Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

REGIONE DEL VENETO

Monitoraggio delle ricadute di composti organici persistenti (POPs) con deposimetri posizionati a Monselice (periodo: 05/03/2019 - 10/05/2019) e Padova, stazione Mandria (periodo: 07/03/2019 - 10/05/2019)

RELAZIONE TECNICA

Sede legale
Via Ospedale Civile 24, 35121 Padova Italia
codice fiscale 92111430283 partita IVA 03382700288
urp@arpa.veneto.it PEC: protocollo@pec.arpav.it
www.arpa.veneto.it

Dipartimento Provinciale di Padova
Via Ospedale Civile 24, 35121 Padova Italia
Tel. +39 049 8227801 e-mail: dappd@arpa.veneto.it
PEC: dappd@pec.arpav.it

ARPAV
Commissario Straordinario: R.Guolo

Dipartimento Provinciale ARPAV di Padova
Direttore: A.Benassi

Progetto e realizzazione
Servizio Monitoraggio e Valutazioni
Responsabile: C.Gabrieli
Enrico Cosma, Silvia Rebeschini, Daniele Suman

Con la collaborazione delle seguenti strutture ARPAV
Dipartimento Regionale Laboratori
Servizio Osservatorio Regionale Aria

È consentita la riproduzione di testi, tabelle, grafici ed in genere del contenuto del presente rapporto esclusivamente con la citazione della fonte.

Indice

1 - Obiettivi della campagna di monitoraggio e caratterizzazione del sito.....4

2 - Commento meteorologico.....7

2.1 Precipitazioni.....7

2.2 Vento: direzione e intensità.....7

3 - Strumentazione.....9

4 – Inquinanti considerati.....11

4.1 Diossine (PCDD) e Furani (PCDF).....11

4.2 Policlorobifenili (PCB).....11

5 – Normativa.....12

5.1 Strumenti di controllo internazionali e nazionali.....12

5.2 Fattore di tossicità equivalente.....12

5.3 Indice di tossicità per diossine, furani e PCB.....14

5.4 Valori di riferimento.....14

5.5 Valori di deposizione in letteratura scientifica.....15

6 – Risultati del monitoraggio.....18

7 - Conclusioni.....21

1 - Obiettivi della campagna di monitoraggio e caratterizzazione del sito

La campagna di monitoraggio con deposimetri è stata effettuata dal 5 marzo al 10 maggio 2019 per monitorare le ricadute dei microinquinanti persistenti in aria (diossine, furani e PCB).

L'area di interesse è quella circostante il cementificio di Monselice, pertanto sono stati posizionati due deposi metri, uno presso la scuola Cini, in zona di massima ricaduta delle emissioni del cementificio, l'altro presso l'ex ospedale di Monselice, situato a sud del centro urbano. Infine, per un confronto, nello stesso periodo è stato posizionato un terzo deposi metro nel comune di Padova, presso la stazione ARPAV della Mandria.

Figura 1.1: Posizione deposimetri e centralina di monitoraggio della qualità dell'aria di Monselice

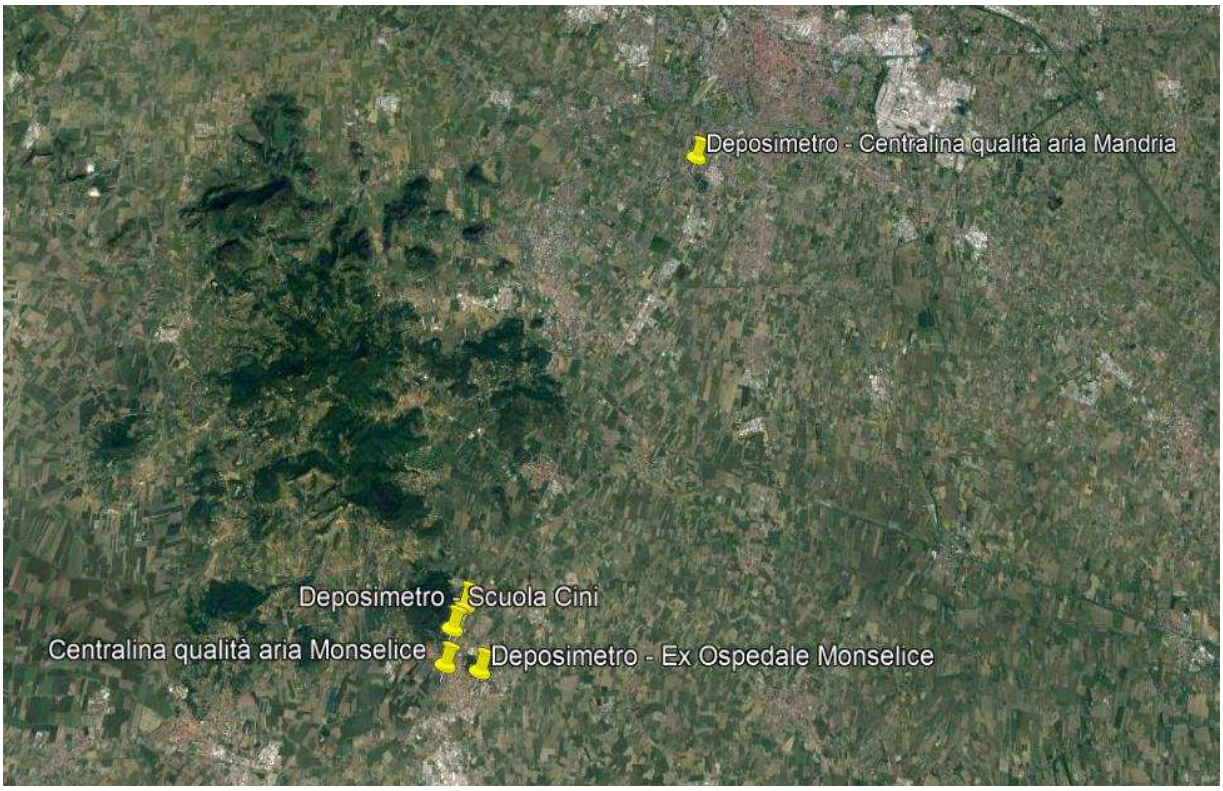

Figura 1.2: Posizione deposimetri e centraline di monitoraggio della qualità dell'aria di Monselice e della Mandria

Figura 1.3: Foto deposimetro sul tetto della Scuola Cini

Figura 1.4: Foto deposimetro sul tetto dell'ex ospedale di Monselice

2 - Commento meteorologico

Di seguito si analizza la situazione meteorologica che ha caratterizzato il periodo in esame, in termini di precipitazioni e direzione e velocità del vento, rilevata dalle due stazioni ARPAV di Tribano e Legnaro, poste rispettivamente circa 7-8 km a Sud Est e circa 19-20 km a Nord Est di Monselice. Si è fatto riferimento a due stazioni perché se entrambe misurano più o meno gli stessi valori significa che le condizioni meteorologiche non sono locali ma riguardano un territorio più vasto.

2.1 Precipitazioni

Precipitazione 05/03/2019-10/05/2019

Stazione	Precipitazione tota-le [mm]	Precipitazione 5-31 marzo [mm]	Precipitazione aprile [mm]	Precipitazione 1-10 maggio [mm]
Legnaro	202	9	131	62
Tribano	191	9	131	52

Tabella 2.1 Dati di piovosità relativi al periodo di campionamento.

2.2 Vento: direzione e intensità

Le stazioni meteorologiche di Legnaro e Tribano si trovano rispettivamente a Nord Est e a Sud Est, rispetto a Monselice

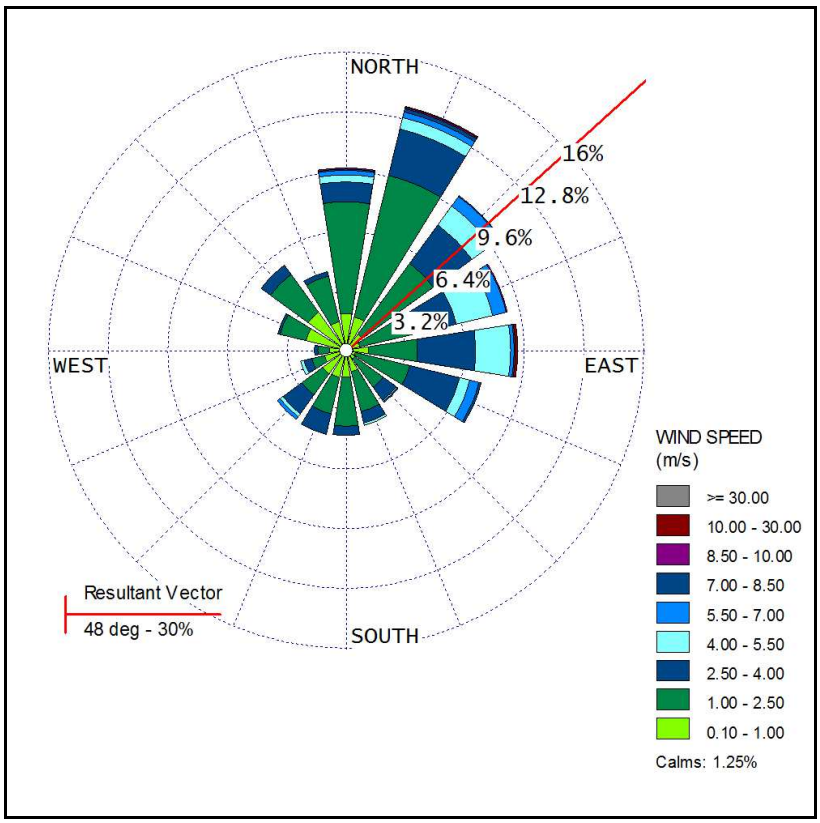

Figura 2.1: Rosa dei venti a Legnaro. Periodo 05/03/2019 - 10/05/2019

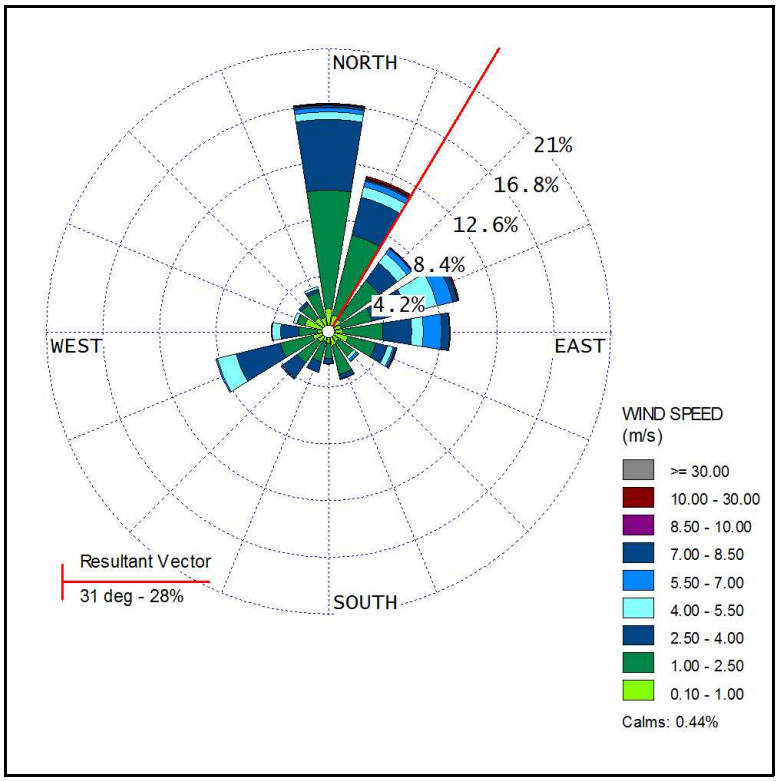

Figura 2.2: Rosa dei venti a Tribano. Periodo 05/03/2019 - 10/05/2019

3 - Strumentazione

Il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche è stato condotto con dei *deposimetri "bulk"*, in grado di raccogliere microinquinanti organici identificabili e quantificabili analiticamente.
I deposimetri, tipo bulk, sono dei sistemi di campionamento 'passivi' in quanto non necessitano di alimentazione elettrica, predisposti per raccogliere ogni tipo di deposizione dell'atmosfera, sia secca che umida, veicolata da precipitazioni piovose o nevose.
Sono costituiti da una bottiglia da 10 litri con la superficie di raccolta del campione pari a 0.036 m^2 e da un sovrastante imbuto a parete cilindrica, sostenuto in posizione verticale, in modo che l'apertura superiore risulti sempre libera da ingombri ed in grado di intercettare tutte le polveri e le precipitazioni in arrivo; l'imbuto e la bottiglia sono rimovibili e separabili, per facilitarne il trasporto e la pulizia.

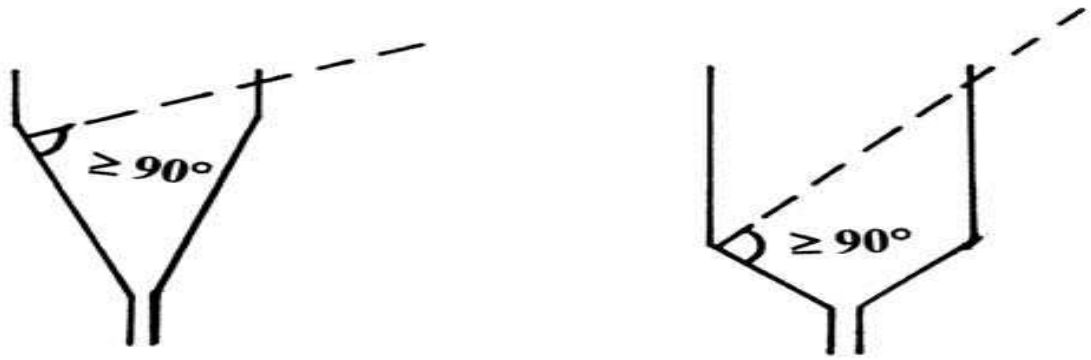

Figura 3.1 Schema particolare deposimetro

Al fine di evitare la perdita di campione a causa di spruzzi durante eventi meteorologici intensi, le pareti verticali devono essere particolarmente profonde rispetto a quelle inclinate.
Per proteggere il campione dall'esposizione alla luce e al calore, con conseguente formazione di alghe, bottiglia e imbuto vengono alloggiati dentro un recipiente cilindrico in materiale plastico opaco, il cui bordo superiore si trova all'altezza del bordo dell'imbuto. Il color chiaro e l'intercapedine d'aria tra tubo e sistema di raccolta minimizzano il riscaldamento del campione raccolto; inoltre un anello esterno di protezione anti-danneggiamento posto sulla parte superiore serve per la protezione da animali e, in particolare, per impedire agli uccelli di utilizzare come posatoio il bordo del campionatore.

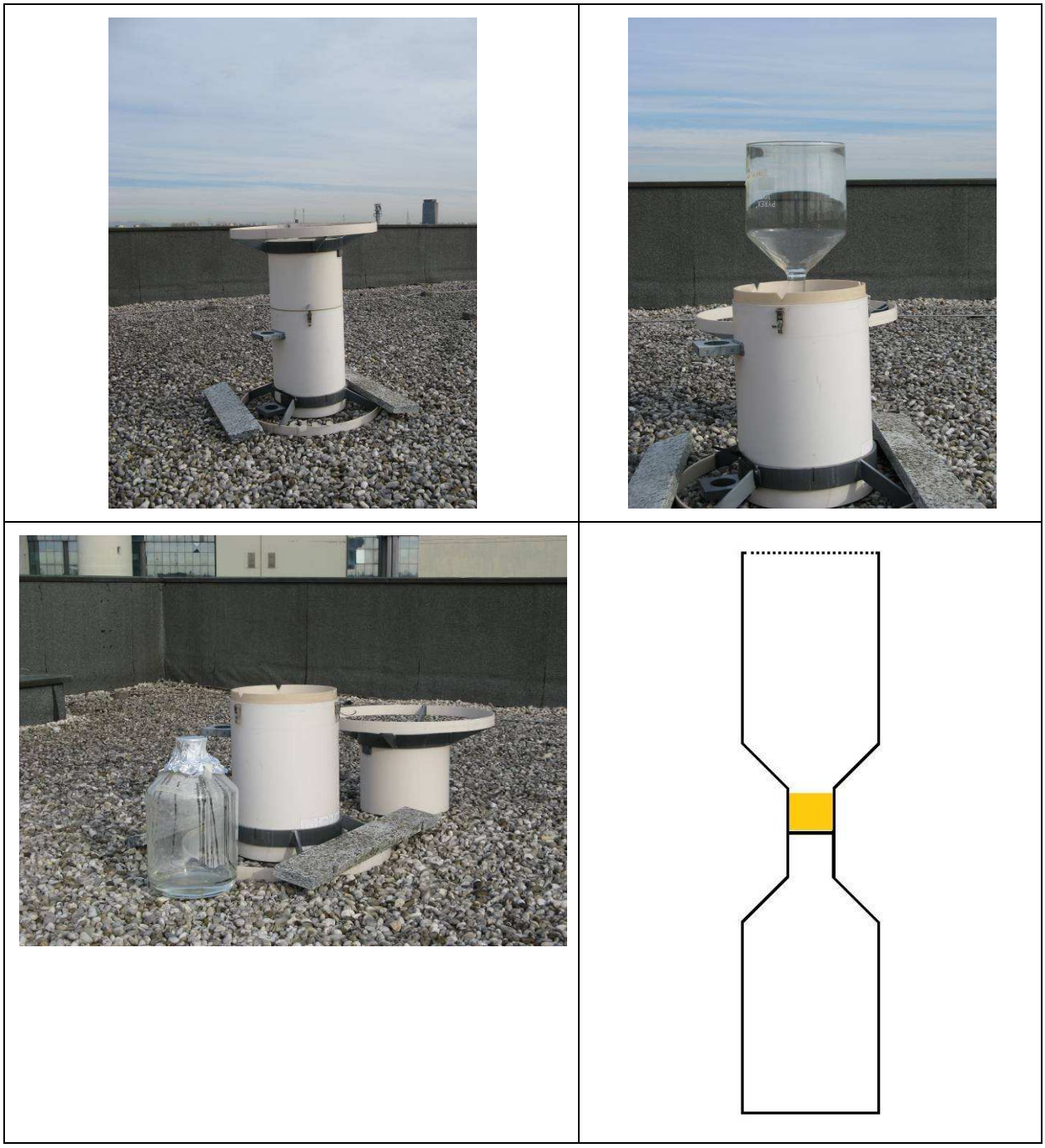

Figura 3.2: *Deposimetro, tipo bulk, installato e pronto per il campionamento (foto in alto a sinistra), e smontato nei suoi vari componenti.*

Nel collo della bottiglia superiore viene inserito un cilindro di schiuma poliuretanica purificata(PUF). I microinquinanti organici presenti nell'acqua piovana passano attraverso il PUF e aderiscono allo stesso, mentre l'acqua piovana passa nella bottiglia inferiore.
Vengono analizzati i microinquinanti che aderiscono al cilindro spugnoso e alle superfici della bottiglia superiore

4 – Inquinanti considerati

Gli inquinanti organici persistenti (POPs, Persistent Organic Polluttants) sono, fra i composti organici di sintesi, quelli più pericolosi per l'ambiente e per la salute pubblica a causa della loro stessa natura in quanto caratterizzati da:

- elevata tossicità: sono sostanze che per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea possono comportare rischi gravi, acuti o cronici per la salute e talora la morte dell'organismo;
- elevata persistenza: essendo resistenti alla degradazione naturale, hanno una capacità di accumulo nell'ambiente per periodi molto lunghi dopo la loro immissione;
- elevata bioaccumulabilità: essendo liposolubili si concentrano nei tessuti adiposi ed in altri tessuti animali, trasferendosi da un organismo all'altro lungo la catena alimentare, fino a giungere all'uomo.

Tra le classi di POPs riconosciute a livello internazionale, i tre gruppi di maggior importanza per la loro pericolosità sono le diossine, i furani e i policlorobifenili.

4.1 Diossine (PCDD) e Furani (PCDF)

Con il termine generico di "*diossine*" si indica un gruppo di 210 composti chimici aromatici policlorurati, ossia formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro, che possono essere classificati in due grandi famiglie:

- le dibenzo-p-diossine (PCDD o propriamente diossine), costituite da due anelli benzenici clorurati legati da due ponti a ossigeno (75 congeneri);
- i dibenzo-p-furani (PCDF), costituiti da due anelli benzenici clorurati legati da un ponte a ossigeno (135 congeneri).

Di questi composti, 17 congeneri assumono particolare rilevanza tossicologica (rispettivamente 7 PCDD e 10 PCDF) in funzione del numero e della specifica posizione degli atomi di cloro negli anelli aromatici.
Si tratta di sostanze che a causa della forte stabilità (termostabili, scarsamente polari, insolubili in acqua, estremamente resistenti alla degradazione chimica e biologica) e spiccata lipofilia sono significativamente coinvolte nei meccanismi di bioaccumulo negli organismi viventi e di biomagnificazione nella catena trofica.
Diossine e furani sono dei sottoprodotti indesiderati di reazioni che coinvolgono processi chimici e/o di combustione (per temperature tipicamente comprese tra 200 e 500 °C e comunque generalmente inferiori ai 900 °C) in cui vi è presenza di composti organici clorurati e ossigeno.
Tra i processi chimici sono da segnalare la produzione di plastiche, pesticidi e diserbanti clorurati, lo sbiancamento della carta, le raffinerie e la produzione di oli combustibili. Altre fonti di emissione sono le combustioni incontrollate (incendi accidentali), le combustioni controllate di rifiuti solidi urbani (incenerimento), la produzione di energia, i processi produttivi dei metalli, l'utilizzo di oli combustibili nei più diversi settori produttivi, i trasporti (utilizzo di combustibili che contengono composti clorurati), la combustione di legno trattato e non trattato.
La principale via di esposizione alle diossine per l'uomo avviene attraverso l'ingestione di alimenti contaminati ad alto tenore lipidico, come pesci, carne e prodotti caseari.
Il termine generico *"diossina"* viene usato come sinonimo della 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD), cioè del congenere maggiormente tossico, nonché l'unico ad esser stato riconosciuto come possibile cancerogeno per l'uomo dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC).

4.2 Policlorobifenili (PCB)

I policlorobifenili (PCB) sono composti organici con struttura simile al bifenile, in cui gli atomi di idrogeno legati attorno ai due anelli aromatici sono differentemente sostituiti da atomi di cloro (fino ad un massimo di 10), dando così origine a 209 congeneri. Le caratteristiche fisico-chimiche dei congeneri dei PCB variano notevolmente e questa variabilità ha dirette conseguenze su persistenza e bioaccumulo.
In particolare esistono 12 congeneri con proprietà tossicologiche simili a quelle delle diossine, definiti PCB diossina-simili (PCB-DL), mentre tutti gli altri sono definiti PCB non diossina-simili (PCB-NDL).
I PCB sono composti chimici prodotti da processi industriali, estremamente stabili, non ossidabili, scarsamente biodegradabili, resistenti ad acidi e alcali ed alla fotodegradazione, poco solubili in acqua e con bassa volatilità. Ad oggi sono considerati, per la loro tossicità nei confronti dell'uomo e dell'ambiente, tra gli inquinanti più pericolosi poiché la loro grande stabilità ai diversi attacchi chimici li rende difficilmente degradabili, acuendo l'effetto di bioaccumulazione negli organismi viventi.

5 – Normativa

Nella legislazione italiana il concetto di deposizione atmosferica legato alla qualità dell'aria ha subito nel tempo un'evoluzione, con l'introduzione di una serie di definizioni in successivi decreti. Di seguito si riportano le più significative:

- Legge 615/1966 ("Legge antismog"). Il Ministero della Sanità istituisce una Commissione di studio per raccomandare dei limiti per le polveri sedimentabili.
- Decreto Ministeriale del 20 maggio 1991 ("Criteri per la raccolta dei dati inerenti la qualità dell'aria"). Definisce come polvere sedimentabile il *"materiale particolato avente granulometria molto elevata e che sedimenta sotto l'azione del campo di gravità. Essa viene valutata mediante raccolta in appositi deposimetri. Sulla polvere depositata possono essere eseguite analisi chimiche di diverso tipo"*. L'Allegato 1, al punto 1.6 "Misure non automatiche" identifica tra le specie da analizzare le deposizioni atmosferiche, *"che possono essere di tipo secco ed umido. Le deposizioni umide interessano normalmente le aree remote"*.
- Decreto Legislativo 155/2010 ("Attuazione della Direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa"). Definisce la deposizione totale come *"massa totale di sostanze inquinanti che, in una data area e in dato periodo, è trasferita dall'atmosfera al suolo, alla vegetazione, all'acqua, agli edifici e a qualsiasi altra superficie". "Per la misurazione dei tassi di deposizione il campionamento deve avere una durata di una settimana o di un mese. I campionamenti devono essere ripartiti in modo uniforme nel corso dell'anno"*.

5.1 Strumenti di controllo internazionali e nazionali

In ambito internazionale sono state stipulate molte convenzioni che riguardano i PCDD/PCDF e i PCB, tra le quali sicuramente la più importante è la *Convenzione di Stoccolma*. Adottata il 23 maggio 2001 ed entrata in vigore il 17 maggio 2004, è un trattato internazionale sottoscritto da 150 nazioni legalmente vincolante che vieta la produzione, l'uso e il rilascio di sostanze chimiche pericolose conosciute come inquinanti organici persistenti (POPs). Il trattato ha segnato una svolta per l'industria e per i programmi ambientali dal momento che si riconosce per la prima volta che il rilascio degli inquinanti tossici deve essere impedito per proteggere la salute pubblica e l'ambiente, secondo il principio di precauzione. (o della massima precauzione!!!)

La convenzione, il cui testo tradotto è stato pubblicato nella Gazzetta Ufficiale dell'UE L 209/3 del 31 luglio 2006, prevede un insieme di regole per porre fine alla produzione, all'uso, all'importazione e all'esportazione di un primo gruppo di dodici inquinanti organici persistenti, considerati prioritari, per garantire la gestione e lo smaltimento di tali sostanze in condizioni di sicurezza e per eliminare o ridurre le emissioni derivanti dalla produzione non intenzionale di alcuni inquinanti organici persistenti.

Obiettivo del trattato è quindi quello di eliminare tutti i POPs, iniziando da una lista di 12 sostanze, tra cui PCB, diossine e furani, che presentano effetti negativi sull'ambiente e sulla salute umana (tossicità, effetti negativi sulla riproduzione, carcinogenicità, teratogenicità, disturbi al sistema endocrino). La via preferenziale dell'esposizione umana è quella alimentare, per cui le caratteristiche di bioaccumulo e di esposizione a lungo termine di questi inquinanti fanno sì che anche una quantità minima possa determinare effetti negativi sulla salute.

Nel maggio 2009 a questo primo gruppo stati aggiunti altri 9 prodotti commerciali, usati come pesticidi, ignifughi o per altri impieghi, come rivestimenti idrorepellenti e resistenti alle macchie per tessuti e tappeti, rivestimenti impermeabili ad olio e grassi per carta ad uso alimentare, vernici per pavimenti ed insetticidi.

A livello comunitario la Convenzione è stata approvata con Decisione del Consiglio il 14 ottobre 2004.

A livello nazionale non esiste uno standard di riferimento ambientale inerente il tenore di PCDD/PCDF e PCB nell'aria ambiente.

Per le emissioni industriali si deve far riferimento al D.Lgs. 152/06 *"Norme in materia ambientale"*, in particolare alla *"Parte Quinta – Norme in materia di tutela dell'aria e riduzione delle emissioni in atmosfera"*. Nell'Allegato 1 (valori di emissione e prescrizioni) alla parte quinta del decreto legislativo si fissano i valori di emissione minimi e massimi per le sostanze inquinanti. Nel capitolo 1.2. di tale allegato *"Sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevate (Tabella A2)"*, si afferma che le emissioni devono essere limitate nella maggiore misura possibile dal punto di vista tecnico e dell'esercizio.

Per quanto riguarda le deposizioni atmosferiche, la normativa nazionale invece non prevede alcun limite per questi inquinanti.

5.2 Fattore di tossicità equivalente

Generalmente PCDD/PCDF/PCB-DL non vengono rilevati nelle diverse matrici come singoli composti, ma come miscele complesse dei diversi congeneri con diverso grado di tossicità.

Per riuscire a esprimere la tossicità dei singoli congeneri, e stato introdotto il concetto di *fattore di tossicità equivalente* (TEF). I fattori di tossicità equivalente si basano sulla considerazione che i PCDD/PCDF/PCB-DL sono composti strutturalmente simili che presentano il medesimo meccanismo strutturale di azione (attivazione del recettore Ah) e producono effetti tossici simili.
I TEF vengono calcolati confrontando l'affinità di legame dei vari composti organoclorurati con il recettore Ah, rispetto a quella del congenere più tossico, la 2,3,7,8-TCDD, a cui è stato assegnato un valore di TEF pari a 1.

Per quanto riguarda diossine e furani, sono stati individuati 17 congeneri di rilevanza tossicologica:

Diossine:
- 2,3,7,8 tetracloro-*p*-dibenzodiossina (2,3,7,8 TCDD)
- 1,2,3,7,8 pentacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,7,8 PeCDD)
- 1,2,3,4,7,8 esacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,4,7,8 HxCDD)
- 1,2,3,6,7,8 esacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,6,7,8 HxCDD)
- 1,2,3,7,8,9 esacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,7,8,9 HxCDD)
- 1,2,3,4,6,7,8 eptacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,4,6,7,8 HpCDD)
- octacloro-*p*-dibenzodiossina (OCDD)

Furani:
- 2,3,7,8 tetracolorodibenzofurano (2,3,7,8 TCDF)
- 1,2,3,7,8 pentacolorodibenzofurano (1,2,3,7,8 PeCDF)
- 2,2,3,7,8 pentacolorodibenzofurano (2,2,3,7,8 PeCDF)
- 1,2,3,4,7,8 esacolorodibenzofurano (1,2,3,4,7,8 HxCDF)
- 1,2,3,6,7,8 esacolorodibenzofurano (1,2,3,6,7,8 HxCDF)
- 1,2,3,7,8,9 esacolorodibenzofurano (1,2,3,7,8,9 HxCDF)
- 2,3,4,6,7,8 esacolorodibenzofurano (2,3,4,6,7,8 HxCDF)
- 1,2,3,4,6,7,8 eptacolorodibenzofurano (1,2,3,4,6,7,8 HpCDF)
- 1,2,3,4,7,8,9 eptacolorodibenzofurano (1,2,3,4,7,8,9 HpCDF)
- octaclorodibenzofurano (OCDF)

Attualmente per la misura della tossicità equivalente di diossine e furani sono internazionalmente riconosciuti due sistemi ponderali:

1) il sistema ***I-TE***, *International Toxicity Equivalent*, sviluppato in ambito NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization/Committee on the Challenges of Modern Society), viene utilizzato principalmente per misurare i livelli di tossicità nelle diverse matrici ambientali (acqua, aria, suolo);
2) il sistema ***WHO-TE***, *World Health Organization*, è tipicamente utilizzato per valutare i possibili effetti sulla salute umana.

Nella Tabella 5.1 sono riportati per i 17 congeneri di diossine e furani sopra elencati, i rispettivi fattori di tossicità equivalente, che indicano la rispettiva pericolosità rispetto al valore unitario di riferimento definito dal composto 2,3,7,8 TCDD.

PCDD/F	**I-TE** NATO/CCMS, 1997	**WHO-TE** WHO, 2005
2,3,7,8 TCDD	1	1
1,2,3,7,8 PeCDD	0.5	1
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0.1	0,1
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0.1	0,1
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0.1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0.01	0,01
OCDD	0.001	0,0003
2,3,7,8 TCDF	0.1	0,1
1,2,3,7,8 PeCDF	0.05	0,03
2,2,3,7,8 PeCDF	0.5	0,3
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0.1	0,1
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0.1	0,1
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0.1	0,1
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0.1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0.01	0,01
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0.01	0,01
OCDF	0.001	0,0003

Tabella 5.1 Fattori di tossicità equivalente I-Te e WHO-TE per diossine e furani.

Tra i Policlorbifenili (PCB) sono 12 i congeneri che presentano caratteristiche chimico-fisico e tossicologiche paragonabili alle diossine e furani (PCB-DL "dioxin-like"), e per i quali l'OMS ha fissato dei fattori di tossicità

equivalente secondo il sistema ***WHO-TE***, in modo tale da valutar la loro tossicità cumulativamente a quella delle diossine (Tabella 5.2).

PCB-DL	WHO-TE WHO, 2005
PCB 77	0,0001
PCB 81	0,0003
PCB 105	0,00003
PCB 114	0,00003
PCB 118	0,00003
PCB 123	0,00003
PCB 126	0,1
PCB 156	0,00003
PCB 157	0,00003
PCB 167	0,00003
PCB 169	0,03
PCB 189	0,00003

Tabella 5.2 Fattori di tossicità equivalente WHO-TE per PCB dioxin-like.

Confrontando i fattori di tossicità equivalente delle diossine e dei PCB-DL si può notare come questi ultimi siano generalmente più bassi; ciò significa che i PCB sono meno tossici delle diossine e dei furani. Tuttavia questa minor tossicità è compensata dal fatto che i PCB sono generalmente presenti a livelli ambientali più elevati rispetto alle diossine.
Nel 2005 la scala dei fattori WHO-TE è stata aggiornata. L'OMS ha raccomandato di applicare i nuovi fattori da subito; tuttavia non tutte le nazioni, compresa l'Italia, hanno recepito questo consiglio.

5.3 Indice di tossicità per diossine, furani e PCB

Per esprimere la concentrazione complessiva di PCDD/PCDF/PCB-DL nelle diverse matrici si è quindi introdotto il concetto di <u>*tossicità equivalente* (TEQ)</u> che si ottiene sommando i prodotti tra i fattori di tossicità equivalente (TEF_i) dei singoli congeneri e le rispettive concentrazioni (C_i), secondo la formula:

$$\text{TEQ} = \sum_{i=1}^{n} \left(C_i \cdot TEF_i \right)$$

A seconda del **tipo di matrice** sottoposta ad analisi, gli esiti del calcolo della Tossicità Equivalente vengono espressi in differenti unità di misura.
Nel caso specifico delle deposizioni atmosferiche di diossine, furani e PCB l'unità di misura impiegata è: pg I-TEQ/m^2 d, dove m^2 rappresenta la superficie di raccolta del deposimetro e *d* i giorni di deposizione.

5.4 Valori di riferimento

Fino ad oggi non stati fissati valori limite o soglie di riferimento di qualità dell'aria per i microinquinanti organici oggetto del monitoraggio condotto a Monselice, né a livello europeo, né a livello nazionale.
Per quanto riguarda le deposizioni, per poter valutare i risultati del monitoraggio si può fare riferimento ai valori guida che alcuni Stati hanno proposto a partire dai valori di "dose tollerabile" per l'organismo umano stabiliti dall'Unione Europea e dall'Organizzazione Mondiale della Sanità.
Nel 1998 l'OMS ha definito una Dose Giornaliera Tollerabile (TDI - Tolerable Daily Intake) pari a 1 - 4 pg TEQ/kg di peso corporeo. Per dose giornaliera tollerabile si intende la quantità cumulativa di PCDD/F e PCB "diossina simili" che può essere giornalmente assunta, per la durata di vita media, senza che si abbiano effetti tossici apprezzabili; i 4 pg TE/giorno x kg peso corporeo deve essere considerata la dose massima giornaliera tollerabile su base provvisoria, con l'obiettivo di ridurre l'assorbimento giornaliero almeno al valore di 1.
Per una persona di 70 Kg la dose giornaliera tollerabile è pertanto pari a 70-280 pg TEQ.
Nel 2001 il Comitato scientifico dell'alimentazione umana (SCF - Scientific Commitee on Food) dell'Unione Europea ha stabilito infatti un valore cumulativo per la Dose Settimanale Tollerabile (TWI - Tolerable Weekly Intake) di PCDD/F e PCB "diossina simili" pari a 14 picogrammi di tossicità equivalente per chilogrammo di peso corporeo.

Questo significa che per una persona di 70 Kg la dose settimanale ammissibile risulta essere 980 pg TEQ.
Per rispettare questi valori di "dose tollerabile" per l'uomo, il Belgio (*cf. 12*) ha individuato per le deposizioni di diossina i valori guida indicate in Tabella 5.3.

Assunzione giornaliera -TDI- (pg TEQ kg pc)	**Deposizione media annua concessa** (pg TEQ/m^{2}d)	**Deposizione media mensile concessa** (pg TEQ/m^{2}d)
4	**14**	**27**
3	**10**	**20**
1	**3,4**	**6,8**

Tabella 5.3. Correlazione tra i dati di deposizione di PCDD/F e PCB-DL e il Tolerable Daily Intake (cf.12).

Una dose giornaliera tollerabile (TDI) di 2 pg WHO-TE/kg di peso corporeo corrisponde ad una deposizione media mensile di 13 pg WHO-TEQ/m^{2}d.
Per una TDI di 2 pg WHO-TE/kg di peso corporeo sono stati proposti per le deposizioni delle diossine anche i valori guida contenuti nella tabella seguente.

	DEPOSIZIONE MEDIA MENSILE CONCESSA (pg TEQ/m^{2}d)	**DEPOSIZIONE MEDIA ANNUA CONCESSA** (pg TEQ/m^{2}d)
Belgio 2010 *(cf. 14)*	**21,6** (WHO-TEQ)	**8,2** (WHO-TEQ)
Germania 2004 *(cf.11)*	-	**4** (I-TEQ)
Francia 2009 *(cf.17)*	-	**5** (I-TEQ)

Tabella 5.4 Valori guida proposti da alcuni Paesi europei.

Non sono invece reperibili valori guida o di riferimento per i PCB.

5.5 Valori di deposizione in letteratura scientifica

Da studi effettuati su diverse tipologie di aree in Paesi europei emerge come la concentrazione media di PCDD/F in termini I-TEQ sia dell'ordine dei fg/m^3 fino a centinaia di fg/m^3 nell'aria atmosferica, e dell'ordine dei pg/m^{2}d fino alle migliaia di pg/m^{2}d nelle deposizioni atmosferiche, secche e umide.
Di seguito si riportano i valori delle deposizioni atmosferiche totali riscontrati in alcuni Paesi della UE, relativamente a siti urbani e rurali. (European Commission-ELICC 2002, Danish Dioxin Program 2006, AIRPARIF 2003).

Paese	**Deposizione atmosferica totale (pg I-TEQ/(m^{2}d)**	
	siti urbani min-max	**siti rurali** min-max
Belgio	<1 – 12	<1 – 3,1
Germania	<0,5 - 464	7 – 17
Regno Unito	<1 – 312	0 – 157
Danimarca	300 – 31600	300 – 1700
Francia	100 - 147	20 - 50

Tabella 5.5 Valori deposizioni diossine riscontrati in siti urbani e rurali in altre nazioni

In uno studio condotto in Giappone nell'area urbana di Osaka, caratterizzata dalla presenza di numerose sorgenti di diossine, è stata determinata la concentrazione di PCDD/F presente nella deposizione atmosferica totale (frazione secca e umida) dal 1995 al 1998; i risultati sono riportati nella successiva tabella 5.6.

Periodo campionamento	Valore minimo (media mensile)	Valore massimo (media mensile)	Valore medio (media annuale)
1995 (aprile-dicembre)	48	174	85
1996 (gennaio-aprile)	60	173	102
1997 (aprile-dicembre)	33	128	70
1998 (gennaio-settembre)	15	94	41

Tabella 5.6 Studio di Osaka -Concentrazione media di PCDD/F espressa in pg I-TEQ/(m^{2}d)

Per quanto riguarda i flussi di deposizione, sono stati riscontrati valori di 50-80 pg I-TEQ/(m^2d) nella città di Osaka. Questi valori sono simili a quelli rilevati a Tokyo e in altre aree urbane giapponesi e significativamente più alti dei valori misurati in aree rurali o semirurali (6-30 pg I-TEQ/m^2d).
Anche a livello nazionale esistono dei valori guida sviluppati sulla base di valutazioni di rischio per le popolazioni esposte. Qui sotto vengono brevemente elencati i risultati di alcuni studi reperibili in letteratura:

- Area industriale San Nicola di Melfi (PZ). Principali sorgenti industriali presenti sul territorio rappresentate da industria alimentare, dell'auto, centrali termoelettriche e inceneritore; campionamento in sei siti distanti tra 1-5 km. Concentrazione di PCDD/F nelle deposizioni comparabili con quelle di aree rurali europee e nazionali→ 1,5 – 2,3 pg WHO-TE/m^2d.
- Mantova. Principali sorgenti industriali presenti sul territorio rappresentate da industria della carta, petrolchimico, raffineria, inceneritore di rifiuti industriali. Concentrazione di PCDD/F nelle deposizioni comparabili con quelle di aree rurali europee e nazionali.

PCDD/F (I-TE/m^2d)	area urbana	area industriale
Stagione fredda	1,20 – 2,26	1,27 – 4,72
Stagione calda	3,82 – 4,20	2,75 – 5,13

Tabella 5.7 valori riscontrati in provincia di Mantova

- ARPA Puglia 2008-2011

pg WHO-TE/m^2d	sito in area urbana	sito in area industriale (quartiere Tamburi)	sito in area fondo urbano	sito in area agricola
PCDD/F	0,57 - 20	5,0 – 42	0,41 - 45	1,6 – 33
PCB-DL	0,34 – 2,0	0,77 – 8,0	0,14 – 2,6	0,22 – 6,1
PCDD/F + PCB-DL	1,7 – 2,2	6,7 - 48	1,1 – 47	2,4 - 39

Tabella 5.8. Valori riportati da ARPA Puglia

- ARPA Lombardia, Brescia 2009-2011

pg WHO-TE/m^2d	sito A	sito B	sito C
PCDD/F + PCB-DL	4,0 - 22	0,1 – 7,0	0,1 – 7,4

Tabella 5.9. Valori riportatati da ARPA Lombardia

- Giornata di Studio sulle emissioni in atmosfera di PCDD/f e PCB, Napoli 5 marzo 2010 - Deposizioni atmosferiche di PCDD/F

Località	Deposizione di PCDD/F pg TE/m^2d min-max
Statte (TA) (Masseria Quaranta) 2008 – 4 mesi stagione calda	4,5 – 12,2
Taranto (Masseria Fornaro) 2008-2009 – 12 mesi	3,4 – 39,2
Taranto (Rione Tamburi) 2008-2009 – 12 mesi	9,91 – 47,8
Talsano (TA) 2008-2009 – 7 mesi	1,5 – 10,74
Taranto (Borgo) 2009 – 4 mesi	5,2 – 8,8
Porto Marghera (VE) 2003 – anno solare	0,8 – 13,2
Reggio Emilia 2005 – anno solare	0,4 – 6,3
Mantova 2000 – stagione fredda	2,7 – 5,1
Mantova 2001 – stagione calda	1,2 – 4,7
Forlì 2003-2004 – stagione calda	0,5 – 2,7
Forlì 2003-2004 – stagione fredda	0,6 – 2,9

Tabella 5.10. Valori ricavati dagli atti della giornata di studio

- Deposizioni atmosferiche di PCDD/F in zona in cui vi è presenza di inceneritore

Località	Sito urbano/industriale Deposizione di PCDD/F pg TE/m^{2}d ,min-max	Sito rurale Deposizione di PCDD/F pg TE/m^{2}d, min-max
Mantova 2000 (ago-set)	1,2 – 4.7	1,3
Mantova 2001 (dic-gen)	2,7 – 5,1	2,7
San Nicola di Melfi 2002 (lug-set)	1,7 – 2,1	1,2 – 1,6
San Nicola di Melfi 2002 (dic-feb)	1,6 – 2,0	2,7

Tabella 5.10 valori di PCDD/F in siti con inceneritore

- *Dal controllo delle emissioni al monitoraggio ambientale – Riflessioni ed esperienze a confronto*. Gruppo HERA, 2012

Concentrazioni di PCDD/F rilevate nelle deposizioni in siti italiani	pg I-TE/m^{2}d
Area rurale (Mantova)	1.28-2.71
Area urbana/industriale con inceneritore (Mantova)	2.10-5.13
Area industriale (P. Marghera)	15-2767
Area urbana con inceneritori (Regione Veneto, Adige, Po)	10-337
Area urbana con inceneritore (Rimini)	0.75-3.7
Area urbana con inceneritore (San Nicola di Melfi)	4.47-2.33

Tabella 5.11 valori ricavati da resoconto di Hera

6 – Risultati del monitoraggio

Nelle tabelle seguenti vengono riportati i risultati delle analisi.

Risultati analisi	Mandria	Scuola Cini	Ex Ospedale Monselice
Periodo di campionamento	07/03/2019 - 10/05/2019	05/03/2019 – 10/05/2019	05/03/2019 – 10/05/2019
Sup foro bulk= 0,036 m^2	Giorni = 63	Giorni = 65	Giorni = 65
DIOSSINE (pg)			
2,3,7,8 TCDD	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,7,8 PeCDD	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2,3,4,7,8 HxCDD	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2,3,6,7,8 HxCDD	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2,3,7,8,9 HxCDD	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	< 2,5	2,7	< 2,5
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD	8,3	9,5	11,4
FURANI (pg)			
2,3,7,8 TCDF	0,7	0,9	0,7
1,2,3,7,8 PeCDF	< 2,5	< 2,5	< 2,5
2,3,4,7,8 PeCDF	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2,3,4,7,8 HxCDF	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2,3,6,7,8 HxCDF	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2,3,7,8,9 HxCDF	< 2,5	< 2,5	< 2,5
2,3,4,6,7,8 HxCDF	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	2,7	< 2,5	2,7
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF	< 5,0	< 5,0	< 5,0
PCB-DL (ng)			
PCB 77	0,03	0,03	0,04
PCB 81	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PCB 105	0,12	0,12	0,14
PCB 114	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PCB 118	0,25	0,25	0,31
PCB 123	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PCB 126	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PCB 156	0,04	0,05	0,05
PCB 157	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PCB 167	0,01	0,02	0,02
PCB 169	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PCB 189	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Tabella 6.1 Risultati ricerca diossine, furani e PCB dioxin-like nelle deposizioni atmosferiche

	Mandria	Scuola Cini	Ex Ospedale Monselice
PCB-Non DL (ng)			
PCB 28	0,39	0,46	0,40
PCB 52+69+73+43	0,44	0,56	0,75
PCB 101	0,30	0,33	0,46
PCB 153	0,42	0,58	0,58
PCB 138	0,28	0,42	0,37
PCB 180	0,25	0,51	0,42

Tabella 6.2 Risultati analisi per PCB non dioxin-like

Dall'esame delle due tabelle si evince che i microinquinanti organici superiori al limite di quantificazione rilevati a Monselice sono sostanzialmente gli stessi della Mandria e con valori molto simili.

Gli stessi microinquinanti , con qualche eccezione, sono stati rilevati nelle emissioni della Cementeria di Monselice, come evidenziato nella sottostante tabella, dove si riportano i risultati dei controlli effettuati da ARPAV a camino negli anni 2017 e 2018

Tipologia controllo	Analisi a camino	Analisi a camino	Analisi a camino	Deposimetro	Deposimetro	Deposimetro
Posizione				Mandria	Scuola Cini	Ex Ospedale Monselice
Data/Periodo campionamento	28/02/2017 17:00	19/12/2017 16:20	12/06/2018 11:20	dal 7/03/2019 - 10/05/2019	05/03/2019 – 10/05/2019	05/03/2019 – 10/05/2019
DIOSSINE E FURANI (pg)						
2,3,7,8-TCDD	<2,0	<1,0	<1,0	< 0.5	< 0.5	< 0.5
1,2,3,7,8-PeCDD	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<10,0	6,4	<5,0	< 2.5	2,7	< 2.5
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	<20,0	12,3	13,5	8,3	9,5	11,4
2,3,7,8-TCDF	7,8	10	3,7	0,7	0,9	0,7
1,2,3,7,8-PeCDF	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
2,3,4,7,8-PeCDF	<10,0	7,1	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<10,0	<5,0	<5,0	2,7	< 2.5	2,7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<10,0	<5,0	<5,0	< 2.5	< 2.5	< 2.5
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	<20,0	<10,0	<10,0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
POLICLOROBIFENILI DL+MARKER (ng)						
PCB-81	0,01	<0,01	<0,01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB-77	0,08	0,07	0,07	0,03	0,03	0,04
PCB-123	0,02	0,01	0,02	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB-118	0,53	0,25	0,59	0,25	0,25	0,31
PCB-114	0,02	0,01	0,02	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB-105	0,24	0,12	0,21	0,12	0,12	0,14
PCB-126	0,01	0,01	<0,01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB-167	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
PCB-156	0,04	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05
PCB-157	0,01	<0,01	0,01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB-169	<0,01	<0,01	<0,01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB-189	<0,01	<0,01	<0,01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB-Non DL (ng)						
PCB-28	1,4	1,15	2,5	0,39	0,46	0,40
PCB-52	2,7	1,18	5,54	0,44	0,56	0,75
PCB-101	1,78	0,5	2,44	0,30	0,33	0,46
PCB-153	0,66	0,25	0,75	0,42	0,58	0,58
PCB-138	0,45	0,21	0,49	0,28	0,42	0,37
PCB-180	0,19	0,11	0,19	0,25	0,51	0,42

Tabella 6.3 Deposizioni atmosferiche e emissioni a camino della Cementeria di Monselice

Se si utilizzano i fattori WHO- TE e si attribuisce il valore 0 ai congeneri sotto la soglia di quantificazione si ottengono i seguenti valori di tossicità equivalente:

Valore invernale	Mandria	Scuola Cini	Ex Ospedale Monselice
	Dal 07/03/2019 Al 10/05/2019	Dal 05/03/2019 Al 10/05/2019	Dal 05/03/2019 Al 10/05/2019
Teq WHO-TE Diossine Furani (pg/m2d)	0.10	0.12	0.10
Teq WHO-TE PCB (pg/m2d)	0.02	0.02	0.02
Teq WHO-TE DiossineFuraniPCB (pg/m2d)	0.12	0.14	0.12

Tabella 6.4 Valori di tossicità equivalente utilizzando i coefficienti WHO 2005

Se si utilizzano invece i fattori I- TE e si attribuisce il valore 0 ai congeneri sotto la soglia di quantificazione si ottengono i seguenti valori di tossicità equivalente:

	Mandria	Scuola Cini	Ex Ospedale Monselice
	Dal 07/03/2019 Al 10/05/2019	Dal 05/03/2019 Al 10/05/2019	Dal 05/03/2019 Al 10/05/2019
Teq I-TE Diossine Furani (pg/m2d)	0.12	0.13	0.11
Teq I-TE PCB (pg/m2d)	-	-	-
Teq I-TE DiossineFuraniPCB (pg/m2d)	-	-	-

Tabella 6.5 Valori di tossicità equivalente utilizzando i coefficienti I-TE 1997

I dati di tab.6.4 dimostrano che nei tre siti le deposizioni di diossine, furani e PCB diossina-simili, espresse in termini di *tossicità equivalente* (TEQ), sono simili. I valori sono inferiori ai dati riportati nei precedenti paragrafi 5.4 e 5.5.

Lo stesso discorso vale per la *tossicità equivalente* (TEQ) di diossine e furani, espressa con il sistema ***I-TE***(tab. 6.5).

7 - Conclusioni

Le deposizioni atmosferiche di diossine, furani e PCB diossina-simili misurate a Monselice e a Padova nello stesso periodo sono simili, nei diversi siti analizzati . La distribuzione quali-quantitativa dei microinquinanti organici presenti nelle deposizioni è, salvo poche eccezioni, omogenea.

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PADOVA
Via Ospedale 24, 35121 Padova
tel.: 049 8227801 - fax: 049 8227810
e-mail: dappd@arpa.veneto.it
ARPAV

Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto

Direzione Generale
Via Ospedale, 24
35121 Padova
Italy
Tel. +39 049 82 39301
Fax. +39 049 66 0966
e-mail urp@arpa.veneto.it
e-mail certificata: protocollo@pec.arpav.it
www.arpa.veneto.it