

## **Impatto sulla qualità dell'aria delle emissioni di solventi di verniciatura nell'area del Comparto del Mobile della provincia di Treviso.**

L. Ceresa<sup>1</sup>, C. Iuzzolino<sup>1</sup>, L. Mion<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ARPAV – Dipartimento Provinciale di Treviso

<sup>2</sup> Consulente

Il Dipartimento Provinciale ARPAV di Treviso ha effettuato diverse campagne di monitoraggio della qualità dell'aria nel Comune di Oderzo finalizzate a valutare in modo particolare l'inquinamento di origine industriale e il relativo impatto sulla popolazione.

Nel comune sono infatti presenti diverse aziende che lavorano nel settore della verniciatura industriale del mobile. Tale attività in grado di influenzare profondamente la qualità dell'aria delle vicine zone residenziali è molto sviluppata nell'area che comprende il Mottense, l'Opitergino ma anche la vicina zona nella provincia di Pordenone.

La prima campagna di monitoraggio nel comune di Oderzo è stata eseguita nell'estate del 2002 nei mesi di luglio e agosto utilizzando il Laboratorio Mobile e il monitoraggio con campionatori passivi di COV in zona industriale e residenziale limitrofa al centro di Oderzo.

Per la seconda campagna di monitoraggio, eseguita nel periodo invernale tra gennaio e febbraio 2003, sono stati utilizzati i campionatori passivi per il monitoraggio dei COV estendendo il monitoraggio alle zone di Rustignè e Piavon allo scopo di valutare l'estensione dell'inquinamento di origine industriale alle zone più lontane dalla zona industriale di Oderzo e allo scopo di verificare la diversa concentrazione di COV in condizioni climatiche meno favorevoli, rispetto a quelle estive, presso i siti già monitorati durante l'estate 2002.

Durante l'ultima campagna effettuata nel mese di luglio 2003, e oggetto di questa relazione, si è voluto valutare in modo particolare l'inquinamento estivo da composti che costituiscono gli ingredienti dello smog fotochimico. In particolare è stato posizionato il Laboratorio Mobile nel centro di Oderzo, in via Parise, e sono state monitorate le concentrazioni di O<sub>3</sub>, Aldeidi e COV in n. 7 siti individuati tra zona industriale e zona residenziale utilizzando dei campionatori passivi che hanno permesso di valutare le concentrazioni settimanali di tali inquinanti.

### **ORIGINE DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO**

L'inquinamento dell'aria si verifica quando sono immesse nell'atmosfera delle sostanze che ne alterano profondamente la composizione naturale.

La stima delle emissioni in atmosfera, basata a livello europeo sulla metodologia Corinair dell'ENEA, ha permesso di individuare le fonti primarie di inquinamento. Tali fonti sono costituite dal traffico veicolare, particolarmente preoccupante in ambiente urbano, e da aree industriali con grandi concentrazioni di aziende con elevate emissioni inquinanti.

Il Piano Regionale di Tutela e Risanamento dell'Atmosfera del Veneto, adottato con DGR n. 902 del 4/04/2002, considera l'industria del mobile nel territorio trevigiano (Mottese, Opitergino, Quartiere del Piave) come un'attività altamente significativa sotto il profilo ambientale. Pertanto il territorio è stato inserito tra le zone specifiche di intervento nelle quali adottare azioni specifiche e piani di monitoraggio.

In queste zone vengono prodotte in modo particolare emissioni delle sostanze organiche presenti nelle vernici che causano odori sgradevoli in aria e che sono sempre meno tollerati dall'opinione pubblica in quanto associati a situazioni di insalubrità benché le numerose sostanze in grado di provocare disagio olfattivo non raggiungano normalmente in ambiente concentrazioni tali da risultare tossiche per l'uomo. Tali sostanze sono importanti precursori per la formazione di ozono negli strati inferiori dell'atmosfera e possono provocare danni alla salute in quanto favoriscono la formazione dello smog fotochimico.

### Lo smog fotochimico

È originato da reazioni attivate dalla luce del sole, che trasformano alcuni degli inquinanti primari in inquinanti secondari come ozono, aldeidi, perossidi, perossiacilnitrati, ecc. Alcuni di questi inquinanti sono aggressivi per gli animali, i vegetali e i materiali, già in concentrazione estremamente basse (CARB, 1987).

La formazione dello smog fotochimico è complessa in quanto la sua composizione varia nello spazio e nel tempo in relazione alle concentrazioni dei precursori presenti nelle masse d'aria che sono soggette al continuo movimento sotto l'effetto dei venti. Generalmente gli episodi critici, quindi, non sono direttamente legati alle emissioni locali dei precursori e neppure risultano circoscritti. La catena delle reazioni e gli inquinanti che partecipano alla formazione dello smog fotochimico sono solo in parte noti, ma si conoscono alcuni precursori quali i composti organici volatili COV e gli ossidi di azoto  $\text{NO}_x$  e si considera l' $\text{O}_3$  come il principale tracciante.

Molti composti organici sono presenti nella troposfera non solo come conseguenza dell'attività umana e industriale. Le piante producono composti organici volatili come idrocarburi, esteri, e composti contenenti gruppi carbonilici. L'approfondimento dei meccanismi che regolano la presenza e l'evoluzione delle concentrazioni di sostanze inquinanti di tipo secondario in atmosfera prevede la conoscenza dei processi meteorologici, che hanno spesso un ruolo dominante per la modulazione delle emissioni in relazione anche alle caratteristiche del territorio.



## **RISULTATI DELLA CAMPAGNA DI MONITORAGGIO CON CAMPIONATORI PASSIVI**

Dal 15 luglio al 4 agosto 2003 utilizzando campionatori passivi sono stati monitorati per tre settimane consecutive gli inquinanti organici volatili COV, l'ozono O<sub>3</sub> e le aldeidi.

In particolare sono stati monitorati i sette siti indicati in Figura 9 che sono stati scelti allo scopo di valutare la diffusione verso le zone residenziali degli inquinanti prodotti nella zona industriale.

Si sottolinea che i dati meteorologici rilevati dal Laboratorio Mobile hanno evidenziato una leggera prevalenza di direzione del vento proveniente da Nord.

Il "campionamento passivo" utilizzato nella campagna è una tecnica di monitoraggio così definita in quanto la cattura dell'inquinante avviene per diffusione molecolare della sostanza attraverso il campionatore. Il tipo di campionatore adottato è denominato Radiello® ed è un sistema dotato di simmetria radiale al cui interno viene inserita una cartuccia adsorbente specifica per l'analita da monitorare. In particolare sono state utilizzate rispettivamente cartucce costituite da

- substrato di carbone per la cattura di composti organici volatili COV,
- florisil rivestito di 2,4-dinitrofenilidrazina per la captazione delle aldeidi,
- polietilene microporoso riempito di gel di silice rivestito di 4,4'-dipiridiletilene per la cattura di ozono.

La quantificazione degli inquinanti è stata effettuata presso il laboratorio del Dipartimento ARPAV di Treviso.

Allo scopo di facilitare la lettura dei dati raccolti si è provveduto alla realizzazione di mappe d'interpolazione dei valori medi relativi al mese di campionamento per le concentrazioni degli inquinanti monitorati.

I metodi di interpolazione consentono di "predire" la concentrazione di un inquinante in un punto non monitorato a partire da un numero finito di concentrazioni determinate sperimentalmente in siti con coordinate note.

Il metodo utilizzato IDW (*Inverse Distance Weighted*) implementa l'assunzione che le concentrazioni in siti tra loro vicini siano generalmente più simili delle concentrazioni rilevate in siti tra loro lontani. Pertanto per la predizione di concentrazione in un punto non monitorato questo metodo assume che ogni punto misurato abbia un'influenza locale che diminuisce con la distanza attribuendo un peso maggiore ai punti noti più vicini al punto da predire ed un peso minore ai punti noti più lontani da questo.



La bontà di una mappa di interpolazione è sempre legata al numero ed alla distribuzione dei siti in cui sono stati determinate sperimentalmente le concentrazioni degli inquinanti: maggiore è il numero e più uniforme la distribuzione di questi, più attendibili sono le mappe che si ottengono. Inoltre, più uniformi sono i valori dell'inquinante indagato (assenza di picchi e/o fosse) più omogenee ed attendibili sono le mappe stesse.

In base a quanto detto si sottolinea che il risultato delle seguenti mappe va dunque considerato con prudenza ribadendo che lo scopo principale delle stesse è quello di rendere facilmente leggibili i risultati ottenuti dalle analisi sperimentali.

### Composti Organici Volatili

Le sostanze individuate dall'analisi dei campioni prelevati, a conferma di quanto già osservato durante le precedenti campagne, corrispondono ai componenti delle vernici più frequentemente utilizzate.

Nella Tabella A1 dell'Allegato 1 del DM 12/7/1990 vengono riportati i limiti di emissione delle sostanze ritenute cancerogene e/o teratogene e/o mutagene ripartendole in tre classi in ordine decrescente di pericolosità. I limiti di emissione più bassi riguardano la prima classe che è la più pericolosa.

Per il benzene, rientrante in classe III, vale come limite di emissione il limite di concentrazione di  $5 \text{ mg/Nm}^3$  con flusso di massa  $\geq 25 \text{ g/h}$ .

Nella Tabella C dello stesso allegato sono riportati i limiti di emissione di sostanze inorganiche che si presentano prevalentemente sotto forma di gas o vapore.

La Tabella D prevede infine una ripartizione delle sostanze organiche volatili articolata in 5 classi e per ogni classe sono fissati i limiti di emissione.

Le sostanze identificate nei campioni analizzati, elencate nella Tabella 7, possono pertanto essere suddivise in funzione del numero di classe prevista dal DM 12 luglio 1990.

Nella Tabella 3 sono inoltre indicate le fonti emissive che possono originare le sostanze organiche rilevate. Si noti come il benzene, presente in classe I essendo un noto cancerogeno, è dovuto essenzialmente dalle emissioni da traffico veicolare.



COV individuati dall'analisi dei campionatori passivi e relative soglie olfattive

<b>Origine</b>	<b>DM 12/7/1990 - Tabella D</b>
	<b>Classe I</b> <b>(=classe III tab A1)</b>
Veicolare	Benzene
	<b>Classe III</b>
Veicolare/Industriale	Etilbenzene
Industriale	Metossipropilacetato
	<b>Classe IV</b>
Industriale	Acetato di isobutile
Industriale	Metiletilchetone
Veicolare/Industriale	Toluene
Industriale	Acetato n-butile
Veicolare/Industriale	p-xilene
Veicolare/Industriale	m-xilene
Veicolare/Industriale	o-xilene
	<b>Classe V</b>
Industriale	Acetone
Industriale	Acetato di etile

La Figura 11 riassume i risultati osservati durante le tre settimane di monitoraggio confrontando i composti organici volatili totali, calcolati come somma dei contributi dei vari inquinanti organici, nei sette siti monitorati.

Dalla figura si osserva l'elevata concentrazione di COV rilevata in via Vicenza, in zona industriale, rispetto agli altri siti monitorati in zone residenziali a conferma di quanto già osservato durante le precedenti campagne.



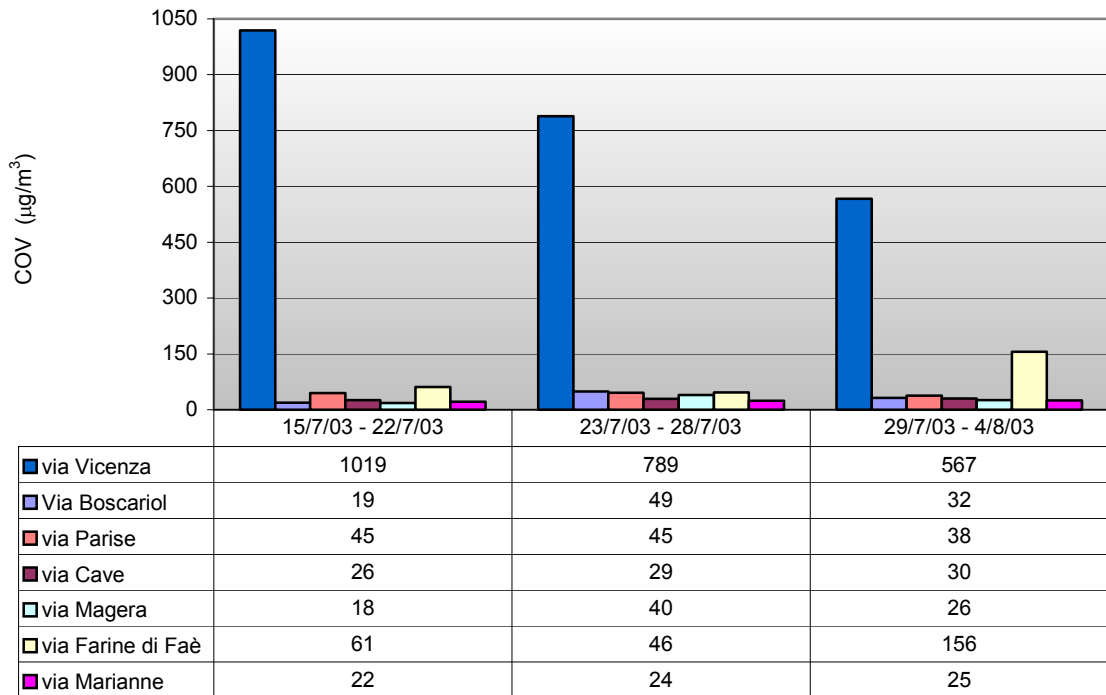


Figura 11- Composti Organici Volatili Totali rilevati nei n.7 siti monitorati dal 15/7 al 4/8/ 2003

In Figura 12 si riportano le concentrazioni di COV totali relative ai soli siti residenziali già rappresentati in Figura 11.

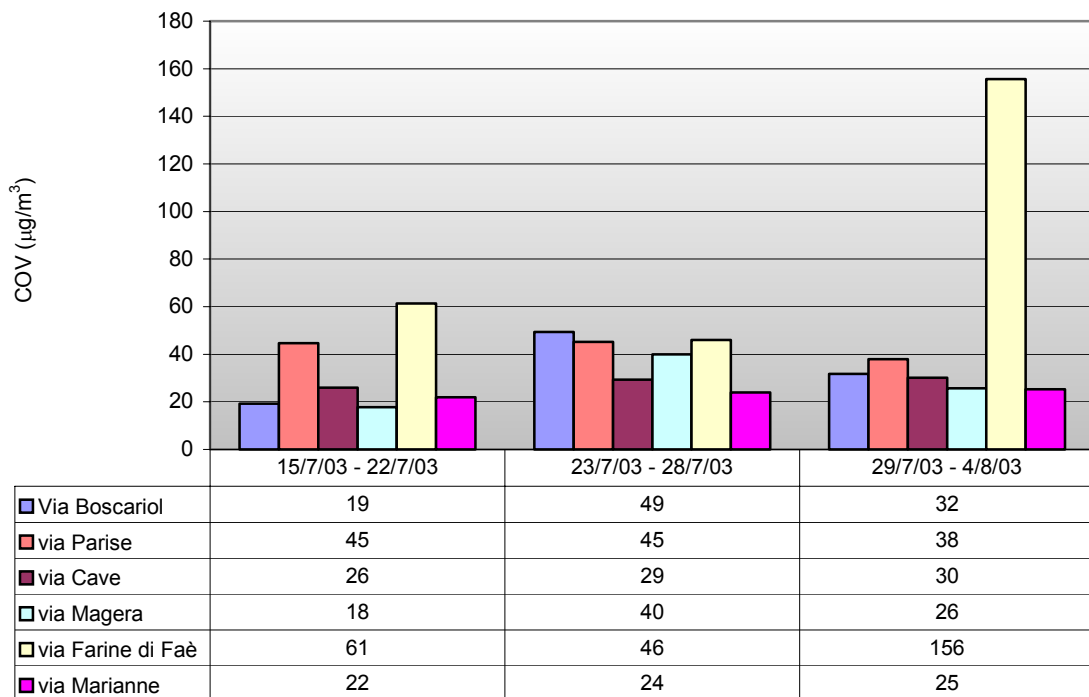


Figura 12- COV Totali rilevati nei sei siti residenziali monitorati dal 15/7 al 4/8/ 2003

Presso il sito di via Farine di Faè si osservano concentrazioni più elevate di COV durante la settimana tra il 15 e il 22 luglio e in modo particolare durante la settimana tra il 25 luglio e



il 4 agosto 2003. Dalle analisi risulta la presenza di concentrazioni rilevanti di Toluene e Xileni ovvero sostanze che sono sia di origine veicolare che industriale in quanto utilizzate come solventi in molti prodotti commerciali.

Dal risultato delle analisi si può ricavare il notevole contributo dell'acetato n-butile che contribuisce mediamente per il 30% dei COV rilevati in via Vicenza, e circa il 12% nei restanti sei siti monitorati. Data l'origine puramente industriale, l'elevato quantitativo riscontrato e la bassa soglia olfattiva, l'acetato di n-butile può essere considerato un ottimo tracciante dell'inquinamento di origine industriale.

Nelle seguenti mappe vengono riportate l'interpolazioni con metodo IDW dei COV totali rilevati rispettivamente in n. 5 siti durante il mese di luglio 2002 e in n. 7 siti nel mese di luglio 2003. Le concentrazioni durante i due anni risultano confrontabili.

### Aldeidi

Tra le numerose sostanze organiche volatili presenti in aria, le aldeidi rivestono notevole interesse sia per le loro proprietà tossicologiche sia perché sono precursori di altri inquinanti fotochimici.

Le aldeidi possono essere emesse direttamente da fonti mobili o stazionarie, oppure possono formarsi in atmosfera in seguito alla fotoossidazione degli idrocarburi. Le reazioni atmosferiche di formazione delle aldeidi avvengono principalmente nel periodo diurno, ma hanno luogo anche nel periodo notturno, quando siano presenti ossidanti come l'ozono ed il radicale nitrato.

L'emissione di aldeidi dagli autoveicoli è fortemente dipendente dalla motorizzazione, dal tipo di carburante e dal posttrattamento dei gas di scarico.

Studi effettuati negli Stati Uniti su autoveicoli in uso indicano che le aldeidi direttamente emesse rappresentano complessivamente circa il 2.5% degli idrocarburi totali. Di queste, la formaldeide rappresenta circa il 60% mentre l'acetaldeide, la benzaldeide, l'acroleina e l'esanale vengono emesse in percentuali decrescenti.

Lo studio più completo sull'andamento della concentrazione in aria delle aldeidi è stato compiuto in California da settembre 1988 a settembre 1989. Sono stati osservati due distinti andamenti stagionali: la formaldeide raggiunge i livelli più alti nei mesi autunnali; l'acetaldeide, pur mostrando un incremento negli stessi mesi, raggiunge i livelli più alti in primavera.



Alcuni autori affermano che il maggior contributo all'esposizione ad aldeidi vada ricercato nell'inquinamento indoor che in quello outdoor. La contaminazione indoor è dovuta principalmente alla presenza del mobilio.

Nella Figura 13 sono riportate le concentrazioni medie settimanali di aldeidi determinate nei n.7 siti monitorati.

La seguente mappa riporta le concentrazioni medie mensili interpolate con metodo IDW.

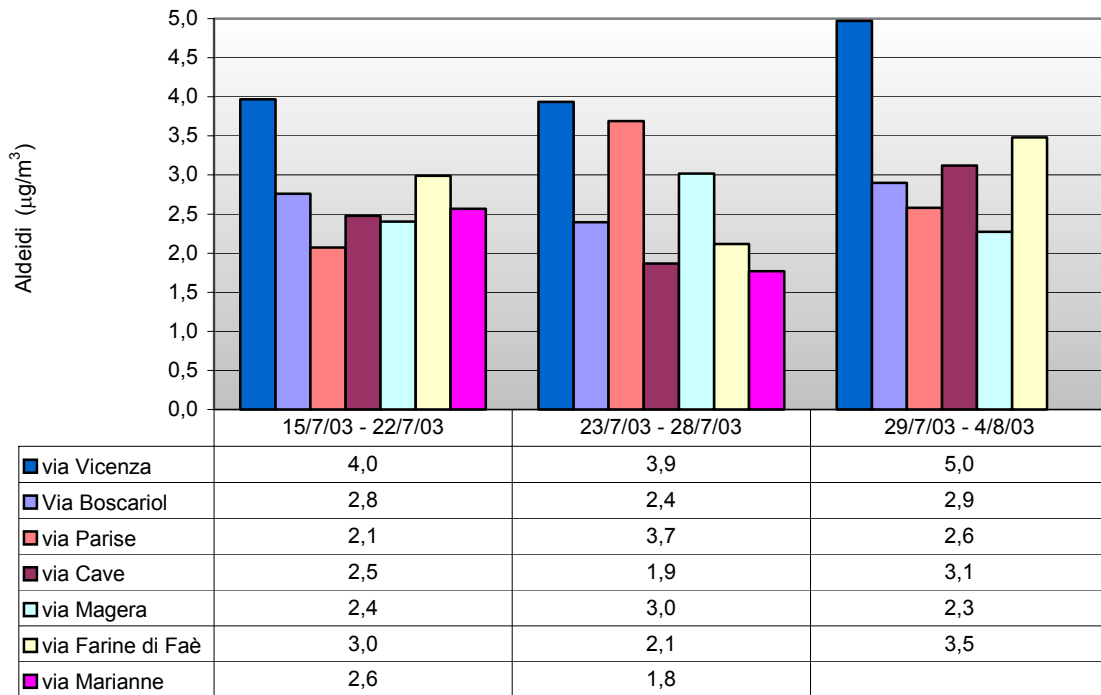


Figura 13– Aldeidi rilevate nei sette siti monitorati dal 15/7 al 4/8/ 2003

## Ozono

In natura l'ozono si trova in concentrazioni rilevanti nella ozonofera (fascia di stratosfera compresa fra 20 e 30 km di altezza) dove forma uno strato protettivo nei confronti della radiazione ultravioletta di origine solare della banda  $\beta$  ( $295 \text{ nm} < \lambda < 320 \text{ nm}$ ). Nei bassi strati dell'atmosfera, invece, di norma è presente in basse concentrazioni, tranne che nelle aree urbane e suburbane dove gli inquinanti precursori possono indurre la formazione. Ciò dà luogo ad un comportamento dell' $\text{O}_3$  assai diverso rispetto a quello degli inquinanti primari, le cui concentrazioni in un punto tendono ad essere correlate con le emissioni di sorgenti vicine. Infatti le relazioni che legano le concentrazioni di  $\text{O}_3$  con le emissioni di COV ed  $\text{NO}_x$  risultano alquanto complesse e fortemente non lineari. Raramente elevate concentrazioni di  $\text{O}_3$  possono essere attribuite a singole emissioni; la loro presenza risulta, invece, dalla combinazione dei precursori provenienti da tutte le sorgenti incontrate dalla massa d'aria ricettrice. Le concentrazioni di  $\text{O}_3$  sono influenzate anche da diverse variabili





meteorologiche, tra cui l'intensità della radiazione solare, la direzione e la velocità del vento, la stabilità atmosferica, l'altezza dello spessore di rimescolamento, la temperatura.

Nella Figura 14 sono riportate le concentrazioni medie settimanali di ozono rilevate con campionatori passivi. Nella seguente mappa sono riportate le concentrazioni medie mensili interpolate con metodo IDW.

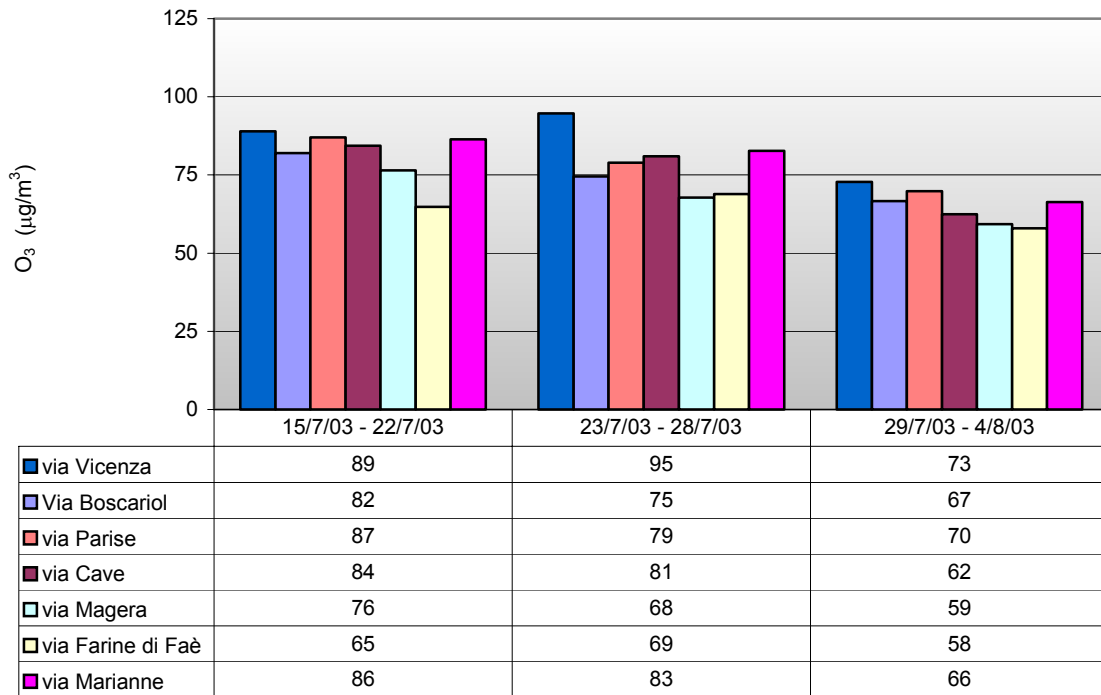


Figura 14- Ozono concentrazioni medie settimanali rilevati nei n.7 siti monitorati dal 15/7 al 4/8/2003

## CONCLUSIONI

Il Dipartimento Provinciale ARPAV di Treviso ha effettuato diverse campagne di monitoraggio della qualità dell'aria nel Comune di Oderzo finalizzate a valutare in modo particolare l'inquinamento di origine industriale e il relativo impatto sulla popolazione.

Nella presente relazione sono riportati i risultati della campagna effettuata nel mese di luglio 2003 durante la quale è stato posizionato il Laboratorio Mobile nel centro di Oderzo, in via Parise, e sono state monitorate con campionatori passivi le concentrazioni di composti che costituiscono alcuni degli ingredienti dello smog fotochimico.

Il monitoraggio con Laboratorio Mobile ha permesso di rilevare in continuo i parametri SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> al fine di determinare la qualità dell'aria. Le concentrazioni degli inquinanti sono state confrontate con quelle rilevate presso la stazione di Treviso. Si sono



osservate concentrazioni confrontabili di tutti gli inquinanti che non hanno superato i limiti di legge fatta eccezione per il parametro ozono. In entrambe le stazioni si sono infatti riscontrati diversi superamenti del livello orario di attenzione previsto dal DM 25/11/94 e del livello di protezione della vegetazione previsto dal DM 16/5/96. Le particolari condizioni di alta pressione, elevate temperature e scarsa ventilazione che hanno caratterizzato l'estate 2003 hanno favorito il ristagno e l'accumulo degli inquinanti e in particolare il forte irraggiamento solare ha innescato una serie di reazioni fotochimiche che hanno determinato concentrazioni di ozono particolarmente elevate. Tale fenomeno si è riscontrato non solo su scala regionale ma anche nazionale.

Contemporaneamente al monitoraggio con Laboratorio Mobile è stata effettuata la campagna in n.7 siti con campionatori passivi per una durata di tre settimane consecutive allo scopo di valutare le concentrazioni nel territorio di Composti Organici Volatili, Aldeidi e Ozono.

Dall'analisi dei campioni si è osservata la maggiore concentrazione di COV totali in prossimità della zona industriale rispetto alla zona residenziale. L'analisi approfondita di tali campioni, come già osservato durante le precedenti campagne di monitoraggio, ha permesso verificare che il contributo di COV nella zona industriale è legato fondamentalmente all'inquinamento da sostanze caratteristiche delle vernici utilizzate nelle industrie del mobile.

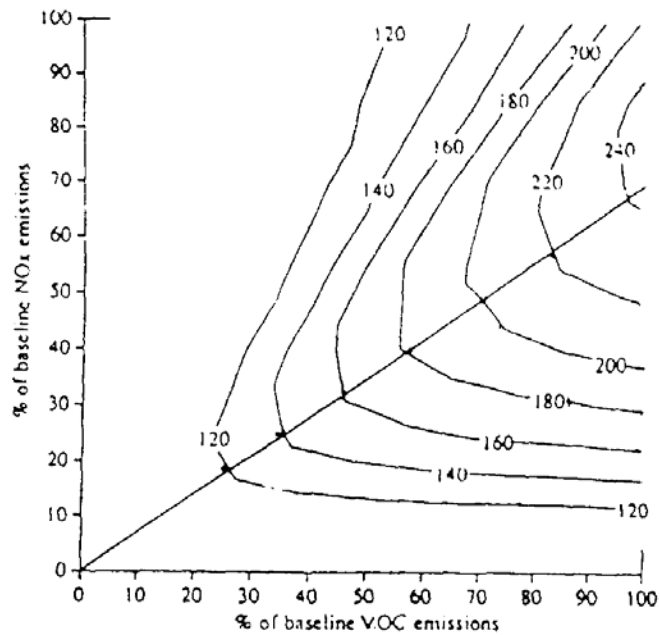
Le concentrazioni di Aldeidi e Ozono sono risultate più omogenee nel territorio sebbene si siano osservate concentrazioni leggermente maggiori di entrambi gli inquinanti in zona industriale.

Il fatto che le concentrazioni di ozono in area industriale dove i COV, noti precursori dell'inquinante, sono in quantità maggiore non siano risultate particolarmente elevate è legato alle caratteristiche dello smog fotochimico che per la sua natura di inquinamento secondario è governato da processi complessi e da variabili di difficile determinazione.

Le relazioni che legano le concentrazioni di O<sub>3</sub> con le emissioni di COV e NO<sub>x</sub> risultano fortemente non lineari come si osserva nella seguente figura dove vengono riportate le linee di isoconcentrazione di ozono al variare delle emissioni dei precursori NO<sub>x</sub> e COV. Raramente uguali variazioni di COV e NO<sub>x</sub> emesse producono medesime variazioni delle concentrazioni di O<sub>3</sub> (Finzi, 2001).

Le variazioni spaziali tendono ad essere molto più graduali di quelle degli inquinanti primari: se la concentrazione di O<sub>3</sub> è elevata in una stazione di rilevamento allora è assai probabile che lo sia anche in una vasta area attorno a quella stazione (da decine a centinaia di chilometri quadrati).





Linee di isoconcentrazione di  $O_3$  in funzione delle concentrazioni di COV e  $NO_x$ .

Dai dati sperimentalmente osservati si deduce quindi che, nonostante le concentrazioni di COV siano molto maggiori in zona industriale rispetto alle residenziali, i valori di  $NO_x$ , come dimostrato dai dati rilevati presso il Laboratorio Mobile, sono piuttosto contenuti. Ciò fa sì che i valori medi di ozono non varino sensibilmente nel territorio. Rispetto alla figura la situazione di Oderzo è rappresentata dalle linee di isoconcentrazione di ozono nella parte inferiore del grafico, tipico di zone lontane dalle sorgenti emissive. Ovvero a elevate concentrazioni di COV (ascissa della figura) e limitati valori di  $NO_x$  (ordinata della figura) corrispondono concentrazioni di ozono anch'esse limitate.

