

L'ANALISI DELLE DIOSSINE NEI LABORATORI ARPA/APPA

LA RETE DI LABORATORI SNPA GARANTISCE IN TEMPI CONGRUI LE ANALISI RELATIVE ALL'EVENTUALE PRESENZA DI MICROINQUINANTI ORGANICI E INORGANICI. I TECNICI UTILIZZANO DIVERSE TIPOLOGIE DI CAMPIONATORI E DIVERSI METODI, CON STRUMENTAZIONE ANALITICA A ELEVATA SENSIBILITÀ. I TEMPI DI RISPOSTA VARIANO IN BASE AGLI INQUINANTI RICERCATI.

Le prestazioni richieste alle Agenzie Arpa/Appa in caso di incendi includono campionamenti su fattori di pressione e su varie matrici al fine di accertare le condizioni ambientali conseguenti al rilascio di diverse specie chimiche nel corso dell'evento, oltre che sopralluoghi, misure con mezzi mobili e/o strumentazione portatile.

Fra i parametri chimici che maggiormente destano interesse per le autorità di protezione civile e altre organizzazioni territoriali e forze dell'ordine, nonché ovviamente per la cittadinanza, le diossine (Pcdd/f) occupano una posizione preminente. Ciò è certamente motivabile sulla base della loro tossicità anche a basse dosi e per la loro persistenza, sebbene l'esposizione umana avvenga

principalmente per via alimentare (Oms, 2005) [1]. Oltre alle diossine, anche altri inquinanti organici e inorganici costituiscono oggetto di esame in caso di incendi, come ad esempio il benzo(a)pirene, le polveri sospese oltre che i metalli pesanti e altri prodotti di combustione.

I diversi inquinanti di interesse hanno altrettanto diversi tempi minimi di campionamento e diversa complessità analitica, per cui alcuni risultati possono essere ottenuti in tempo reale tramite analisi speditive per gli inquinanti tradizionali della combustione tramite sistemi ad analisi continua (ad esempio polveri, CO, NH₃, NO₂) mentre per altri è comunque necessario un campionamento di medio-breve durata

(<12h) e volume basso (<55 m³), come ad esempio per la determinazione di metalli o benzo(a)pirene. All'estremo opposto troviamo le diossine e i composti diossina-simili, per le quali è necessario il campionamento attivo di medio-lunga durata, fino a 24 ore con volumi campionati dell'ordine delle centinaia di metri cubi. Anche la successiva analisi dei diversi analiti presso i laboratori può prevedere tempi variabili, dipendenti dalla complessità del metodo analitico, a sua volta influenzato dalle concentrazioni attese e dalla selettività della tecnica. In questo contesto risulta di particolare complessità il caso delle diossine e dei composti diossina-simili o delle diossine bromurate (Pcb, Pbde, Pbdd/f, e altri), per i quali le concentrazioni tipiche in aria



FOTO: ARPA PUGLIA

ambiente variano da pochi femtogrammi per metro cubo ($<10 \text{ fg I-TE/m}^3$) per aree non impattate, fino alle centinaia di femtogrammi per metro cubo per aree a impatto da sorgenti industriali o combustioni, fino alle centinaia di picogrammi ($>100 \text{ pg-TE/m}^3$) nei casi di maggiore impatto o quando il campionamento venga eseguito nelle immediate adiacenze dell'incendio e laddove la combustione coinvolga materiali in grado di generare elevate concentrazioni di sostanze clorurate (plastiche contenenti pvc, per esempio). Ciò implica che, nonostante la tecnologia disponibile in un laboratorio di analisi chimiche includa strumentazione analitica a elevata sensibilità, sia comunque necessario un apparato di campionamento che raccolga, in un tempo ragionevole e senza causare perdite di analita per trascinarsi, un volume di aeriforme sufficiente a raggiungere i limiti di rivelabilità utili allo scopo (Loq migliore di $1-10 \text{ fg-TE/m}^3$).

Il volume minimo accettabile per il campionamento di aeriformi destinato alla determinazione di diossine e composti diossina-simili è definito in norme tecniche internazionali ed è pari ad almeno 300 m^3 per un tempo di campionamento di 24 ore (ad esempio metodo Epa TO-9A).

Da queste prime considerazioni è evidente come la tempestività nella collocazione del campionatore sia di primaria importanza per un'utile indagine delle ricadute di diossine. Infatti, la durata di un incendio, per quanto variabile dalle poche ore ai diversi giorni, può essere anche talmente breve da non permettere un'efficace intercettazione del fenomeno.

Le strumentazioni di campionamento sono di tipo trasportabile e richiedono la disponibilità di energia elettrica per un numero anche elevato di ore ($>24\text{h}$), per cui la scelta del sito deve rispondere, oltre alla presenza di recettori che si trovino sottovento rispetto alla propagazione del pennacchio (e valutabile col contributo della conoscenza delle condizioni meteo in tempo reale con una previsione di medio termine) anche alla possibilità di ospitare strumentazione trasportabile da allocare in un luogo presidiato o che comunque rispetti le condizioni di sicurezza per gli operatori, per la strumentazione e per il "pubblico" e sia dotato di allaccio per l'energia elettrica. Il campionatore è di tipo alto-volume con portafiltro per il campionamento di materiale particolato, dotato di una copertura anti-pioggia, e di una cartuccia per materiale adsorbente (poliuretano Puf o amberlite Xad, o



FOTO: ARPA LOMBARDIA

entrambi in sequenza) in grado di trattenere la frazione volatile. Ulteriori peculiarità della determinazione di diossine in campioni di aeriformi raccolti su filtro e adsorbente sono la laboriosità, la difficoltà e il costo delle analisi di laboratorio dedicate, a partire dalle molteplici fasi di lavorazione del campione necessarie all'ottenimento degli estratti purificati, con eliminazione di tutte le specie interferenti (pretrattamento, estrazione, purificazione, frazionamento, concentrazione) e sino ad arrivare all'analisi strumentale, selettiva e specifica, che richiede un'elevata specializzazione del personale addetto e una strumentazione di altissima tecnologia e dai costi significativi. Al meglio delle possibilità di un laboratorio ben organizzato, i tempi vivi di processazione di un campione dal

momento della sua ricezione in laboratorio fino alla emissione del rapporto di prova non possono essere inferiori alle 24-36 ore, che diventano almeno 48-72 ore considerando tutti i tempi non eliminabili fra le varie fasi analitiche e inclusivi dei tempi di analisi strumentale, e sono dipendenti, oltre che dalle tecniche utilizzate per la preparazione del campione, anche dalla peculiarità della matrice del singolo campione analizzato. Va da sé che tempi così stringenti possono essere garantiti da un laboratorio di analisi solo per numerosità piccole, appunto eccezionali, come dovrebbero essere gli eventi di cui trattiamo e devono tenere conto del rispetto di tutti i requisiti minimi del controllo di qualità non negoziabili nemmeno per cause eccezionali, in quanto è sempre

TAB. 1
VALORI LIMITE
INQUINANTI

Limiti massimi tollerabili per i principali inquinanti.

Fonte: Commissione consultiva tossicologica nazionale.

Inquinante	Valore	u.m.	Riferimento
Pcdd/f	40	fgTE/m ³	CCTN 6/89 (3), Iss 05/28 [4]
Pcdd/f + Pcb diossina-simili	150	fgTE/m ³	LAI 2004 [2]
Benzo(a)pirene	1	ng/m ³	All. XIII Dlgs 13/08/2010 n. 155
Piombo	0,5	µg/m ³	All. XI Dlgs 13/08/2010 n. 155
Arsenico	6	ng/m ³	All. XIII Dlgs 13/08/2010 n. 155
Cadmio	5	ng/m ³	All. XIII Dlgs 13/08/2010 n. 155
Nichel	2	ng/m ³	All. XIII Dlgs 13/08/2010 n. 155

necessario produrre risultati affidabili che soggiacciono a decisioni di rilevanza per l'ambiente e la salute pubblica. L'esperienza insegna che i laboratori Arpa sono generalmente in grado di fornire risultati per la concentrazione di diossine in aria ambiente in meno di 4-5 giorni lavorativi in caso di emergenze.

Il campione è tipicamente composto da due aliquote, il filtro in fibra di quarzo per il campionamento del materiale particolare (porosità 0,4 micron) e la schiuma poliuretanicca o la resina amberlite (o entrambe) in grado di trattenere sia la frazione che può volatilizzarsi dal filtro durante il campionamento, sia le frazioni più volatili. È noto infatti che la parte maggiore delle octacdd/f è presente sul filtro, mentre il contrario è vero per le tetracdd. Le due aliquote devono essere estratte separatamente, essendo diversi i solventi che meglio si adattano alla loro estrazione senza causarne deterioramento. La tecnica di estrazione può essere di tipo ad alta pressione e temperatura (Ase, almeno 2h), a riflusso di solvente (Soxhlet, almeno 16h) e di altre tipologie (Ple). La purificazione è costituita da successivi passaggi cromatografici su diverse fasi stazionarie che includono purificazione acido/base, cromatografia su silice, su allumina e su carboni attivi. In questa fase avviene anche la divisione dell'estratto purificato in frazioni contenenti le sole Pcd/f, separate dagli interferenti, alcuni dei quali possono anche comunque costituire target di interesse, ad esempio clorurati (Pcb) e bromurati. Le operazioni citate possono essere condotte con l'ausilio di sistemi automatici in grado di ridurre significativamente i tempi di lavorazione manuali (almeno 12 ore) fino a 3-5 ore. Infine, l'analisi strumentale è condotta per gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa ad alta risoluzione (Hrgc-Hrms) su strumentazione a settore magnetico (es. Metodo Epa To-9A, UNI EN 1948 3-4, Epa 1613), con tempi di analisi di almeno 1h per singolo campione, cui occorre aggiungere i tempi di analisi dedicati, per ogni sessione, ai campioni dei controlli di qualità e dei bianchi di processo, oltre che alla taratura strumentale.

Per le valutazioni sullo stato della qualità dell'aria in generale, ma in via cautelativa anche in caso di incendi, è sempre possibile fare riferimento alla legislazione nazionale e a quanto descritto nei Rapporti annuali Snpa [5]. Più specificatamente, per le diossine può essere utile citare il parere della

Commissione consultiva tossicologica nazionale (Cctn 86/6) e un Rapporto dell'Istituto superiore della sanità (Istisan 05/28) che indicano un limite massimo tollerabile pari a 40 fgTE/m³ per Pcd/f o considerare riferimenti internazionali (Germania Lai 2004) che individuano un obiettivo per la pianificazione del controllo dell'inquinamento atmosferico a lungo termine pari a 150 fgTE/m³ per la sommatoria di Pcd/f e pcb diossina-simili (tabella 1). Analogamente i valori per benzo(a)pirene, piombo, arsenico, cadmio e nichel devono essere intesi come tenore totale di ciascun inquinante presente nella frazione PM₁₀ del materiale particolato, calcolato come media su un anno civile e non immediatamente applicabili all'esposizione acuta per un evento incidentale, pur rappresentando un utile riferimento.

In conclusione, è possibile affermare che la rete di laboratori del Snpa è oggi sufficientemente in grado di rispondere in tempi congrui in caso di emergenze dovute a incendi e rilasci di inquinanti in atmosfera per la determinazione di microinquinanti organici, potendo contare su dodici laboratori accreditati per la determinazione di diossine in varie matrici (fonte: Accredia, settembre 2020).

Vittorio Esposito¹, Annamaria Maffei¹, Pierluisa Dellavedova², Vorne Gianelle³

1. Arpa Puglia, Polo di specializzazione microinquinanti, Taranto
2. Arpa Lombardia, Settore Laboratori
3. Arpa Lombardia, Centro specialistico Monitoraggi qualità dell'aria

Si ringrazia per la collaborazione Anna Bonura, Responsabile dell'Unità organizzativa Emissioni, Arpa Lombardia



FOTO: ARPA LOMBARDIA

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Who regional office for Europe, 2006, *Air quality guidelines: global update 2005 - particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*.
- [2] Bericht des Länderausschusses für Immissionsschutz (Comitato di Stato per il controllo delle emissioni) LAI, Vom 21. September 2004.
- [3] Rossi L., Mucci N., Commissione consultiva tossicologica nazionale, *Elenco di sostanze e prodotti di uso industriale e processi produttivi cancerogeni*, Roma, Istituto superiore di sanità, serie relazioni 89/6.
- [4] Viviano G., Settimo G., Vollono C., Marsili G., Mazzoni F., Alessandrini P., Igléssis M., Palumbo L., Sebastianelli E., 2005, "Linea C. Aspetti igienico-sanitari e ambientali legati all'uso come fonti energetiche dei rifiuti e delle diverse tipologie di Cdr in Roma", in *Gestione di alcune tipologie di rifiuti e materiali ottenuti dal loro recupero/riciclo. Rischio sanitario e ambientale* Workshop finale, Istituto superiore di sanità, Rapporti Istisan 05/28.
- [5] XV Rapporto sulla qualità dell'ambiente urbano, Edizione 2019, Report Snpa n. 13/2020.