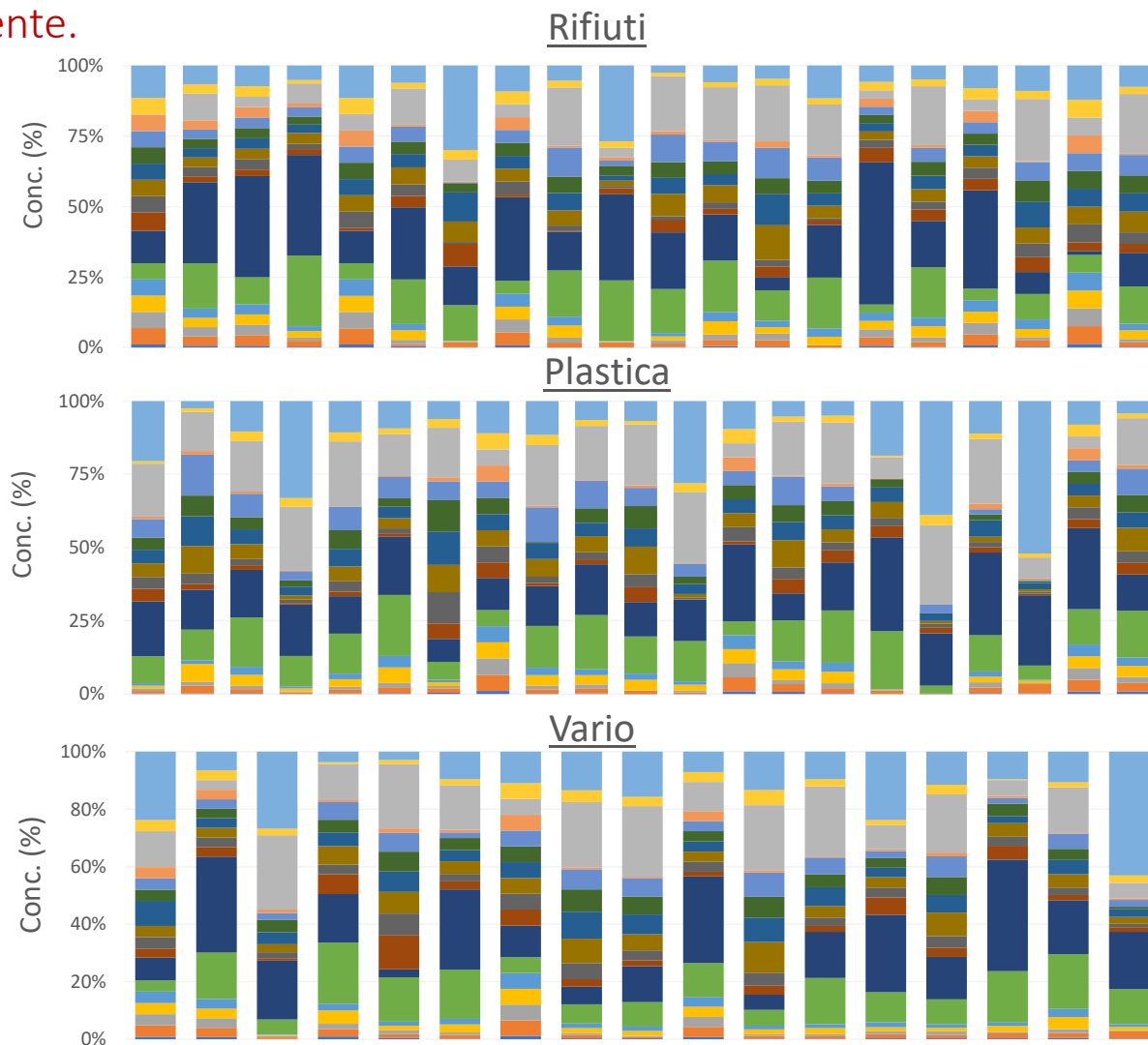
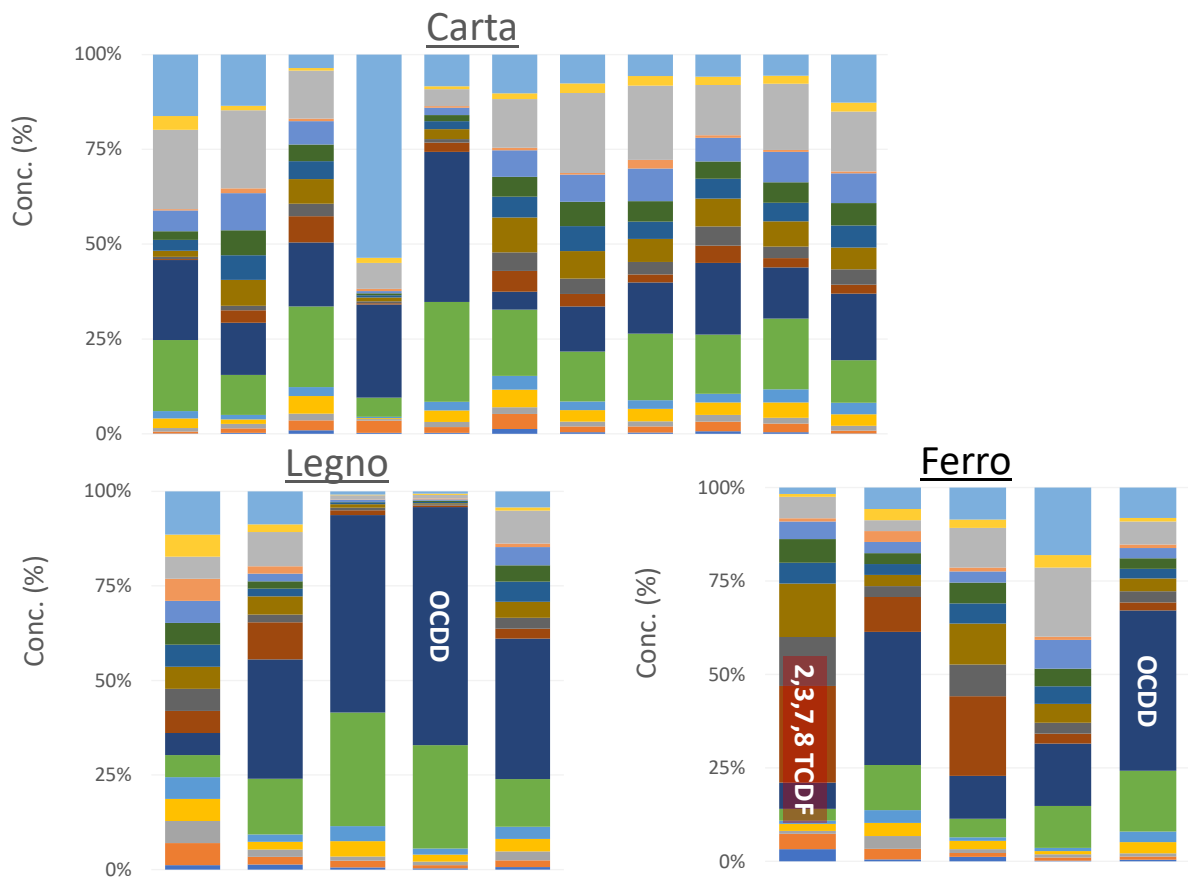
Categoria B, C, D: non tutti i congeneri, alcuni dominanti

Categoria E: maggior parte dei congeneri < LdR



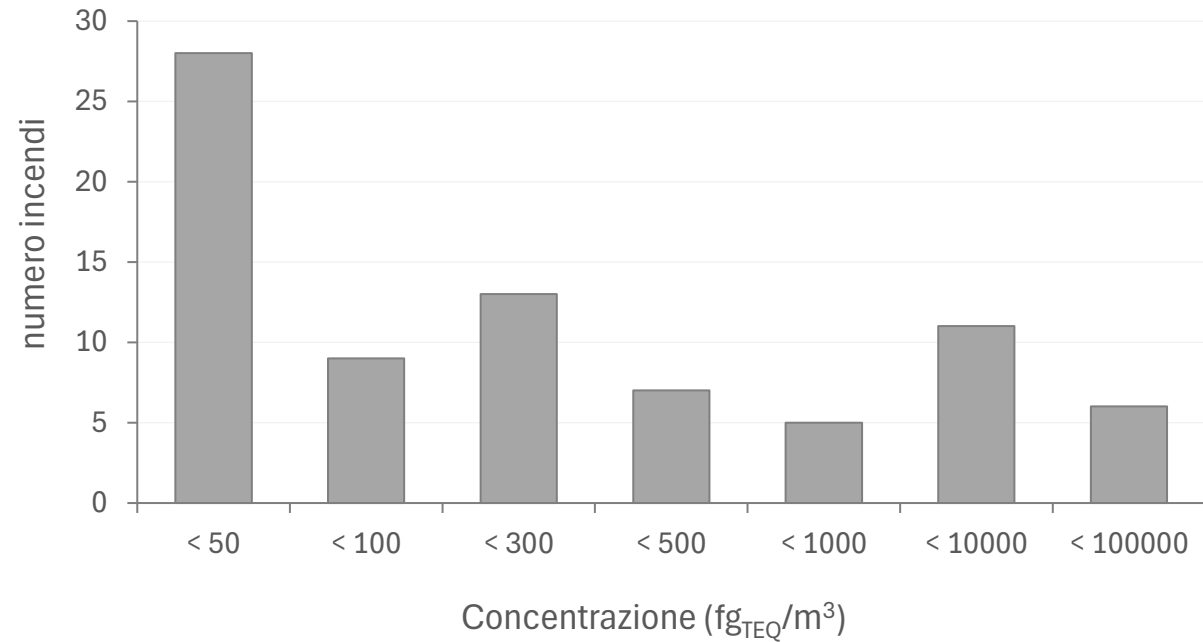
Sempre partendo dai profili degli incendi calcolati con le concentrazioni relative di PCDD e PCDF rispetto alla somma totale.

→ Abbiamo diviso gli incendi in base al materiale combusto prevalente.

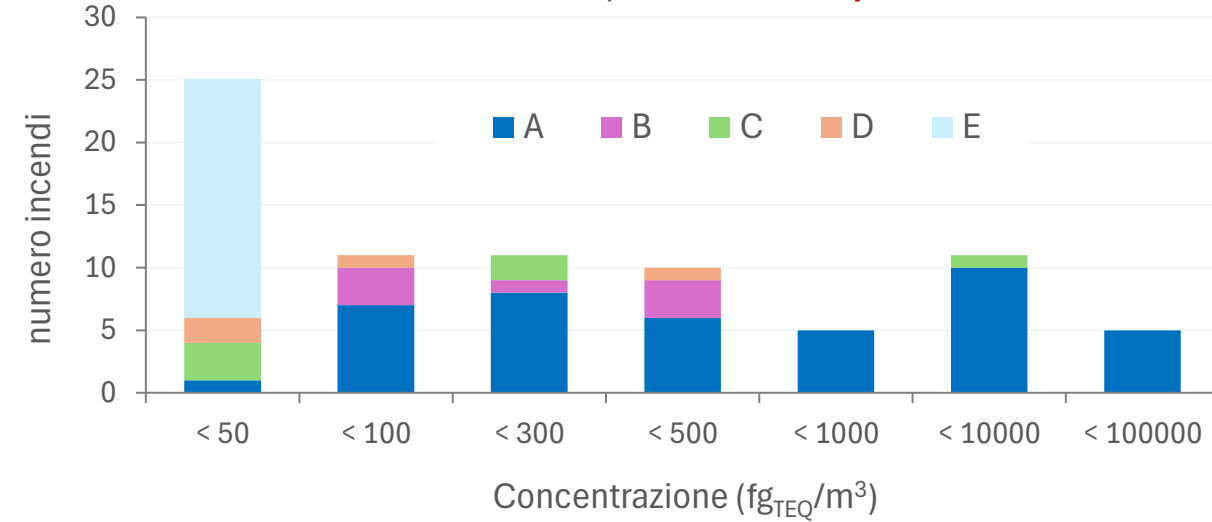


Difficile individuare il materiale combusto PREVALENTE, perché spesso eterogeneo. Non sembra essere presente uno specifico profilo comune all'interno delle categorie di materiale combusto, tuttavia si osservano alcune caratteristiche simili.

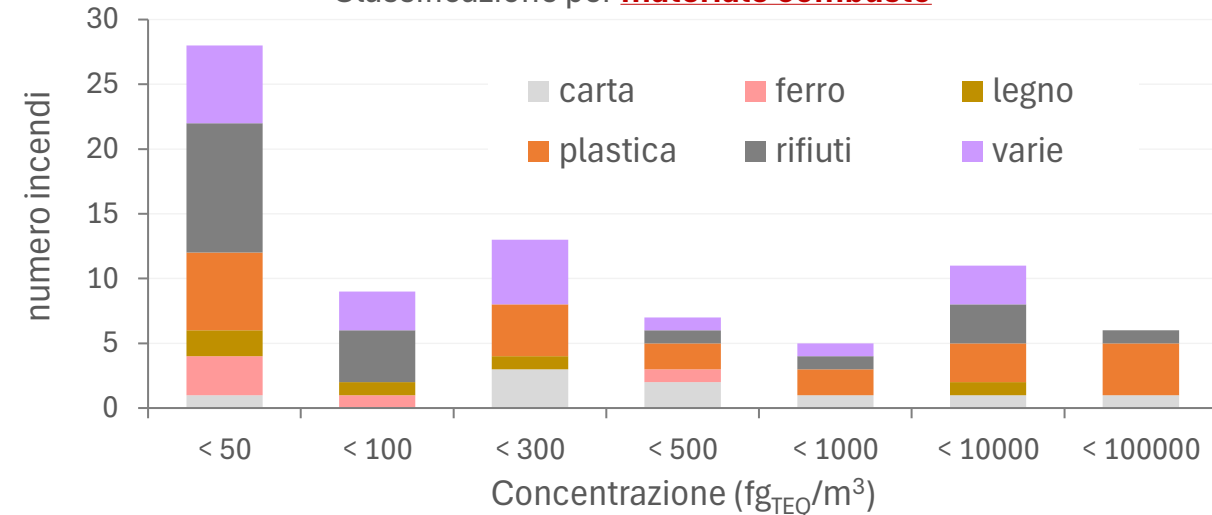
Numero di incendi per classi di concentrazioni (C_{TEQ})
 (relative al primo giorno)



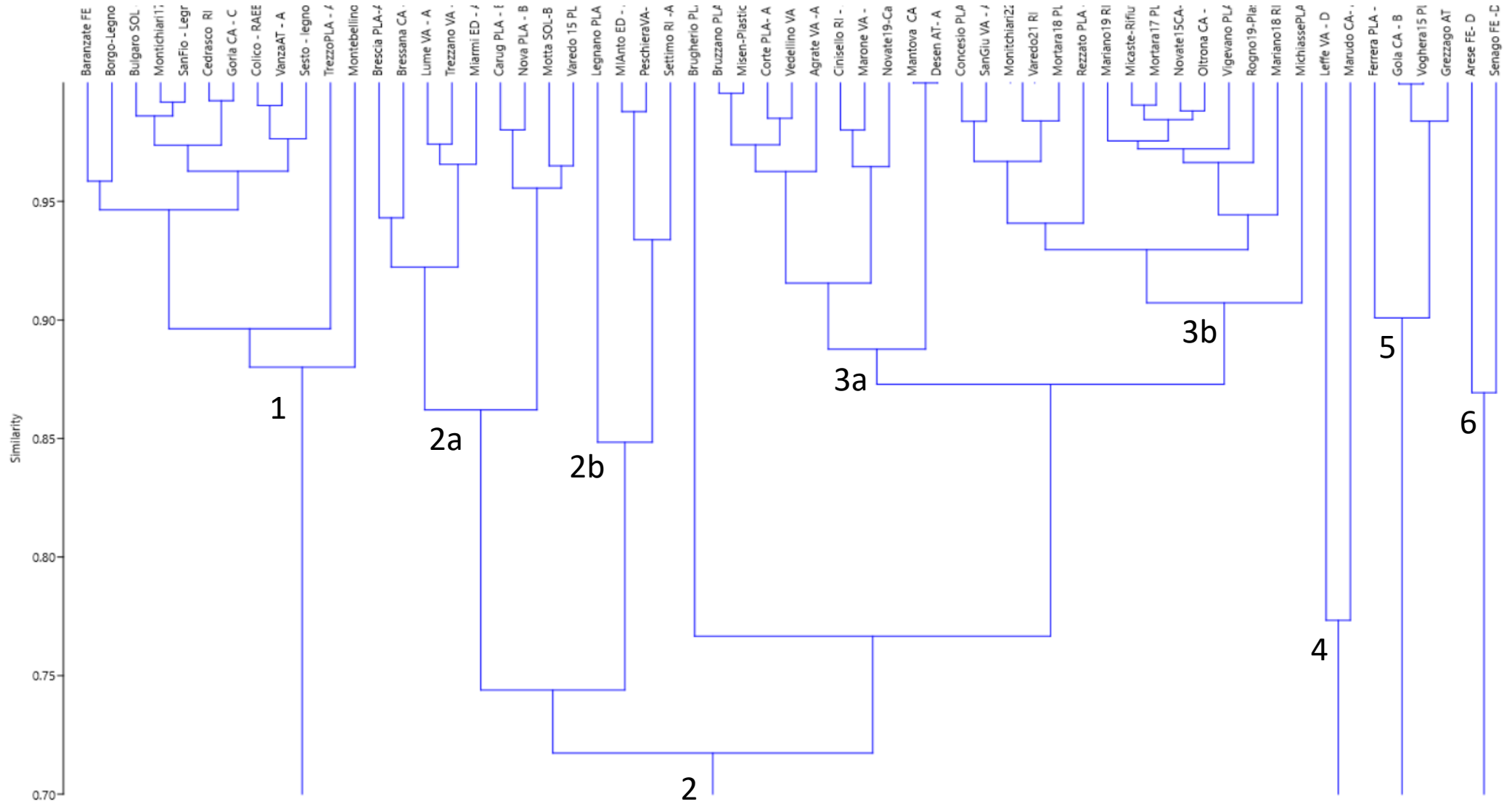
Classificazione per **similitudine profili**



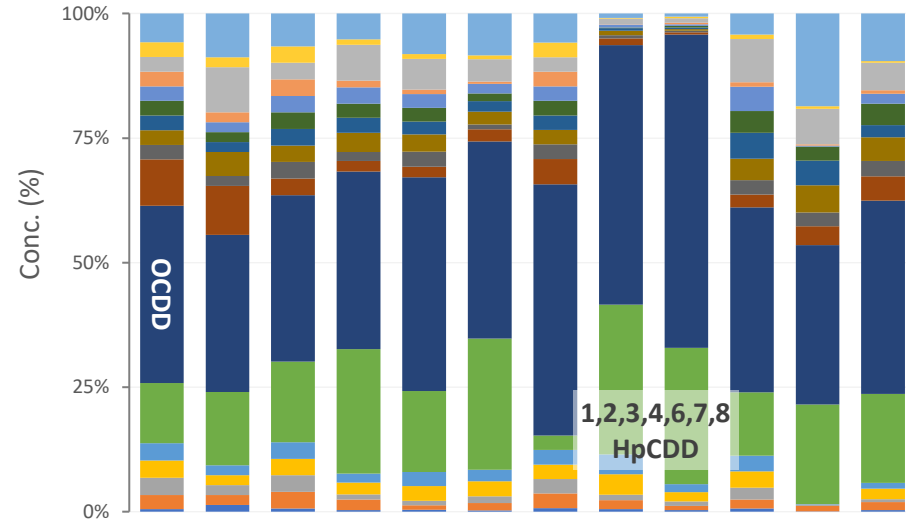
Classificazione per **materiale combusto**



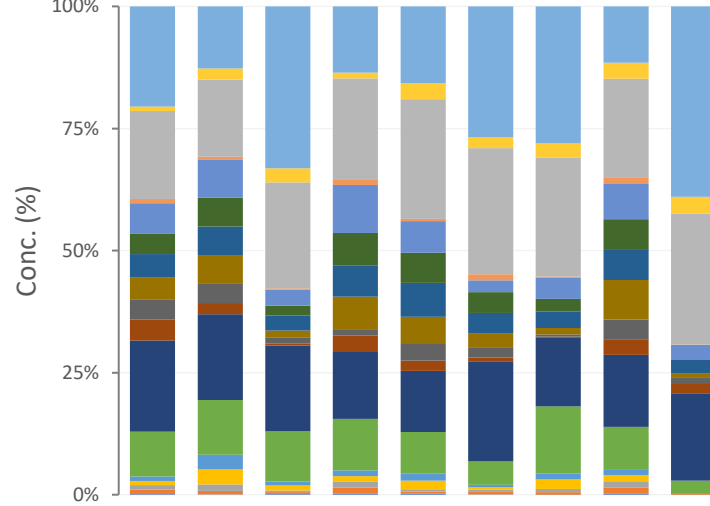
Riprendiamo l'approccio in base alla similitudine dei profili, ma...



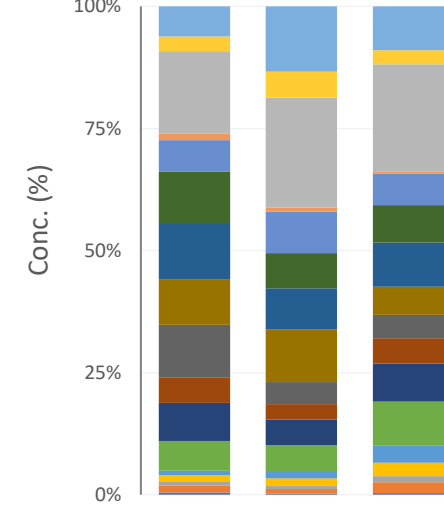
Cluster 1



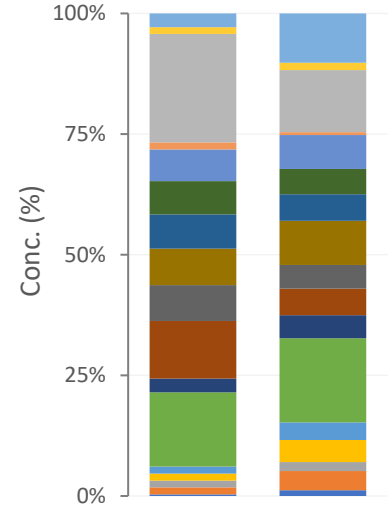
Cluster 2a



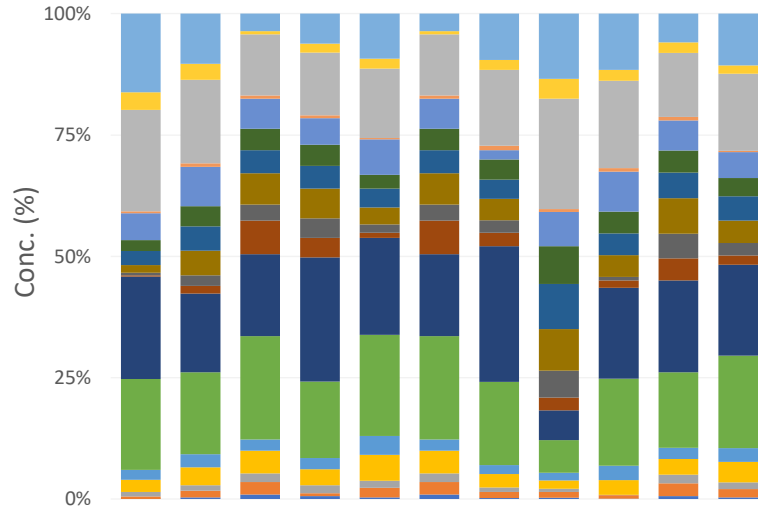
Cluster 2b



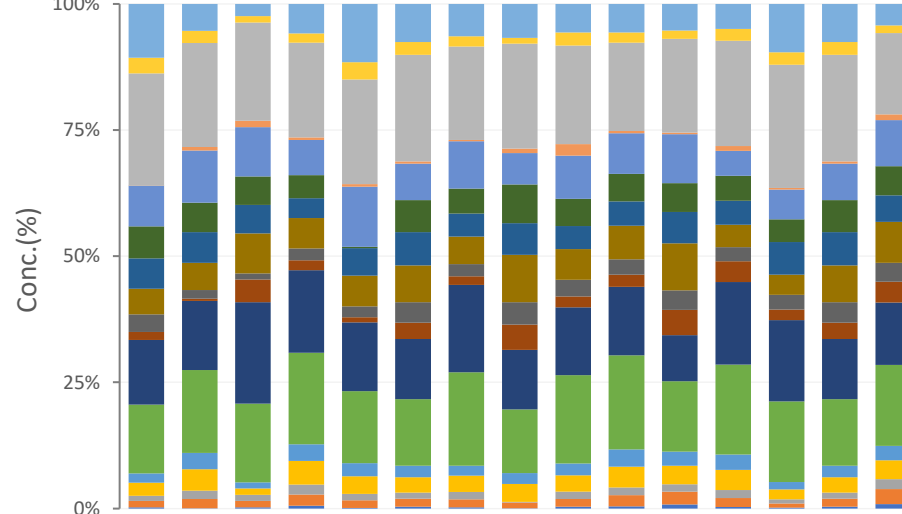
Cluster 4



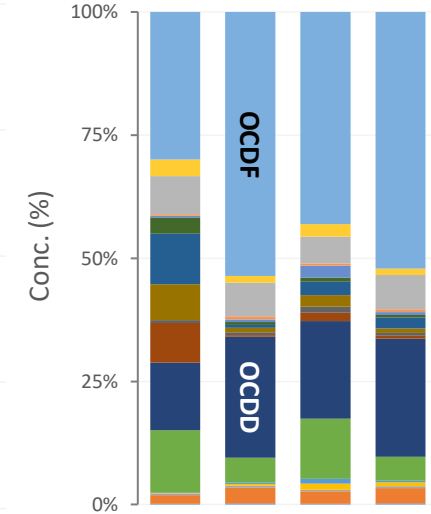
Cluster 3a



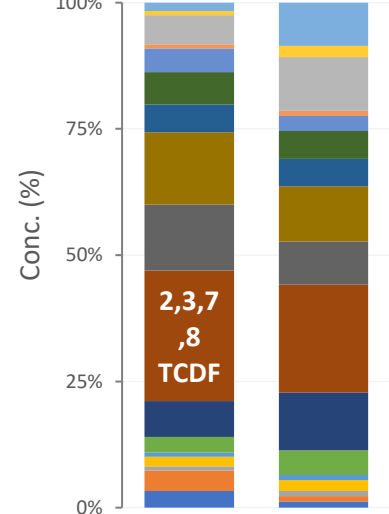
Cluster 3b

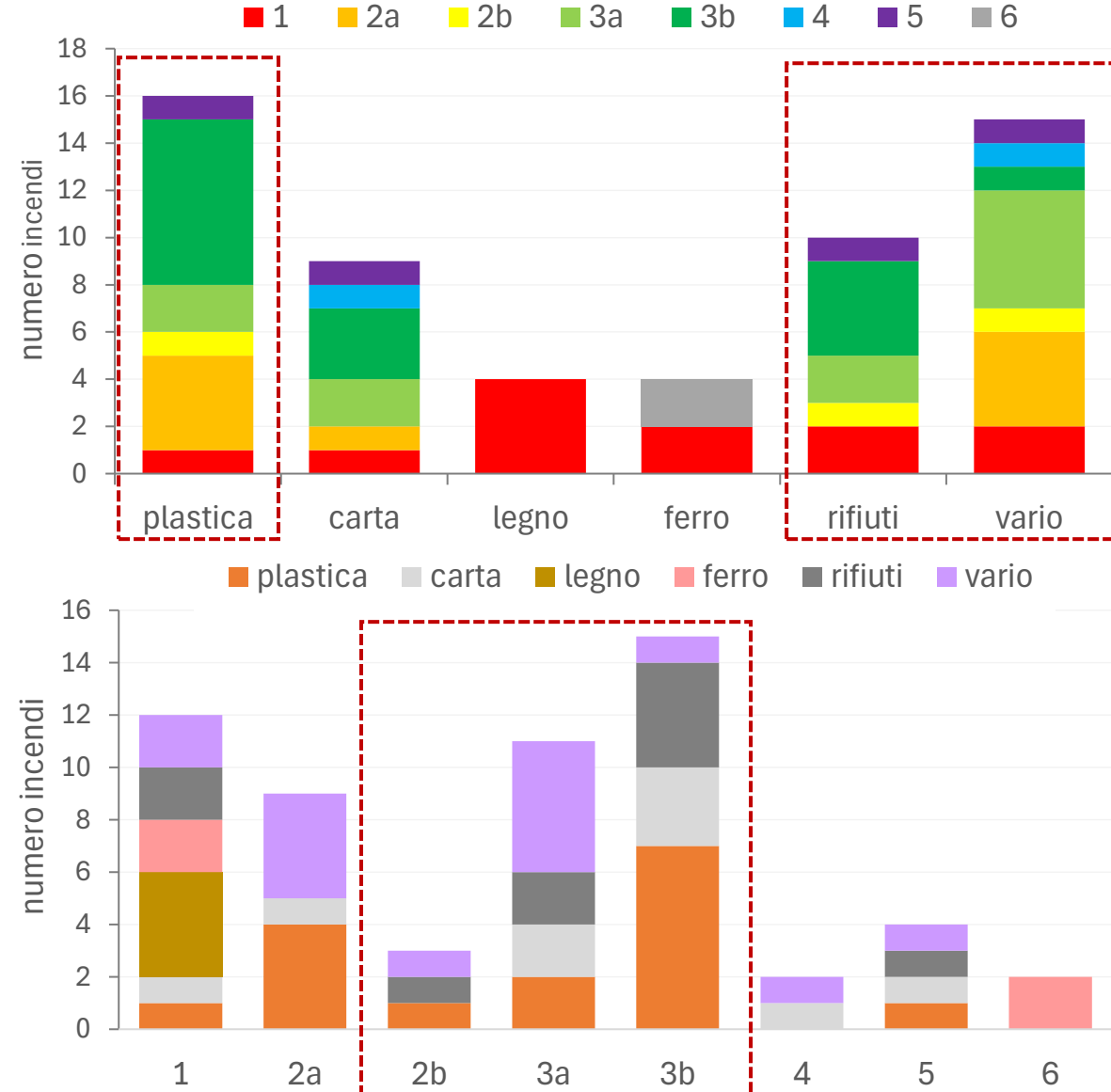
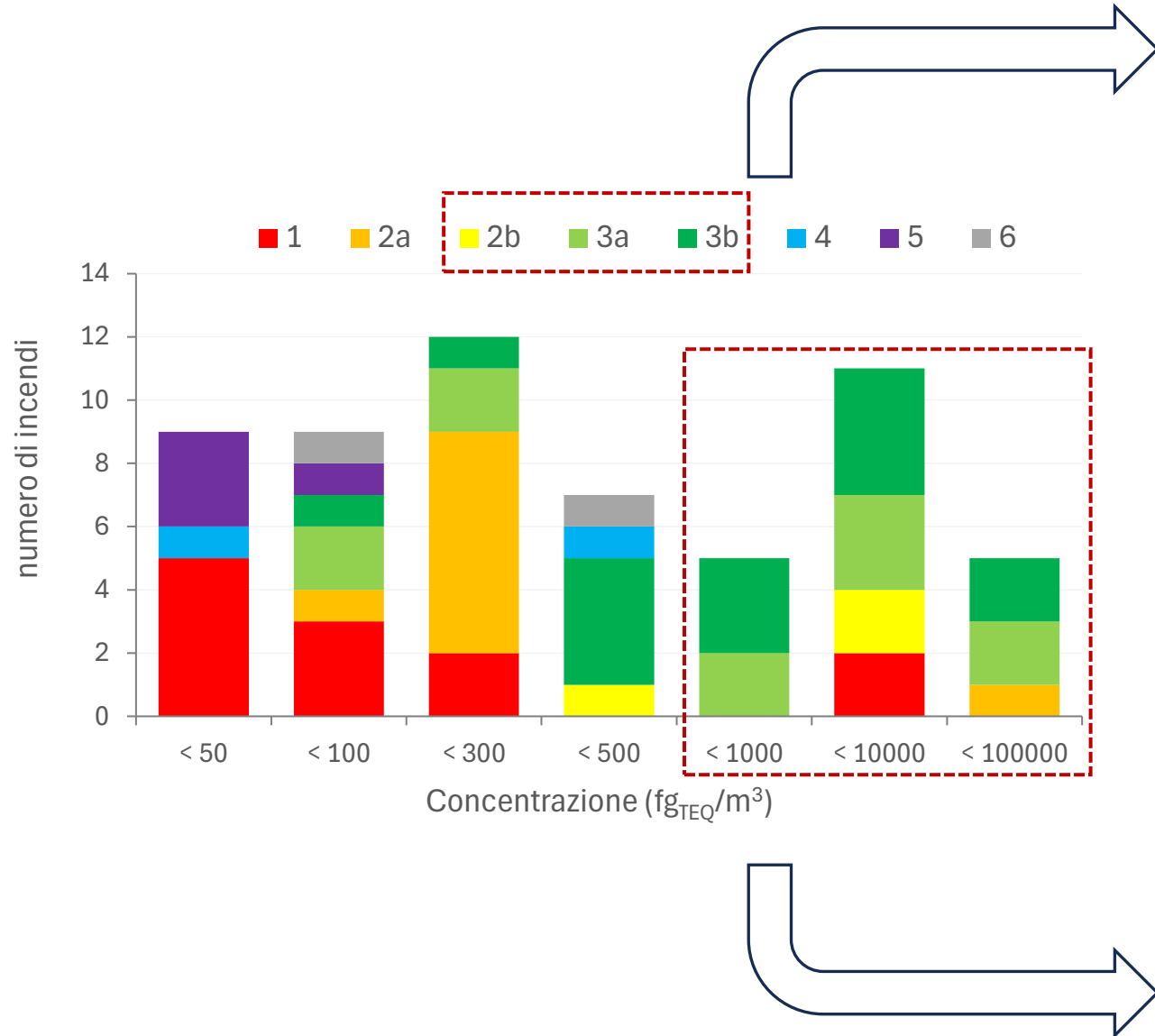


Cluster 5

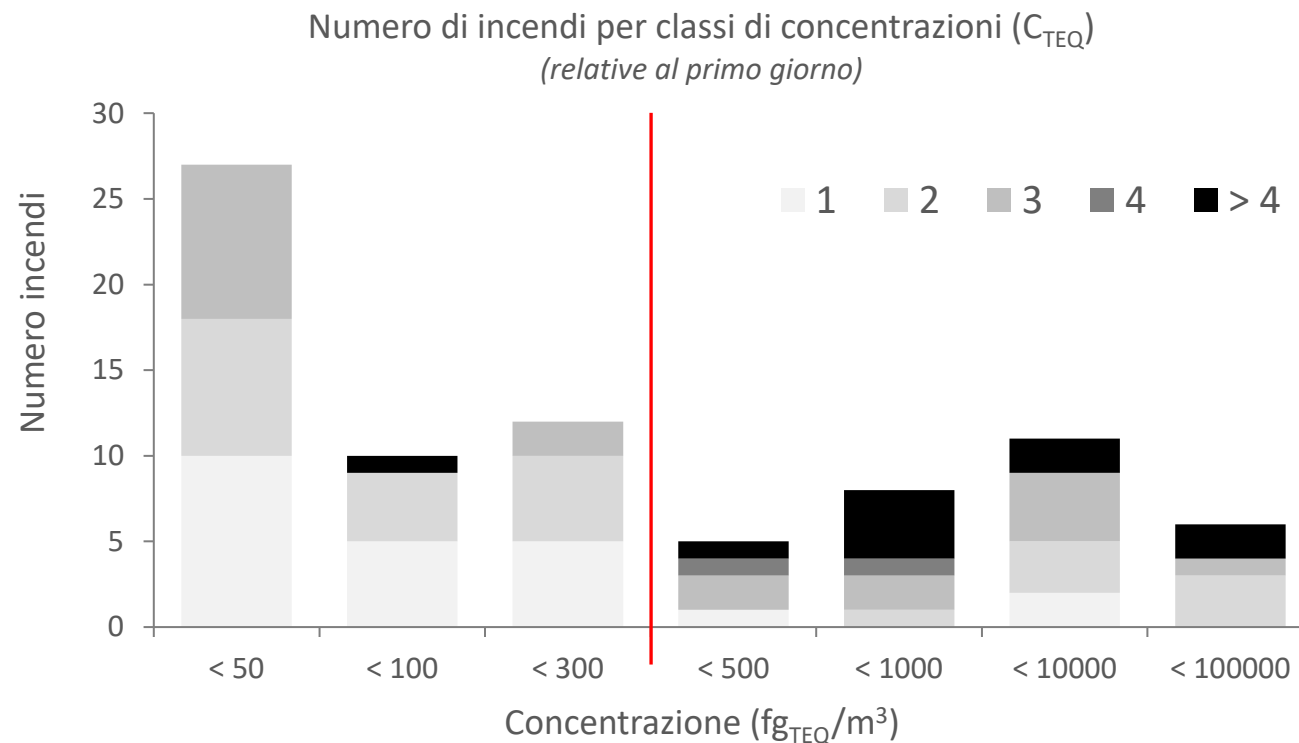


Cluster 6





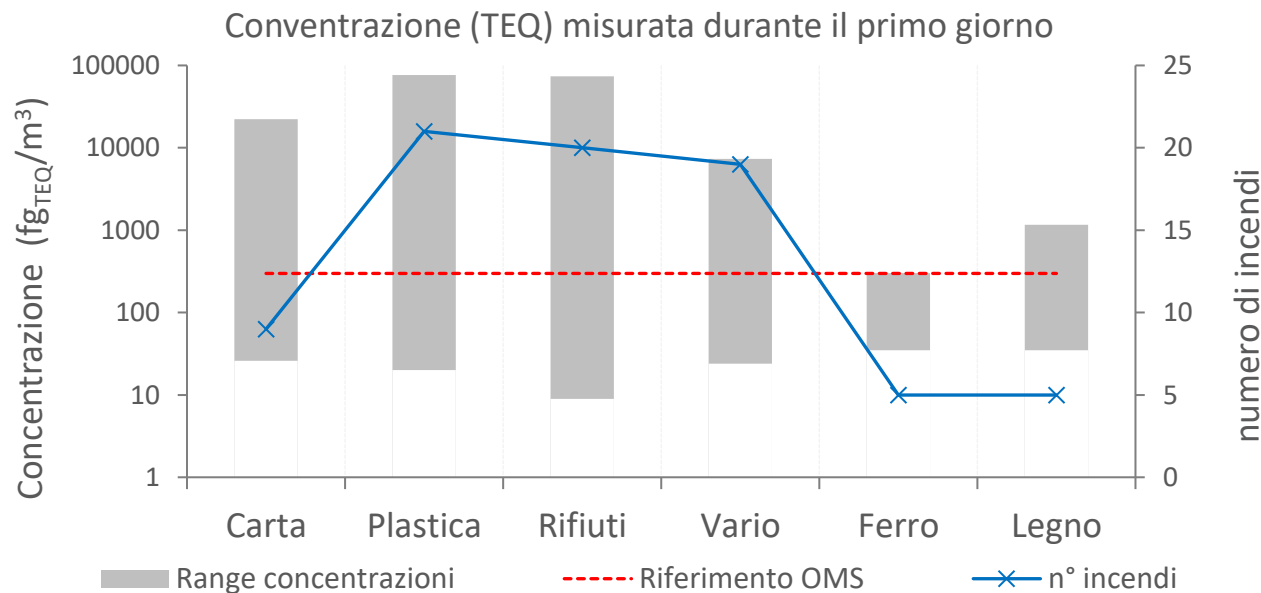
Abbiamo suddiviso il numero degli incendi in base alla concentrazione del primo giorno e alla **durata dell'incendio**, quale proxy della **quantità del materiale bruciato**.



Sembra esserci una correlazione tra durata dell'incendio (e quindi quantità di materiale combusto) ed elevate concentrazioni (TEQ).

In questo lavoro si è cercato di **raggruppare gli incendi in macrocategorie** sia in base alla **similitudine dei profili** di concentrazione dei diversi congeneri emessi sia in base alla natura dei **materiali combustibili**, con lo scopo di trovare un **legame** sia tra le due classificazioni stesse sia con la quantità di concentrazioni rilevate.

Materiale combusto	numero incendi	Range C _{TEQ} (fg _{TEQ} /m ³) 1° giorno	
Carta	9	26	22328
Plastica	21	20	76314
Rifiuti	20	9	73604
Vario	19	24	7366
Ferro	5	35	301
Legno	5	35	1165



In generale, la combustione in particolare di **materiale plastico e/o rifiuti in presenza di metalli** sembrerebbe (come atteso) la condizione iniziale potenzialmente **favorevole alla produzione di PCDD/DF** in concentrazioni superiori al valore di riferimento dell'OMS di 300 fg_{TEQ}/m³, indicativo di una situazione di inquinamento di diossine in atto. Inoltre, concentrazioni significative sono attese anche nel caso in cui la **quantità di materiale** coinvolto è tale da prolungare l'evento per più giorni, indipendentemente dal combusto prevalente.



Grazie per l'attenzione

Sannazzaro de' Burgundi (PV) 2016 – Raffineria