



Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto



REGIONE DEL VENETO

**Accordo volontario per il monitoraggio delle ricadute dell'impianto di
termovalorizzazione di San Lazzaro, Padova.**

Monitoraggio delle ricadute di composti organici persistenti (POPs)

Anno 2016

ARPAV

Direttore Generale

Nicola dell'Acqua

Dipartimento Provinciale di Padova

Vincenzo Restaino

Servizio Stato dell'Ambiente

Ilario Beltramin

Progetto e realizzazione:

Ufficio Attività tecniche e specialistiche

Daniele Suman

Enrico Cosma (per i campionamenti)

Servizio Osservatorio Aria:

Salvatore Patti

Indice

1. Introduzione e obiettivi	4
2. Caratterizzazione del sito	4
3. Metodologia di campionamento.....	6
3.2 Strumentazione.....	6
3.1 Le campagne di misura	8
4. Inquadramento meteo-climatico.....	9
5. Inquinanti monitorati.....	10
5.1 Diossine (PCDD) e Furani (PCDF)	10
5.2 Policlorobifenili (PCB)	11
6. Normativa di riferimento.....	11
6.1 Strumenti di controllo internazionali e nazionali.....	11
6.2 Fattore di tossicità equivalente.....	12
6.3 Indice di tossicità per diossine, furani e PCB	14
6.4 Valori di riferimento	14
6.5 Valori di deposizione in letteratura scientifica	15
7. Presentazione dei risultati.....	17
7.1 Elaborazione dei dati.....	17
7.2 Analisi dei dati	24
7.2.1 Analisi dei congeneri	24
7.2.3 Analisi dei risultati in funzione della stagionalità.....	25
8. Considerazioni finali	27
Riferimenti bibliografici.....	28

1. Introduzione e obiettivi

Il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche nei comuni di Padova e Noventa Padovana è stato svolto dal Dipartimento Provinciale di Padova nell'ambito dell'Accordo triennale per il monitoraggio del termovalorizzatore San Lazzaro, sottoscritto da HestAmbiente s.r.l. (ex Acegas-APS-Amga), Comune di Padova, Provincia di Padova, Comune di Noventa Padovana e ARPAV.

Lo scopo del monitoraggio negli anni 2014 e 2015 è stato quello di indagare sulla formazione e la presenza di microinquinanti organici al suolo nel territorio limitrofo al Termovalorizzatore San Lazzaro, per iniziare così ad avere dei livelli di riferimento sul lungo periodo che possano permettere di monitorare l'evoluzione nel tempo della qualità dell'aria e di valutare la significatività del contributo dovuto alle emissioni del termovalorizzatore San Lazzaro.

Dal monitoraggio degli anni precedenti sono emerse incertezze sulla determinazione univoca dei valori di tossicità equivalente in quanto la rilevazione di numerosi congeneri è risultata inferiore al limite di rilevabilità del laboratorio di analisi. L'assegnazione a questi congeneri di un valore nullo, pari alla metà del limite di rilevabilità o pari al limite di rilevabilità influiva in maniera determinante sui valori di tossicità equivalente da questi ricavati.

Il confronto tra i singoli congeneri dei campioni di ricadute con i deposimetri e delle medie delle analisi a camino in possesso di ARPAV non ha evidenziato una possibile associazione tra l'impronta delle emissioni del camino del termovalorizzatore e l'impronta dei POPs rilevati con i deposimetri; anche tale confronto ha sofferto del fatto che diversi congeneri rilevati con i deposimetri erano inferiori al limite di rilevabilità.

Il monitoraggio nel corso dell'anno 2016 è stato pianificato cercando una metodologia che permettesse di migliorare la rilevabilità dei singoli congeneri nelle ricadute campionate con deposimetri, così da ottenere una minore incertezza.

Non essendo migliorabile la sensibilità e perciò il limite di rilevabilità dei singoli congeneri della catena di analisi si è cercato di aumentare il periodo dei campionamenti effettuati con i deposimetri utilizzando una metodologia sperimentale.

2. Caratterizzazione del sito

Nell'ambito del precedente accordo 2011-2013 è stato prodotto il documento "Valutazione modellistica del contributo dell'inceneritore ai livelli di inquinamento atmosferico", inviata il 06/12/2013 (ns. prot. n. 0127172) ai Comuni di Padova e Noventa Padovana e ad APS, che include uno studio modellistico delle ricadute del Termovalorizzatore San Lazzaro di Padova.

Sulla base dei modelli di ricaduta degli inquinanti immessi in aria dall'inceneritore (in *Allegato* viene riportata la planimetria con le isolinee di concentrazione derivate dalla modellazione ARPAV), presentati nel documento citato, la scelta dei siti dove collocare la strumentazione è stata fatta in funzione di requisiti specifici:

- SITO 1: area "di bianco" ovvero non interessata da ricadute;
- SITO 2: area di massima ricaduta degli inquinanti.

Dovendo la strumentazione essere collocata in due luoghi aperti, libera da ingombri ed in grado di intercettare tutte le polveri e le precipitazioni in arrivo, sono stati individuati i due siti come di seguito:

- SITO 1: a nord-est dell'inceneritore, in Via XXV Aprile a Noventa Padovana, presso il cimitero di Noventa Padovana;
- SITO 2: a ovest dell'inceneritore, in Via S. Fidenzio a Padova, sopra il tetto della caserma dei Vigili del Fuoco.

Di seguito vengono riportate le immagini dei siti oggetto di studio, e la planimetria della loro ubicazione.



Figura 1. Deposimetro posizionato sul tetto della palestra comunale di Noventa Padovana (SITO 1).



Figura 2. Deposimetro posizionato sul tetto della sede dei Vigili del Fuoco di Padova (SITO 2).

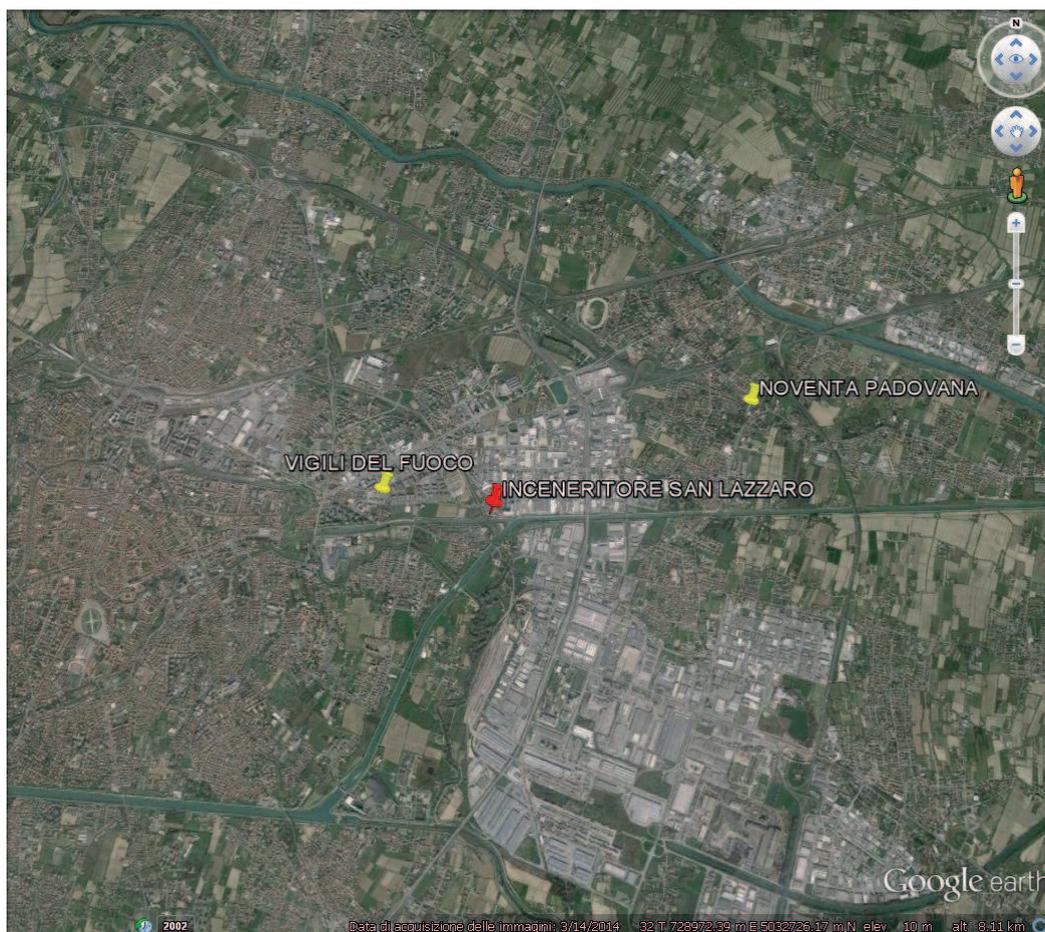


Figura 3. Localizzazione dei due siti di monitoraggio e del termovalorizzatore San Lazzaro di Padova.

3. Metodologia di campionamento

3.2 Strumentazione

Il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche è stato condotto mediante l'impiego di apposite strumentazioni chiamate *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 e sono predisposti per raccogliere ogni tipo di deposizione in arrivo dall'atmosfera, sia secca in caduta gravitazionale, che umida, veicolata da precipitazioni piovose o nevose.

Sono costituiti da una bottiglia di raccolta (si è utilizzata quella da 10 L -per avere la garanzia di non perdere campione anche in caso di elevata piovosità- e con l'area di raccolta del campione pari a 0.036 m²), 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.

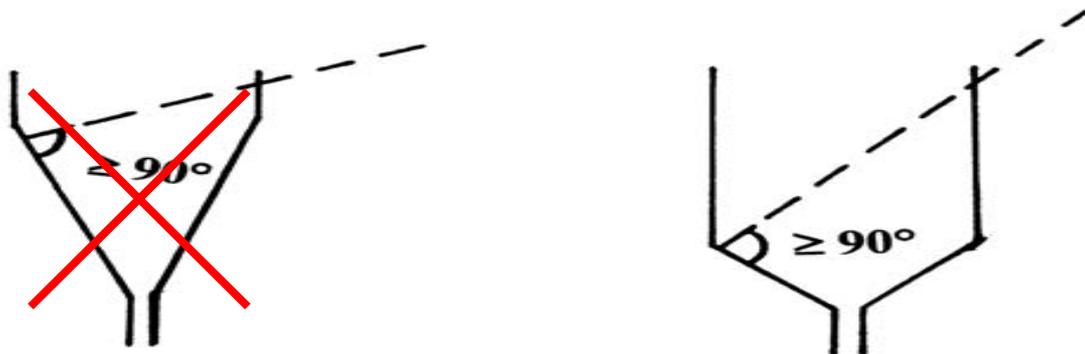


Figura 4 –dettaglio caratteristica apertura deposimetro.

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.

In Figura 5 è mostrato un deposimetro di tipo bulk, pronto per il campionamento e smontato nei suoi vari componenti.



Figura 5. Deposimetro di tipo bulk, installato e pronto per il campionamento (foto in alto a sinistra), e smontato nei suoi vari componenti.

La sperimentazione è consistita nell'inserire sul collo della bottiglia superiore un puff (cilindro di materiale spugnoso sintetico) normalmente utilizzato nei campionatori ad alto volume utilizzati per il campionamento dei microinquinanti organici presenti in aria.

I microinquinanti organici presenti nell'acqua piovana raccolta dalla bottiglia superiore dovrebbero passare attraverso il puff e aderire allo stesso, mentre l'acqua piovana viene raccolta nella bottiglia inferiore.

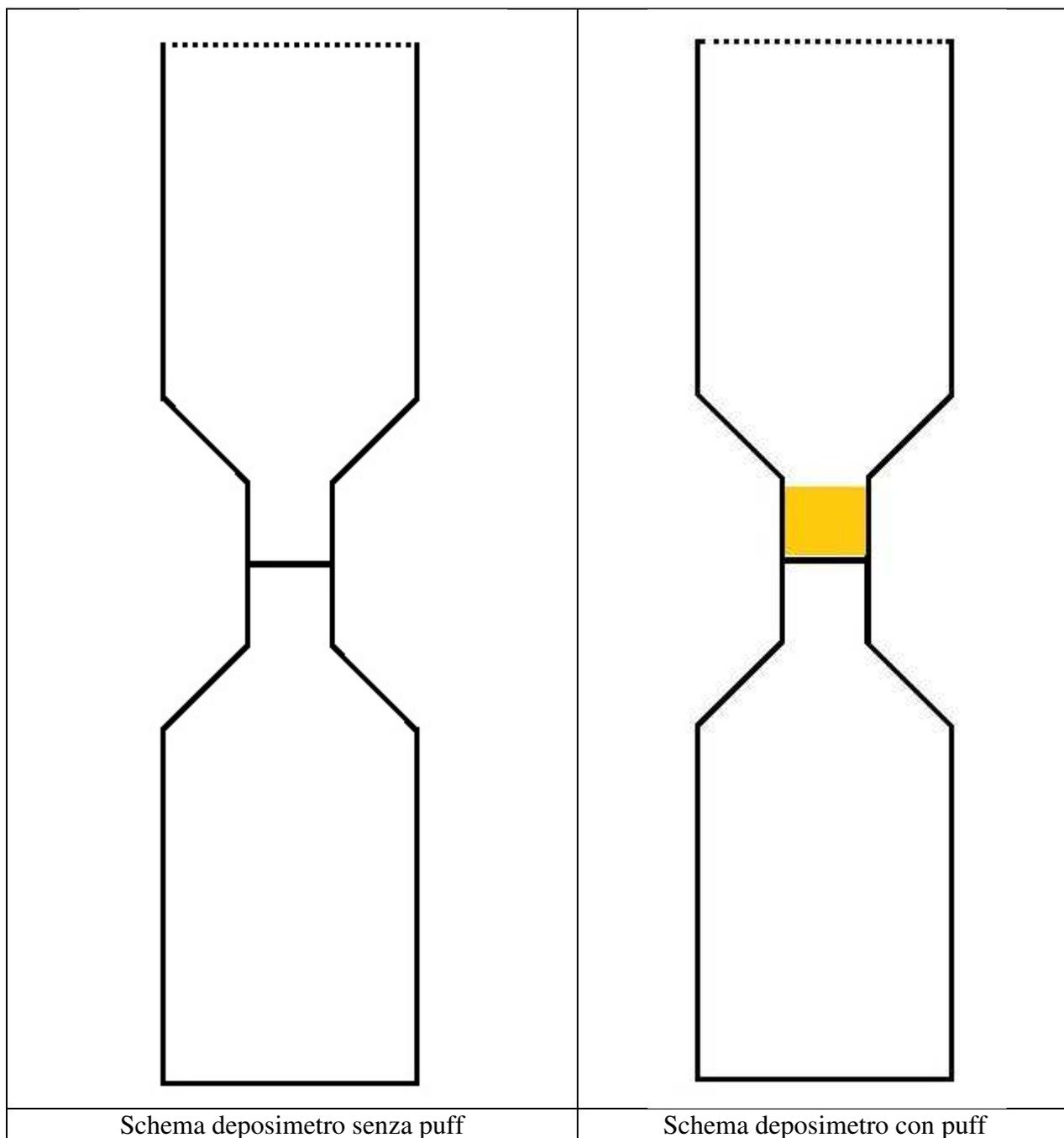


Figura 6 – Schema deposimetri con e senza puff.

Nei primi due deposimetri (con periodo di campionamento di circa 1 mese) sono stati rilevati i microinquinanti organici presenti nel puff e i microinquinanti organici presenti nell'acqua filtrata attraverso il puff.

Nei successivi sono stati rilevati i soli microinquinanti presenti nei puff.

3.1 Le campagne di misura

Il monitoraggio annuale è stato organizzato in 2 campagne di misura, una in periodo estivo e una in periodo invernale.

Per ogni campagna di misura sono stati previsti in ciascuno dei due siti di campionamento due deposimetri.

Uno dei due deposimetri per ciascun sito è stato prelevato dopo circa un mese di stazionamento.

Il secondo deposimetro in ciascuno dei due siti è stato prelevato dopo circa tre mesi di stazionamento.

Periodo d'indagine		Sito	Tipologia
1	14/04/2016 – 12/05/2016	Noventa Pad. e PD-VVFF	estiva
2	14/04/2016 – 14/07/2016	PD-VVFF	estiva
3	24/05/2016 – 25/08/2016	Noventa Pad.	estiva
4	29/09/2016 – 26/10/2016	Noventa Pad. e PD-VVFF	invernale
5	29/09/2016 – 19/12/2016	Noventa Pad. e PD-VVFF	invernale

Tabella 1. Calendario 2014 delle campagne di monitoraggio.

Durante la campagna estiva nel sito di Noventa Padovana sono occorsi alcuni inconvenienti che hanno costretto a iniziare nuovamente il campionamento previsto per tre mesi durante la campagna estiva.

4. Inquadramento meteo-climatico

Vengono riportati in tabella i principali parametri relativi ai singoli periodi di campionamento.

I dati sono quelli registrati dalla stazione meteo di Legnaro di ARPAV.

	14/04/2016– 12/05/2016	14/04/2016– 14/07/2016	24/05/2016– 25/08/2016	29/09/2016– 26/10/2016	29/09/2016– 19/12/2016
T media	14.7	19.1	22.8	13.8	9.5
Tmin	4.7	4.7	11	3.4	-0.8
T max	23.5	34	34	25.2	25.2
Piovosità cumulata	66.6	336.8	252.4	119	254.2
N° gg con pioggia	11	37	33	17	28
N° gg. (V < 1.5)	0	7	12	13	44
N° gg (1.5 ≤ V < 3.0)	22	73	77	11	29
N° gg (V ≥ 3.0)	7	12	5	4	9
N° gg periodo	29	92	94	28	82

Tabella 2. Dati climatici stazione di Legnaro nei periodi di campionamento 2014.

Si possono identificare condizioni più o meno favorevoli alla dispersione di inquinanti in funzione della piovosità e della ventilazione nei diversi periodi:

- condizioni poco favorevoli alla dispersione degli inquinanti: precipitazione giornaliera inferiore a 1 mm e intensità media del vento minore di 1.5 m/s;
- situazioni debolmente dispersive: precipitazione giornaliera compresa tra 1 e 6 mm e intensità media del vento nell'intervallo 1.5 m/s e 3 m/s;
- situazioni molto favorevoli alla dispersione degli inquinanti: precipitazione giornaliera superiore a 6 mm e intensità media del vento maggiore di 3 m/s.

I valori delle soglie per la ripartizione nelle tre classi sono state individuate in maniera soggettiva in base ad un campione pluriennale di dati.

5. Inquinanti monitorati

Gli inquinanti organici persistenti (POPs, Persistent Organic Pollutants) 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 diossine, furani e PCB.

5.1 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 sugli 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 ed 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 ed anche naturale (non trattato).

In termini generali, si può affermare che la formazione delle “*diossine*” avviene essenzialmente nel corso di combustioni non controllate mentre la principale via di esposizione per l'uomo avviene attraverso l'ingestione di alimenti contaminati ad alto tenore lipidico, come pesci, carne e prodotti caseari.

Il termine generico “*diossina*”, al singolare questa volta, viene invece usato come sinonimo della 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD), cioè del congenero maggiormente tossico nonché l'unico ad esser stato riconosciuto come possibile cancerogeno per l'uomo dall'Agencia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC).

5.2 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 differientemente 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 e sono definiti PCB diossina-simili (PCB-DL, PCB diossin-like), mentre tutti gli altri sono definiti PCB non diossina-simili (PCB-NDL).

A differenza delle diossine, i PCB sono composti chimici prodotti da processi industriali, anch'essi però 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.

6. Normativa di riferimento

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 concetti in successivi decreti. Di seguito si elencano i più significativi:

- 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"*.

6.1 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 non può essere adeguatamente controllato, ma deve essere impedito per proteggere la salute pubblica e l'ambiente, secondo il principio di precauzione.

La convenzione, il cui testo tradotto è pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale dell'UE L 209/3 del 31 luglio 2006, prevede un insieme di regole, basate sul principio di precauzione, 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 (nota come "la sporca dozzina"), 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 questi effetti negativi sulla salute.

Nel maggio 2009 alla Convenzione sono 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 invece le deposizioni atmosferiche, non sono stati fissati per questi inquinanti limiti di riferimento nella normativa nazionale attuale.

6.2 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, è 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 3 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, 1998	WHO-TE WHO, 1997
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	0.0001
2,3,7,8 TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8 PeCDF	0.05	0.05
2,2,3,7,8 PeCDF	0.5	0.5
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	0.0001

Tabella 3. Fattori di tossicità equivalente I-Te e WHO-TE per diossine e furani.

Tra i PoliCloroBifenili (PCB) sono 12 i congeneri che presentano caratteristiche chimico-fisico e tossicologiche paragonabili alle diossine e furani (vengono anche chiamati 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 4).

PCB-DL	WHO-TE WHO, 1997
PCB 77	0.0001
PCB 81	0.0001
PCB 105	0.0001
PCB 114	0.0005
PCB 118	0.0001
PCB 123	0.0001

PCB 126	0.1
PCB 156	0.0005
PCB 157	0.0005
PCB 167	0.00001
PCB 169	0.01
PCB 189	0.0001

Tabella 4. 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 raccomanderebbe di applicare i nuovi fattori da subito; tuttavia non tutte le nazioni, compresa l'Italia, hanno provveduto a recepire queste raccomandazioni e ad aggiornare i documenti normativi.

Nel presente lavoro sono stati utilizzati i fattori del 1997, ai quali fa riferimento la sede di Venezia del Dipartimento Laboratori di ARPAV.

6.3 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 *tossicità equivalente (TEQ)* 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:

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

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 le unità di misura impiegate sono:

- per diossine, furani e PCB: $\text{pg I-TEQ/m}^2 \text{ d}$

dove m^2 rappresenta la superficie dell'apertura del deposimetro, e d i giorni di deposizione.

6.4 Valori di riferimento

Per i microinquinanti in qualità dell'aria non sono al momento stabiliti né a livello europeo, né a livello nazionale o regionale valori limite o soglie di riferimento.

Per quanto riguarda in particolare le deposizioni, per poter valutare l'entità dei valori riscontrati si può fare riferimento ai valori guida che alcuni Stati hanno proposto per le deposizioni a partire dai valori di "dose tollerabile" per l'organismo umano stabiliti da Unione Europea e 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 accettabile 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 $\text{pg TE/giorno} \times \text{kg}$ 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 Committee 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.

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. 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/m²d.

Per una TDI di 2 pg WHO-TE/kg di peso corporeo sono stati proposti 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 6. Valori guida proposti da alcuni Paesi europei.

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

6.5 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/m³ fino a centinaia di fg/m³ nell’aria atmosferica, e dell’ordine dei pg/(m²d) fino alle migliaia di pg/(m²d) nelle deposizioni atmosferiche, secche e umide.

Di seguito si riportano alcuni valori riscontrati in alcuni Paesi della UE relativamente a siti urbani e rurali, nelle deposizioni atmosferiche totali (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 7. Valori deposizioni diossine riscontrate 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), in campionamenti effettuati in diversi anni, dal 1995 al 1998; le concentrazioni medie annuali di PCDD/F, espresse in TEQ, vengono riportate in Tabella 8.

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 8. Studio di Osaka -Concentrazione media di PCDD/F espressa in pg I-TEQ/(m²d)

Per quanto riguarda i flussi di deposizione, sono stati riscontrati valori di 50-80 pg I-TEQ/(m²d) nella città di Osaka. Tali valori sono simili a quelli rilevati in Tokyo e altre aree urbane giapponesi, mentre significativamente maggiori di quelli rilevati in aree rurali o semirurali (6-30 pg I-TEQ/m²d).

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/m²d.
- 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 ² d)	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 9. valori riscontrati in provincia di Mantova

- ARPA Puglia 2008-2011

pg WHO-TE/m ² d	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 10. Valori riportati da ARPA Puglia

- ARPA Lombardia, Brescia 2009-2011

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

Tabella 11. Valori riportati 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 ² d 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 12. 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 13. 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 14. valori ricavati da resoconto di Hera

7. Presentazione dei risultati

7.1 Elaborazione dei dati

Nella prima tabella si riportano i dati relativi ai primi due campionamenti dove sono riportati i valori rilevati in termini di massa nel puff e nella parte acquosa.

Nelle tabelle successive sono riportati i valori dei diversi campionamenti espressi in dati di massa come forniti dalla laboratorio.

Si evidenzia che a differenza degli anni precedenti il laboratorio di analisi ha peggiorato il grado di rilevabilità dei singoli congeneri portando lo stesso ad un valore doppio o maggiore del doppio il limite di rilevabilità.

Ciò influenza la possibilità di effettuare analisi più complete in quanto molti dei congeneri rilevati nei campionamenti degli anni scorsi erano stati rilevati con valori tra il vecchio e il nuovo limite di rilevabilità.

Nelle tabelle successive vengono riportati i valori ricavati dalle analisi espressi in termini di concentrazione per unità di superficie e per unità di tempo espressa in giorni.

Viene infine proposta il calcolo dei valori di tossicità equivalente assumendo valore nullo per i valori dei congeneri inferiori al limite di rilevabilità e valore pari al limite di rilevabilità per gli stessi congeneri.

Si nota il raddoppio della differenza del valore di tossicità equivalente calcolata con le due metodologie (lower bound e upper bound) rispetto ai valori degli anni precedenti e la tendenza al valore nullo per i valori calcolati con metodologia lower bound.

14/04/2016–12/05/2016						
	SITO 1 - Noventa P.na		Totale	Sito 2 – Padova - VVFF		totale
	Puff	Acqua		Puff	Acqua	
Volume campione (ml)		3300			3500	
PCDD (pg)						
2,3,7,8 TCDD	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
1,2,3,7,8 PeCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,7,8 HxCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,6,7,8 HxCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,7,8,9 HxCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0
PCDF (pg)						
2,3,7,8 TCDF	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
1,2,3,7,8 PeCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
2,3,4,7,8 PeCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,7,8 HxCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,6,7,8 HxCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,7,8,9 HxCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
2,3,4,6,7,8 HxCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0
PCB-DL (ng)						
PCB 77	0.04	< 0.01	0.03	0.17	0.02	0.10
PCB 81	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB 105	0.09	0.03	0.12	0.47	0.06	0.59
PCB 114	0.01	< 0.01	0.02	0.08	< 0.01	0.09
PCB 118	0.22	0.06	0.31	1.57	0.16	1.83
PCB 123	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.03	< 0.01	0.04
PCB 126	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB 156	0.03	< 0.01	0.04	0.02	0.09	0.11
PCB 157	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
PCB 167	0.01	< 0.01	0.02	0.05	< 0.01	0.06
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

Tabella 15. Concentrazioni campagna invernale 2016 - breve periodo

Sito 1: Noventa Padovana				
PCDD/F (pg)	Periodo estivo		Periodo invernale	
	14/04/2016– 12/05/2016	24/05/2016– 25/08/2016	29/09/2016– 26/10/2016	29/09/2016– 19/12/2016
2,3,7,8 TCDD	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
1,2,3,7,8 PeCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,7,8 HxCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,6,7,8 HxCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,7,8,9 HxCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	< 5.0	< 5.0	< 5.0	6.0
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD	< 10.0	19.9	< 10.0	19.3
2,3,7,8 TCDF	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
1,2,3,7,8 PeCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
2,3,4,7,8 PeCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,7,8 HxCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,6,7,8 HxCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,7,8,9 HxCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
2,3,4,6,7,8 HxCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	5.5
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0

Sito Padova - VVFF				
PCDD/F (pg)	Periodo estivo		Periodo invernale	
	14/04/2016– 12/05/2016	14/04/2016– 14/07/2016	29/09/2016– 26/10/2016	29/09/2016– 19/12/2016
2,3,7,8 TCDD (pg)	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
1,2,3,7,8 PeCDD (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,7,8 HxCDD (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,6,7,8 HxCDD (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,7,8,9 HxCDD (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	7.9
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD (pg)	< 10.0	15.8	< 10.0	19.5
2,3,7,8 TCDF (pg)	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
1,2,3,7,8 PeCDF (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
2,3,4,7,8 PeCDF (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,7,8 HxCDF (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,6,7,8 HxCDF (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,7,8,9 HxCDF (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
2,3,4,6,7,8 HxCDF (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF (pg)	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF (pg)	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0

Tabella 16. Valori rilevati di PCDD/F in valori di massa - Campagna 2016

Sito: Noventa Padovana				
	Periodo estivo		Periodo invernale	
PCB (ng)	14/04/2016– 12/05/2016	24/05/2016– 25/08/2016	29/09/2016– 26/10/2016	29/09/2016– 19/12/2016
PCB 77	0.03	0.06	0.03	0.06
PCB 81	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB 105	0.12	0.19	0.08	0.22
PCB 114	0.02	0.02	< 0.01	< 0.01
PCB 118	0.31	0.38	0.18	0.55
PCB 123	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB 126	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB 156	0.04	0.08	0.02	0.06
PCB 157	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01
PCB 167	0.02	0.04	< 0.01	0.02
PCB 169	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
PCB 189	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01

Sito Padova - VVFF				
	Periodo estivo		Periodo invernale	
PCB (ng)	14/04/2016– 12/05/2016	14/04/2016– 14/07/2016	29/09/2016– 26/10/2016	29/09/2016– 19/12/2016
PCB 77 (ng)	0.10	*	0.04	0.06
PCB 81 (ng)	< 0.01	*	< 0.01	< 0.01
PCB 105 (ng)	0.59	*	0.09	0.20
PCB 114 (ng)	0.09	*	< 0.01	0.03
PCB 118 (ng)	1.83	*	0.21	0.51
PCB 123 (ng)	0.04	*	< 0.01	< 0.01
PCB 126 (ng)	< 0.01	*	< 0.01	< 0.01
PCB 156 (ng)	0.11	*	0.01	0.07
PCB 157 (ng)	< 0.01	*	< 0.01	< 0.01
PCB 167 (ng)	0.06	*	< 0.01	0.03
PCB 169 (ng)	< 0.01	*	< 0.01	< 0.01
PCB 189 (ng)	< 0.01	*	< 0.01	< 0.01

Tabella 17. Valori rilevati di PCB espressi in valori di massa - Campagna 2016 – Sito 2 (* le misure del periodo non sono state effettuate)

Sito: Noventa Padovana				
PCDD/F (pg/(m ² d))	Periodo estivo		Periodo invernale	
	14/04/2016– 12/05/2016	24/05/2016– 25/08/2016	29/09/2016– 26/10/2016	29/09/2016– 19/12/2016
2,3,7,8 TCDD	-	-	-	-
1,2,3,7,8 PeCDD	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8 HxCDD	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8 HxCDD	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9 HxCDD	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	-	-	-	2,07
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD	-	5,90	-	6,65
2,3,7,8 TCDF	-	-	-	-
1,2,3,7,8 PeCDF	-	-	-	-
2,3,4,7,8 PeCDF	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8 HxCDF	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8 HxCDF	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9 HxCDF	-	-	-	-
2,3,4,6,7,8 HxCDF	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	-	-	-	1,89
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF	-	-	-	-

Sito Padova – VVFF				
PCDD/F (pg/(m ² d))	Periodo estivo		Periodo invernale	
	14/04/2016– 12/05/2016	14/04/2016– 14/07/2016	29/09/2016– 26/10/2016	29/09/2016– 19/12/2016
2,3,7,8 TCDD (pg)	-	-	-	-
1,2,3,7,8 PeCDD (pg)	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8 HxCDD (pg)	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8 HxCDD (pg)	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9 HxCDD (pg)	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD (pg)	-	-	-	2,72
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD (pg)	-	4,73	-	6,72
2,3,7,8 TCDF (pg)	-	-	-	-
1,2,3,7,8 PeCDF (pg)	-	-	-	-
2,3,4,7,8 PeCDF (pg)	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8 HxCDF (pg)	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8 HxCDF (pg)	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9 HxCDF (pg)	-	-	-	-
2,3,4,6,7,8 HxCDF (pg)	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF (pg)	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF (pg)	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF (pg)	-	-	-	-

Tabella 18. Valori rilevati di PCDD/F espressi in termini di concentrazione giornaliera per unità di superficie - Campagna 2016

Sito: Noventa Padovana				
PCB (pg/(m ² d))	Periodo estivo		Periodo invernale	
	14/04/2016– 12/05/2016	24/05/2016– 25/08/2016	29/09/2016– 26/10/2016	29/09/2016– 19/12/2016
PCB 77	2,95	1,78	3,06	2,07
PCB 81	-	-	-	-
PCB 105	118,11	56,30	81,65	75,79
PCB 114	19,68	5,93	-	-
PCB 118	305,11	112,60	183,72	189,46
PCB 123	-	-	-	-
PCB 126	-	-	-	-
PCB 156	39,37	23,71	20,41	20,67
PCB 157	-	5,93	-	-
PCB 167	19,68	11,85	-	6,89
PCB 169	-	-	-	-
PCB 189	-	-	-	-

Sito Padova - VVFF				
PCB (pg/(m ² d))	Periodo estivo		Periodo invernale	
	14/04/2016– 12/05/2016	14/04/2016– 14/07/2016	29/09/2016– 26/10/2016	29/09/2016– 19/12/2016
PCB 77 (ng)	98,42	*	40,82	20,67
PCB 81 (ng)	-	*	-	-
PCB 105 (ng)	580,69	*	91,86	68,90
PCB 114 (ng)	88,58	*	-	10,33
PCB 118 (ng)	1801,13	*	214,34	175,68
PCB 123 (ng)	39,36	*	-	-
PCB 126 (ng)	-	*	-	-
PCB 156 (ng)	108,26	*	10,21	24,11
PCB 157 (ng)	-	*	-	-
PCB 167 (ng)	59,05	*	-	10,33
PCB 169 (ng)	-	*	-	-
PCB 189 (ng)	-	*	-	-

Tabella 19. Valori rilevati di PCB espressi in termini di concentrazione giornaliera per unità di superficie - Campagna 2016 (* le misure del periodo non sono state effettuate).

PCDD/F	CAMPAGNE 2016					
	Periodo estivo			Periodo invernale		MEDIA ANNUALE
	14/04/2016 12/05/2016	14/04/2016 14/07/2016	24/05/2016 25/08/2016	29/09/2016 26/10/2016	29/09/2016 19/12/2016	
	Noventa P.na					
TEQ pg I-TE/m2d (valori < limite di rilevabilità = 0)	0,00		0,01	0,00	0,05	
TEQ pg I-TE/m2d (valori < limite di rilevabilità = valore rilev.)	9,86		2,97	10,23	3,46	
PD - Vigili del fuoco						
TEQ pg I-TE/m2d (valori < limite di rilevabilità = 0)	0,00	0,00		0,00	0,03	
TEQ pg I-TE/m2d (valori < limite di rilevabilità = valore rilev.)	9,86	3,00		10,23	3,46	

Tabella 20. Risultati TEQ PCDD/F

PCB	CAMPAGNE 2016					
	Periodo estivo			Periodo invernale		
	14/04/2016 12/05/2016	14/04/2016 14/07/2016	24/05/2016 25/08/2016	29/09/2016 26/10/2016	29/09/2016 19/12/2016	MEDIA ANNUALE
	Noventa P.na					
TEQ pg WHO-TE /m2d (valori < limite di rilevabilità = 0)	0,075	-	0,037	0,040	0,039	
TEQ pg WHO-TE /m2d (valori < limite di rilevabilità = valore rilev.)	1,166	-	0,363	1,176	0,422	
PD - Vigili del fuoco						
TEQ pg WHO-TE /m2d (valori < limite di rilevabilità = 0)	0,351	-		0,040	0,044	
TEQ pg WHO-TE /m2d (valori < limite di rilevabilità = valore rilev.)	1,441	-		1,176	0,426	

Tabella 21. Risultati TEQ PCB

Al fine di poter confrontare le analisi di questi monitoraggi con le linee guida proposte da alcuni Paesi europei, i risultati delle elaborazioni sono stati riassunti in Tabella 21 e 22; le concentrazioni sono espresse in pg I-TE/m²·d (per PCDD/F) e in pg WHO-TE/m²·d (per PCB-DL), dove m² rappresenta la superficie libera di raccolta dell'imbutto di vetro (pari a 0.036 m²), ed i giorni complessivi di durata di ciascuna campagna (vedi Tabelle 1 e 2).

Confronto Teq PCDD/F per stagione e tempo campionamento

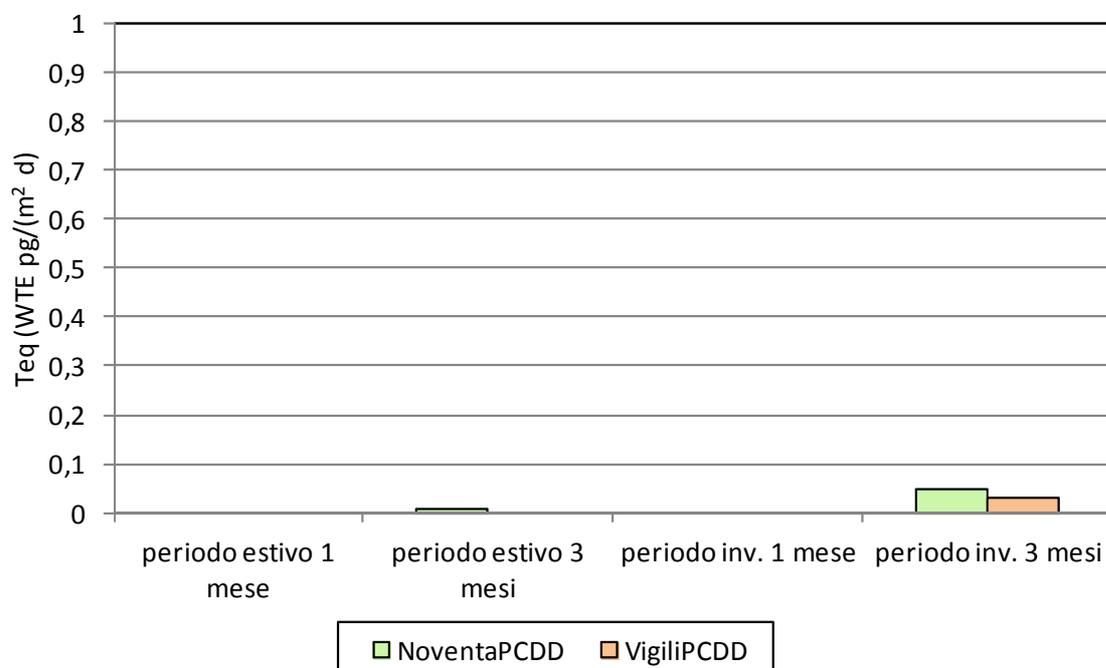


Figura 6. Confronto tossicità equivalente di diossine e furani nei periodi di monitoraggio 2016 nei due siti.

Confronto Teq PCB per stagione e tempo campionamento

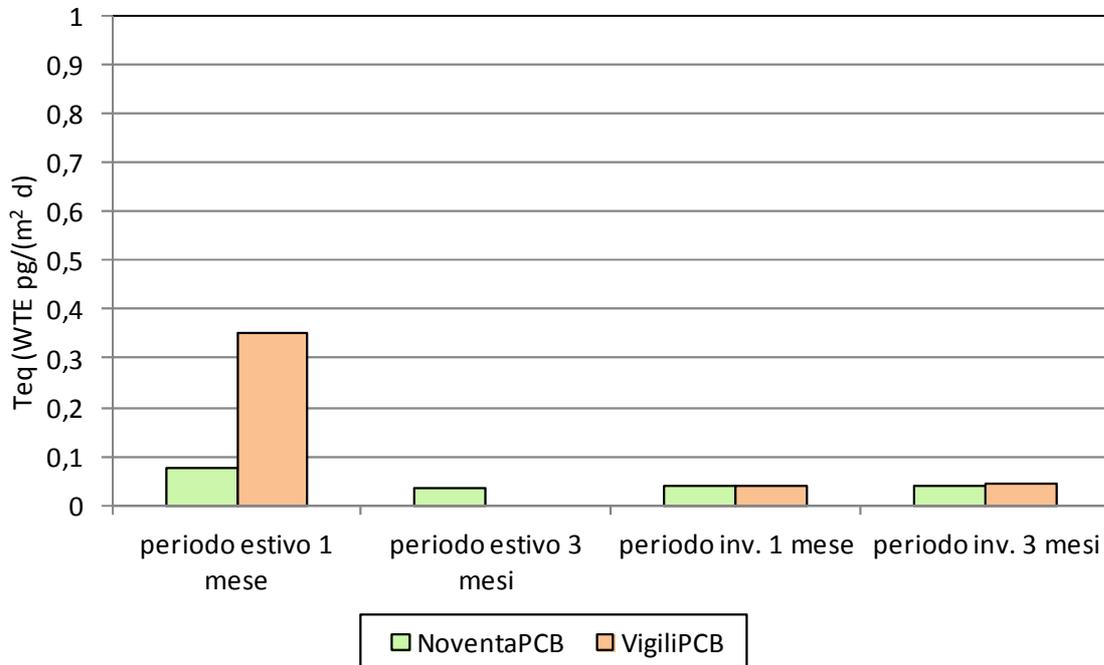


Figura 7. Confronto tossicità equivalente di PCB nei periodi di monitoraggio 2016 nei due siti..

Prendendo a riferimento il valore limite guida più cautelativo proposto a livello europeo per le deposizioni atmosferiche, cioè quello di 4 pg I-TE/m²d come media annuale proposto nel 2004 dalla Germania per PCDD e PCDF, si può affermare che sia per il SITO 1 (Noventa Padovana) che per il SITO 2 (Padova – Vigili del fuoco) la media annuale calcolata risulta:

- al di sotto del valore guida se si considerano solo gli inquinanti rilevati dalle analisi;
- al di sopra del valore guida se si considerano tutti gli inquinanti, ponendo i valori di quei congeneri inferiori al limite di rilevabilità pari al valore stesso del limite.

Si ricorda invece che per i PCB non sono ancora reperibili in letteratura dei valori limite o dei valori guida.

7.2 Analisi dei dati

7.2.1 Analisi dei congeneri

Relativamente ai valori di PCDD/F si nota che nei campionamenti di un mese effettuati in entrambe i siti e relativi sia la periodo invernale che estivo, non sono stati rilevati valori superiore al limite di rilevabilità che è raddoppiato o più in confronto agli anni precedenti.

Relativamente ai valori di PCDD/F nei campionamenti di tre mesi di durata si rileva che:

- nel periodo estivo in entrambe i siti viene rilevato il congenere OCDD come unico congenere superiore al limite di rilevabilità con valori simili tra il sito di Noventa e quello di Padova-VVFF;
- nel periodo invernale vengono rilevati congeneri OCDD e HpCDD nel sito di Noventa e i congeneri OCDD, HpCDD e HpCDF nel sito di Padova – VVFF; i valori di OCDD e HpCDD dei due siti sono tra loro paragonabili.

Relativamente ai valori di PCB nei due siti sono stati rilevati i medesimi congeneri ad eccezione del PCB 114 presente solo nel sito di Padova – VVFF e del PCB 157 rilevato solo nel sito di Noventa.

I valori in concentrazione di PCB risultano generalmente più elevati nel sito di Padova – VVFF.

7.2.3 Analisi dei risultati in funzione della stagionalità

Si presentano i risultati ottenuti evidenziando la distinzione tra campionamenti effettuati nel periodo dell'anno "invernale" e in quello "estivo".

La distinzione e il raggruppamento dei risultati dei singoli campionamenti sono stati effettuati considerando come elemento di selezione l'ipotesi del funzionamento o meno degli impianti di riscaldamento.

Mentre per gli anni 2014 e 2015 è stata fatta la media dei tre campionamenti di circa un mese relativi al periodo invernale e al periodo estivo, per l'anno 2016 sono stati considerati i due campionamenti con periodo di tre mesi relativi al periodo invernale ed estivo.

Nei grafici in assenza del dato relativo ai PCB per il campionamento di tre mesi in periodo estivo nel sito di Padova - Vigili del Fuoco, è stato utilizzato quello del campionamento di un mese nello stesso sito e nello stesso periodo.

Noventa Padovana						
(pg/m ² d)	Media est. 2014	Media est. 2015	Media est. 2016	Media inv. 2014	Media inv. 2015	Media inv. 2016
Teq PCDD/F ITEQ low	0	0	0.01	0.052	0.715	0.05
Teq PCB WTE low	0.031	0.027	0.037	0.035	0.027	0.039
Vigili Fuoco						
(pg/m ² d)	Media est. 2014	Media est. 2015	Media est. 2016	Media inv. 2014	Media inv. 2015	Media inv. 2016
Teq PCDD/F ITEQ low	0.025	0.016	0	0.066	0.926	0.03
Teq PCB WTE low	0.033	0.036	0.351	0.031	0.132	0.044

Tabella 22. Medie per singoli periodi per sito 1 e sito 2 assumendo le concentrazioni dei congeneri < limite di rilevabilità = 0

Confronto Teq PCDD/F per periodo e anno

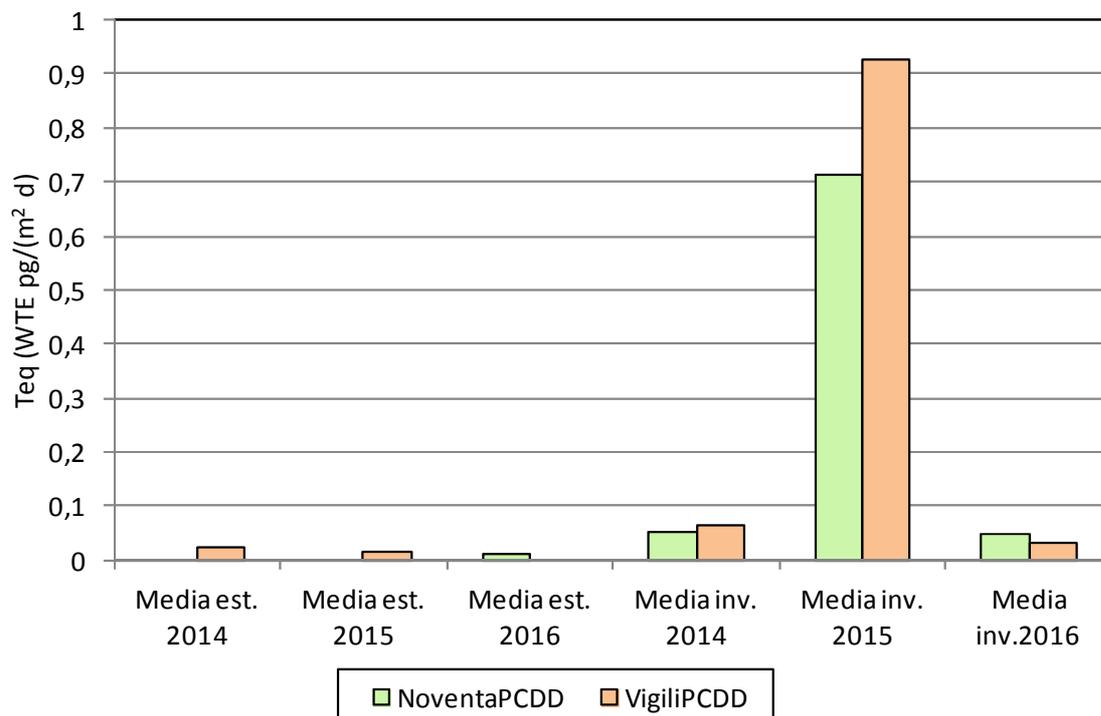


Figura 8. Confronto per PCDD/F di TEQ medio per periodo stagionale e per anno di campionamento nei due siti.

Confronto Teq PCB per periodo e anno

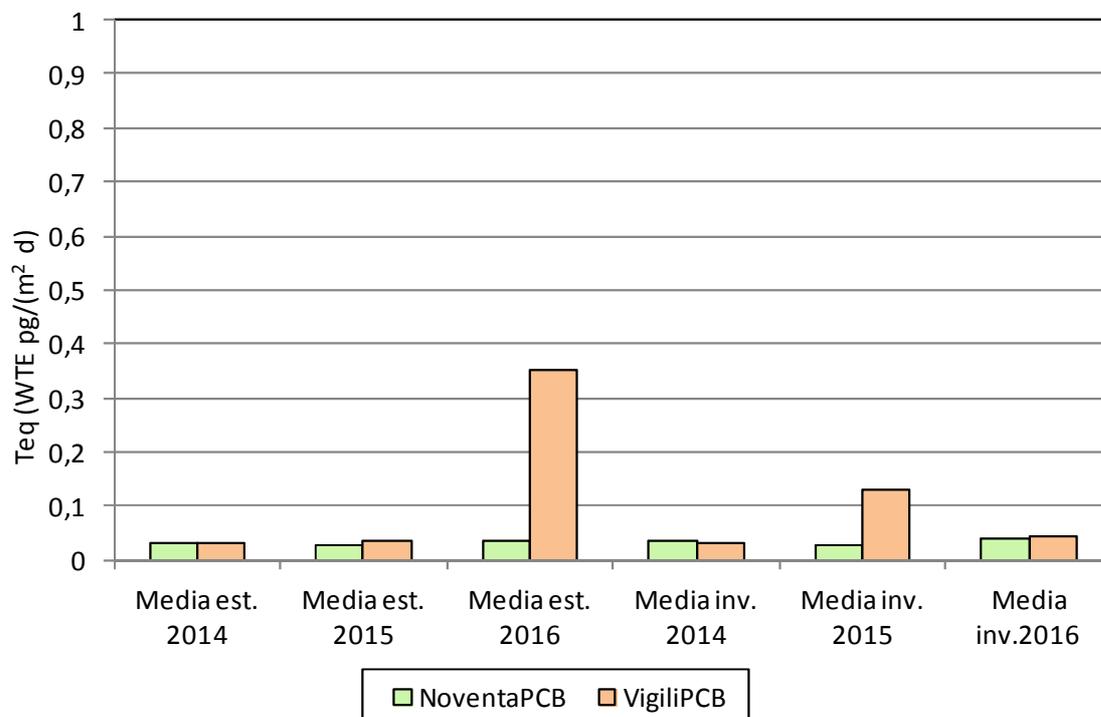


Figura 9. Confronto per PCB di TEQ medio per periodo stagionale e per anno di campionamento nei due siti.

Si può osservare nei due siti un andamento stagionale:

- per i PCDD/F si osserva che le deposizioni rilevate sono esigue nel periodo estivo, nel confronto tra i diversi anni si nota che viene interrotta nel 2016 la tendenza ad avere valori nulli nel sito di Noventa Padovana e valori esigui ma più alti nel sito di Padova – VVFF; nel periodo invernale le deposizioni rilevate aumentano in entrambe i siti e si attestano su valori almeno doppi di quelli del periodo estivo, non si osserva l'incremento avuto nel 2015 nel sito di Padova - VVFF;
- per i PCB si osserva che le deposizioni rilevate nel sito di Noventa Padovana non mostrano sensibili variazioni; nel sito relativo alla sede dei vigili del fuoco si nota un valore alto relativo al periodo estivo del 2016: è da tener conto che è stato utilizzato il dato relativo al campionamento di un mese effettuato ad aprile in quanto non sono disponibili i dati dei PCB relativi al campionamento di tre mesi.

Dall'analisi dei valori si può osservare che i valori di PCDD/F nei campioni di deposizioni effettuati è influenzato nel periodo invernale dall'utilizzo degli impianti di riscaldamento; gli stessi non sembrano influenzare in maniera evidente i valori di PCB che non evidenziano sensibili variazioni tra periodo invernale ed estivo.

I valori nei diversi anni possono evidenziare delle anomalie che tuttavia non vengono confermate negli anni precedenti e successivi.

8. Considerazioni finali

La quantità e la varietà di congeneri di diossine e furani raccolti nella stagione calda è sempre inferiore rispetto la stagione fredda. E' importante notare, in tutti i campioni, l'assenza della TCDD (TetraCloroDibenzoDiossina), il congenere più tossico.

Tutti i campioni sottoposti ad analisi hanno evidenziato un alto numero di dati "censurati" cioè con concentrazione inferiore al limite di rilevabilità/quantificazione (soprattutto per i congeneri di PCDD e PCDF).

Nel calcolo della Tossicità Equivalente, i risultati ottenuti con i due diversi approcci (upper bound e lower bound) nella somma pesata di addendi con valore quantificato e di addendi con valore inferiore al limite di rilevabilità, sono sempre ampiamente diversi tra loro.

Il peggioramento della sensibilità di misura non ha permesso di ottenere confronti significativi e l'approccio sperimentale non sembra in grado di fornire ulteriori elementi di valutazione.

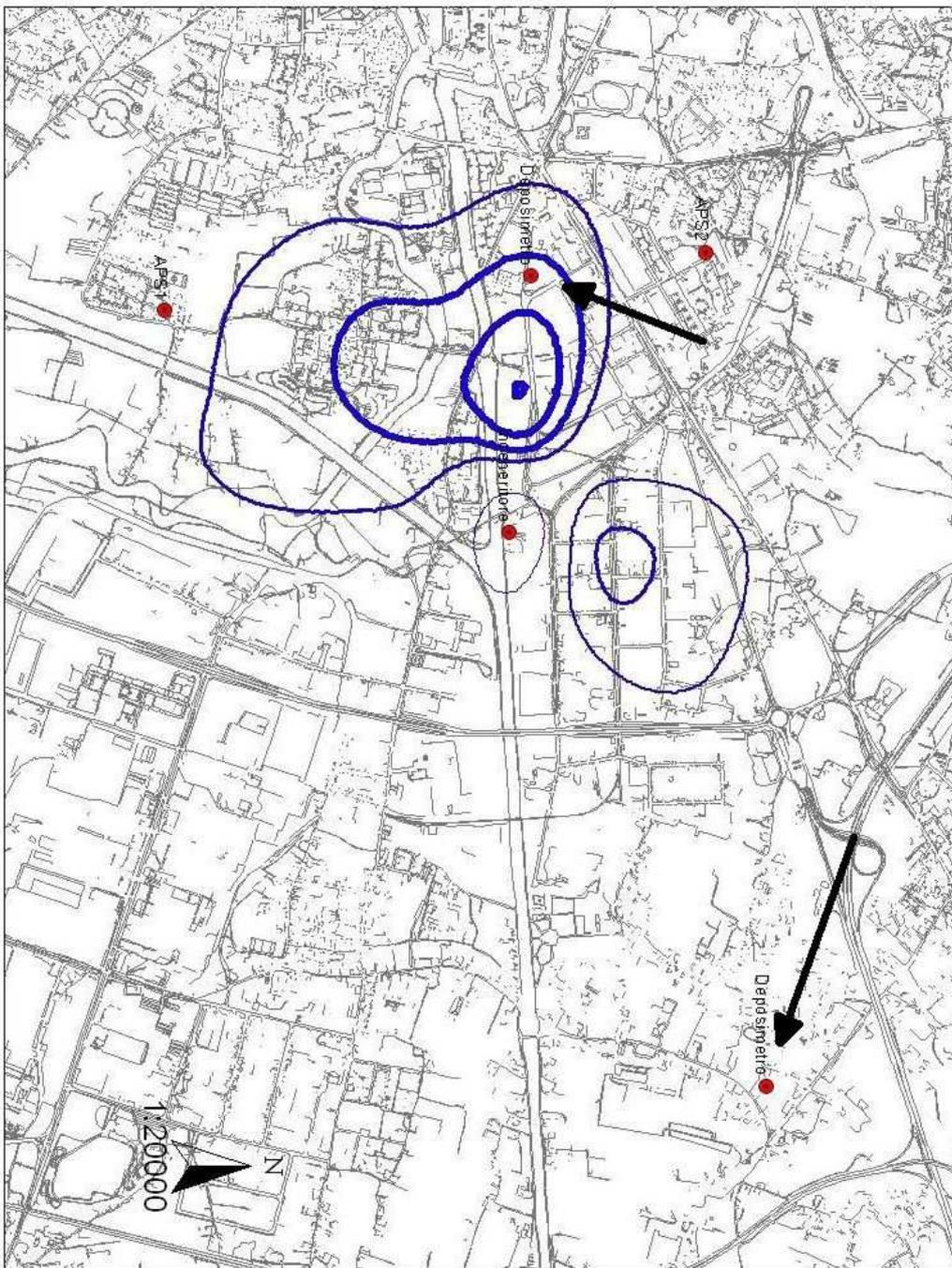
Nell'esame delle ricadute di microinquinanti organici non vi sono evidenze di un impatto significativo delle emissioni del termovalorizzatore San Lazzaro.

Riferimenti bibliografici

1. *Monitoraggio delle ricadute di composti organici persistenti (POPs) - Anno 2014 – 2015.* Beltramin I., Suman D., Cosma E.
2. *Microinquinanti organici in Provincia di Venezia. Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera.* Biancotto R., Vianello L., Zemello C., ARPAV, 2009.
3. *Campagna di Monitoraggio della Qualità dell'aria con approfondimento sui livelli dei microinquinanti organici in aria ambiente.* Biancotto R., Vianello L., Zemello C., ARPAV, 2010.
4. *Diossine, furani e PCB diossina-simili in Provincia di Treviso – Una prima valutazione conoscitiva sui livelli in aria ambiente di alcuni microinquinanti organici persistenti.* Rosa M., Bressan M., Iuzzolino C., Pick G., Steffan F., ARPAV, 2014.
5. *Misurazione delle deposizioni atmosferiche in ambiente rurale: utilizzo di campionatori deposimetrici ed interpretazione del dato ambientale e sanitario.* Esposito V., Maffei A., Assennato G., ARPA Puglia, 2012.
6. *Impatto delle deposizioni atmosferiche totali di POPs sull'ambiente e gli alimenti in prossimità di sorgenti industriali.* Esposito V., ARPA Puglia, 2014.
7. *Le deposizioni al suolo.* Settimo G., ISS, 2014.
8. *Diossine, Furani e Policlorobifenili. Indagine ambientale nella Regione Campania.* ISPRA, 2012.
9. *Microinquinanti organici ed inorganici nel comune di Mantova: studio dei livelli ambientali.* Viviano G., Mazzoli P., Settimo G., Rapporto ISTISAN 06/43, ISS 2006.
10. *Diossine Furani e PCB.* Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici APAT, 2006.
11. *Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche.* Menichini E., Settimo G., Viviano G., Istituto Superiore di Sanità, 2006.
12. *Bewertung von Schadstoffen , fur die keine Immissionswerte festgelegt sind.* Bericht des Landerausschusses fur Immissionsschutz (LAI), 2004.
13. *Deposition of dioxins in Flanders (Belgium) and a proposition for guide values.* Van Lieshoue L. et al., 2001.
14. *Proposal for environmental guideline values for atmospheric deposition of dioxins and PCBs. Final report.* Cornelis C., De Brouwere K., De Frè R., Goyvaerts M.P., Schoeters G., Swaans W., Van Holderbeke M., 2007.
15. *Threshold values for atmospheric deposition of dioxins and PCBs. First results of deposition of DL-PCB in Flanders (Belgium).* Desmedt M., Roekens E., De Frè R., Cornelis C., Van Holderbeke M., 2008.
16. *Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI).* WHO Consultation. WHO European Centre for Environmental and Health International Programme on Chemical Safety, 1998.
17. *Opinion of the Scientific Committee on Food on the Risk Assessment on Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food.* European Commission – Scientific Committee on Food, 2001.
18. *Environmental Surveillance of Incinerators: 2006-2009. Data on Dioxin/Furan Atmospheric Deposition and Associated Thresholds.* Bodenan F., Michel P., Cary L., Leynet A., Piantone P., 2011.

Allegato

Modello di ricaduta degli inquinanti immessi in aria dall'inceneritore proposta nel documento "Valutazione modellistica del contributo dell'inceneritore ai livelli di inquinamento atmosferico" inviata il 06/12/2013 prot. ARPAV n. 0127172



Dipartimento ARPAV Provinciale di Padova
Servizio Stato dell'Ambiente
Via Ospedale Civile, 24
35121 Padova
Italy
Tel. +39 049 8227801
Fax +39 049 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
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