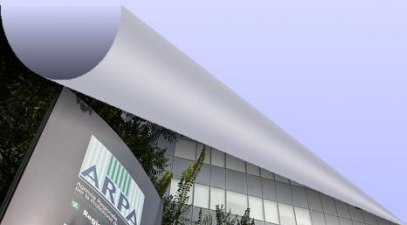


Convegno
Gli inventari regionali delle emissioni:
l'esperienza e i risultati del sistema INEMAR

L'aggiornamento dei fattori di emissione per l'attività interregionale INEMAR

Piano attività 2010-2011
Metalli pesanti, Idrocarburi Policiclici Aromatici, Diossine

Alessandro Marongiu
ARPA – Lombardia
U.O. Modellistica Atmosferica
a.marongiu@arpalombardia.it



Definizione e caratteristiche degli inquinanti

- Metalli pesanti
- Idrocarburi Policiclici Aromatici
- Diossine e dibenzofurani
- Dati sull'esposizione e sulla tossicità

Principali riferimenti per i fattori di emissione

Metodologia di stima delle emissioni

Fattori di emissione

- Metalli pesanti – reperibilità dei fattori di emissione
 - **Es:** Sistemi di abbattimento
 - **Es:** Impiego delle tecnologie di depolverazione
- IPA e DIOX – reperibilità dei fattori di emissione
 - **Es:** IPA e Combustioni incontrollate
 - **Es:** Evoluzione tecnologica dei piccoli apparecchi domestici

Conclusioni e criticità rilevate

Definizione e caratteristiche degli inquinanti

	Metalli pesanti	Idrocarburi Policiclici Aromatici	Diossine
<i>Abbreviazione</i>	HM	IPA	DIOX
<i>Definizione</i>	metalli o semimetalli (metalloidi)	Miscela complessa di congeneri	Miscela complessa di congeneri
<i>Inquinanti correlati</i>	Arsenico, Cadmio, Cromo, Mercurio, Nichel, Piombo, Zinco, Rame, Selenio	Benzo(a)Pirene Benzo(b)fluorantene Benzo(k)fluorantene Indeno(1,2,3-cd)pirene	2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (2,3,7,8 TCDD)
<i>Ordine delle emissioni</i>	10 t/anno	t/anno	gr I-TEQ/anno
<i>Inquinanti considerati</i>	As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb	B(a)P	DIOX

La forma chimica dei metalli pesanti determina la loro capacità di essere assunti, assorbiti o metabolizzati dagli esseri umani, e per questo ha un'importante influenza sulla loro tossicità, che presenta sostanziali differenze al variare dello stato di ossidazione e della solubilità.

As, Cd, Ni, Hg, Pb

- si trovano generalmente adsorbiti sul particolato aerodisperso, in differenti composti chimici e differenti gradi di ossidazione

Hg

- I profili di emissione del mercurio dalle principali categorie di emissione antropogenica considerano generalmente la suddivisione fra Hg⁽⁰⁾ elementare allo stato gassoso, Hg^(II) gassoso bivalente e Hg^(p) sottoforma di particolato

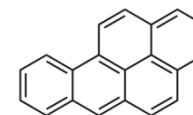
Attività	Hg ⁽⁰⁾	Hg ^(II)	Hg ^(p)	Incertezza
Combustione di carbone in centrali elettriche e caldaie	40 - 60 %	30 - 50 %	5 - 20 %	C
Combustione di carbone in piccole caldaie residenziali	40 - 60 %	20 - 40 %	10 - 30 %	E
Impianti di produzione primaria di piombo	70 - 90 %	5 - 15 %	1 - 15 %	D
Impianti di produzione primaria di zinco	70 - 90 %	10 - 20 %	5 - 10 %	D
Produzione di cemento	70 - 90 %	10 - 20 %	5 - 10 %	D
Produzione di ghisa ed acciaio (tutte le tecnologie)	60 - 80 %	20 - 40 %	0 %	D
Produzione di cloro-alcali	50 - 90 %	10 - 40 %	0 %	D
Incenerimento dei rifiuti	10 - 30 %	50 - 70 %	10 - 30 %	C

Theloke, J. (2008) Überarbeitung der Schwermetallkapitel im CORINAIR Guidebook zur Verbesserung der Emissionsinventare und der Berichterstattung im Rahmen der Genfer Luftreinhaltekonvention, Umweltbundesamt

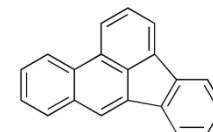
Gli IPA sono emessi sia sotto forma gassosa sia sotto forma di particolato, con una ripartizione variabile in funzione delle tecnologie e del combustibile impiegato. Comprendono un largo numero di composti tra i quali il benzo(a)pirene, BaP che è uno dei composti più studiato di tutta la famiglia di inquinanti. La stima delle emissioni di IPA in atmosfera può essere espressa in tossicità equivalente (TEQ), il cui riferimento è la tossicità del BaP il cui TEF è pari a 1.

IPA e TEF	Formula	Nisbet, 1992	Clement , 1998	US-EPA, 1993
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	0,001		
Acenaphthylene	C ₁₀ H ₆ (CH ₂) ₂	0,001		
Acenaphthene	C ₁₀ H ₆ (CH ₂) ₂	0,001		
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	0,001		
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	0,01	0,32	
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	0,001		
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	0,001		
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	0,001	0,08	
Benzo(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	0,1	0,15	0,1
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	0,01	0	0
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	0,1	0,14	0,1
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	0,1	0,07	0,01
Benzo(a)pirene	C ₂₀ H ₁₂	1	1	1
Dibenzo(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	5	1,1	1
Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₄	0,01	0,02	
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	C ₂₂ H ₁₂	0,1	0,23	0,1

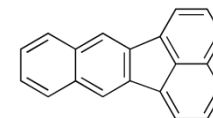
Benzo(a)pirene



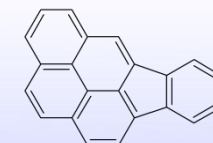
Benzo(b)fluorantene



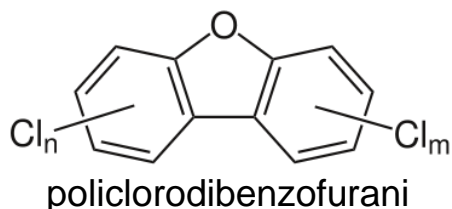
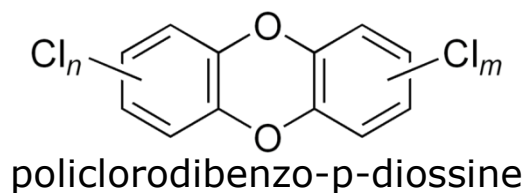
Benzo(k)fluorantene



Indeno(1,2,3-cd)pirene



Small combustion installations: Techniques, emissions and measures for emission reduction, Krystyna Kubica, Bostjan, Paradiz, Panagiota Dilara, JRC 2007



Diossine	I-TEF	Furani	I-TEF
2,3,7,8 - TCDD	1	2,3,7,8 - TCDF	0,1
1,2,3,7,8 - PeCDD	0,5	2,3,4,7,8 - PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1	1,2,3,7,8 - PeCDF	0,05
1,2,3,6,7,8 - HxCDD		1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDD		1,2,3,7,8,9 - HxCDF	
	0,01	1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0,01
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD		2,3,4,6,7,8 - HxCDF	
OCDD	0,001	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0,001
		OCDF	0,001

Small combustion installations: Techniques, emissions and measures for emission reduction, Krystyna Kubica, Bostjan, Paradiz, Panagiota Dilara, JRC 2007

Il termine diossine indica un gruppo di 75 congeneri di polichlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e 135 congeneri di polichlorodibenzofurani (PCDF), 17 dei quali suscitano preoccupazione sotto il profilo tossicologico.

Il congenere più tossico ed ampiamente studiato è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (2,3,7,8 TCDD), questo costituisce il composto di riferimento per tutta la classe di questi inquinanti. Ciascun congenere delle diossine presenta un diverso livello di tossicità.

Per poter sommare la tossicità di questi diversi congeneri è stato introdotto il concetto dei fattori di tossicità equivalente (TEQ).

Dati sull'esposizione e sulla tossicità

IPCS

- International Programme for Chemical Safety
- www.inchem.org

EPA

- Environmental Protection Agency Integrated Risk Information System
- www.epa.gov/iris

WHO

- World Health Organisation
- www.who.int

ACGIH

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists
- www.acgih.org/home.htm

ATSDR

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- www.cdc.gov/atsdr

IARC

- International Agency for Research on Cancer
- www.iarc.fr/

Convenzioni internazionali

C-LRTAP EMEP
<http://www.unece.org>

OSPAR
<http://www.ospar.org>

HELCOM
<http://www.helcom.fi>

Inventari delle emissioni

EMEP/EEA
<http://www.eea.europa.eu/>

ISPRA
<http://www.sinanet.apat.it/>

EPA FIRE
<http://www.epa.gov>

GAINS – IIASA
<http://gains.iiasa.ac.at>

TNO
<http://www.tno.nl/>

JRC
<http://ec.europa.eu/dgs/jrc/>

Progetti UE

MAMCS
<http://www.eloisegroup.org>

MERCYMS
<http://www.iiacnr.unical.it/>

MOE
<http://www.eloisegroup.org>

EMECAP
<http://www.emecap.com>

ESPREME
<http://espreme.ier.uni-stuttgart.de>

Letteratura scientifica

Pacyna J., et al. 2009

van Storch et al., 2003

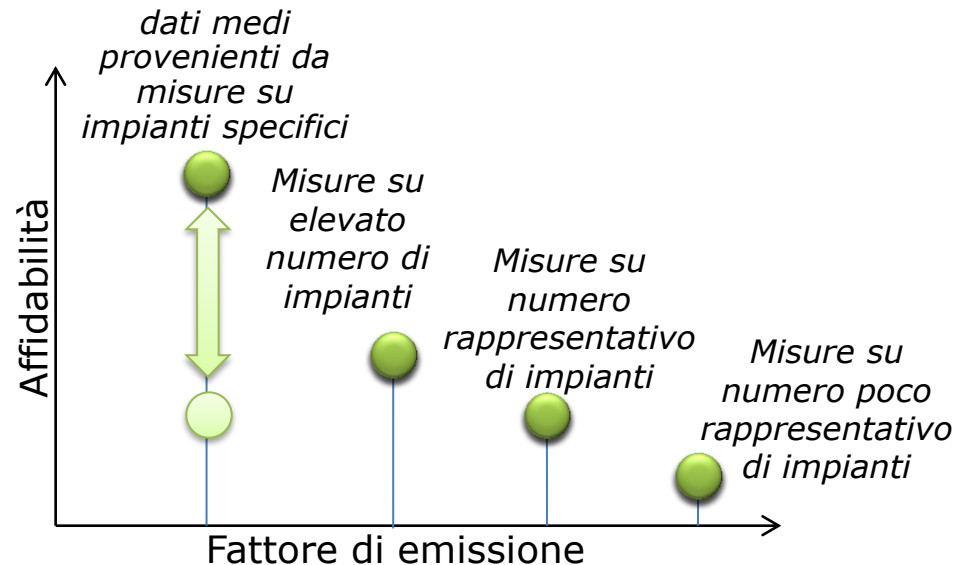
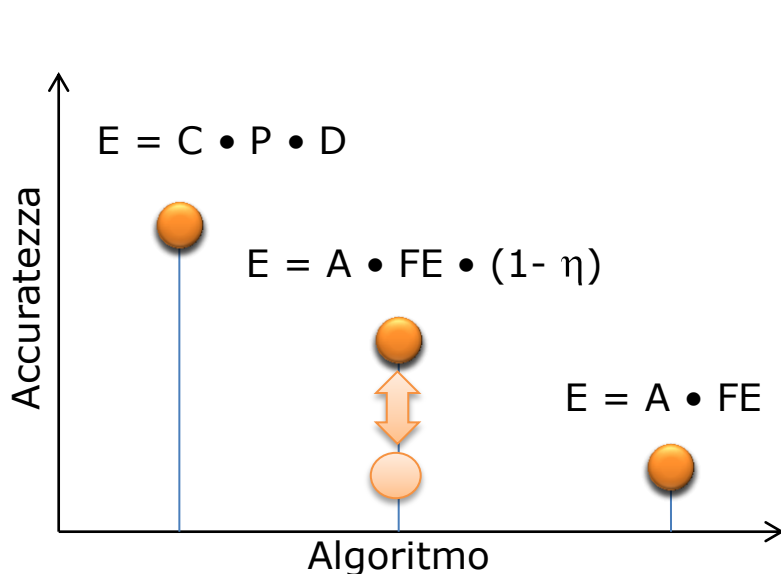
Theloke et al., 2008

Hulskotte et al., 2006

Klimont et al., 2004

Lemieux et al., 2004

Ravindra et al., 2008



E = emissione
 C = concentrazione media dell'inquinante
 P = portata dei fumi
 D = durata di funzionamento

FE = fattore di emissione
 η = rendimento medio di abbattimento
 A = indicatore dell'attività

Algoritmo

- $E = C \cdot P \cdot D$
- $E = A \cdot FE \cdot (1 - \eta)$
- $E = A \cdot FE$

misure effettuate in Lombardia

- PtM
- PS
- PS

tipologia di sistemi di abbattimento

-
- PS, D
- PS, D

fattori di emissione con affidabilità differente

-
-
- PS, D

PtM – emissioni puntuali misurate PS – emissioni puntuali stimate D – emissioni diffuse

$$E = A \cdot FE$$

Presenza dei metalli pesanti nelle materie prime

Contenuto iniziale di idrocarburi aromatici nei combustibili

Tipologia dei combustibili impiegati e/o di altre materie prime

Caratteristiche chimico-fisiche dei metalli nei processi industriali

Tecnologie dei processi industriali

Tipologia e la efficienza dei sistemi di controllo delle emissioni

Tecnologie e condizioni di funzionamento dei sistemi di combustione

La presenza di processi o fasi di pirolisi

Altri fattori

Metalli pesanti – reperibilità dei fattori di emissione

Processi di metallurgia secondaria

- Produzione di rame, zinco, piombo ed alluminio di seconda fusione sono stati caratterizzati da fattori di emissione medi stimati sulla base di emissioni dichiarate nell'ambito IPPC e sulla base di un grado medio di implementazione delle tecnologie di depolverazione.

Combustioni nell'industria

- Le attività di combustione in forni "clinker" per la produzione di cemento e quelle di incenerimento sono caratterizzabili attraverso fattori di emissione medi stimati sulla base delle emissioni di alcuni impianti dichiarate dai gestori nell'ambito IPPC. Nei forni di produzione del clinker per il cemento Portland le emissioni possono dipendere fortemente dal contenuto iniziale di metalli pesanti nel combustibile e nelle materie prime.

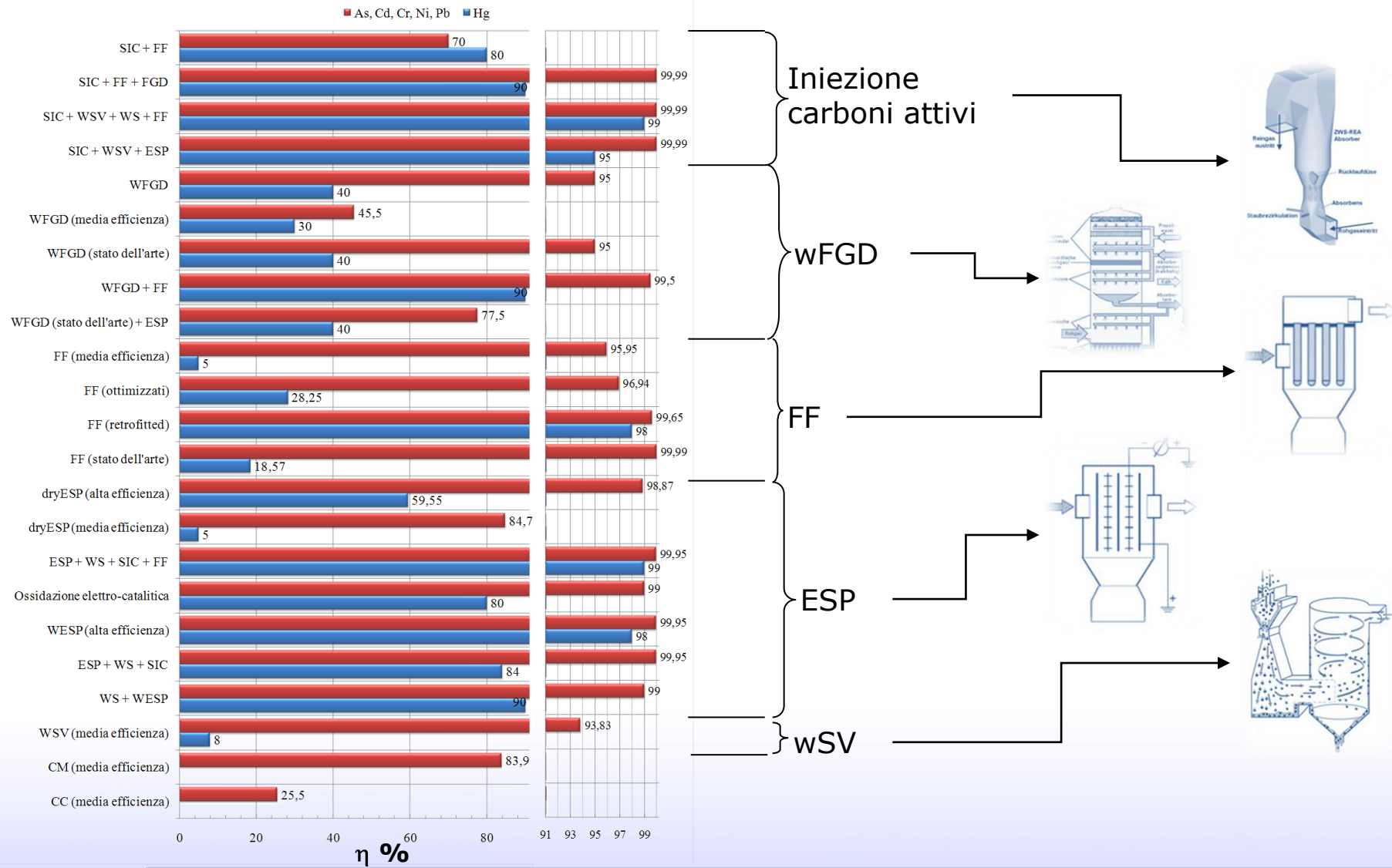
Emissioni da traffico ed usura

- Secondo alcune stime effettuate nell'ambito del programma di inventario coordinato europeo per le emissioni di particolato (CEPMEIP) e di altri studi, l'usura dei pneumatici, dei freni e delle strade nell'ambito del settore dei trasporti sarebbe una fonte importante di emissione di materiale particolato caratterizzato da numerosi metalli pesanti tra cui Pb e Cu (CEPMEIP, 2003; Rauterberg-Wulff, 1999; Hulskotte et al. 2006). Tutte le emissioni generate dal traffico veicolare sono stimabili con l'impiego della metodologia COPERT IV e l'utilizzo di fattori di speciazione del PM10 provenienti dalla letteratura scientifica.

Altre sorgenti di emissione

- Per le sorgenti di emissione quali la produzione di energia o la trasformazione dei combustibili, studiate nei progetti europei già precedentemente citati, i fattori di emissione provengono generalmente dalla letteratura scientifica o da altri inventari.

Sistemi di abbattimento



Impiego delle tecnologie di depolverazione

Categoria del sistema di abbattimento	Descrizione	Tipologia di impianto	Impiego
Sistemi di desolforazione dei gas esausti	Sistemi ad umido di desolforazione dei gas esausti eventualmente seguiti da sistemi di depolverazione	WFGD	● ◆
		WFGD (media efficienza)	●
		WFGD (stato dell'arte)	▲
		WFGD + FF	▲
		WFGD (stato dell'arte) + ESP	●
Iniezione diretta di materiale adsorbente	Impiego di adsorbenti impregnate di Ca(OH) ₂	SIC controllo simultaneo di SO ₂ , NO _x e Hg	● ▲
	Iniezione di carboni attivi ed impiego di filtri	SIC + FF	▲ ◆
	Iniezione di carboni attivi, impiego di filtri e di sistemi di desolforazione	SIC + FF + FGD	▲
	Iniezione di carboni attivi, lavaggio tramite sistemi venturi con soluzione di Ca(OH) ₂ , lavaggio con NaOH ed impiego di filtri	SIC + WSV + WS + FF	◆
Sistemi di corretta gestione dell'impianto	Adozione di misure mirate non tecnologiche	Corrette operazioni di manutenzione e riparazione	■
		Separazione dei rifiuti	◆
Sistemi di abbattimento del particolato	Cycloni	CC (media efficienza)	●
		dryESP (alta efficienza)	● ▲ ■ ◆
	Precipitatori elettrostatici	dryESP (media efficienza)	● ▲ ■
		ESP + WS + SIC + FF	◆
		Ossidazione elettro-catalitica	●
		WESP (alta efficienza)	●
		ESP + WS + SIC	●
	Filtri	FF (media efficienza)	● ▲
		FF (ottimizzati)	● ▲ ■
		FF (retrofitted)	● ▲ ■
		FF (stato dell'arte)	● ▲
	Sistemi multi ciclone	CM (media efficienza)	● ▲
	Sistemi di lavaggio ad umido	WS + WESP	◆
Sistemi di lavaggio ad umido venturi	WSV (media efficienza)	● ▲ ■	

ESP = elettrofiltro
 WS = lavaggio ad umido
 WFGD = sistemi di deacidificazione
 FF = filtri a manica
 SIC = iniezione di carboni attivi
 CC = cycloni
 CM = multi cycloni
 SV = sistemi venturi
 W = ad umido; dry = a secco

$$\eta = \sum_i \eta_i \cdot x_i$$

● produzione di energia

▲ processi di combustione nell'industria

■ processi produttivi

◆ incenerimento dei rifiuti

Combustione nell'industria e processi industriali

- Nelle combustioni industriali la principale caratterizzazione dei fattori di emissione è in funzione del tipo di combustibile impiegato. In questo ambito i fattori di emissione sono molto spesso generalizzati su tutto il macrosettore. Processi di conversione termica di combustibili solidi come i forni di cokeria richiedono una classificazione specifica e maggiori dettagli sul tipo di processo mentre i motori a pistone sono caratterizzati da fattori maggiori a parità di combustibile. Nei processi industriali e nelle attività produttive i dati disponibili sono molto scarsi.

Apparecchi domestici

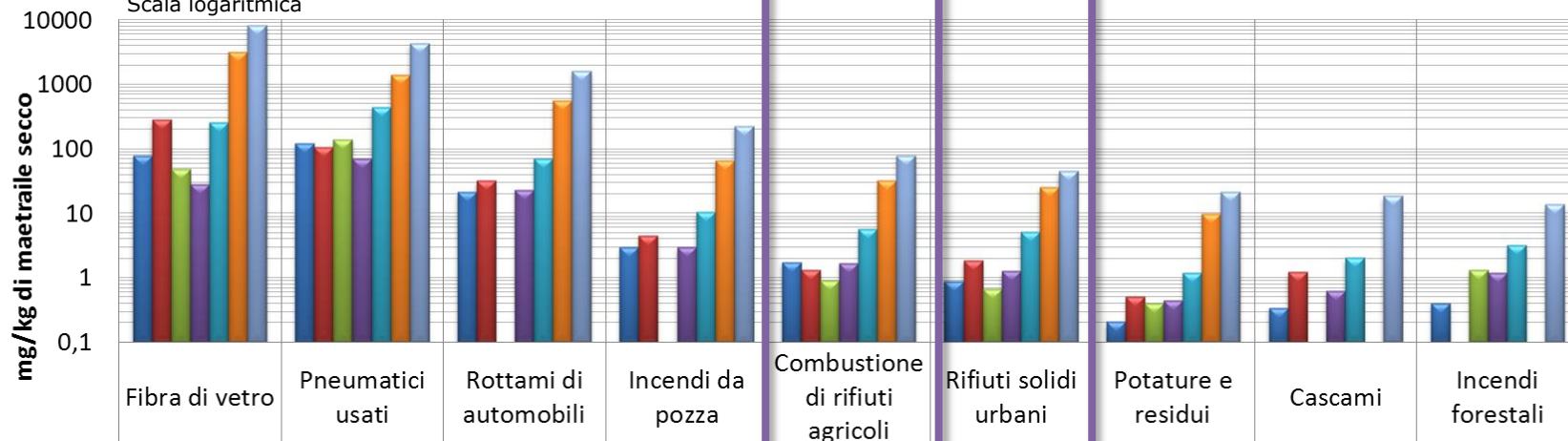
- I fattori di emissione sono diversificati tra apparecchi per uso civile o di impiego residenziale. In questo ambito il combustibile che ha ricevuto maggiore attenzione è stata sicuramente la legna rispetto all'impiego del gas naturale o di altri combustibili liquidi.

Combustioni incontrollate

- Il livello di dettaglio e la tipologia di dati disponibili per la stima di fattori di emissione mostrano un'elevata variabilità a seconda della fonte bibliografica di provenienza. Considerato l'elevatissimo numero di sorgenti che possono essere considerate all'interno delle combustioni incontrollate è sicuramente una buona approssimazione considerare dei fattori di emissione medi definiti per differenti tipologie di materiale bruciato.

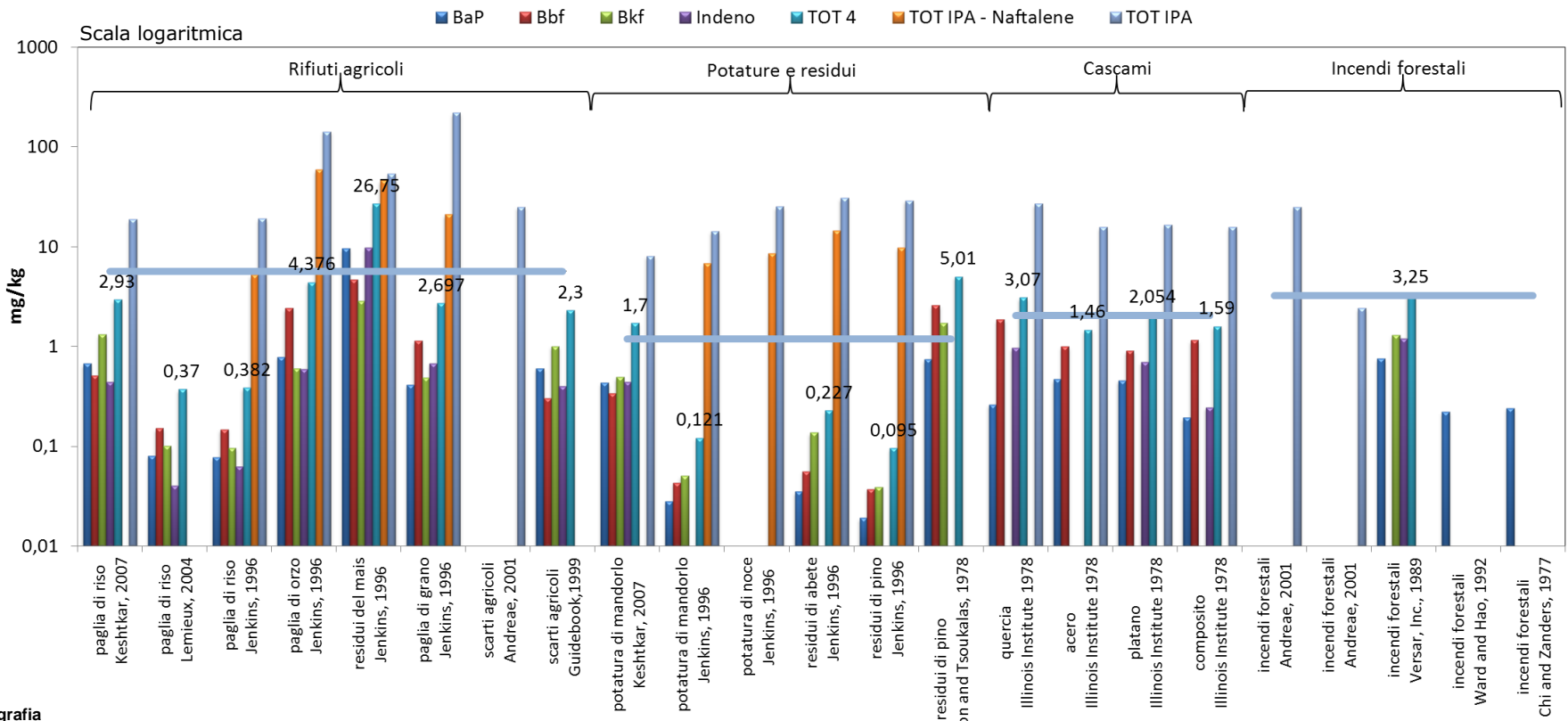
Le combustioni all'aperto secondo la letteratura scientifica (Lemieux et al. 2004 e US-EPA 1998) sono una importante sorgente di emissione di composti tossici tra cui gli IPA. Queste comprendono combustioni incontrollate all'aperto «open burning» di differenti tipologie di combustibili, materiali, rifiuti e biomasse.

Scala logaritmica



	Fibra di vetro	Pneumatici usati	Rottami di automobili	Incendi da pozza	Combustione di rifiuti agricoli	Rifiuti solidi urbani	Potature e residui	Cascami	Incendi forestali
■ BaP	79	122	21,7	3	1,74	0,87	0,21	0,34	0,40
■ Bbf	284	107	32,3	4,5	1,33	1,86	0,51	1,22	
■ Bkf	48	139			0,92	0,67	0,40		1,3
■ Indeno	28	70,52	23,3	3	1,70	1,27	0,44	0,63	1,2
■ IPA 4 TOT	259	439	70,3	10,5	5,69	5,2	1,19	2,04	3,25
■ TOT IPA - Naftalene	3177	1409	554	66,75	32,78	25,65	9,87		
■ TOT IPA	8155	4364	1639	227	79,32	44,99	21,37	18,65	13,7

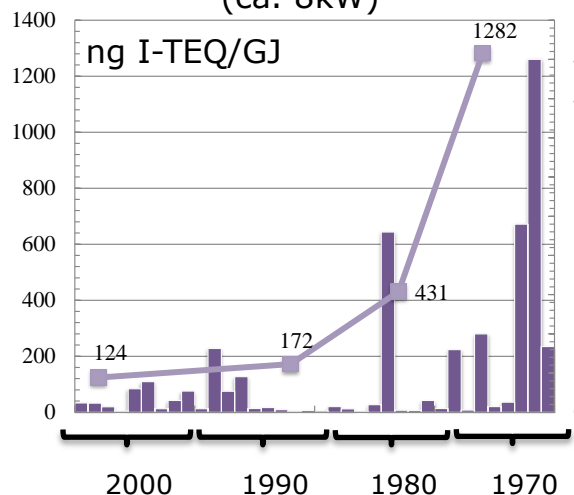
IPA e combustioni incontrollate



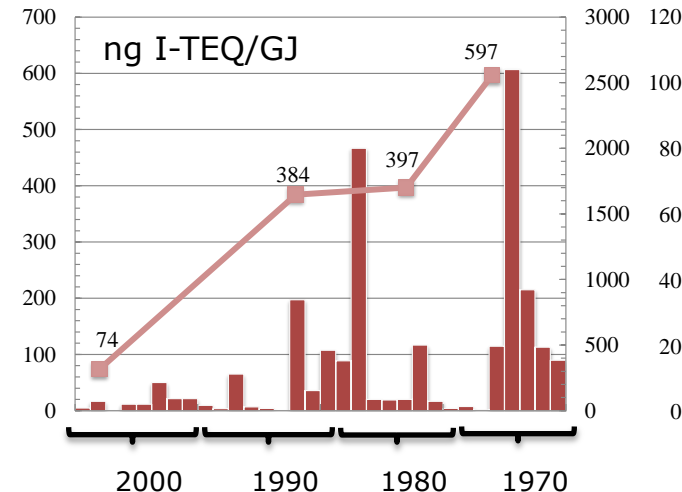
Bibliografia

- Andraea MO, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochem Cycles* 2001; 15(4):955-66.
- Ryan JV, Lutes CC. Characterization of emissions from the simulated open burning of non-metallic automobile shredder residue. EPA-600/R-93-044, NTIS PB930172914; March 1993.
- Lutes CC, Ryan JV. Characterization of air emissions from the simulated open combustion of fiberglass materials; 1993, EPA-600/R-93-239, NTIS PB94-136231.
- Lemieux PM, Ryan JV. Characterization of air pollutants emitted from a simulated scrap tire fire. *Air Waste Mgmt Assoc J* 1993; 43(8):1106-15.
- Lemieux PM. Evaluation of emissions from the open burning of household waste in barrels; 1997, EPA-600/R-97-134a (vol. 1), NTIS PB98-127343 and EPA-600/R-97-134b (vol. 2), PB98-127350.
- Jenkins BM, Turn SQ, Williams RB, Goronea M, Abd-el-Fattah H. Atmospheric pollutant emission factors from open burning of agricultural and forest biomass by wind tunnel simulations, vol. 1. California State Air Resources Board; 1996. NTIS PB97-133037.
- Illinois Institute of Natural Resources. Environmental Health Resource Center Advisory report on the potential health effects of leaf burning. IINR Document 78/19. EHR Document No. 19; 1978.
- Fingas MF, Li K, Ackerman F, Campagna PR, Turpin RD, Getty SJ, Soleki MF, Trespalacios MJ, Wang Z, Pare J, Belanger J, Bissonnette M, Mullin J, Tenynson EJ. Emissions from mesocosm in situ oil fires: the mobile 1991 experiments. *Spill Sci Technol Bull* 1996;3(3):123-37.
- Lemieux P. M., Lutes C. C., Santolanni D. A., Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004) 1-32.
- Keshkar H., Ashbaugh L. L., Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate emission factors from agricultural burning. *Atmospheric Environment* 41 (2007) 2729-2739
- Chi, C. T., and D.L. Zanders. Source Assessment: Agricultural Open Burning, State of the Art. U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, North Carolina. EPA Report No. 600/2-77-107a. July 1977.
- McMahon, C.K., and S.N. Tsoukalas. "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Forest Fire Smoke." In: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Analysis, Chemistry, and Biology*, Proceedings of the Second International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Columbus, Ohio, 1977. P.W. Jones and R.I. Freudenthal, eds. Raven Press, New York. pp. 61-73. 1978.
- Versar, Inc. Procedures for Estimating and Allocating Area Source Emissions of Air Toxics. Springfield, Virginia. p. 7-3. March 1989.
- Ward, D., and Wei Min Hao. "Air Toxic Emissions from Burning of Biomass Globally: Preliminary Estimates." USDA Forest Service, Missoula, Montana. Presented at the 85th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association, Kansas City, Missouri. June 21-26, 1992.
- Hangebrauck, R.P. et al. Sources of Polynuclear Hydrocarbons in the Atmosphere. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Cincinnati, Ohio. Public Health Service Report No. AP-33, pp. 14-18. 1967.
- Jenkins B.M., Jones A.D., Turn S.Q., Williams R.B., Particle concentration, gas-particle partitioning, and species intercorrelations from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning, *Atmospheric Environment* Vol. 30, 22 pp. 3825-3835 (1996).

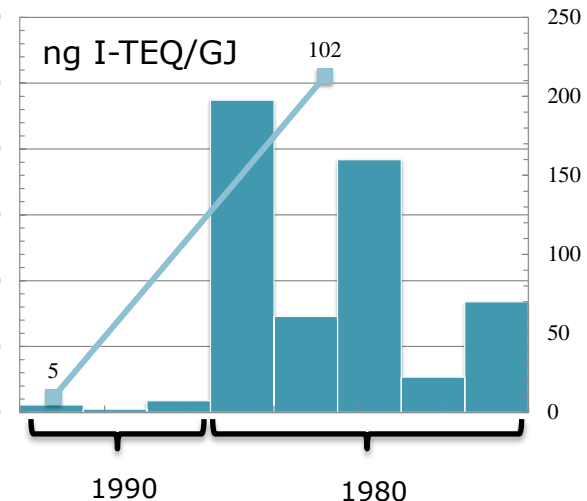
piccoli apparecchi domestici
(ca. 8kW)



caldaie residenziali (ca. 30 kW)



Caldaie automatiche (ca. 50 kW)



Bibliografia

NERI Technical Report No, 602, 2006 Dioxin Air Emission Inventory 1990-2004

Schatowitz B, Brandt GA, Gafner F, Schlumpf E, Bzuhler R, Hasler P, Nussbaumer T, Dioxin emissions from wood combustion, Organohalogen Compounds 1993;11:307-10,

Schatowitz B, Brandt G, Gafner F, Schlumpf E, Bihler R, Hasler P, Nussbaumer T. Dioxin emissions from wood combustion. Chemosphere 1994;29(9-11):2005-13.

PfeiDer F, Struschka M, Baumbach G, Hagenmaier H, Hein KRG. PCDD/PCDF emissions from small ring systems in households. Chemosphere 2000;40(2):225-32.

ERMD (Emission Research and Measurement Division). Characterization of organic compounds from selected residential wood stoves and fuels. Report ERMD 2000-01, Canada; 2000.

Schleicher O, Jensen A, Blinksbjerg P, Thomsen E, Schilling B. Dioxin emissions from biomass red energy plants and other sources in Denmark. Organohalogen Compounds 2002;56:147-50.

Brian K. Gullett, Abderrahmane Touati, Michael D. Hays, Environ. Sci. Technol., 2003, 37 (9), pp 1758-1765.

Fattori di emissione ed inventario delle emissioni

- Il dataset dei fattori di emissione è stato sviluppato prendendo in considerazione quanto riportato dalle linee guida della EEA per la realizzazione degli inventari delle emissioni (Guidebook 2009). In alcuni casi è stato necessario effettuare degli approfondimenti ad hoc per caratterizzare al meglio i fattori di emissione.
- Lo sviluppo e l'aggiornamento del data-set dei valori dei fattori di emissione non è necessariamente rappresentativo dei risultati dell'inventario, che deve essere opportunamente implementato e validato.

Definizione e rappresentazione degli inquinati

- La definizione di inquinanti rappresentativi di insiemi variabili di differenti molecole, come nel caso degli IPA, può costituire un elemento di criticità nella scelta e nel confronto tra differenti fattori di emissione.

Metodologie di stima

- Fattori di emissione per sorgenti diffuse sono maggiormente condivisibili rispetto alle sorgenti di tipo puntuale dove è necessaria una valutazione specifica della realtà locale.
- La stima di fattori di emissione specifici per una determinata realtà regionale (es: considerando il grado di implementazione delle differenti tecnologie di depolverazione) può aumentare l'accuratezza nelle stime regionali mentre la condivisione di tali valori deve necessariamente comprendere una validazione delle ipotesi utilizzate.

Reperibilità dei fattori di emissione

- La riduzione del livello di dettaglio nella definizione degli FE, per esempio con la definizione di valori medi solo per tipo di combustibile, è un elemento critico nello sviluppo di inventari su scala regionale.
- La scarsità di dati, anche di livello con maggiore approssimazione, o al contrario la disponibilità di fattori di emissione molto variabili può richiedere lo sviluppo di approfondimenti specifici per determinate sorgenti di emissione.