

Qualità dell'aria: il campionamento in continuo di diossine

Problematiche e norme tecniche: panorama in Europa e in Italia

Attività in ambito UNI e CEN (WG1 CEN/TC 264 e prCEN/TS 1948-5:2008)



Ente Nazionale Italiano di Unificazione

Paolo Lopinto



European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung

lopinto@ssc.it

Normazione ambientale



Seminario interno SSC
San Donato Milanese – 29/11/10

www.ssc.it

Qualità dell'aria – UNI GL4 – CEN/TC 264

UNI – Gruppo di Lavoro GL4 responsabile della redazione di metodi di misura alle emissioni

CEN – Comitato Tecnico CEN/TC 264 “Air Quality”, suddiviso in 35 comitati tecnici operativi tra cui WG1 “Dioxins - emissions”

Con l'avvio delle attività del Comitato Tecnico europeo CEN/TC 264 l'attività del GL4 si è integrata e potenziata attraverso la partecipazione ai contesti normativi comunitari orientando le attività del gruppo di lavoro GL4 alla formulazione di posizioni italiane nelle inchieste dei relativi progetti di norma europee.



CEN/TC 264 “AIR QUALITY” – Scopi ed attività

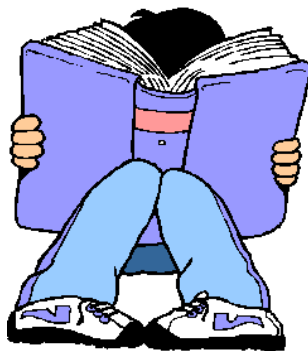
- Elaborazione e validazione dei metodi di riferimento alle emissioni e delle altre norme per la qualità dell’aria e per ottenere risultati comparabili fra gli Stati Membri;
- Armonizzazione di dati di qualità dell’aria in Europa allo scopo di evitare rischi per la salute umana e per l’ambiente;
- Stabilire una lista coerente di requisiti minimi per le Norme Tecniche Europee che coprano tutti gli steps delle misurazioni in termini di programmazione, campionamento, condizionamento del campione, analisi e quantificazione, processamento dei dati e reporting.



CEN/TC 264 “AIR QUALITY”

STAKEHOLDERS interessati nella preparazione delle norme tecniche da parte del CEN/TC 264:

- Legislatori;
- Opinione pubblica;
- Industria;
- Enti autorizzativi;
- Autorità locali;
- Costruttori di impianti e di apparati di controllo emissioni;
- **Laboratori di controllo**



Normazione ambientale

Seminario interno SSC
San Donato Milanese – 29/11/10

www.ssc.it

I lavori per l'elaborazione della norma prCEN/TS 1948-5 e le attività del gruppo ad hoc dell'UNI

Nell'ambito delle attività del gruppo di lavoro n. 4 "Qualità dell'aria" dell'UNI
è stato costituito un Gruppo di lavoro "ad hoc"
per l'elaborazione della norma tecnica prEN

Dall'inizio delle attività (marzo 2009) ad oggi:

- il gruppo tecnico *ad hoc* si è riunito periodicamente per discutere sulla proposta di norma EN 1948-5. In totale ha tenuto **8 riunioni** presso la sede dell'UNI;
- alcuni rappresentanti del gruppo *ad hoc*, designati dall'UNI come esperti italiani per la partecipazione al gruppo tecnico CEN/TC 264 WG1, hanno preso parte a 4 meeting del WG1 dedicati all'elaborazione della norma EN 1948-5:

(Dusserdolf, luglio 2009; Parigi, dicembre 2009; Stoccolma, giugno 2010; **Milano, ottobre 2010**)

Composizione del Gruppo di lavoro “ad hoc” sulla proposta di norma tecnica pr EN 1948-5

- **Ivano Battaglia** – *Lab Service Analytica Srl*
- **Rita Bravi** - *ABB SpA*
- **Gilles Campagnola** - *TCR – TECORA*
- **Maria Cristina Cristofori** – *Syndial SpA*
- **Alfredo Gorni** – *Syndial SpA*
- **Ettore Guerriero** - *CNR – IIA*
- **Paolo Lopinto** – *Stazione Sperimentale per i Combustibili*
- **Stefano Maggi** – *Lab Analisis Srl*
- **Maurizio Migliore** - *TCR – TECORA*
- **Mauro Rotatori** - *CNR – IIA*
- **Werner Tirler** - *Eco-Research*
- **Marinella Vicaretti** - *CNR – IIA*



Normazione ambientale



Ente Nazionale Italiano di Unificazione

GDL n. 4 "Qualità dell'aria"

Gruppo di lavoro "ad hoc" per
l'elaborazione della norma
tecnica pr EN 1948-5

ECOMONDO 2010 – Rimini, 5 novembre 2010

Problematiche inerenti l'applicazione del campionamento in continuo di PCDD/F e PCB dioxin-like alle emissioni industriali

*Proposta metodologica presentata dal gruppo di lavoro UNI
nell'ambito dei lavori del gruppo tecnico WG1 CEN/TC 264 per
l'elaborazione della norma tecnica prEN 1948-5*

Marinella Vicaretti

Normazione ambientale

Seminario interno SSC
San Donato Milanese – 29/11/10

www.ssc.it

7

E
c
o
m
o
n
d
o
2
0
1
0

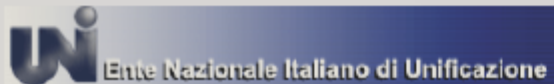
ECOMONDO - Rimini - 5 novembre 2010

Problematiche inerenti l'applicazione del campionamento in continuo di PCDD/F e PCB dioxin-like alle emissioni industriali.

Stato di avanzamento dei lavori del gruppo tecnico WG1 CEN/TC 264 per l'elaborazione della norma tecnica prEN 1948-5 e proposte italiane

UNI, Gruppo di lavoro 4 "Qualità dell'aria"

Ivano Battaglia, Rita Bravi, Gilles Campagnola, Maria Cristina Cristofori, Alfredo Gorni, Ettore Guerriero, Paolo Lopinto, Stefano Maggi, Maurizio Migliore, Mauro Rotatori, Werner Tirler, Marinella Vicaretti.



Maria Cristina Cristofori
maria.cristina.cristofori@syndial.it

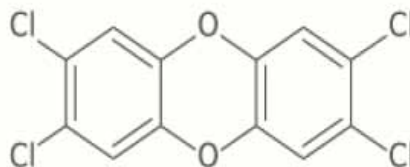
Normazione ambientale

Policlorodibenzodiossine e furani

Le "diossine"



Famiglia di composti aromatici clorurati
con proprietà fisico-chimiche simili



2,3,7,8-TCDD

(2,3,7,8-tetracloro-dibenzo[b,e]-1,4-diossina) → La più tossica !

Le diossine sono emesse principalmente durante processi termici ad alte temperature (es. combustione rifiuti $200\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$) che utilizzano materie organiche e cloro a seguito di una combustione incompleta o di reazioni chimiche

Normativa nazionale: D. Lgs. 133/2005

"Attuazione della direttiva 2000/76/CE, in materia di incenerimento dei rifiuti"

Il D.Lgs. n° 133/2005 fissa:

- ✓ Limiti sulle 8 ore per Policlorodibenzodiossine e furani (PCDD/PCDF), indicandone i fattori di tossicità equivalente (I-TEF) alla 2,3,7,8-TCDD
- ✓ Limiti sulle 8 ore per IPA
- ✓ Frequenza di campionamenti in discontinuo di 8 ore (almeno quadrimestrale)

Il fattore Internazionale di Tossicità Equivalente (I-TEQ)

Il fattore Internazionale di Equivalenza Tossica (I-TEF) e l'OMS/WHO

Tossicità Equivalente (TEQ):

- Grandezza tossicologica che esprime la concentrazione di una sostanza nociva in termini di quantità equivalente a un composto standard.
- La TEQ esprime il quantitativo di un tossico come concentrazione della sostanza di riferimento in grado di generare i medesimi effetti tossici.

Fattore di Equivalenza Tossica (TEF):

- Parametro adimensionale che moltiplicato per la concentrazione effettiva, fornisce la TEQ
(es. un grammo di sostanza A che è tossica il doppio di un'altra B, ha la stessa "tossicità equivalente" di due grammi di sostanza B)

La tossicità equivalente è di comune utilizzo per quantificare le diossine e i composti correlati o assimilati (come i furani)

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS/WHO) 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.

Unità di misura e limiti nella legislazione italiana

Limiti normativi alle emissioni in atmosfera: medie giornaliere (mg/Nm³)

Inquinante	Incenerimento (D.Lgs. 133/05, 2000/76/CE)	Grandi impianti di combustione pre 1988 (D.M. 12/07/90)	Grandi impianti di combustione post 1988 (D.Lgs. 152/06)	Cementifici (D.Lgs. 152/06)
Polveri totali	10	50	5	50
SO ₂	50	400	35	600
NOx	200	200	100	1800-3000
CO	50	250	-	-
Diossine e furani (ng/Nm ³) (*)	0,1	10	-	10
Metalli pesanti	-	10	-	5
Piombo	0,5	-	-	-
Mercurio	0,05	-	-	-

(*) = ng I-TEQ / Nm³ per PCDD/PCDF

Standard Europeo per la misura in discontinuo

Norma UNI EN 1948:2006

(Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/F e PCB diossina simili)

recepita in Italia dall'UNI



- EN 1948-1:2006 = UNI EN 1948-1:2006 (campionamento)
- EN 1948-2:2006 = UNI EN 1948-2:2006 (estrazione e purificazione)
- EN 1948-3:2006 = UNI EN 1948-3:2006 (identificazione e quantificazione)

E' inoltre del 2007 la IV parte – CEN/TS 1948-4:2007 = UNI CEN/TS 1948-4:2007
– Campionamento e analisi di PCB diossina simili

prCEN/TS 1948-5:2008 attualmente al vaglio della commissione tecnica

Normativa nazionale: AIA

L'A.I.A. (Autorizzazione Integrata Ambientale) in genere può rendere obbligatorio il campionamento in continuo delle diossine:

In Lombardia per esempio si prescrive che il campionamento di PCDD/F deve avvenire in continuo specificando:

[] L'analisi mensile di PCDD/F prelevati dal sistema di campionamento in continuo deve essere relativa a campioni di almeno 15 gg. In caso di fermo impianto sono ritenuti validi i campioni relativi a periodi inferiori a 15 gg. Il mancato campionamento Il mancato campionamento mensile deve essere motivato e segnalato all'autorità competente al controllo.[] Successivamente alla messa a regime del sistema di campionamento in continuo di PCDD/F i campionamenti periodici discontinui (quadrimestrali previsti dal D.Lgs.133/05) saranno sostituiti da quelli mensili (continui)

UNI EN 1948:2006

Norma elaborata dal comitato tecnico CEN/TC 264 WG1

- Recepita dagli Enti di normazione nazionali membri del CEN
- Convalidata attraverso prove comparative su inceneritori di rifiuti con il sostegno finanziario della Comunità Europea
- Elaborata in base alle norme o linee nazionali



UNI EN 1948-1:2006

Campionamento (ANNEX B)

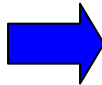
3 diversi metodi di campionamento previsti:



1. METODO DEL FILTRO/ CONDENSATORE
2. METODO PER DILUIZIONE
3. METODO CON SONDA FREDDA

Campionamento effettuato isocineticamente in accordo con la norma UNI EN 13284-1:2003

PCDD/F presenti nei gas (adsorbiti sul particolato o in fase gassosa)



Raccolti nella linea di prelievo, (in base al sistema scelto filtro o ditale; pallone a condensa; appropriato materiale adsorbente)

Aggiunta di cogeneri marcati $^{13}\text{C}_{12}$ per verificare che il recupero degli stessi, durante il prelievo, sia superiore al 50%

Stato dell'arte e motivazioni che hanno dato origine all'attività

Commissione Europea

- ***Strategia Comunitaria sulle diossine, furani e i bifenili policlorurati***
(Comunicazione 2001/C 322/02)

- Emendamenti legislativi che introducono la possibilità di un controllo “in continuo” delle emissioni di PCDD/F (Revisione Direttiva IPPC)

A livello nazionale

- *Applicazione di limiti e prescrizioni sul controllo di PCDD/F sempre più severi*

Amministrazioni ed Enti di controllo ambientale

Interesse all'applicazione di campionatori automatici per misure di controllo

Società di produzione e commercializzazione di strumentazione per misure ambientali

Interesse alla valutazione dell'affidabilità di campionatori automatici

Normativa tecnica comunitaria

Da marzo 2008 avvio lavori del TC 264 “Air quality” del CEN per elaborare la parte V della norma EN 1948 (prCEN/TS 1948-5) sul campionamento automatico di PCDD/F e PCB-dl

Normazione ambientale

Campionatori in continuo



Fonte: Workshop CNR
“La ricerca per la gestione dei rifiuti
secondo gli standard europei”
15 aprile 2009

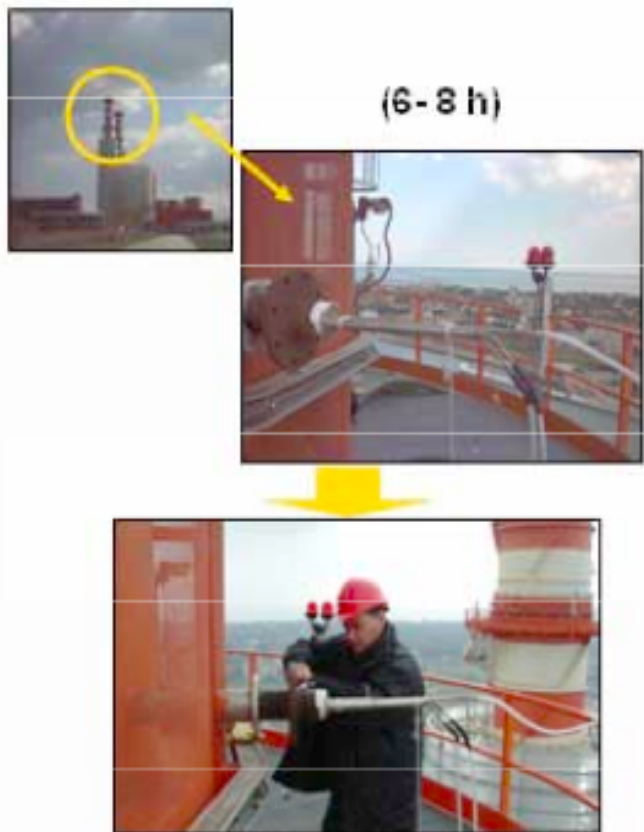
Dott. Mauro Rotatori
Dott. Ettore Guerriero

Campionatori in continuo:

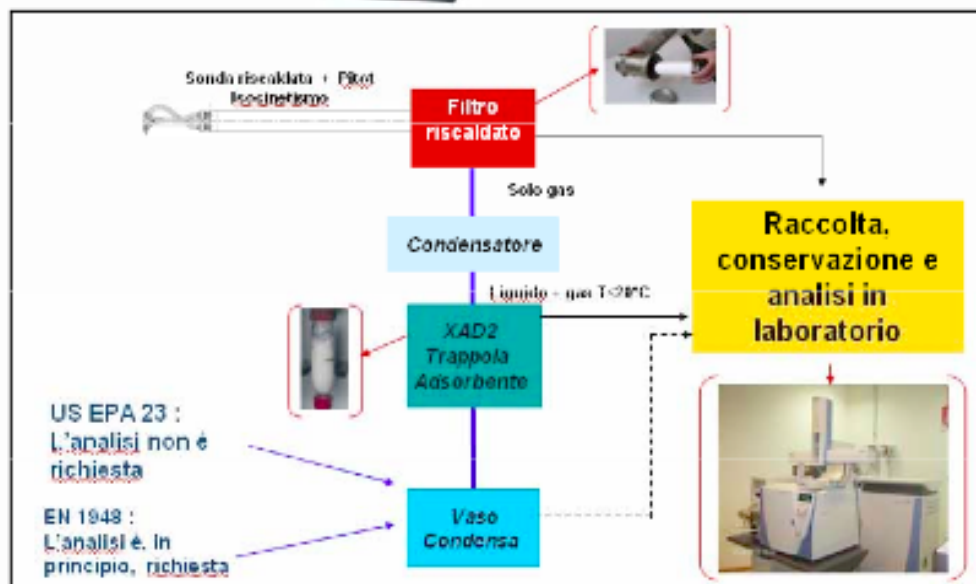
- sistema DECS (filtro/condensatore)
- sistema tedesco AMESA (sonda raffreddata)
- sistema austriaco DMS (a diluizione)

Confronto metodo manuale – sistema automatico

Metodo ufficiale: Campionamento manuale discontinuo in accordo con la norma UNI EN 1948-1



Il campionamento continuo (di lunga durata) con campionatori automatici



Normazione ambientale

Problematiche da risolvere ed obiettivi

Punto fisso di campionamento

I campionatori automatici pur effettuando un campionamento isocinetico al camino, non consentono prelievi lungo tutta la sezione del condotto (diversi affondamenti della sonda) e non soddisfano completamente i requisiti della norma tecnica EN 1948-1:2006 indicata per tali misure dalla legislazione nazionale e internazionale

- Necessità di emanare una specifica norma tecnica (Pr EN 1948-5)
- Necessità di definire una procedura per l'impiego del sistema automatico ai fini della verifica del rispetto dei limiti di emissione o per altre applicazioni di controllo ambientale

Confronto con misure ottenute con il metodo discontinuo

Valori misurati più elevati rispetto a quelli ottenuti con il metodo discontinuo (riferiti allo stesso periodo temporale), a causa di:

- ✗ rilevamento di emissioni dovute al non normale funzionamento dell'impianto (periodi transitori o anomalie)
- ✗ possibile formazione di diossine dovute al maggior tempo di residenza delle polveri depositate sui filtri o sui condotti

Necessità di un maggior numero di misure sperimentali effettuate con campionatori in continuo e confrontate con metodo manuale

Problematiche da risolvere ed obiettivi

- Campionamenti paralleli da condurre con lo strumento automatico e il sistema tradizionale manuale in alcuni stabilimenti industriali
- Analisi comparativa dei dati ottenuti con i due metodi
- Identificazione delle componenti d'incertezza del metodo automatico
- Individuazione di eventuali correlazione tra i due metodi

Fonte: Workshop CNR
“La ricerca per la gestione dei rifiuti
secondo gli standard europei”
15 aprile 2009

Dott. Mauro Rotatori
Dott. Ettore Guerriero

OBIETTIVO di possibile
interesse SSC

Attuale utilizzo del campionamento in continuo di PCDD/F e PCB-dl in Europa e in Italia per il monitoraggio delle emissioni industriali - 1

In attesa dell'elaborazione della specifica norma tecnica, le modalità di conduzione dei campionamenti long-term sono concordate tra i gestori degli impianti, le autorità competenti e di controllo, sulla base di protocolli condivisi

Non essendoci ancora norme tecniche che fissano specifici obblighi legislativi che fissino i limiti di PCDD/F e PCB-dl associati a lunghi periodi di campionamento, le condizioni di conformità delle misure ai suddetti limiti e le modalità di controllo e di gestione dei superamenti, tale strumento è utilizzato in maniera non uniforme

Le difformità di utilizzo di questo tipo di campionamento possono generare difficoltà nell'interpretazione e nella valutazione dei dati di misura ottenuti

Attuale utilizzo del campionamento in continuo di PCDD/F e PCB-dl in Europa e in Italia per il monitoraggio delle emissioni industriali - 2

ESEMPI IN EUROPA:

Belgio (Fiandre e Vallonia) → controllo obbligatorio per gli inceneritori ormai da 10 anni. Durata dei prelievi di 14 giorni e risultati ottenuti controllati con un valore soglia che corrisponde al valore limite di emissione fissato dalla vigente normativa EU (0,1 ng I-TEQ/Nm³)



Francia → obbligo di campionamento a lungo termine (decreto 03/08/10 che modifica il precedente decreto del 20/09/02) di PCDD/F per gli inceneritori di rifiuti pericolosi. Periodi di campionamento di 4 settimane. In caso di superamento (0,1 ng/Nm³) il gestore deve provvedere a far effettuare un campionamento puntuale da organismo accreditato sulle 6-8 ore ed elaborare un report.



Attuale utilizzo del campionamento in continuo di PCDD/F e PCB-dl in Europa e in Italia per il monitoraggio delle emissioni industriali - 3

Problematiche comuni:



Non sono chiare le procedure gestionali adottate, ad esempio l'interruzione del campionamento durante le fasi transitorie dell'impianto (interruzione campionamento quando si spegne l'impianto e ripresa campionamento 90 minuti dopo l'ingresso dei rifiuti in griglia o quando le condizioni di combustione si siano stabilizzate) → **Belgio**

Dati di misura disponibili su siti web ufficiali:

http://www.emis.vito.be/wet_ENG_navigator/vlarem2-part5-chapter2.htm

<http://environment.wallonie.be/data/air/dioxines/menu/menu.htm>

E IN ITALIA ?

Attuale utilizzo del campionamento in continuo di PCDD/F e PCB-dl in Europa e in Italia per il monitoraggio delle emissioni industriali - 4

ESEMPI IN ITALIA:



Molte AIA per l'esercizio di inceneritori prescrivono l'installazione e la messa a regime di campionatori automatici di PCDD/F e PCB-dl:

- 15 impianti di trattamento termico di rifiuti urbani (ultimo Rapporto sul recupero energetico da Rifiuti urbani in Italia di ENEA – Federambiente, febbraio 2009);
- Acciaierie;
- Cementifici;
- Centrali termoelettriche.

In alcuni casi la misura di controllo è prescritta per la verifica del rispetto dei limiti di emissione; generalmente in questi casi sono indicati i periodi di campionamento e le frequenze delle analisi (quindicinali o mensili), ma non sempre sono precisate le modalità per la verifica del rispetto dei limiti.

Alcune AIA prescrivono il campionamento in continuo di PCDD/F e PCB-dl per la verifica del rispetto del valore limite, stabilendo che le misure debbano essere determinate come valori mediati “sulle effettive ore di combustione”. Ciò presuppone che, nei periodi transitori dell'impianto, lo strumento interrompa il campionamento e sia posto in condizione di stand-by.

La “proposta italiana”: interpretazioni dei dati di misura ottenuti con il campionamento in continuo - 1



Durante le fasi di: avvio, arresto, anomalia e malfunzionamento possono verificarsi aumenti di produzione di diossine causati dalle **condizioni instabili di combustione** che si instaurano nel forno e dal fatto che le unità di abbattimento non operano in condizioni di regime.

Queste fasi transitorie **non sono generalmente monitorate** durante i campionamenti manuali spot condotti sulle 6-8 ore per la verifica del rispetto dei valori limite, mentre è possibile e frequente che esse si verifichino e siano quindi osservabili su periodi di campionamento di 15-30 giorni.

Alcune indagini dimostrano che **un'alta percentuale delle emissioni annuali di PCDD/F e PCB-dl è da attribuire a tali fasi transitorie e/o di combustione instabile;**

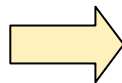
Altre dimostrano che, nonostante tali emissioni transitorie siano maggiori rispetto a quelle caratteristiche del normale funzionamento (in termini sia di concentrazione che di flusso di massa), **esse rappresentano comunque un basso contributo alle emissioni totali annue**, quando l'impianto è ben gestito e i suddetti periodi transitori sono poco frequenti e di breve durata.

In ogni caso le emissioni durante tali fasi non sono confrontabili con quelle generate durante i periodi di normale funzionamento ma possono subire notevoli variazioni.

La “proposta italiana”: interpretazioni dei dati di misura ottenuti con il campionamento in continuo - 2



Necessità di stabilire in maniera chiara le modalità di utilizzo del campionatore in relazione alle condizioni di esercizio dell'impianto



Il significato delle misure può essere molto diverso a seconda che il campionamento venga effettuato con o senza interruzioni (stand-by) durante alcune fasi operative dell'impianto come i transitori o in generale periodi di combustione instabile



Se nei periodi transitori dell'impianto lo strumento interrompe il campionamento (stand-by), le misure ottenute danno **informazioni sul corretto funzionamento dell'impianto in condizioni stazionarie**, sulle prestazioni ambientali e sull'efficienza dei relativi dispositivi di abbattimento, **analogamente al metodo manuale** (sebbene riferite ad un periodo di campionamento più lungo e **quindi più rappresentativo**).

Se lo strumento non interrompe mai il campionamento le misure ottenute **danno informazioni sulle reali emissioni di inquinante nell'intero periodo di campionamento e quindi sulla massa di inquinante immessa nell'ambiente e l'andamento e la gestione delle emissioni in tutte le fasi di esercizio**.



Il campionamento a lungo termine:

- **Non deve essere utilizzato ai fini della verifica di conformità ai limiti di legge in alternativa al metodo manuale**

ma

- **Per acquisire informazioni aggiuntive rispetto a quelle fornite dal campionamento manuale**

Può essere utilizzato per rilevare la quantità totale di inquinante emessa da un impianto, per assicurare il monitoraggio delle emissioni durante tutte le sue fasi operative, anche quelle che oggi sfuggono al controllo perchè non regolamentate dalla legislazione né da un punto di vista tecnico né gestionale

La posizione italiana propone, inoltre, di individuare come periodo di campionamento quello di 15 giorni (utilizzato in molti Paesi UE). In questo modo, effettuando 24 analisi annuali sarebbe possibile avere sotto controllo il 100% delle emissioni di un impianto.



Si evidenzi alla Commissione Europea che:

- ◆ Il campionamento in continuo di PCDD/F e PCB-dl assume un significato diverso rispetto al campionamento manuale sulle 6-8 ore;

e

- ◆ Si prevedano specifiche regolamentazioni di questa tipologia di campionamento (es. durata dei periodi di campionamento, prelievo nelle fasi transitorie dell'impianto ecc.) e i requisiti per la verifica di conformità dei dati ottenuti con i limiti legislativi.



Effetti della proposta italiana sullo sviluppo della norma prEN 1948-5

Condizioni di stand-by:

Durante le fasi transitorie, il flusso dei fumi al camino può subire variazioni più o meno veloci e può essere caratterizzato da basse portate e velocità e/o da regimi non stazionari.

Situazioni che potrebbero impedire il campionamento isocinetico e portare il sistema in condizioni di stand-by

Nella corrente versione della norma è previsto che lo strumento entri in condizioni di stand-by quando:

- Contenuto di $O_2 > 19\%$ (ovvero se è fuori da un range accettabile di valori dell'impianto che deve essere stabilito);
- T dell'effluente $< 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (o inferiore ad una T limite da definire in base al processo);
- Velocità dei fumi ai camini $< 2 \text{ m/s}$ (o inferiore ad un valore limite più basso compatibile con le condizioni isocinetiche);
- Semplicemente se le condizioni isocinetiche non sono rispettate.

Con l'approccio proposto:

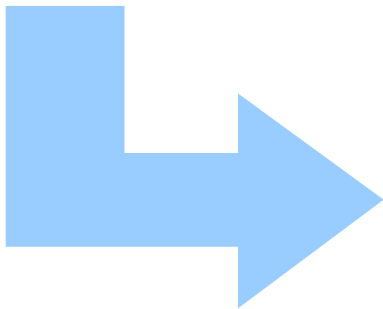
Lo strumento non dovrebbe mai essere posto in condizioni di stand-by neanche quando non sono rispettate le condizioni isocinetiche

(pur dovendo garantire la registrazione delle deviazioni dalle medesime condizioni isocinetiche ai fini delle successive valutazioni)

Effetti della proposta italiana sullo sviluppo della norma prEN 1948-5

In occasione del XVI° Meeting del WG1, tenutosi a Milano nei giorni 28 e 29 ottobre 2010 sono pervenuti alcuni commenti alla proposta italiana dalla delegazione tedesca e da quella delegazione francese da cui emerge:

- Una sostanziale condivisione sul fatto che **il campionamento in continuo** effettuato su periodi che comprendono transitori **non debba essere utilizzato per la verifica del rispetto dei limiti di legge**;
- Che **non è compito del WG1** regolamentare l'uso dello strumento durante le fasi di **non normale funzionamento** (scelta rimandata al gestore e alla fissazione di criteri legislativi);
- Che **non è compito del CEN** sottoporre all'attenzione della **Commissione Europea** la necessità di un allineamento tra la legislazione e la norma tecnica stessa;



Sostanziale FALLIMENTO della proposta

CONCLUSIONI - 1

- Le misure ottenute con i campionatori automatici in continuo di emissioni industriali di PCDD/F e PCB-dl, ormai largamente diffusi a livello nazionale e comunitario come strumenti di monitoraggio ambientale, **possono avere significati diversi in funzione del tipo di impiego degli strumenti stessi nelle diverse condizioni di esercizio dell'impianto;**
- In mancanza di una norma tecnica ad hoc e di specifici obblighi legislativi associati a tali misure in lunghi periodi di campionamento, **le interpretazioni sull'uso di tale strumento possono essere diverse;**
- La crescente tendenza delle autorità competenti e degli enti di controllo a prevedere l'utilizzo di tale strumento per la verifica del rispetto dei limiti rende **sempre più necessarie una specifica regolamentazione tecnica e legislativa;**

CONCLUSIONI - 2

- **Le emissioni di inquinante generate durante le fasi transitorie di un impianto dovrebbero essere campionate con tale strumento.** L'emissione complessiva dell'impianto così misurata sarebbe infatti **un'informazione aggiuntiva** rispetto a quella fornita dal campionamento manuale discontinuo, il quale rappresenta, invece, l'unico metodo ufficiale per la verifica del rispetto dei limiti legislativi;
- Su tali presupposti si basa la posizione italiana presentata al WG1 CEN/TC 264 e finalizzata ad avviare una discussione sull'opportunità di prevedere nella norma criteri per un utilizzo del campionamento a lungo termine senza difformità come nuovo strumento di valutazione ambientale.

Gravie

UNI EN 1948-2:2006 (extra)

Procedure di estrazione

- Aggiunta dei 17 congeneri marcati $^{13}\text{C}_{12}$ di PCDD/PCDF clorosostituiti nelle posizioni 2,3,7,8 per valutare e compensare le perdite che si hanno durante le fasi di estrazione e purificazione
- Soxhlet con solvente per l'estrazione di PCDD/PCDF da filtri, ditali, ecc..., e da adsorbenti solidi (XAD-2, Porapak PS, poliuretano PU, ecc..)
- Estrazione con solvente del condensato

Procedure di purificazione

- Tecnica cromatografica utilizzando diversi materiali adsorbenti (colonna multistrato, colonna allumina e/o carbone attivo)



UNI EN 1948-3:2006 (extra)

Identificazione e quantificazione dei PCDD/PCDF

- Aggiunta di due ulteriori congeneri marcati come standard di siringa che consentono di calcolare il recupero di estrazione e purificazione
- Tecnica della diluizione isotopica utilizzando la gascromatografia associata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC/HRMS)
- Risultati espressi in I-TEQ in base ai fattori di tossicità equivalente (I-TEF)

(Tab. A1 – UNI EN 1948-1:2006)

STRUMENTAZIONE:

**HRGC-HRMS mod. DFS Dioxin A
(Thermo Fisher S.p.A.)**

**Spettrometro di massa ad alta
risoluzione a settore magnetico**

Limiti di rilevabilità: 100 fg di TCDD hanno
un rapporto segnale/rumore > 800:1



Normazione ambientale

Requisiti UNI EN 1948:2006 (extra)

1. Impiego di uno spettrometro di massa ad alta risoluzione (HRGC-HRMS);
1. Laboratorio di analisi incaricato della determinazione di PCDD/PCDF accreditato ai sensi della norma EN ISO 17025 (ACCREDIA) per tutte le parti della norma (1948-1, 2, 3);
1. Requisiti del rapporto di Prova (Certificato di Analisi):
 - Indicazione delle quantità di ogni congenere espresso secondo il TEQ;
 - Incertezza di misura: contributi di errore casuale ed errore sistematico di ogni parte della norma UNI EN 1948-1-2-3:2006;
 - Indicazione dei “recuperi” (indica l'accettabilità della prova nella sua totalità)

La valutazione dei recuperi (extra)

La terza parte della norma al paragrafo 8.3 richiede il rispetto dei requisiti minimi per poter definire le misure accettabili

Standard di estrazione	Requisiti minimi per le misurazioni (*)	Limiti (**)
2,3,7,8-Tetra CDD	dal 50 al 130%	dal 30 al 150 %
2,3,7,8-TetraCDF	dal 50 al 130%	dal 30 al 150 %
1,2,3,7,8-PentaCDD	dal 50 al 130%	dal 30 al 150 %
2,3,4,7,8-PentaCDF	dal 50 al 130%	dal 30 al 150 %
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	dal 50 al 130%	dal 30 al 150 %
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	dal 50 al 130%	dal 30 al 150 %
1,2,3,4,7,8-EsaCDF	dal 50 al 130%	dal 30 al 150 %
1,2,3,6,7,8-EsaCDF	dal 50 al 130%	dal 30 al 150 %
2,3,4,6,7,8-EsaCDF	dal 50 al 130%	dal 30 al 150 %
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	dal 40 al 130%	dal 20 al 150 %
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	dal 40 al 130%	dal 20 al 150 %
OctaCDD	dal 40 al 130%	dal 20 al 150 %
OctaCDF	dal 40 al 130%	dal 20 al 150 %

(*) = La quantità di recupero di ciascuno dei singoli PCDD/PCDF cloro sostituiti nelle posizioni 2,3,7,8 deve essere entro gli intervalli indicati

(**) Intervalli accettabili nel caso in cui gli intervalli di cui alla colonna precedente vengano superati, ammesso che la somma dei contributi all' I-TEQ totale da parte di tutti i congeneri con recuperi non compresi entro questi limiti non superi il 10%

Normazione ambientale

Capitolo 7 “*Minimum requirements*”: requisiti minimi che devono rispettare i campionatori in continuo

- Presenza nel campionatore in continuo di un filtro o sistema filtrante con efficienza $> 99,5\%$ per aerosol di $0,3 \mu\text{m}$ di diametro. Il filtro può essere posizionato lungo la linea di prelievo, non è specificato né il materiale del filtro, né le dimensioni/forma dello stesso;
- Presenza nel campionatore in continuo di uno stage di adsorbimento/assorbimento con efficienza di ritenuta di PCDDs/PCDFs/PCBs $> 90\%$. L'efficienza dovrà essere dimostrata in un test separato;
- Più del 90% dell'I-TEQ totale deve essere trovato nel sistema filtrante e nell'adsorbente;
- Meno del 10% dell'I-TEQ totale deve essere trovato nella sonda di campionamento e nel condensato (ossia le parti che non si analizzano di routine);
- Campionamento isocinetico necessario;
- Diametro dell'ugello di prelievo: preferibilmente utilizzare l'ugello di 6mm , come imposto dalla norma UNI EN 13284-1 (polveri);
- In casi particolari (alta velocità dell'effluente e bassa polverosità) si sta valutando la possibilità di ridurre il diametro dell'ugello per questioni pratiche;
- In alcune installazioni già operative in Europa, il diametro dell'ugello installato è stato ridotto fino a 1mm ! - Tuttavia l'orientamento del gruppo di lavoro, ad oggi, è quello di non scendere al di sotto dei 3mm .

Capitolo 11 “Performance criteria and test procedures”

- Sviluppo ed elaborazione di criteri e di procedure di facile applicazione per i diversi utilizzatori della norma tecnica quali i costruttori, i gestori di impianto, i laboratori di analisi e gli organi di sorveglianza, che consentono una verifica delle condizioni operative dei sistemi di campionamento in continuo isocinetici ;
- Definizione di linea guida dettagliata ma al contempo dinamica che permetta di monitorare le varie fasi strumentali in termini di assicurazione di qualità dall'intestazione alla fase operativa di campionamento;
- La recente normativa europea relativa ad AMS (Automatic Measurement System), che definisce le fasi di validazione ad opera delle diverse parti coinvolte nella produzione, nell'utilizzo e nella sorveglianza di analizzatori in continuo su sorgenti stazionarie non può essere applicata ai complessi sistemi di campionamento in continuo per il monitoraggio di PCDD/PCDF.