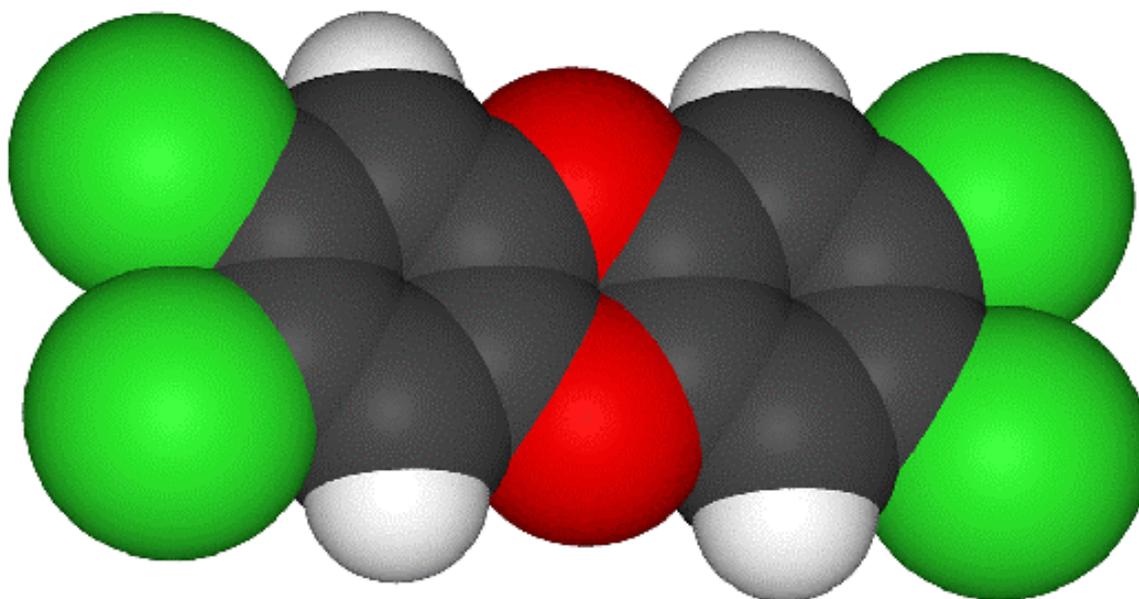




**Dipartimento Provinciale ARPAV di Venezia**  
Via Lissa, 6  
30174 Venezia Mestre Italy  
Tel. +39 041 5445511  
Fax +39 041 5445500  
e-mail: [dapve@arpa.veneto.it](mailto:dapve@arpa.veneto.it)

## **Microinquinanti organici in Provincia di Venezia**

### **Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera**



Dicembre 2009

A.R.P.A.V.  
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI VENEZIA  
SERVIZIO SISTEMI AMBIENTALI

Direttore Generale: Andrea Drago  
Direttore: Renzo Biancotto  
Dirigente: Luisa Vianello

**R. Biancotto, L.Vianello, C. Zemello**

Immagine di copertina: molecola della 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina

Hanno collaborato allo studio:

*Pianificazione dello studio e supervisione del Rapporto:* R. Biancotto, L. Vianello

*Elaborazione dei dati e redazione del Rapporto:* C. Zemello

*Campagne di monitoraggio:* E. Tarabotti, A. Boscolo, A. Buscato, S. Pistollato (Servizio Sistemi Ambientali – DAP VE)

*Controlli alle emissioni:* G. Trevisan, M. Zamengo, M. Zambon (Servizio Territoriale – DAP VE)

*Informazioni su impianti ed eventi incidentali:* E. Dell'Andrea, C. Ferrari, A. Monetti, A. Natale, M. Vesco, M. Ziron (Servizio Rischio Industriale e Bonifiche – DAP VE)  
A. Benassi, G. Conte (Dipartimento Provinciale di Padova)

*Attività analitiche:* L. Menegus, R. De Lorenzo, S. Ficotto, G. Formenton, A. Giarnio, V. Pengo (Dipartimento Regionale Laboratori)  
S. Raccanelli, M. Favotto (Consorzio Interuniversitario Nazionale Chimica per l'Ambiente)

*Si ringraziano:* S. Boato, M.Rosa, P. Salmaso

Tutti i diritti riservati. E' vietata la riproduzione anche parziale non espressamente autorizzata.

## PREMESSA

*L'interesse e l'impegno che da sempre ARPAV dedica alle tematiche relative alla Qualità dell'Aria, negli ultimi anni sono costantemente cresciuti.*

*Le diverse attività svolte in questa direzione sull'intero territorio regionale, grazie ad un opportuno coordinamento delle risorse disponibili, hanno permesso di portare a termine diversi progetti, volti ad approfondire la conoscenza di aspetti critici legati all'inquinamento atmosferico, spesso peculiari del territorio padano.*

*Nell'ambito delle attività promosse al fine di ampliare le conoscenze sullo stato della matrice "aria", si inserisce, ad esempio, un primo studio condotto dal Dipartimento Provinciale di Venezia e diffuso in Dicembre 2007 anche sul sito internet dell'Agenzia, riguardante la 'speciazione' del particolato fine, in relazione agli inquinanti inorganici, in alcuni siti del territorio provinciale interessati da differenti fonti di pressione e con diverse condizioni meteorologiche.*

*Da tempo la comunità scientifica è interessata a comprendere i rischi potenziali per l'uomo e l'ecosistema legati alla presenza dei principali microinquinanti organici, tra cui diossine (PCDD), furani (PCDF) e policlorobifenili (PCB).*

*In questo filone, l'Agenzia ha già partecipato in passato ad alcuni studi condotti per misurare l'impatto della zona industriale di Porto Marghera, in particolare mediante una prima indagine su tali contaminanti organici nei suoli.*

*La presente indagine focalizza invece l'attenzione sui livelli di microinquinanti organici nell'aria ambiente e sui profili emissivi legati ad alcune fonti di pressione presenti nel territorio veneziano.*

*Ad oggi, sullo scenario internazionale, non sono molti gli studi disponibili sull'inquinamento atmosferico da tali sostanze.*

*Lo studio fornisce inoltre informazioni preziose, di riferimento anche per altre realtà della regione, per comparare i livelli "acuti" spesso rilevati per brevi periodi, a seguito di incendi o di altri eventi incidentali.*

*Il Direttore Generale  
avv. Andrea Drago*

## INDICE

INTRODUZIONE	5
1. MICROINQUINANTI ORGANICI ED INORGANICI – caratteristiche chimico-fisiche - possibili fonti	7
1.1. PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs)	7
1.2. CARATTERISTICHE E COMPORTAMENTO DEI POPs	7
1.3. IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)	8
1.4. POLICLOROBIFENILI (PCB)	9
1.5. DIOSSINE E FURANI (PCDD/F)	9
1.6. ESACLOROBENZENE (HCB)	10
2. LINEE GUIDA ED INDICAZIONI NORMATIVE	12
2.1. INDICE DI TOSSICITÀ PER DIOSSINE E FURANI	12
2.2. INDICE DI TOSSICITÀ PER PCB	14
2.3. VALORI DI RIFERIMENTO	15
3. RACCOLTA DATI	16
3.1. CARATTERIZZAZIONE DEI DATI RACCOLTI	16
3.1.1. IMMISSIONI	16
3.1.2. EMISSIONI	19
3.2. SISTEMA DI RACCOLTA DEI DATI	22
3.2.1. ARCHIVIO DELLE IMMISSIONI	22
3.2.2. ARCHIVIO DELLE EMISSIONI	22
4. ELABORAZIONI	23
4.1 ANDAMENTI RILEVATI IN ARIA AMBIENTE	23
4.1.1 PM <sub>10</sub> , PM <sub>2,5</sub> e IPA	23
4.1.2 POLICLOROBIFENILI, DIOSSINE E FURANI	31
4.1.2.1 PCB-DL	33
4.1.2.2 PCDD e PCDF	42
4.1.3 ESACLOROBENZENE	50
4.1.4 POPs vs PARTICOLATO	52
4.1.5 CONFRONTO CON ALTRE ESPERIENZE NELL'AREA VENEZIANA – LO STUDIO DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE	57
4.2 EMISSIONI	59
4.2.1 IMPRONTE EMISSIVE DEGLI IMPIANTI	59
4.2.2 STIMA DELLE EMISSIONI	65
5. CONCLUSIONI	67
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	71

## INTRODUZIONE

La valutazione della qualità dell'aria, in un'area nella quale sono presenti sia centrali termoelettriche, sia impianti industriali ed artigianali, sia insediamenti abitativi, sia rilevanti sorgenti di traffico veicolare ed acqueo, risulta sempre complessa. In generale una serie di inquinanti può essere rilevata in continuo mediante sistemi automatici di monitoraggio, ma per diversi di essi, aventi un preminente interesse igienico-sanitario, la valutazione della loro presenza necessita di campagne 'ad hoc' e di specifiche tecniche di prelievo ed analisi.

E' questo il caso dei microinquinanti organici, tra cui diossine (PCDD), furani (PCDF) e policlorobifenili (PCB), la cui presenza in aria ambiente è oggetto del presente studio e per i quali è stato elaborato un apposito piano di monitoraggio.

E' noto come tali inquinanti organici persistenti (POPs), una volta prodotti ed emessi nell'ambiente, tendano ad accumularsi preferenzialmente nel suolo e nei sedimenti ed a trasferirsi successivamente alla catena alimentare, concentrandosi in particolare in organismi ed alimenti con elevato contenuto lipidico.

E' comunque importante conoscerne i livelli nell'aria ambiente, per monitorare l'evoluzione della qualità dell'aria al mutare delle caratteristiche emissive delle fonti presenti nel territorio e per avere livelli di riferimento sul lungo periodo, con cui confrontare sia eventuali valori acuti nel corso di particolari eventi incidentali, sia stime previsionali nell'ambito della pianificazione di nuove fonti emissive.

L'attività svolta nel presente studio si è articolata in più fasi: produzione dei dati, successiva elaborazione, analisi dei risultati, confronto con i riferimenti presenti in letteratura.

Allo scopo di indagare possibili corrispondenze della distribuzione di questi contaminanti in aria ambiente con quella dei profili emissivi di alcune fonti di pressione, i dati raccolti sono di due tipi: dati relativi alle immissioni, ottenuti svolgendo apposite campagne di monitoraggio; dati relativi alle emissioni, provenienti da controlli a camino eseguiti da ARPAV presso le singole aziende e/o da autocontrolli delle medesime aziende.

I dati emissivi riassumono, prevalentemente, gli esiti di un paio d'anni di controlli (fino a febbraio 2009). Tra gli impianti attivi nel territorio veneziano si ricordano in particolare un termovalorizzatore di Rifiuti Solidi Urbani, due centrali termoelettriche a carbone, una delle quali con due gruppi "ambientalizzati" in regime di co-combustione carbone-CdR, una raffineria, un termocombustore di sfiati gassosi, un inceneritore di residui liquidi clorurati, un inceneritore di rifiuti industriali pericolosi liquidi e fanghi, tutti presenti nell'area di Porto Marghera.

Sono inoltre operativi impianti di seconda fusione di rottame ferroso e tre impianti crematori, alcuni dei quali hanno rivelato un peso emissivo significativo, sicuramente da approfondire.

Per completezza di informazione e per eventuali comparazioni, sono stati riportati anche dati relativi ad altri impianti, non ubicati nel territorio provinciale, ove il Dipartimento ha collaborato alla realizzazione dei controlli a camino.

Non è stato, invece, affrontato il tema degli impianti a biomassa che meritano sicuramente uno studio specifico.

Nella programmazione del piano di monitoraggio, relativo a questo studio, per indagare eventuali stagionalità, sono state previste tre campagne di monitoraggio, nell'arco del periodo febbraio 2008 – febbraio 2009.

Dette campagne di monitoraggio sono state svolte contemporaneamente in sei specifiche postazioni, ricadenti nel territorio della Provincia di Venezia, al fine di permettere un confronto fra siti, caratterizzati da fonti di pressione differenti.

Le posizioni scelte includono: il sito di Noale, canyon urbano fortemente influenzato dal traffico veicolare, in particolare pesante, il sito di Moranzani/Malcontenta, sostanzialmente interessato dalle ricadute industriali di Porto Marghera, il sito rurale di background remoto di Concordia Sagittaria ed i tre siti di background urbano di Mestre-via Lissa (interessato da traffico, attività artigianali, abitazioni e linee ferroviarie), di Sacca Fisola (Venezia insulare) e di Mestre-San Giuliano (parco pubblico attiguo alla Laguna di Venezia).

Oltre a determinare diossine, furani e PCB, sono stati campionati e analizzati:  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$ , Idrocarburi Policiclici Aromatici e, nella prima parte dello studio, anche Esaclorobenzene.

Terminate le campagne di monitoraggio e raccolti i Rapporti di Prova analitici dei controlli sulle emissioni a camino, sono stati realizzati due archivi informatici 'ad hoc', che hanno rappresentato l'input per le successive elaborazioni.

Le analisi statistiche condotte sui dati a disposizione hanno permesso di valutare la presenza di tali sostanze nell'aria ambiente, anche in relazione alla relativa tossicità, e di confermare alcuni andamenti riportati in letteratura.

Alcuni limiti di robustezza statistica sono purtroppo presenti in vari punti dello studio, principalmente a seguito delle limitate risorse disponibili e degli alti costi delle indagini.

E' stata anche valutata la stagionalità ed è stata analizzata la presenza dei diversi congeneri nell'aria ambiente per cercare eventuali collegamenti con i medesimi congeneri nelle emissioni delle diverse sorgenti.

## 1. MICROINQUINANTI ORGANICI ED INORGANICI – caratteristiche chimico-fisiche - possibili fonti

Lo studio dei livelli ambientali di microinquinanti organici ed inorganici nell'area di Venezia ha preso in considerazione:

- composti organici appartenenti alla famiglia dei Contaminanti Organici Persistenti, noti anche con l'acronimo POPs (dall'inglese Persistent Organic Pollutants); in particolare, Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), Policlorobifenili (PCB), policlorodibenzodiossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) ed Esaclorobenzene;
- il materiale particolato aerodisperso a diversa granulometria (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>).

Il presente lavoro ha posto quindi l'attenzione su un gruppo di contaminanti accomunati da varie caratteristiche simili, delle quali la più importante è la lunga persistenza nell'ambiente. Argomentazioni più esaurienti in proposito sono presenti nel seguito.

### 1.1. PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs)

I POPs sono sostanze chimiche molto resistenti che, una volta immesse nell'aria, nell'acqua o nel terreno, a causa della loro scarsa degradabilità, permangono nell'ambiente per lungo tempo. Alcuni POPs, come i PCB ed alcuni insetticidi, sono prodotti artificialmente mentre altri, come diossine e furani, derivano dalla combustione di sostanze chimiche organiche e da processi industriali.

Verso la fine degli anni '70 gli insetticidi e gli altri POPs sono stati vietati o sottoposti a restrizioni d'uso in molti paesi. Tuttavia alcuni degli insetticidi sono ancora in uso in alcune parti del mondo dove sono considerati essenziali per proteggere la salute pubblica.

I tre composti chimici e sottoprodotti industriali di maggiore importanza sono PCB, diossine e furani. I PCB sono prodotti artificialmente ma sono di solito rilasciati nell'ambiente involontariamente.

### 1.2. CARATTERISTICHE E COMPORTAMENTO DEI POPs

I POPs sono composti chimici sintetici con le seguenti proprietà:

- sono tossici e possono causare problemi per la salute dell'uomo e degli animali
- sono chimicamente stabili e non si degradano facilmente nell'ambiente
- sono lipofili (si legano facilmente ai grassi) e perciò sono facilmente solubili nei grassi. Per questo si concentrano nei tessuti grassi degli organismi, anziché inserirsi nella parte acquosa delle cellule. Questo attribuisce persistenza alla sostanza chimica nel biota grazie anche al fatto che il metabolismo è lento e i POPs possono bioaccumularsi lungo la catena alimentare

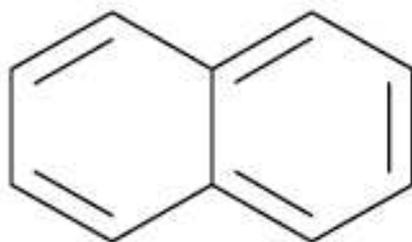
- in sistemi acquatici e nei suoli si concentrano nei solidi, in particolare nelle frazioni organiche, evitando la fase acquosa
- hanno la propensione ad entrare in fase gassosa a temperatura ambiente. Perciò essi possono volatilizzare dai suoli, dalla vegetazione e dai corpi idrici verso l'atmosfera, muovendosi lungo grandi distanze a causa della loro resistenza alle reazioni chimiche in atmosfera. Il ciclo di volatilizzazione e la deposizione possono essere ripetuti molte volte, con il risultato che i POPs potrebbero accumularsi in un'area lontana da dove sono stati utilizzati o emessi [5].

Per quanto sopra esposto la contaminazione da POPs è estesa perché sono chimicamente stabili, bioaccumulano e circolano globalmente per mezzo dell'atmosfera, degli oceani e di altro mezzo.

### 1.3. IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)

Il termine **IPA** è l'acronimo di **Idrocarburi Policiclici Aromatici**, una classe numerosa di composti organici, tutti caratterizzati strutturalmente dalla presenza di due o più anelli aromatici condensati fra loro, di cui il più conosciuto è sicuramente il benzo(a)pirene. Gli IPA costituiti da tre a cinque anelli possono essere presenti sia come gas che come particolato, mentre quelli caratterizzati da cinque o più anelli tendono a presentarsi per lo più in forma solida. Sono poco solubili o del tutto insolubili in acqua; la solubilità diminuisce all'aumentare del loro peso molecolare. Sono altamente lipofili. Nella forma più pura gli IPA si presentano solidi e trasparenti, oppure bianchi o di un colore che va dal giallo chiaro al verde pallido. Questa tipologia di inquinanti si forma nel corso delle combustioni incomplete di prodotti organici come il carbone ed il petrolio; molti vengono utilizzati per condurre delle ricerche e alcuni vengono sintetizzati artificialmente; in alcuni casi si impiegano nella produzione di coloranti, plastiche, pesticidi e medicinali. Le principali sorgenti industriali di IPA, invece, comprendono le aziende che lavorano i metalli grezzi, le raffinerie di petrolio, gli impianti per la produzione di carbon coke, le industrie che producono la carta, le industrie chimiche e quelle plastiche. Per la grande quantità di combustibile fossile utilizzato possono risultare delle fonti rilevanti anche le centrali energetiche. Anche gli inceneritori di rifiuti e i depositi di sostanze tossiche possono rappresentare delle sorgenti di importanza primaria.

Per quanto riguarda il loro destino gli IPA sono per la maggior parte adsorbiti e trasportati da particelle carboniose (fuliggine) emesse dalle stesse fonti che gli hanno originati. Per questa loro relativa stabilità gli IPA si possono riscontrare anche a grandi distanze in località remote e molto lontane dalle zone di produzione.



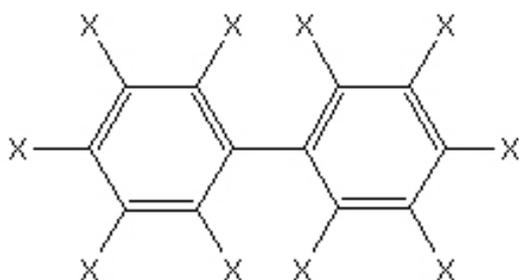
*Figura 1 - Formula di struttura del Naftalene*

#### 1.4. POLICLOROBIFENILI (PCB)

I PCB (Policlorobifenili) sono composti organici di sintesi clorurati, con struttura simile al bifenile, ma con la fondamentale differenza che alcuni atomi di idrogeno vengono sostituiti con atomi di cloro (fino ad un massimo di dieci). La formula generica dei PCB è perciò  $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ .

Dal punto di vista chimico-fisico si tratta di composti estremamente stabili (da cui la sostanziale non infiammabilità), dalle ottime proprietà dielettriche. La loro stabilità è tuttavia anche responsabile della loro persistenza nell'ambiente. Sono inoltre caratterizzati da una bassa solubilità in acqua e da una bassa volatilità e sono tutti molto solubili nei solventi organici, negli oli e nei grassi. Proprio per queste loro caratteristiche i PCB sono stati estensivamente impiegati, sin dagli anni '30, nel settore elettrotecnico in qualità di isolanti (nei condensatori a partire dal 1931 e nei trasformatori dal 1933). Il loro utilizzo non è stato limitato, tuttavia, al comparto elettrotecnico: i PCB sono stati impiegati anche come lubrificanti, in fluidi per impianti di condizionamento, nella preparazione delle vernici (in alcuni mobili, ad esempio, la presenza di PCB nelle vernici può raggiungere il 10%), di carte impregnate per usi particolari (fra cui la comune carta carbone) e, tra il 1955 ed il 1975, furono additivati ai sigillanti di giunti di edifici in calcestruzzo allo scopo di incrementarne l'elasticità. Ecco perché fra le sorgenti primarie di PCB vengono citati [15], nell'ambito delle costruzioni, i sigillanti ad elasticità permanente e l'intonaco ottenuto macinando pietre colorate. Nel tempo la resistenza all'azione di agenti chimici e biologici, nonché l'uso indiscriminato, hanno reso i PCB inquinanti ambientali pressoché ubiquitari.

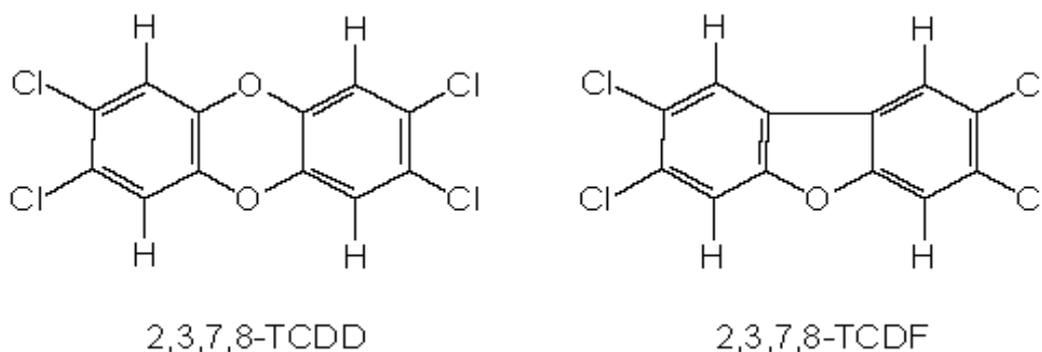
Al giorno d'oggi i PCB sono considerati, per la loro tossicità, nei confronti dell'uomo e dell'ambiente, tra gli inquinanti più pericolosi poiché la loro grande stabilità ai diversi attacchi chimici li rende difficilmente degradabili acuendo l'effetto di bioaccumulazione negli organismi viventi.



*Figura 2 - Formula di struttura dei PCB. La X può rappresentare atomi di H o di Cl.*

#### 1.5. DIOSSINE E FURANI (PCDD/F)

Il termine "diossine" si riferisce ad un gruppo di 210 composti chimici aromatici policlorurati, divisi in due famiglie e simili per struttura, formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro, detti congeneri. 75 congeneri hanno struttura chimica simile a quella della policlorodibenzo-diossina (PCDD) e 135 hanno struttura simile al policlorodibenzo-furano (PCDF); 17 di questi congeneri, sono considerati tossicologicamente rilevanti. Sono sostanze inodori, termostabili, insolubili in acqua e fortemente liposolubili. Nella figura seguente sono riportate, a titolo esemplificativo, le strutture della tetraclorodibenzodiossina e del tetraclorodibenzofurano.



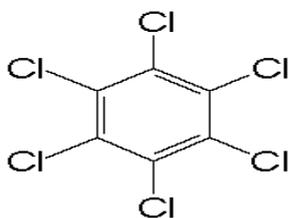
*Figura 3 - Formule di struttura di 2,3,7,8-TCDD e di 2,3,7,8-TCDF*

Le diossine sono immesse nell'ambiente da varie sorgenti e possono essere trasportate per lunghe distanze nell'atmosfera. Questi composti infatti sono presenti quasi ovunque nell'ecosistema - aria, acqua e suolo - e nella maggior parte dei casi a livelli molto bassi. In natura vengono rilasciate in particolare durante gli incendi boschivi e le eruzioni vulcaniche; le attività umane responsabili della loro formazione sono riconducibili alle emissioni di fonderie, di industrie che producono pasta di legno, carta, erbicidi fenolici e conservanti clorati per il legno, di inceneritori di rifiuti, di centrali a combustibili fossili, di veicoli a motore, di stufe a legna, etc., ed in generale avviene nel corso di combustioni non controllate. La principale via di esposizione per l'uomo a diossine e furani è l'ingestione di alimenti ad alto tenore lipidico contaminati, come pesce e mammiferi marini, grassi, carne e prodotti caseari.

#### 1.6. ESACLOROBENZENE (HCB)

L'esaclorobenzene (HCB) è un composto organico clorurato derivato dal benzene la cui formula è:  $C_6Cl_6$

Esso rientra nella più ampia categoria dei policlorobenzene, variamente utilizzati come pesticidi e fungicidi. Oltre a questo, viene utilizzato come antiossidante, intermedio chimico per la produzione di coloranti e nelle sintesi organiche, plastificante, conservante del legno e nelle composizioni pirotecniche per usi militari.



*Figura 4 - Formula di struttura di HCB.*

Rientra nella categoria degli inquinanti organici persistenti ed è perciò caratterizzato da alta stabilità (e conseguente alta persistenza ambientale). E' inoltre poco solubile e possiede una bassa tensione di vapore. L'esaclorobenzene è considerato sicuramente cancerogeno per gli animali, mentre è classificato come probabilmente cancerogeno per l'uomo dall'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC).

Le attività che possono essere principalmente fonte di emissione di esaclorobenzene sono rappresentate da: agricoltura, conservazione del legname, industria dei prodotti chimici inorganici ed organici, industria dei prodotti tossici e corrosivi, pirotecnica, produzione di coloranti e colori, produzione di esplosivi da scoppio e da lancio; propellenti, produzione di gomma sintetica, produzione di pitture e vernici, produzione di polimeri sintetici ed artificiali e produzione di prodotti fitosanitari.

## 2. LINEE GUIDA ED INDICAZIONI NORMATIVE

Il panorama normativo relativo agli inquinanti presi in considerazione nel presente studio si differenzia a seconda che si considerino le concentrazioni misurate in aria ambiente o le emissioni a camino.

La normativa di riferimento per i valori limite di emissione in atmosfera annovera il D.Lgs. 152/2006 (per gli impianti produttivi) ed il D.Lgs. 133/2005 (per l'incenerimento e co-incenerimento dei rifiuti). Per gli impianti a maggiore impatto ambientale il D.Lgs. 59/2005 recepisce la Direttiva Europea "IPPC" (Integrated Pollution Prevention and Control), richiamando l'importanza delle migliori tecnologie disponibili.

Per quanto riguarda le concentrazioni in aria ambiente, il DM 60/02 stabilisce i valori limite per le polveri PM<sub>10</sub>. Il D.Lgs. 3 agosto 2007, n° 152, stabilisce i valori obiettivo per gli idrocarburi policiclici aromatici. Inoltre la direttiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 21 maggio 2008 relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa, che deve essere recepita dagli Stati membri entro l'11 giugno 2010, fissa il valore limite annuale per il PM<sub>2.5</sub> di 25 µg/m<sup>3</sup>, da raggiungere entro il 1 gennaio 2015 con un margine di tolleranza annualmente decrescente (Allegato XIV).

In ogni caso lo scopo del presente lavoro non è tanto quello di confrontare i valori puntuali misurati con gli eventuali limiti di riferimento quanto quello di indagare e conoscere la formazione e la presenza dei microinquinanti organici nel territorio provinciale.

Coerentemente con questo l'analisi presentata si propone di 'quantificare' tali contaminanti, anche utilizzando il concetto di 'indice di tossicità'.

### 2.1. INDICE DI TOSSICITÀ PER DIOSSINE E FURANI

Come anticipato tutti i composti caratterizzati da struttura chimica simile alla 2,3,7,8 TCDD e metabolicamente persistenti producono un analogo spettro di risposte tossicologiche e biologiche sugli organismi, in quanto vengono legati con elevata affinità all'Ah-recettore.

Dei 210 congeneri che costituiscono la famiglia delle diossine e dei furani solo 16 hanno mostrato proprietà simili alla 2,3,7,8 TCDD. Questa unitarietà di meccanismi ed effetti ha portato allo sviluppo di uno schema per la valutazione della tossicità di tali composti, il sistema TEQ (tossicità equivalente), in cui a ciascun composto 'diossina-simile' viene assegnato un fattore di tossicità equivalente TEF, che è la misura della tossicità di tale composto in confronto al congenere più tossico, la 2,3,7,8 TCDD, a cui è assegnato un valore di TEF pari a 1. Così, mentre alcuni composti 'diossina-simili' sono estremamente persistenti, altri, come il 2,3,7,8 tetraclorodibenzofurano (2,3,7,8 TCDF), vengono metabolizzati in modo relativamente rapido e quindi eliminati mentre altri ancora, come la 2,3,7,8 octaclorodibenzo-*p*-diossina, sono scarsamente assorbiti.

Tutti questi diversi comportamenti sono incorporati nel TEF di ciascun congenere.

I 17 congeneri che hanno un interesse tossicologico sono i seguenti:

#### 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), in cui tutti gli atomi di idrogeno degli anelli aromatici sono stati sostituiti con atomi di cloro.

#### FURANI:

- 2,3,7,8 tetraclorodibenzofurano (2,3,7,8 TCDF)
- 1,2,3,7,8 pentaclorodibenzofurano (1,2,3,7,8 PeCDF)
- 2,3,4,7,8 pentaclorodibenzofurano (2,3,4,7,8 PeCDF)
- 1,2,3,4,7,8 esaclorodibenzofurano (1,2,3,4,7,8 HxCDF)
- 1,2,3,6,7,8 esaclorodibenzofurano (1,2,3,6,7,8 HxCDF)
- 1,2,3,7,8,9 esaclorodibenzofurano (1,2,3,7,8,9 HxCDF)
- 2,3,4,6,7,8 esaclorodibenzofurano (2,3,4,6,7,8 HxCDF)
- 1,2,3,4,6,7,8 eptaclorodibenzofurano (1,2,3,4,6,7,8 HpCDF)
- 1,2,3,4,7,8,9 eptaclorodibenzofurano (1,2,3,4,7,8,9 HpCDF)
- octaclorodibenzofurano (OCDF), in cui tutti gli atomi di idrogeno degli anelli aromatici sono stati sostituiti con atomi di cloro.

Attualmente esistono due sistemi per la misura della tossicità equivalente delle diossine e dei furani. Il primo, sviluppato in ambito NATO, è utilizzato principalmente per misurare i livelli di concentrazione delle diossine nelle diverse matrici ambientali (acqua, aria, suolo) in relazione agli standard di qualità stabiliti da norme o regolamenti (sistema I-TE, International Toxicity Equivalent).

Il secondo, sviluppato dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, è utilizzato per valutare il grado di tossicità di questi composti in relazione agli effetti sulla salute umana (sistema WHO-TE, World Health Organization).

In pratica, il valore di concentrazione di 'diossina equivalente' complessivo di un campione è ottenuto sommando i valori di concentrazione dei singoli congeneri dopo averli moltiplicati per i rispettivi fattori di tossicità equivalente.

	I-TE NATO, 1988	WHO-TE WHO, 1997
<b>poli-cloro-<i>p</i>-dibenzodiossine PCDD</b>		
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
<b>poli-clorodibenzofurani PCDF</b>		
2,3,7,8 TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8 PeCDF	0.05	0.05
2,3,4,7,8 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 1 – Fattori di tossicità equivalente I-TE e WHO-TE per diossine e furani*

## 2.2. INDICE DI TOSSICITÀ PER PCB

Il sistema WHO-TE è stato sviluppato anche per altri contaminanti organici persistenti, in particolare per i PoliCloroBifenili (PCB).

La persistenza e la tossicità dei PCB dipendono non solo dal numero ma anche dalla posizione occupata dagli atomi di cloro nella molecola.

A questo proposito 12 PCB hanno proprietà tossicologiche molto simili a quelle delle diossine e per questo motivo vengono chiamati PCB 'diossina-simili' o PCB-DL ('dioxin-like') e l'OMS ha fissato anche per questi composti dei fattori di tossicità equivalente, che consentono quindi di valutare la loro tossicità cumulativamente a quella delle diossine.

<b>PCB-DL</b>	<b>WHO-TE WHO, 1997</b>
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 2 - Fattori di tossicità equivalente WHO-TE per PCB-DL*

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 ad aggiornare i documenti normativi. Nel presente lavoro, quindi, si prendono a riferimento i fattori del 1997.

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 la minore tossicità è compensata dal fatto che i PCB sono generalmente presenti a livelli ambientali più elevati rispetto alle diossine.

### 2.3 VALORI DI RIFERIMENTO

Fissato, quale parametro di riferimento, l'indice di tossicità, si può osservare come in letteratura e nella normativa non vengano generalmente riportati valori limite di riferimento per la concentrazione di diossine, furani e PCB nell'aria ambiente.

In Italia la Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale ha riportato, in un Parere rilasciato nella seduta del 12/02/1988, un limite massimo tollerabile per PCDD e PCDF pari a 40 fg/m<sup>3</sup> in unità I-TE; tale valore non risulta tuttavia più ripreso in altri documenti o atti normativi.

In Germania, nel quadro della riduzione del rischio di cancro della popolazione, la Commissione degli Stati Federali per la protezione dalle Immissioni (LAI) nel 1992 ha scelto un gruppo di sette sostanze cancerogene di interesse ambientale tra le quali anche la diossina 2,3,7,8-TCDD.

In questo contesto la Commissione ha previsto due scenari a rischio diverso, ai quali corrispondono delle concentrazioni diverse per le sette sostanze.

Nel primo scenario, al quale corrisponde un rischio globale di 1:1000 di incremento della patologia cancerogena, la concentrazione della 2,3,7,8-TCDD ammonta a 40 fg/m<sup>3</sup>.

Nel secondo scenario, con un rischio globale di incremento della patologia cancerogena di 1:2500, la concentrazione per la stessa molecola ammonta a 16 fg/m<sup>3</sup>.

Si fa notare che viene considerata solo una particolare molecola, la cosiddetta "diossina di Seveso", e non tutti gli isomeri e congeneri.

Nel 1994 la stessa Commissione ha proposto, ai fini della valutazione di impatto ambientale, tenuto conto della bassa assunzione inalatoria dei PCDD/F rispetto a quella per via alimentare, un limite in aria di 150 fg I-TE/m<sup>3</sup> per i composti di questa classe ed un limite di deposizione di 15 pg I-TE/m<sup>2</sup>d.

In seguito alla elaborazione di una nuova valutazione tossicologica congiunta delle diossine e dei PCB diossina-simili da parte dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO), la stessa commissione LAI ha proposto, in un rapporto pubblicato nel 2004, un limite di 150 fg/m<sup>3</sup> per la concentrazione globale in aria di PCDD/F e PCB-DL, espressi però come WHO-TEQ.

A tale limite viene affiancato un limite per le deposizioni di 4 pg/m<sup>2</sup>d, espresse come WHO-TEQ.

### 3. RACCOLTA DATI

#### 3.1. CARATTERIZZAZIONE DEI DATI RACCOLTI

Come già anticipato i dati raccolti sono di due tipi:

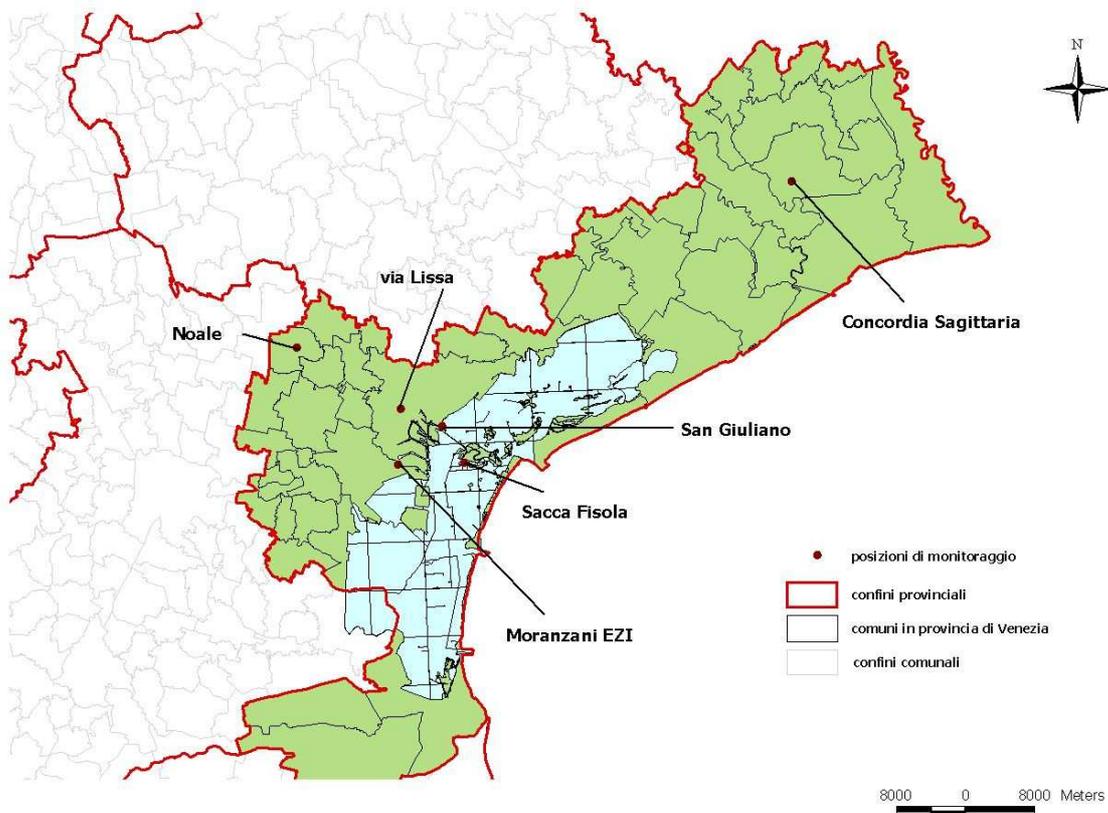
- dati relativi alle immissioni, ottenuti svolgendo apposite campagne di monitoraggio;
- dati relativi alle emissioni, provenienti da controlli a camino eseguiti da ARPAV presso le singole aziende e/o da autocontrolli.

##### 3.1.1. IMMISSIONI

Sono state condotte tre campagne di misura:

1. febbraio 2008 (2 giornate di campionamento)
2. giugno – luglio 2008 (2 giornate di campionamento)
3. gennaio – febbraio 2009 (6 giornate di campionamento)

in 6 posizioni ricadenti nel territorio della Provincia di Venezia.  
I siti di misura sono evidenziati nella figura che segue.



*Figura 5 – Localizzazione delle posizioni di monitoraggio*

Sono state considerate la stazione “hot spot” da traffico di Noale, la stazione industriale di Moranzani/Malcontenta (c/o postazione di Ente Zona Industriale), la stazione rurale di background remoto di Concordia Sagittaria e le stazioni di background urbano di via Lissa a Mestre, del Parco di San Giuliano attiguo alla Laguna di Venezia e della stazione insulare di Sacca Fisola.

La stazione di monitoraggio di Noale è collocata in prossimità di un incrocio con elevato passaggio di veicoli, specie pesanti, circondata da edifici (*street canyon*); in queste condizioni la naturale ventilazione è particolarmente ridotta e si possono raggiungere concentrazioni molto elevate di inquinanti atmosferici (*hot spot*).

Gli **inquinanti considerati** sono:

1. PM<sub>10</sub>
2. PM<sub>2,5</sub>
3. Idrocarburi Policiclici Aromatici
4. policlorodibenzodiossine
5. policlorodibenzofurani
6. policlorobifenili
7. esaclorobenzene (solo durante la prima campagna di monitoraggio)

### **Campionamento del particolato e degli IPA**

Presso le stazioni di Moranzani/Malcontenta, via Lissa e San Giuliano, sono stati utilizzati due campionatori sequenziali Zambelli LVS (Low Volume Sampler), uno per il particolato PM<sub>10</sub>, l'altro per il PM<sub>2,5</sub>; la portata nominale è di 38.33 l/min (2.3 m<sup>3</sup>/h); i cicli di prelievo sono stati di 24 ore ed i filtri utilizzati sono in fibra di vetro, del diametro di 47 mm. Al termine del campionamento è stata prevista la determinazione gravimetrica del particolato e la determinazione degli IPA mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni HPLC.

Presso la stazione di Sacca Fisola il PM<sub>10</sub> è stato determinato tramite un analizzatore automatico marca OPSIS, modello SN 200, che impiega una sorgente radioattiva di Carbonio 14: il principio di misura si basa sul metodo dell'attenuazione dei raggi beta. La portata di campionamento è stata di 16.67 l/min (1 m<sup>3</sup>/h); i cicli di prelievo sono stati di 24 ore, con lettura giornaliera, ed i filtri utilizzati erano in nitrato di cellulosa, con diametro pari a 47 mm.

A Noale durante la prima campagna è stato utilizzato un analizzatore automatico di PM<sub>10</sub> marca Environment, modello MP101M. Il principio di misura è sempre l'attenuazione dei raggi beta, con sorgente di Carbonio 14. La portata di campionamento è stata di 16.67 l/min (1 m<sup>3</sup>/h); i cicli di prelievo sono stati di 24 ore, con lettura bioraria su filtri in fibra di vetro a nastro. Durante la seconda e la terza campagna, è stato utilizzato un campionatore volumetrico HVS (High Volume Sampler) marca TCR Tecora, modello ECHO PM. Questo strumento è dotato di unica membrana filtrante da 150 mm di diametro ed opera ad un flusso costante di 500 l/min (30 m<sup>3</sup>/h). Al termine del campionamento di 24 ore è stata prevista la determinazione gravimetrica del particolato e la determinazione degli IPA mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni HPLC.

Infine a Concordia Sagittaria è stato utilizzato un campionatore volumetrico sequenziale LVS della ditta TCR Tecora, modello SkyPost PM. La portata nominale è di 16.67 l/min (1 m<sup>3</sup>/h); i cicli di prelievo sono stati di 24 ore ed i filtri utilizzati sono in fibra di vetro, con diametro pari a 47 mm.

### **Campionamento di diossine, furani e PCB**

Per il campionamento è stato utilizzato un campionatore volumetrico HVS marca TCR Tecora, modello ECHO PUF. Sono stati utilizzati dei filtri in fibra di vetro del diametro di 100 mm per il campionamento delle polveri totali ed una cartuccia di PUF (schiuma poliuretana purificata) per il campionamento dei composti organici. La portata nominale di esercizio è di 150 l/min (9 m<sup>3</sup>/h); i cicli di prelievo sono stati di 24 ore.

## Metodologia di analisi

I dati di microinquinanti relativi alla prima campagna di monitoraggio sono stati forniti dal Laboratorio del Consorzio Interuniversitario INCA di Marghera mentre le analisi successive sono state condotte presso il laboratorio di ARPAV. A differenza di quest'ultimo il laboratorio di INCA ha analizzato sui campioni raccolti anche l'esaclorobenzene e 17 congeneri dei PCB che si aggiungono ai 12 diossin-like.

Il metodo di analisi per diossine, furani e PCB quantifica contestualmente le diossine ed i furani in fase di vapore, fermatisi nel PUF, con quelle adsorbite sul particolato depositato sul filtro, questo perché alcuni dei composti volatilizzano dal filtro e vengono raccolti dalla schiuma poliuretana adsorbente (PUF). Per esempio, durante il campionamento, la maggior parte delle OCDD sono raccolte dal filtro mentre la maggior parte delle TCDD dal PUF. Diossine e furani delle altre famiglie sono distribuite tra la fase vapore e la fase adsorbita sul particolato dell'aria-ambiente. In questo metodo perciò il filtro ed il PUF vengono analizzati insieme fin dalla prima fase di estrazione.

Durante tutta la preparazione del campione si utilizza vetreria silanizzata.

Il campione composto da filtro più PUF viene drogato con una quantità nota di standard interni di processo, una miscela di PCDD/PCDF marcati con  $^{13}\text{C}_{12}$  che permetterà la determinazione dei recuperi. Il campione viene sottoposto ad estrazione mediante estrattore automatico che opera con solventi ad alte pressioni (ASE300, miscela acetone-diclorometano).

L'estratto così ottenuto è soggetto ad una procedura di purificazione manuale mediante colonnina multistrato a base di acido solforico concentrato.

Successivamente si esegue una purificazione automatica per mezzo del Power Prep che permette inoltre la separazione delle PCDD/PCDF dai PCB-DL. Il sistema è costituito da tre colonne monouso in teflon contenenti gel di silice e acido solforico, allumina e carbone grafite.

L'estratto purificato così ottenuto viene concentrato fino a secchezza e ripreso con 10 µL di standard marcati di siringa per le diossine (oppure 20 µL per i PCB-DL).

Per l'analisi strumentale si inietta 1 µL in gascromatografo ad alta risoluzione (HRGC) accoppiato con spettrometro di massa ad alta risoluzione (HRMS).

I risultati ottenuti sono in ng assoluti.

La metodica è tratta dai seguenti riferimenti:

- METODO EPA TO-9A "Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in ambient air"
- METODO EPA 1613B/94 "Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS"
- METODO EPA 1668A/99 "Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS"

La tabella che segue riassume lo schema dei campionamenti eseguiti.

	1° campagna		2° campagna		3° campagna					
	12-feb-08	28-feb-08	10-giu-08	2-lug-08	14-gen-09	20-gen-09	22-gen-09	27-gen-09	29-gen-09	4-feb-09
<b>Moranzani - EZI</b>	PCB - PCDD/F - PM10 e PM2.5 - IPA									
<b>Sacca Fisola</b>	PCB - PCDD/F - PM10 aut									
<b>P.ta S. Giuliano</b>	PCB - PCDD/F - PM10 e PM2.5 - IPA									
<b>via Lissa</b>	PCB - PCDD/F - PM2.5 - IPA									
<b>Noale</b>	PCB - PCDD/F - PM10 aut		PCB - PCDD/F - PM10 hv - IPA							
<b>Concordia</b>	PCB - PCDD/F - PM10 - IPA									

Tabella 3 – Schema dei campionamenti effettuati

### 3.1.2. EMISSIONI

Dal punto di vista ambientale - e non solo - nella Provincia di Venezia convivono realtà molto diverse fra loro. Nel solo Comune di Venezia coesistono un ambiente lagunare unico al mondo, la città di Mestre, con aree densamente popolate attraversate da arterie stradali intensamente trafficate ed il polo industriale di Porto Marghera, che rappresenta un'importante fonte di pressione. L'area di Porto Marghera si estende per circa 5800 ettari, di cui 3060 sono i terreni, 2200 l'area di laguna antistante la zona industriale e 500 ettari sono costituiti da canali, dove si sono riversati per anni i vari inquinanti. Infine, il centro storico di Venezia, che dal punto di vista paesaggistico, territoriale e di conseguenza ambientale rappresenta un esempio unico al mondo.

Le principali sorgenti di inquinamento atmosferico presenti nel territorio, in prima approssimazione, sono:

- il traffico veicolare, in particolare lungo la 'Tangenziale di Mestre', arteria stradale che si snoda da Ovest a Est, molto vicina al centro urbano di Mestre, lunga circa 8 km e che presenta elevati dati di traffico medio giornaliero, sia leggero che pesante;
- il polo industriale di Porto Marghera, con industrie chimiche, centrali termoelettriche, inceneritori;
- il traffico acqueo nei canali del centro storico e quello dovuto ai grandi porti turistico e commerciale.

La raccolta dei dati emissivi, coerentemente con l'obiettivo del presente studio, ha riguardato i principali impianti; in particolare quelli prodotti negli ultimi anni a seguito di controlli a camino eseguiti da ARPAV presso le singole aziende e/o di autocontrolli, con particolare riferimento a:

- gli impianti di incenerimento industriali utilizzati per il trattamento di scarti dei cicli produttivi (in buona parte liquidi) delle aziende cui sono asserviti;
- un termocombustore di sfiati gassosi;
- un impianto di termovalorizzazione di rifiuti solidi urbani;
- la centrale termoelettrica a carbone, in cui due gruppi su quattro sono alimentati a carbone e CDR (combustibile da rifiuto);
- un impianto di seconda fusione di rottame ferroso.

Inoltre, sono stati raccolti ed analizzati i dati di un recente studio relativi alle emissioni dei tre impianti di cremazione presenti in questo territorio (localizzati a Spinea, Marghera e Venezia).

L'attenzione è stata concentrata sugli stessi inquinanti monitorati durante le tre campagne del monitoraggio svolto per questo studio: policlorodibenzodiossine, policlorodibenzofurani e policlorobifenili.

#### **Metodologie di campionamento e analisi**

Nei rapporti di prova ARPAV consultati per la raccolta dei dati emissivi viene riportato il metodo di campionamento e di analisi utilizzato.

Le concentrazioni degli inquinanti determinati sono riferite al gas secco, con un tenore percentuale di ossigeno che varia a seconda dell'impianto considerato.

I campionamenti sono eseguiti sulla condotta di scarico dei fumi, posta alla fine della catena tecnologica di depurazione dei fumi, su apposito bocchello di prelievo fumi dotato di idonea piazzola di campionamento. Per la caratterizzazione della composizione dei fumi emessi in atmosfera sono di riferimento specifiche norme UNI-EN, che per la loro applicazione in campo richiedono figure professionali specializzate con elevata esperienza nel settore.

Per la determinazione dei microinquinanti organici viene eseguito un campionamento che fornisce un valore mediato nel tempo. La normativa tecnica prevede, per questa tipologia di inquinanti, un tempo minimo di campionamento della durata di sei/otto ore o, in alternativa in dipendenza dello

specifico ciclo produttivo, è previsto un volume minimo di gas campionato, tale da garantire i livelli minimi di rilevazione strumentale.

Il metodo di riferimento per la determinazione dei microinquinanti organici nelle emissioni a camino è costituito dalla norma UNI-EN 1948/06, sviluppata per la misurazione di concentrazioni di diossine e furani pari a circa 0.1 ng/m<sup>3</sup> in unità I-TE in emissioni da fonte fissa.

Generalmente la linea di prelievo utilizzata dai tecnici ARPAV è stata assemblata secondo la configurazione filtro-condensatore, conforme ad una delle tre varianti previste dalla norma.

I microinquinanti organici presenti nella miscela gassosa in uscita dal condotto sono distribuiti su tre fasi:

- nel particolato, che trasporta gli inquinanti ad esso adesi;
- nella condensa, dove si raccoglie la frazione condensabile;
- nella fase incondensabile, che viene bloccata in uno specifico supporto solido.

I dati ottenuti sono riferiti alle 3 frazioni riunite (polveri, condensabili e incondensabili).

Tutti i componenti in vetro della linea di prelievo a contatto con il gas campionato sono sottoposti ad un pre-trattamento, al fine di evitare fenomeni indesiderati di adsorbimento da parte dei centri attivi delle parti in vetro. Tali trattamenti necessitano per la loro esecuzione di personale e locali di laboratorio altamente specializzati e attrezzati.

Durante il campionamento dei fumi il sistema di filtrazione della linea di prelievo deve essere mantenuto al di sotto dei 125°C, accorgimento che tende ad evitare la riformazione delle diossine direttamente sul filtro in cui si deposita la polvere campionata mentre la temperatura nel successivo sistema di condensazione fumi aspirati deve essere mantenuta al di sotto di 10°C.

Per convalidare il prelievo, e quindi il risultato analitico<sup>1</sup>, alla linea di campionamento viene addizionato uno standard marcato (spiking) costituito da diossine e furani marcati con <sup>13</sup>C<sup>13</sup><sup>2</sup>. I congeneri addizionati sono:

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8-PeCDF (400 pg);

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8,9-HxCDF (400 pg);

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (800 pg).

La sezione marcata è il ditale filtrante o il filtro piano.

Questo spiking segue il percorso analitico del congenere nativo campionato ed alla fine è determinato con la tecnica analitica prevista. I recuperi analitici degli standard marcati per la convalida del campionamento devono essere maggiori del 50%.

Le determinazioni analitiche sono eseguite secondo le seguenti metodiche: PCDD/F norma UNI-EN 1948 parte 2 e 3; PCB con metodo EPA 1668/2003; IPA con metodo interno di laboratorio in HRMS con utilizzo di standard deuterati.

Per i campionamenti sono state utilizzate pompe isocinetiche TCR Tecora, a controllo elettronico, con abbinato tubo di Darcy per la misura della pressione differenziale in camino, sonde di prelievo in acciaio con anima intercambiabile e componenti a contatto con il gas campionato in quarzo silanizzato.

Il sistema di condensazione dei fumi aspirati è costituito da un sistema frigo a glicole etilenico, in riciclo su doppio serpentino in vetro, mantenuto alla temperatura di 4°C.

Il particolato è stato raccolto su ditali filtranti 25 x 100 mm in fibra di quarzo mentre gli incondensabili sono stati trattiene su resina “Amberlite XAD2”.

I campioni prelevati sono sottoposti in laboratorio a trattamento di purificazione ed estrazione mediante utilizzo di estrattori automatici mod. ASE, preconcentrati a piccolissimo volume per poi

<sup>1</sup> UNI EN 1948/06 § 7.3 Minimum requirements for sampling

<sup>2</sup>STD Marcato. Si ottengono sintetizzando le molecole partendo dall'isotopo <sup>13</sup>C si ottengono le sostanze “marcate <sup>13</sup>C” isotopicamente stabili. Sono chimicamente identici ma di diversa massa molecolare. Solo gli Spettrometri di Massa ad Alta Risoluzione (HRMS) possono distinguerli dalle molecole “nativi” o “naturali” .

essere iniettati nello strumento d'analisi. La tecnica analitica è la gas-cromatografia abbinata al rivelatore massa/massa ad alta risoluzione (HRMS).

Per la determinazione analitica delle PCDD/F è stata utilizzata una colonna di separazione cromatografica DB5-MS, 60mt, 0,25Ø 0,25µ rivelatore DFS - Hight Resolution Magnetic Sector MS – Thermo.

Per la determinazione analitica dei PCB è stata utilizzata una colonna di separazione cromatografica HT8-PCB, 60mt, 0,25Ø 0,25µ rivelatore Hight Resolution Micro Mass – Auto Spec.

Per la determinazione analitica di IPA è stata usata una colonna di separazione cromatografica DB5, 30mt, 0,25Ø 0,25µ rivelatore Hight Resolution Micro Mass – Auto Spec.

Con riferimento ai dati inseriti nell'archivio delle emissioni la tecnica di campionamento e analisi fin qui descritta è riferibile non solo ai dati provenienti dai controlli ARPAV ma anche a quelli provenienti dagli autocontrolli effettuati dalle aziende presso i singoli impianti.

Un terzo tipo di fonte di dati è costituito dai risultati degli autocontrolli realizzati da alcune aziende, mediante campionamento in continuo della durata di alcune settimane, con campionatori DMS e AMESA<sup>3</sup>.

Questi strumenti sono certificati, come previsto dalla parte V del D. Lgs. 152/06 allegato VI p. 3.3..

---

<sup>3</sup> Lo strumento AMESA utilizza il metodo della diluizione: l'aria esterna, filtrata, finisce in una camera di diluizione, dove viene miscelata con l'aria proveniente dal camino.

## 3.2. SISTEMA DI RACCOLTA DEI DATI

Terminate le campagne di monitoraggio e raccolti i Rapporti di Prova dei controlli a camino, i dati sono stati raccolti in due archivi informatici realizzati 'ad hoc', uno per le immissioni e l'altro per le emissioni.

### 3.2.1 ARCHIVIO DELLE IMMISSIONI

Questo archivio contiene i dati di PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, IPA e microinquinanti organici misurati durante le tre campagne di monitoraggio descritte.

Sono stati inoltre inseriti i dati di concentrazione in aria ambiente di particolato e microinquinanti organici misurati nel corso del 2005 presso due postazioni della rete di monitoraggio di ARPAV (via Lissa e Moranzani/Malcontenta), raccolti nell'ambito di una precedente sperimentazione condotta dallo scrivente Dipartimento.

Per diossine, furani e PCB, oltre ad archiviare i dati in concentrazione dei singoli congeneri, sono stati calcolati i rispettivi indici di tossicità (I-TE per diossine e furani, WHO-TE per policlorobifenili). A questo proposito si sottolinea che, nell'eseguire la somma pesata dei singoli congeneri, qualora la concentrazione di un componente risultasse inferiore al limite di rilevabilità, si è scelto di non considerarne il contributo, ponendo a zero la relativa concentrazione. Assumere i valori di concentrazione del singolo congenere al di sotto del limite di rilevabilità pari alla metà del limite stesso (o pari al limite di rilevabilità) comporterebbe in ogni caso uno specifico contributo nella somma pesata; la somma finale potrebbe risultare così 'non trascurabile', anche se ottenuta a partire da concentrazioni di congeneri non rilevabili.

Si ricorda che i dati di microinquinanti relativi alla prima campagna di monitoraggio sono stati forniti dal Laboratorio del Consorzio Interuniversitario INCA mentre le analisi successive sono state condotte presso il laboratorio di ARPAV. A differenza di quest'ultimo il laboratorio di INCA ha analizzato sui campioni raccolti anche l'esaclorobenzene e 17 congeneri dei PCB che si aggiungono ai 12 dioxin-like.

### 3.2.2 ARCHIVIO DELLE EMISSIONI

La realizzazione dell'archivio delle emissioni ha richiesto una maggiore attenzione, a causa principalmente del fatto che i dati erano provenienti da molti laboratori differenti.

Trattandosi di dati ricavati mediante controlli a camino, oltre alle concentrazioni misurate sono stati inseriti i parametri caratteristici del campionamento, quali la portata, il diametro e l'altezza del camino, la percentuale di ossigeno, l'umidità e la velocità di uscita dei fumi, il volume campionato, la temperatura.

Gli indici di tossicità dei microinquinanti organici, qualora non fossero stati presenti nel singolo rapporto di prova, sono stati calcolati utilizzando il medesimo approccio descritto per le immissioni: i dati inferiori al limite di rilevabilità sono stati posti uguali a zero.

Complessivamente sono stati consultati un centinaio di rapporti di prova. In particolare gli impianti per i quali è stato possibile raccogliere una mole di dati significativa ed ottenere così una caratterizzazione delle emissioni più rappresentativa, sono due: la centrale termoelettrica ed il termovalorizzatore di Rifiuti Solidi Urbani.

## 4. ELABORAZIONI

### 4.1 ANDAMENTI RILEVATI IN ARIA AMBIENTE

#### 4.1.1 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> e IPA

Nella tabella che segue si riportano le statistiche calcolate sui dati di particolato e IPA misurati durante le tre campagne di monitoraggio effettuate per questo studio.

Per il PM<sub>10</sub>, la media di periodo più elevata si registra presso la stazione di hot-spot di Noale (86 µg/m<sup>3</sup>); le altre stazioni mostrano dei valori confrontabili e, fatta eccezione per la stazione rurale di Concordia Sagittaria, di poco superiori al valore limite annuale fissato per il PM<sub>10</sub>, pari a 40 µg/m<sup>3</sup>.

Anche le medie calcolate per il PM<sub>2,5</sub> assumono valori piuttosto simili, confermando un inquinamento di tipo diffuso per il particolato.

Per il PM<sub>10</sub> è stato calcolato anche il numero di giorni di superamento del valore limite giornaliero, fissato dal DM 60/02 e pari a 50 µg/m<sup>3</sup>. Si ricorda a tal proposito che l'indagine è stata condotta in tre campagne svoltesi nell'arco di un anno (da febbraio 2008 a febbraio 2009), per un totale di 10 giornate di campionamento. Ancora una volta la stazione di traffico di Noale si conferma il sito con le concentrazioni più elevate, con 7 giorni di superamento del valore limite giornaliero.

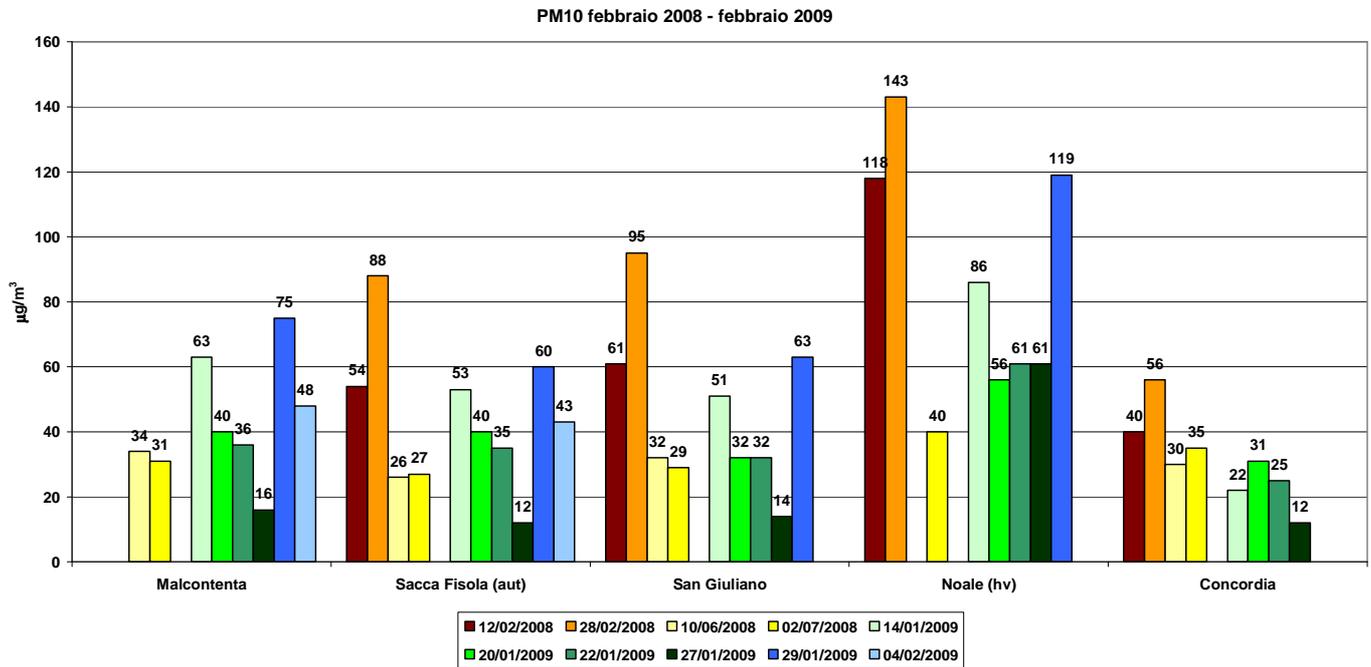
Le medie di periodo degli IPA confermano la criticità del sito da traffico e la natura remota della stazione di Concordia Sagittaria. Fatta eccezione per quest'ultima stazione in tutti i siti le medie di periodo del benzo(a)pirene sono superiori al valore obiettivo annuale, fissato dal D. Lgs. 152/07 e pari a 1 ng/m<sup>3</sup>.

Va comunque sottolineato che, dato che la normativa vigente fissa dei limiti di concentrazione mediati su base annua per PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> e benzo(a)pirene determinato sul PM<sub>10</sub>, nel caso di indagini di breve durata, quale la presente, le medie di periodo rappresentano un riferimento puramente indicativo. La percentuale minima di raccolta dei dati nell'anno solare, prevista dalla normativa e necessaria per raggiungere gli obiettivi per la qualità dei dati stessi, non è infatti stata raggiunta.

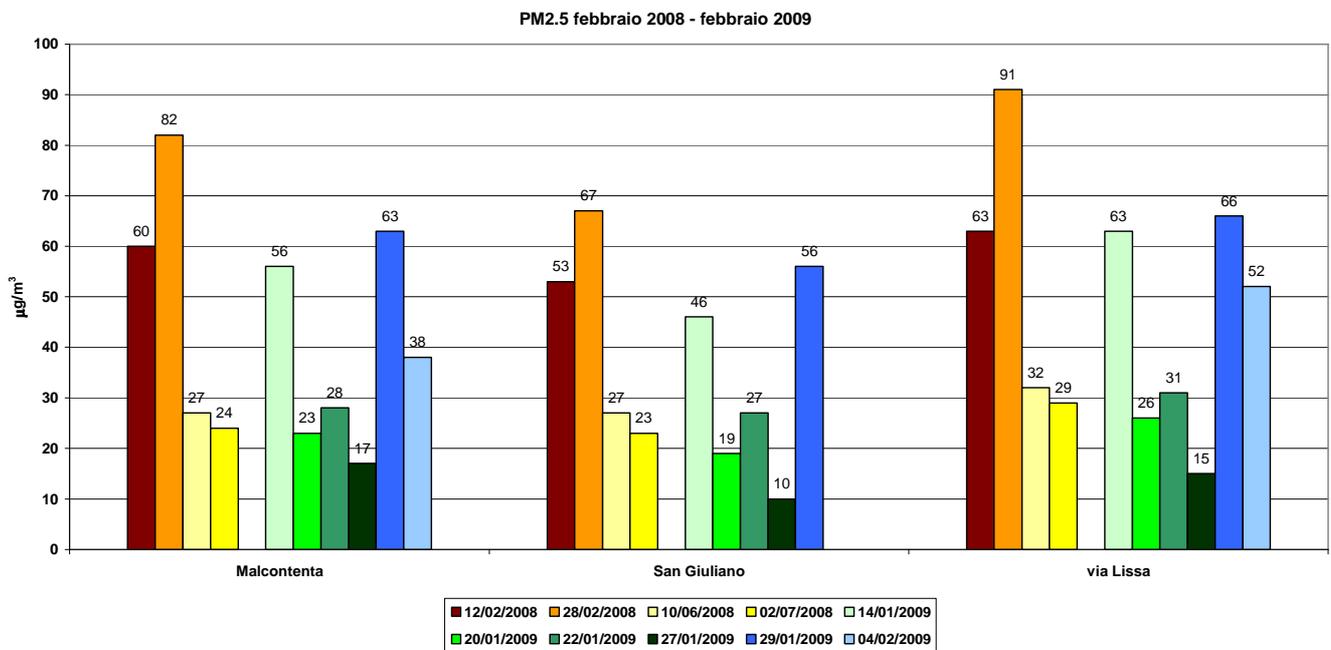
	VIA LISSA		CONCORDIA		NOALE		SACCA FISOLA		MALCONTENTA		SAN GIULIANO	
	media	giorni di sup limite giornaliero										
<b>PM10 (µg/m3)</b>	-	-	31	1 su 8	86	7 su 8	44	4 su 10	43	2 su 8	45	4 su 9
<b>PM2,5 (µg/m3)</b>	47	-	-	-	-	-	-	-	42	-	36	-
<b>IPA (ng/m3)</b>	<b>media</b>											
Benzo(a)antracene	1.77		0.51		2.90		-		1.11		0.75	
Benzo(a)pirene	2.28		0.65		2.97		-		1.68		1.16	
Benzo(b)fluorantene	2.42		0.98		3.29		-		1.93		1.39	
Benzo(k)fluorantene	1.24		0.35		1.31		-		0.96		0.69	

*Tabella 4 – Concentrazioni di PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> e IPA rilevate presso le posizioni di monitoraggio*

Nei grafici che seguono si rappresenta l'andamento del particolato ( $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ ) nei vari siti e nelle diverse giornate di campionamento.



*Grafico 1 - Andamento del  $PM_{10}$  nei vari siti, durante tutto il periodo indagato*



*Grafico 2 - Andamento del  $PM_{2,5}$  nei vari siti, durante tutto il periodo indagato*

Come già sottolineato, è evidente una certa caratterizzazione fra i siti indagati: il sito di traffico di Noale è il più critico; Concordia Sagittaria mostra concentrazioni sempre inferiori, tipiche di un sito remoto.

La stazione di San Giuliano (in prossimità della laguna) e quella insulare di Sacca Fisola mostrano andamenti del PM<sub>10</sub> molto simili fra loro.

Dai grafici si evince la nota stagionalità del parametro particolato, con concentrazioni decisamente inferiori nel periodo estivo.

Confrontando il mese di febbraio 2008 con il periodo fine gennaio – inizio febbraio 2009, sembra evidenziarsi, sia per il PM<sub>10</sub> che per il PM<sub>2,5</sub>, un leggero miglioramento nell'ultimo anno di indagine. A questo proposito, si vedano i grafici seguenti.

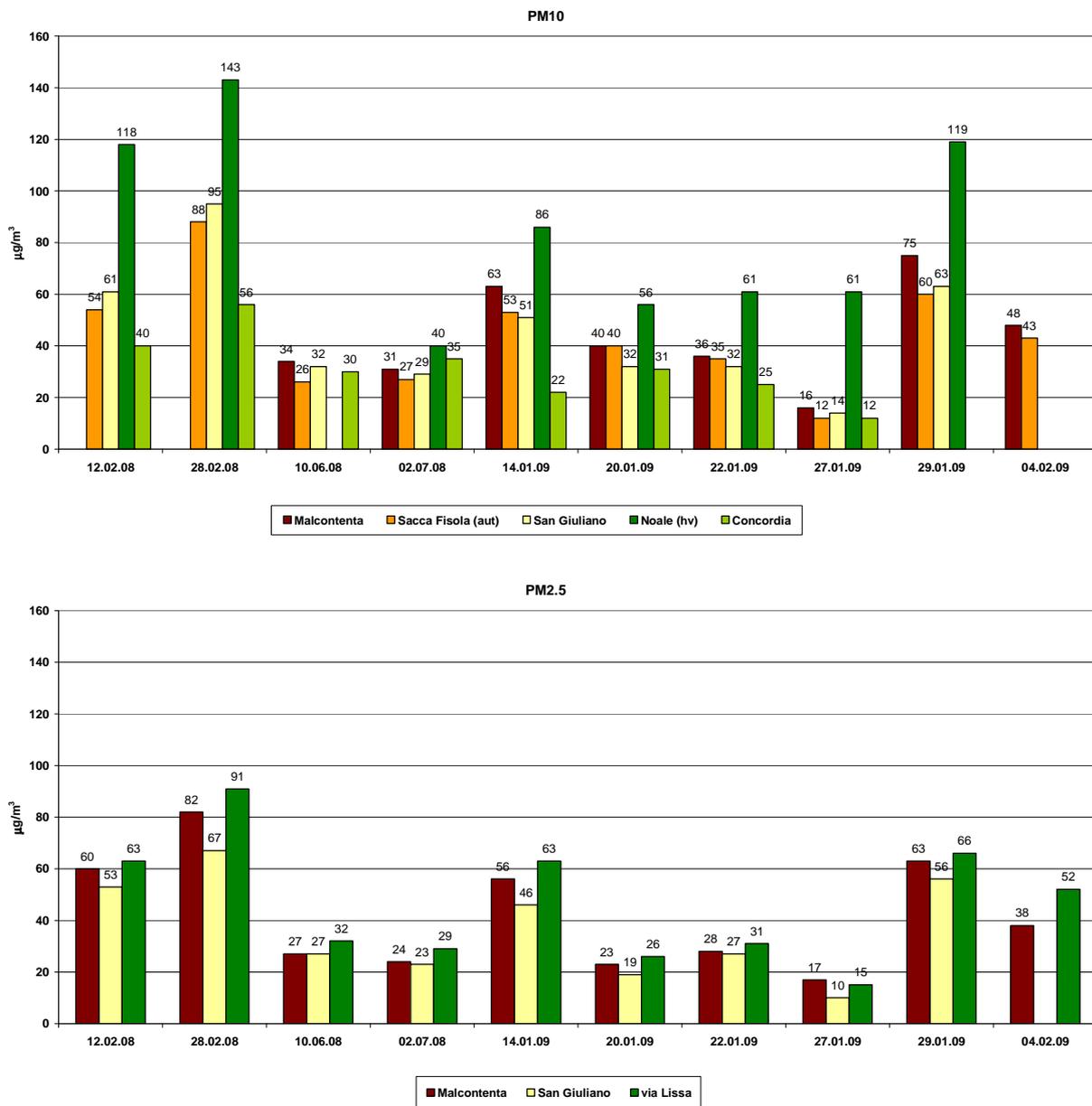


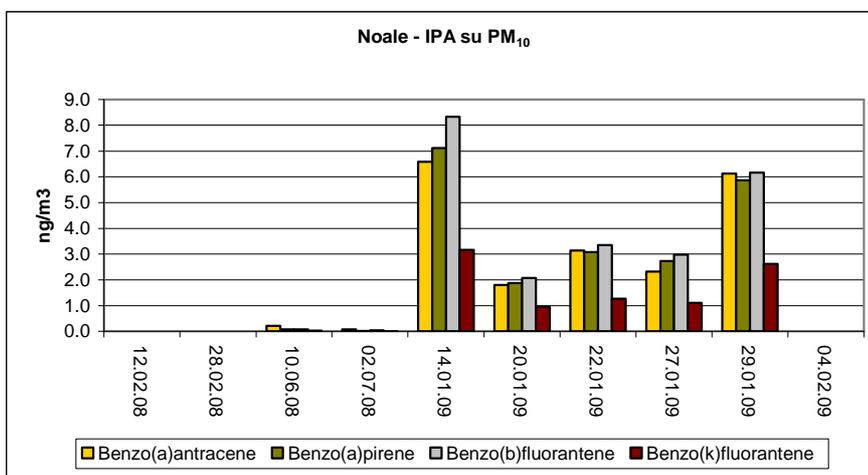
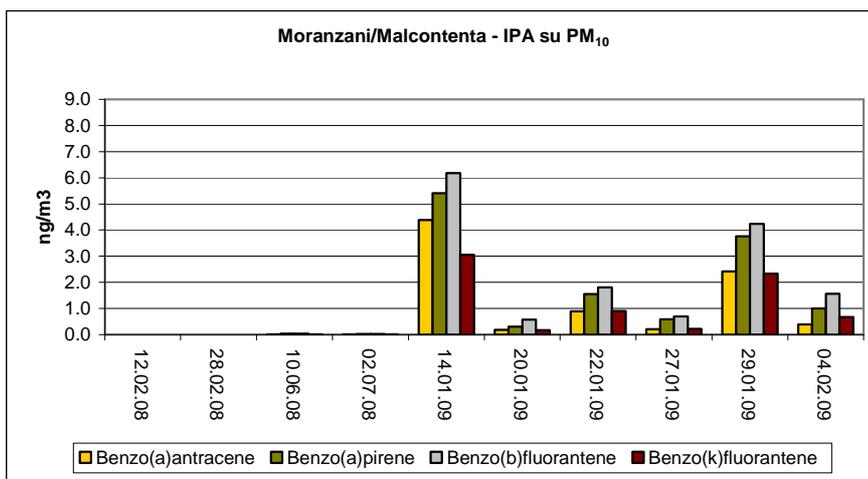
Grafico 3 - Andamento del PM<sub>10</sub> e del PM<sub>2,5</sub> nelle varie date del monitoraggio

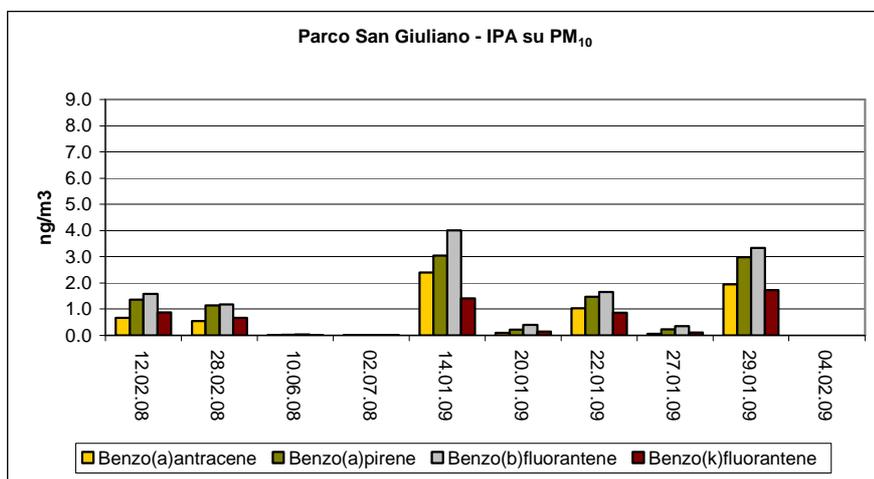
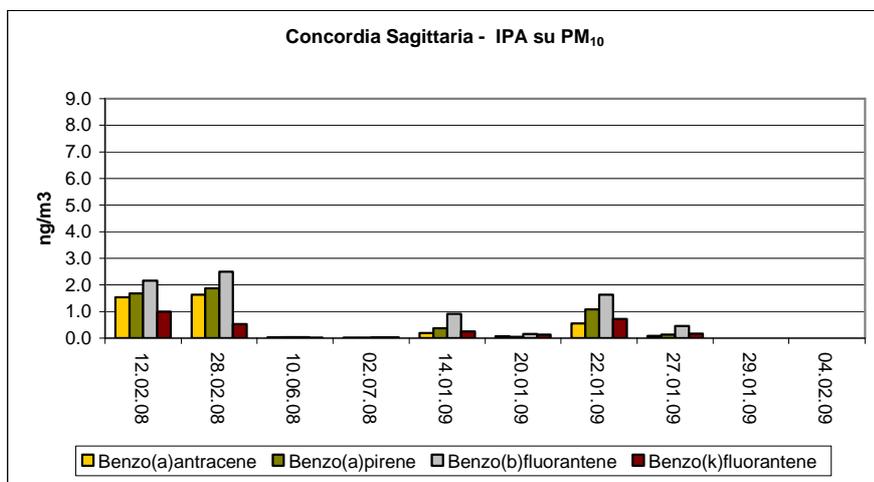
Nel periodo 14 gennaio – 27 gennaio 2009 si osserva, complessivamente, una progressiva diminuzione delle concentrazioni in tutti i siti indagati.

A questo proposito sono stati analizzati i dati di pioggia misurati nello stesso periodo presso la stazione della rete di monitoraggio ARPAV di Favaro Veneto: il periodo dal 14 al 23 gennaio è stato caratterizzato da precipitazioni piovose piuttosto diffuse; sono scesi in totale 47 mm di pioggia ed in 4 giornate la precipitazione è stata di circa 10 mm. E' probabile, come noto, che la situazione meteorologica abbia favorito la dispersione del particolato, facendo registrare valori tendenzialmente inferiori alle medie invernali tipiche del periodo osservato. I valori di concentrazione del particolato relativi al mese di febbraio dell'anno precedente (12 e 28 febbraio 2008), associati ad un periodo caratterizzato da assenza di precipitazioni, presentano invece valori in linea con le medie invernali.

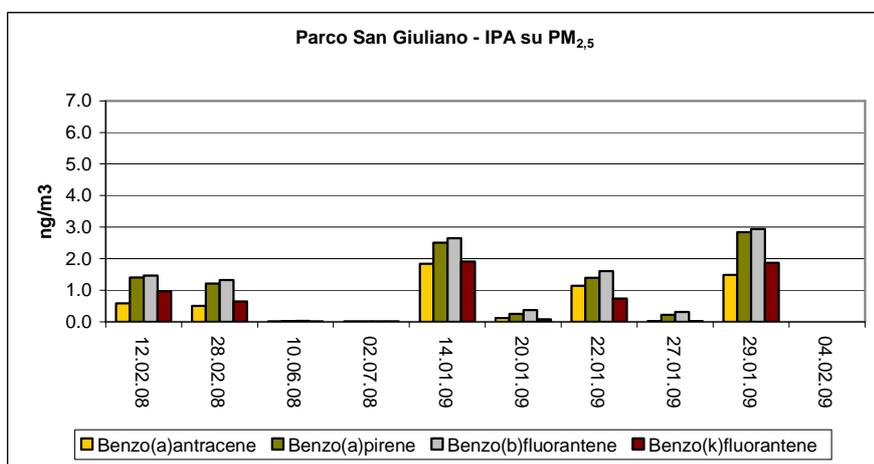
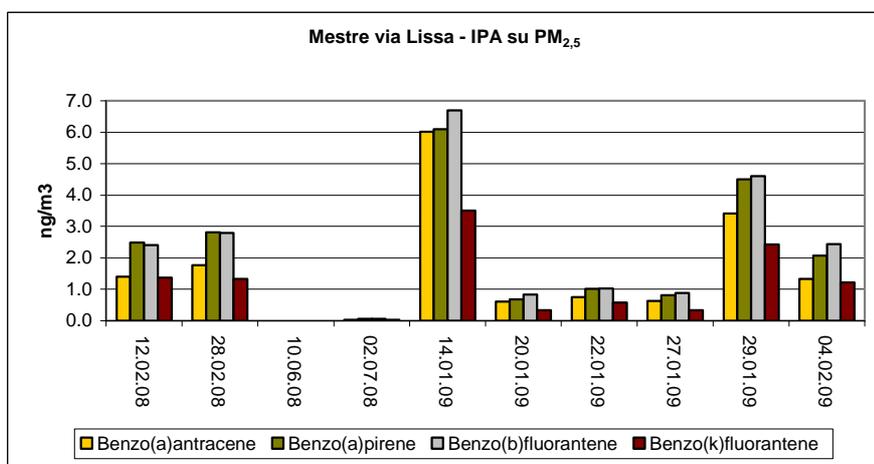
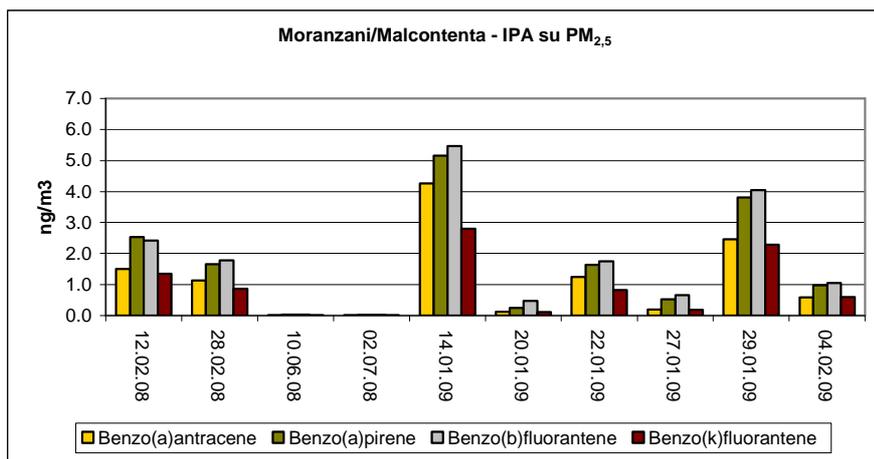
Nei grafici seguenti viene riportato l'andamento nel tempo dei 4 diversi **idrocarburi policiclici aromatici** indagati nelle posizioni del monitoraggio.

Si ricorda che la determinazione degli IPA avviene sui filtri utilizzati per il campionamento del particolato, sia esso PM<sub>10</sub> o PM<sub>2,5</sub>.





**Grafico 4 - Andamento dei diversi Idrocarburi Policiclici Aromatici nei siti con determinazione gravimetrica del PM<sub>10</sub>**



**Grafico 5 - Andamento dei diversi Idrocarburi Policiclici Aromatici nei siti con determinazione gravimetrica del PM<sub>2,5</sub>**

Gli andamenti del benzo(a)antracene, del benzo(b)fluorantene e del benzo(k)fluorantene confermano quello del benzo(a)pirene.

Il benzo(b)fluorantene ed il benzo(k)fluorantene presentano generalmente le concentrazioni rispettivamente più elevate e più basse.

Anche gli IPA evidenziano la maggior criticità del sito da traffico di Noale. I valori più bassi si osservano presso la stazione rurale di background remoto di Concordia.

I valori estivi sono sempre molto bassi, spesso inferiori al limite di rilevabilità. Questo conferma la nota stagionalità di questi contaminanti, che rispecchia quella del particolato, con i valori massimi assunti durante il periodo invernale.

I valori di fondo e l'andamento stagionale degli IPA sono noti da tempo.

Due stazioni della rete di monitoraggio del Dipartimento Provinciale di Venezia di ARPAV posizionate in Comune di Venezia, la stazione di background urbano di Parco Bissuola e la stazione di traffico di via Circonvallazione, monitorano gli IPA con continuità a partire dal 2001. Nei Rapporti Annuali sulla Qualità dell'Aria, disponibili sul sito Internet di ARPAV all'indirizzo [http://www.arpa.veneto.it/chi\\_e\\_arpav/htm/documenti\\_dapve.asp](http://www.arpa.veneto.it/chi_e_arpav/htm/documenti_dapve.asp), si riportano le medie mensili dei 4 Idrocarburi Policiclici Aromatici registrate negli ultimi anni e l'elaborazione anno per anno relativa alla settimana tipo.

Un ulteriore approfondimento è stato realizzato nel corso del 2006, nell'ambito di un'indagine volta a caratterizzare il PM<sub>10</sub>. Sono stati analizzati diversi Idrocarburi Policiclici Aromatici: Benzo(a)Antracene, Benzo(b)Fluorantene, Benzo(k)Fluorantene, Crisene, Dibenzo(ah)Antracene, Benzo(ghi)Perilene e Benzo(a)pirene. I valori di Benzo(ghi)Perilene sono risultati massimi nel sito da traffico; a seguire, nell'ordine, nel sito urbano, in quello industriale e in quello rurale, a conferma che questo IPA potrebbe essere assunto a tracciante della sorgente traffico. Nel sito rurale, inoltre, gli IPA non sono risultati differire significativamente da quelli nei siti urbani.

#### 4.1.2 POLICLOROBIFENILI, DIOSSINE E FURANI

La Tabella 6 riporta i valori, mediati nel tempo, rilevati presso le sei stazioni durante le campagne di monitoraggio effettuate per questo studio. Per ogni sito e per i vari congeneri di diossine, furani e PCB, sono stati calcolati media, massimo e minimo dei valori misurati durante le dieci giornate di campionamento.

Il sito che presenta la concentrazione di diossine e furani maggiore è il sito industriale di Moranzani/Malcontenta, con un valore medio di 72.4 fg/m<sup>3</sup> in unità I-TE. Segue la stazione di traffico di Noale, con una media di 60.9 fg/m<sup>3</sup> I-TE. I tre siti di background urbano di via Lissa, San Giuliano e Sacca Fisola mostrano valori medi inferiori (rispettivamente 52.7, 28.4 e 31.9 fg/m<sup>3</sup> I-TE) ma in ogni caso superiori rispetto al sito rurale di Concordia Sagittaria (14 fg/m<sup>3</sup> I-TE).

Questa distribuzione è coerente con quanto atteso: i microinquinanti organici sono maggiormente presenti in siti influenzati da specifiche fonti di pressione, quali il traffico o alcuni impianti industriali. Il valore massimo rilevato per l'indice di tossicità nelle giornate considerate è stato pari a 159.3 fg/m<sup>3</sup> I-TE<sup>4</sup>, presso il sito industriale.

Per quanto riguarda i PCB, in tabella si riporta l'indice di tossicità calcolato secondo lo schema WHO. Si evidenzia il valore minimo della media registrato ancora una volta presso il sito rurale di Concordia Sagittaria (1 fg/m<sup>3</sup> WHO-TE). Negli altri siti i valori medi si attestano in un range piuttosto contenuto e non superano il valore di 5 fg/m<sup>3</sup>: 2 fg/m<sup>3</sup> WHO-TE a Sacca Fisola e San Giuliano, 4 fg/m<sup>3</sup> WHO-TE a Moranzani/Malcontenta e 5 fg/m<sup>3</sup> WHO-TE in via Lissa e a Noale.

#### DATI DI LETTERATURA

Da studi effettuati su diverse tipologie di aree emerge come la concentrazione media di PCDD/F nell'aria atmosferica, espressa in termini I-TE, sia dell'ordine dei fg/m<sup>3</sup>, fino a centinaia di fg/m<sup>3</sup>.

Questi valori risultano essere coerenti con quanto riscontrato durante l'indagine oggetto del presente studio.

Nella tabella che segue, si riportano alcuni dei valori rintracciabili nella letteratura scientifica riportata in bibliografia.

Paese	PCDD/F (fg/m <sup>3</sup> I-TE)	caratteristiche zona
Australia	9-17 1-3	siti urbani/industriali siti rurali/remoti
Belgio	68-129 70-125	siti urbani siti rurali
Germania	49 37-96	area di Augsburg, 6 stazioni di campionamento area di Halle (Saale)
Italia	47-277 4-195 120	siti urbani - Roma Mantova (sul solo PM <sub>10</sub> ) Firenze
Lussemburgo	54-77 30-64	siti urbani siti rurali
Nuova Zelanda	6-262 1-31 40-1170	siti urbani siti rurali siti industriali
Olanda	9-63	siti rurali
Portogallo	36-490 46-306	sito urbano (500 m da un impianto di incenerimento) sito sub-urbano (1000 m dall'impianto)
Regno Unito	17-103 6-12	siti urbani siti rurali
Svizzera	0.2-54	siti urbani
Taiwan	56-348	vicino a un inceneritore e in un'area remota

**Tabella 5 – Valori medi di concentrazione di diossine e furani in aria ambiente estratti da letteratura**

<sup>4</sup> I valori in tabella sono in pg/m<sup>3</sup>. 1 pg (picogrammo)=10<sup>-12</sup> g. 1 fg (femtogrammo)=10<sup>-15</sup> g. 1000 fg=1 pg.

	VIA LISSA			CONCORDIA			NOALE			SACCA FISOLA			MALCONTENTA			SAN GIULIANO		
	media	max	min															
<b>DIOSSINE (pg/m<sup>3</sup>)</b>																		
2,3,7,8 TCDD	0.0023	0.0084	0.0000	0.0005	0.0024	0.0000	0.0045	0.0090	0.0000	0.0004	0.0023	0.0000	0.0030	0.0102	0.0000	0.0013	0.0046	0.0000
1,2,3,7,8 PCDD	0.0093	0.0232	0.0000	0.0012	0.0065	0.0000	0.0126	0.0241	0.0000	0.0042	0.0115	0.0000	0.0115	0.0254	0.0000	0.0051	0.0118	0.0000
1,2,3,4,7,8 HCDD	0.0057	0.0171	0.0000	0.0009	0.0052	0.0000	0.0070	0.0182	0.0000	0.0019	0.0081	0.0000	0.0077	0.0194	0.0000	0.0019	0.0089	0.0000
1,2,3,6,7,8 HCDD	0.0194	0.0417	0.0000	0.0041	0.0117	0.0000	0.0200	0.0475	0.0000	0.0097	0.0214	0.0000	0.0205	0.0522	0.0000	0.0110	0.0242	0.0000
1,2,3,7,8,9 HCDD	0.0152	0.0386	0.0000	0.0027	0.0102	0.0000	0.0145	0.0390	0.0000	0.0070	0.0152	0.0000	0.0158	0.0405	0.0000	0.0070	0.0176	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0.1439	0.2867	0.0111	0.0585	0.1190	0.0000	0.1740	0.4536	0.0127	0.0801	0.1412	0.0000	0.1568	0.3847	0.0084	0.0919	0.1653	0.0000
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD	0.3387	0.6860	0.0269	0.1645	0.3278	0.0000	0.4732	1.1651	0.0400	0.2097	0.3378	0.0211	0.3866	0.8054	0.0198	0.2655	0.4530	0.0257
<b>FURANI (pg/m<sup>3</sup>)</b>																		
2,3,7,8 TCDF	0.0393	0.0882	0.0074	0.0126	0.0248	0.0031	0.0494	0.0855	0.0071	0.0267	0.0483	0.0065	0.0422	0.0786	0.0108	0.0260	0.0520	0.0000
1,2,3,7,8 PCDF	0.0295	0.0674	0.0000	0.0076	0.0180	0.0000	0.0372	0.0660	0.0000	0.0192	0.0381	0.0000	0.0352	0.0692	0.0000	0.0195	0.0362	0.0000
2,3,4,7,8 PCDF	0.0467	0.1127	0.0000	0.0153	0.0387	0.0000	0.0596	0.1039	0.0000	0.0301	0.0595	0.0000	0.0641	0.1293	0.0087	0.0319	0.0614	0.0000
1,2,3,4,7,8 HCDF	0.0313	0.0810	0.0000	0.0105	0.0277	0.0000	0.0355	0.0768	0.0000	0.0220	0.0579	0.0000	0.0492	0.1315	0.0000	0.0234	0.0626	0.0000
1,2,3,6,7,8 HCDF	0.0284	0.0783	0.0000	0.0095	0.0265	0.0000	0.0366	0.0806	0.0000	0.0197	0.0496	0.0000	0.0431	0.1164	0.0000	0.0231	0.0596	0.0000
2,3,4,6,7,8 HCDF	0.0365	0.0953	0.0000	0.0128	0.0354	0.0000	0.0501	0.1260	0.0000	0.0261	0.0595	0.0000	0.0700	0.2248	0.0000	0.0320	0.0942	0.0000
1,2,3,7,8,9 HCDF	0.0065	0.0252	0.0000	0.0003	0.0014	0.0000	0.0058	0.0155	0.0000	0.0042	0.0173	0.0000	0.0085	0.0170	0.0000	0.0021	0.0096	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0.0816	0.2202	0.0183	0.0311	0.0776	0.0084	0.0959	0.2872	0.0121	0.0623	0.1601	0.0133	0.1713	0.6145	0.0198	0.0672	0.2028	0.0000
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0.0077	0.0239	0.0000	0.0020	0.0121	0.0000	0.0108	0.0368	0.0000	0.0059	0.0217	0.0000	0.0226	0.0903	0.0000	0.0078	0.0293	0.0000
1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF	0.0561	0.1239	0.0183	0.0282	0.1095	0.0000	0.0773	0.3066	0.0000	0.0488	0.1230	0.0000	0.1948	0.9084	0.0161	0.0569	0.1649	0.0000
<b>DL-PCB (pg/m<sup>3</sup>)</b>																		
81-CB	0.164	0.588	0.000	0.002	0.022	0.000	0.022	0.062	0.000	0.012	0.093	0.000	0.051	0.341	0.000	0.016	0.062	0.000
77-CB	1.341	4.241	0.000	0.115	0.372	0.000	0.579	1.239	0.289	0.387	0.805	0.098	0.446	1.238	0.217	0.517	0.991	0.301
123-CB	0.137	0.464	0.000	0.006	0.030	0.000	0.031	0.093	0.000	0.033	0.093	0.000	0.057	0.310	0.000	0.018	0.090	0.000
118-CB	8.185	25.789	3.591	1.465	3.783	0.618	5.533	14.062	1.840	4.756	9.445	1.241	5.599	18.577	2.803	4.718	8.611	2.101
114-CB	0.187	0.588	0.093	0.009	0.058	0.000	0.083	0.341	0.000	0.047	0.131	0.000	0.085	0.495	0.000	0.057	0.247	0.000
105-CB	2.791	9.009	1.208	0.456	1.209	0.195	1.870	4.770	0.762	1.368	2.632	0.382	1.744	5.511	0.836	1.552	2.911	0.775
126-CB	0.034	0.186	0.000	0.004	0.022	0.000	0.045	0.155	0.000	0.013	0.062	0.000	0.026	0.101	0.000	0.017	0.103	0.000
167-CB	0.301	0.929	0.124	0.019	0.091	0.000	0.170	0.403	0.000	0.244	0.464	0.105	0.277	0.743	0.000	0.111	0.312	0.000
156-CB	0.561	1.517	0.248	0.161	0.372	0.000	0.455	0.681	0.287	0.424	0.805	0.190	0.508	1.207	0.186	0.348	0.603	0.186
157-CB	0.034	0.117	0.000	0.005	0.026	0.000	0.025	0.098	0.000	0.018	0.093	0.000	0.021	0.111	0.000	0.021	0.116	0.000
169-CB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.029	0.000	0.002	0.016	0.000
189-CB	0.009	0.046	0.000	0.004	0.023	0.000	0.026	0.062	0.000	0.007	0.040	0.000	0.030	0.124	0.000	0.018	0.086	0.000
<b>I-TE PCDD/F (pg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>0.0527</b>	<b>0.1193</b>	<b>0.0011</b>	<b>0.0140</b>	<b>0.0390</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0609</b>	<b>0.1272</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0319</b>	<b>0.0681</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0724</b>	<b>0.1593</b>	<b>0.0074</b>	<b>0.0284</b>	<b>0.0750</b>	<b>0.0000</b>
<b>WHO-TE PCB-DL (pg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>0.005</b>	<b>0.020</b>	<b>0.001</b>	<b>0.001</b>	<b>0.002</b>	<b>0.000</b>	<b>0.005</b>	<b>0.016</b>	<b>0.000</b>	<b>0.002</b>	<b>0.007</b>	<b>0.001</b>	<b>0.004</b>	<b>0.012</b>	<b>0.001</b>	<b>0.002</b>	<b>0.012</b>	<b>0.000</b>

Tabella 6 – media, massimo e minimo dei vari congeneri di PCDD, PCDF e PCB-DL

Segue ora una più dettagliata descrizione dei valori di PCDD, PCDF e PCB rilevati in aria ambiente.

#### 4.1.2.1 PCB-DL

Il Grafico 6 rappresenta l'andamento dei 12 **PCB-DL** nelle sei posizioni del monitoraggio. Ciascuna immagine raggruppa i valori rilevati per i dodici congeneri, nelle dieci giornate di campionamento, rappresentate ciascuna con un colore differente. I valori sono espressi in  $\text{pg}/\text{m}^3$ .

Una simile rappresentazione permette di apprezzare una seppur minima caratterizzazione spaziale. Presso il sito rurale di Concordia Sagittaria si registrano le concentrazioni minime; in via Lissa, durante il periodo estivo, i valori più elevati.

Si osserva inoltre la prevalenza in concentrazione del congenere PCB118; questo risultato è coerente con quanto riportato in letteratura [14].

Come già anticipato l'archivio delle immissioni contiene anche i dati di particolato e microinquinanti organici misurati nel corso del 2005, nell'ambito di una precedente sperimentazione, presso le postazioni di via Lissa e Moranzani/Malcontenta.

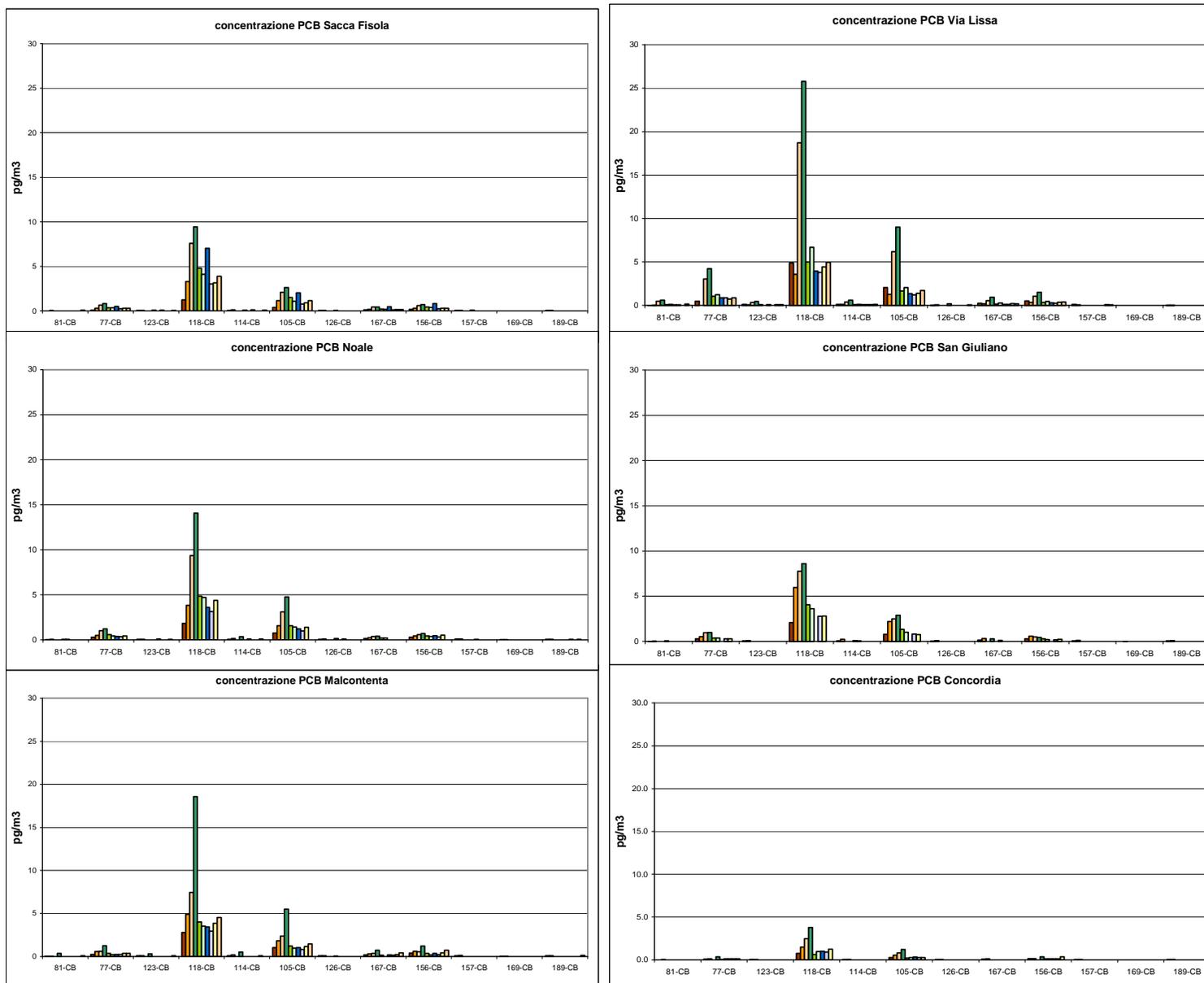
E' quindi possibile confrontare i dati rilevati nel periodo febbraio 2008 – febbraio 2009 nelle postazioni di via Lissa e Moranzani/Malcontenta con quelli misurati nel corso della precedente indagine del 2005 (vedi Grafico 7).

In entrambi i siti, nel 2005 si erano registrati valori superiori, coerentemente con quanto osservato per il parametro esaclorobenzene.

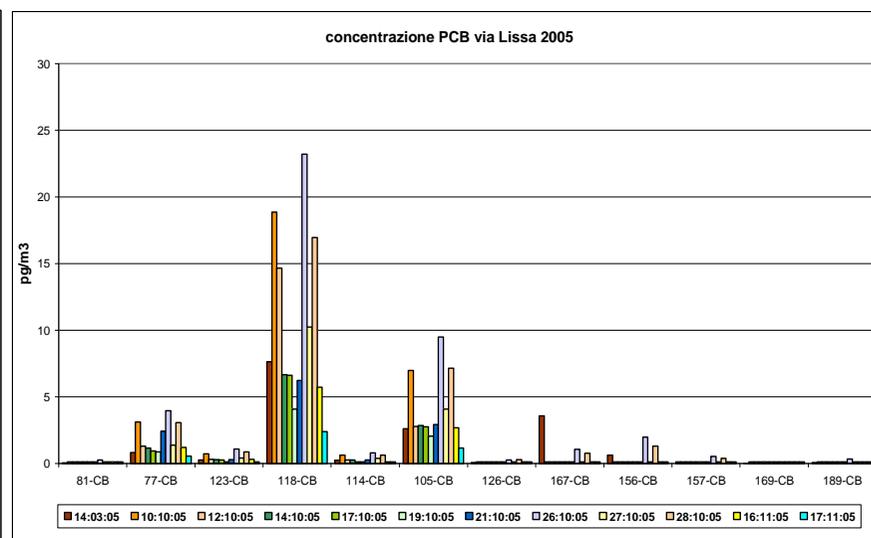
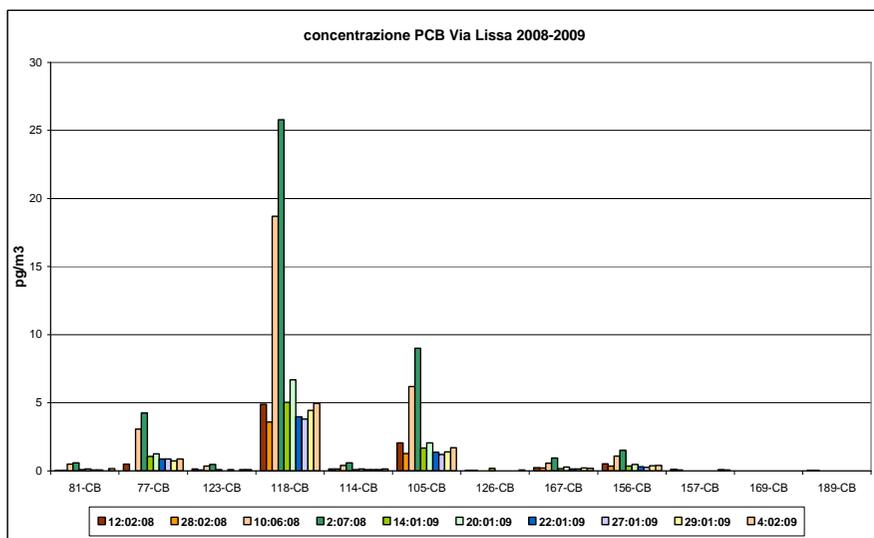
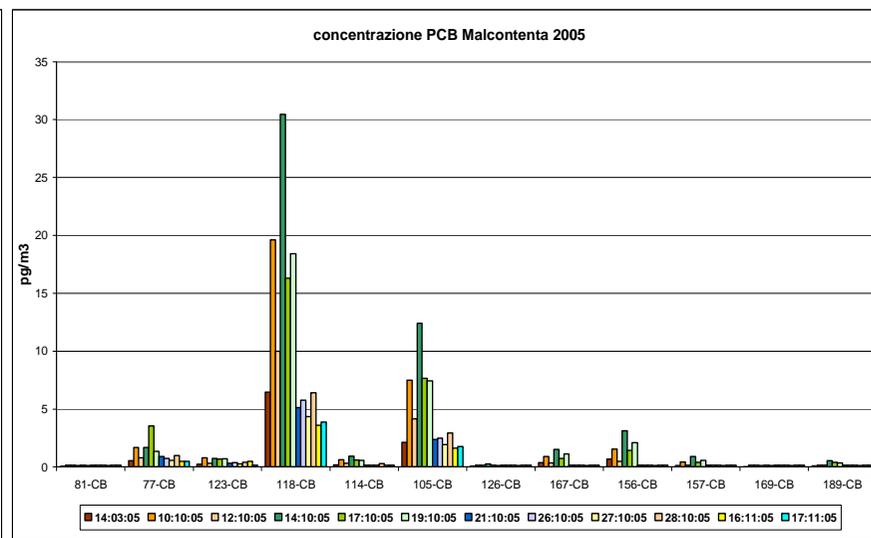
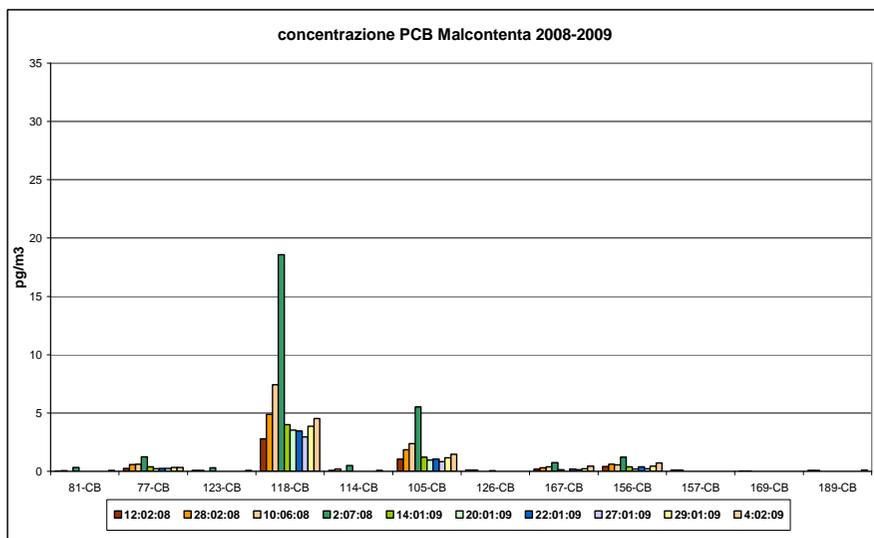
Nel Grafico 8 si visualizza l'andamento in concentrazione ( $\text{pg}/\text{m}^3$ ) dei 12 PCB-DL nelle 10 giornate di campionamento.

Questa ulteriore rappresentazione permette di apprezzare la stagionalità del parametro considerato: le concentrazioni maggiori si registrano durante il periodo estivo. Questo risultato è confermato ampiamente in letteratura [7, 14].

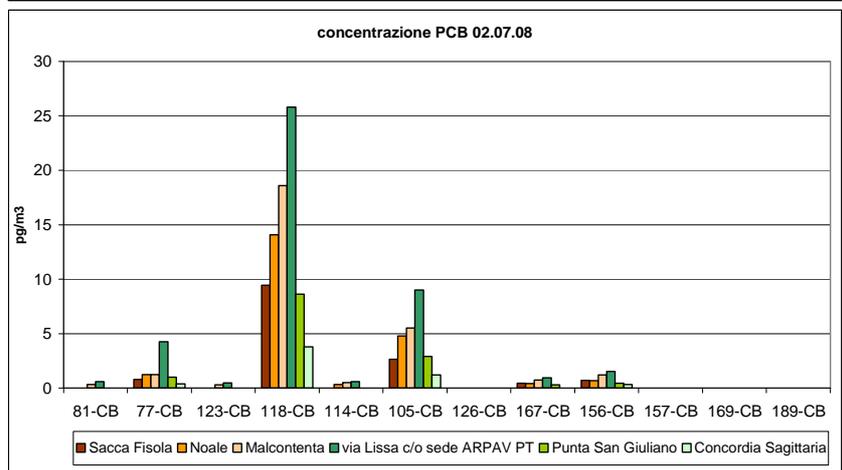
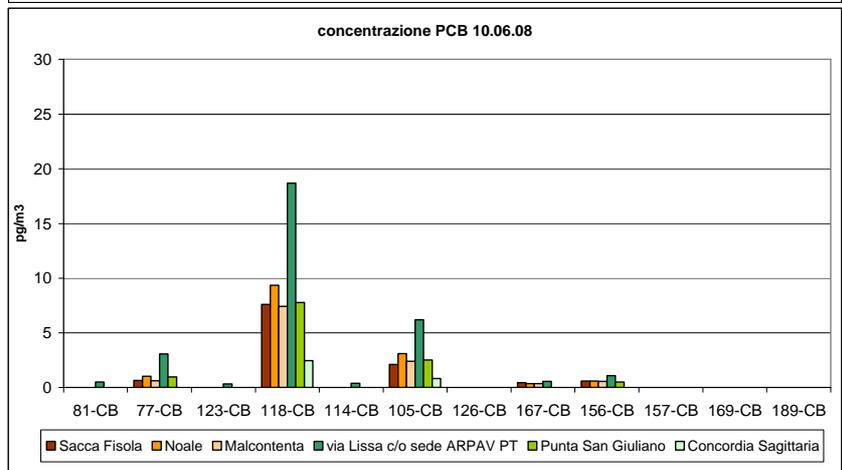
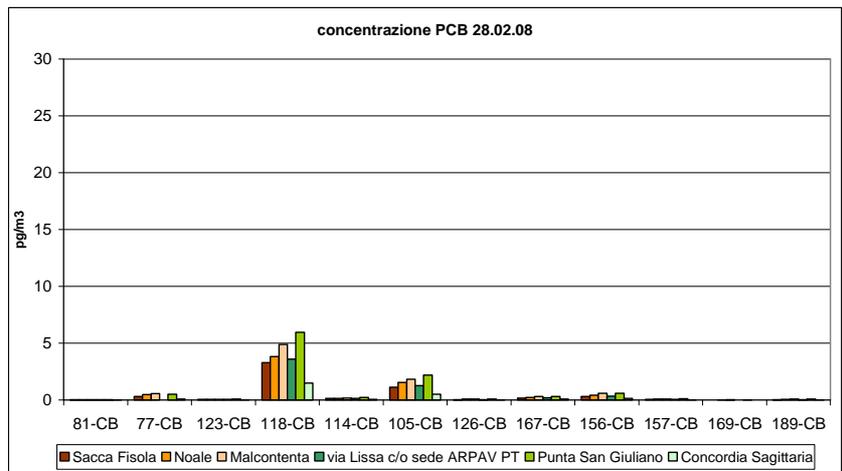
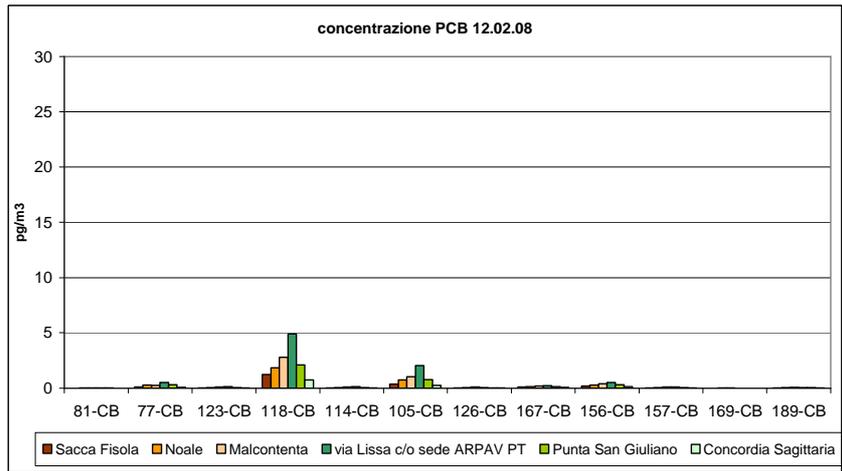
L'influenza della temperatura sulle concentrazioni di PCB è stata documentata anche durante un'esperienza tedesca relativa a misure indoor [15] in cui si sostiene che un aumento di  $5^\circ \text{K}$  all'interno delle abitazioni porti addirittura ad un raddoppio delle concentrazioni di PCB.

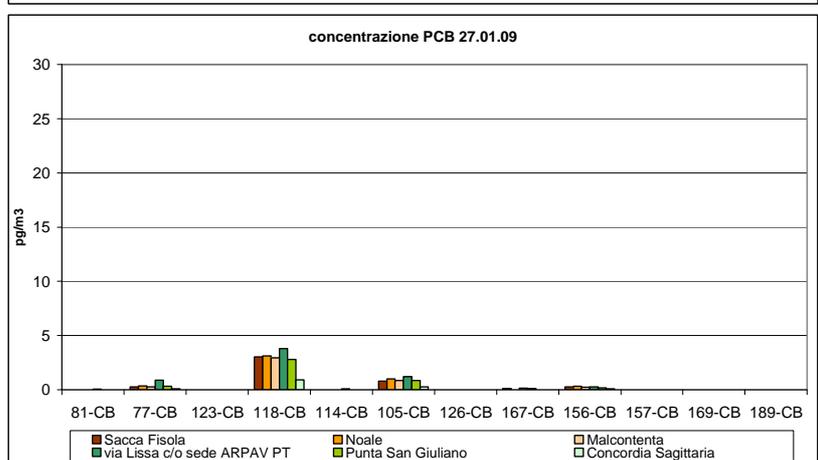
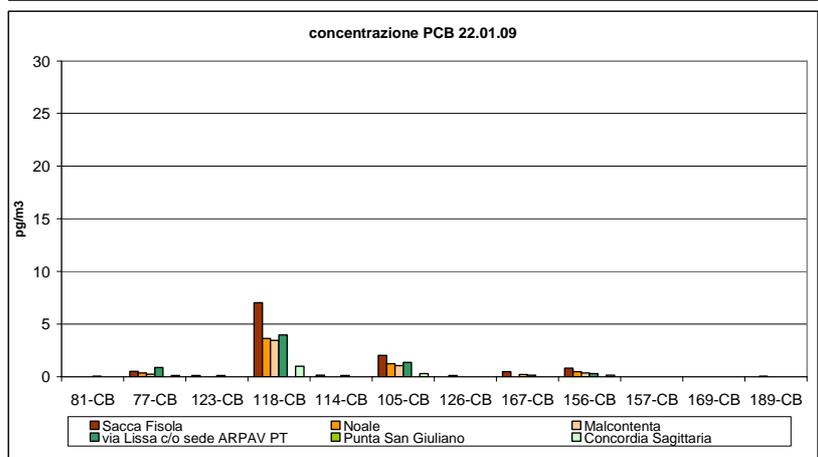
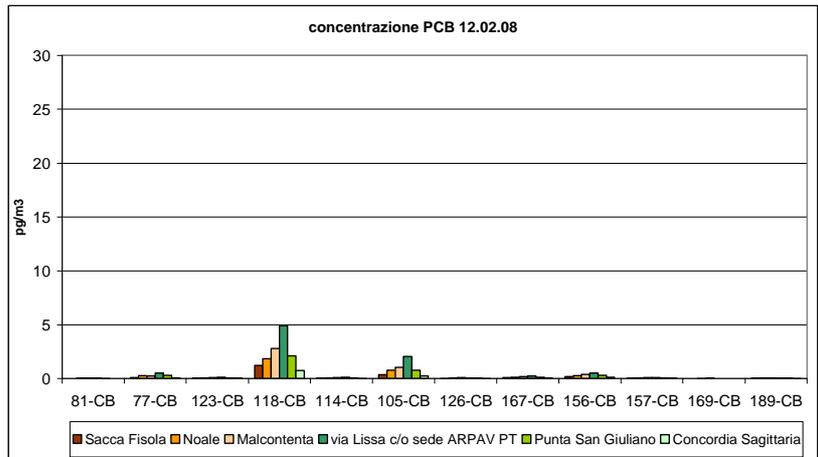
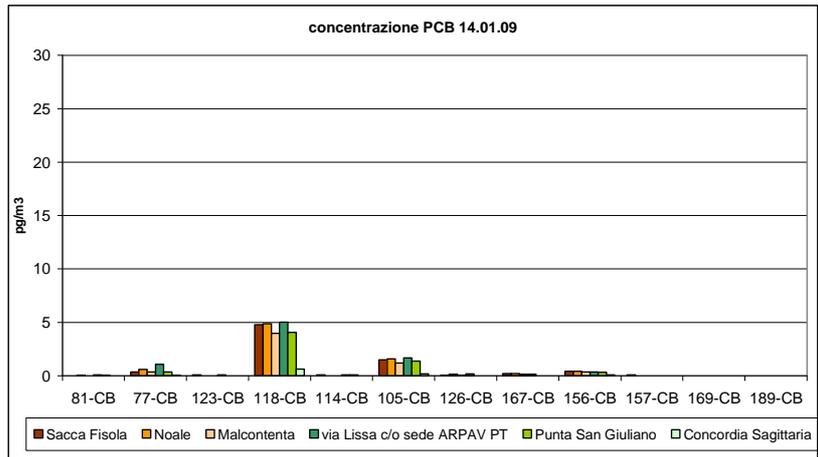


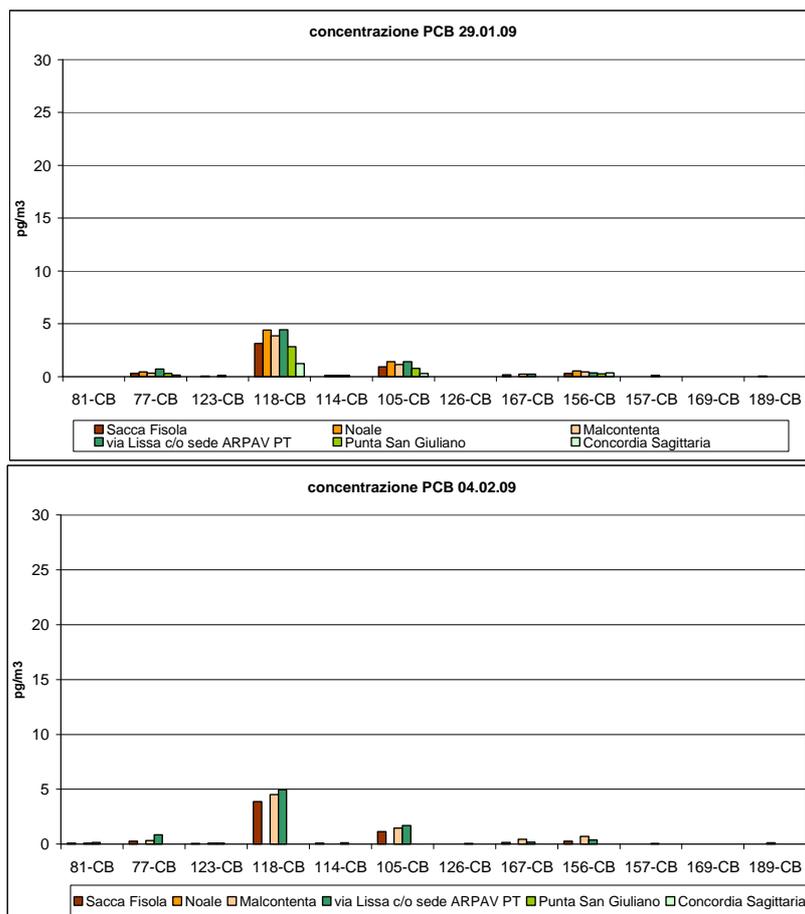
*Grafico 6 - Andamento dei 12 PCB-DL nelle sei posizioni del monitoraggio - ciascuna immagine raggruppa i valori rilevati per i dodici congeneri, nelle dieci giornate di campionamento, rappresentate ciascuna con un colore differente. I valori sono espressi in  $\text{pg}/\text{m}^3$ .*



*Grafico 7 - PCB-DL in via Lissa e a Moranzani/Malcontenta. Confronto dati 2008-2009 con dati 2005*







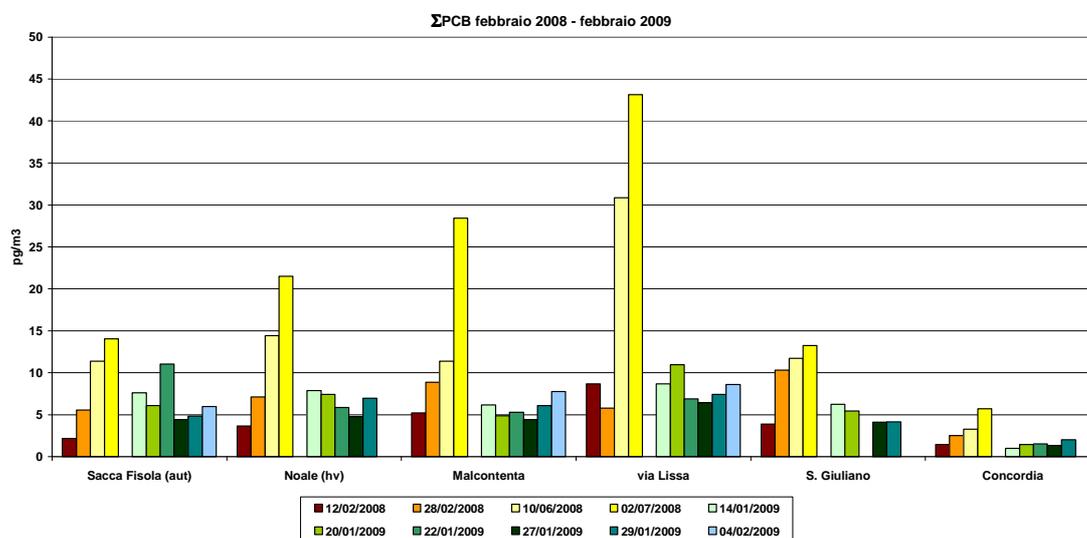
**Grafico 8 - Concentrazione dei PCB-DL nelle 10 giornate di campionamento**

Per completezza, è stata calcolata anche la somma in concentrazione dei PCB-DL (espressa in  $\text{pg}/\text{m}^3$ ).

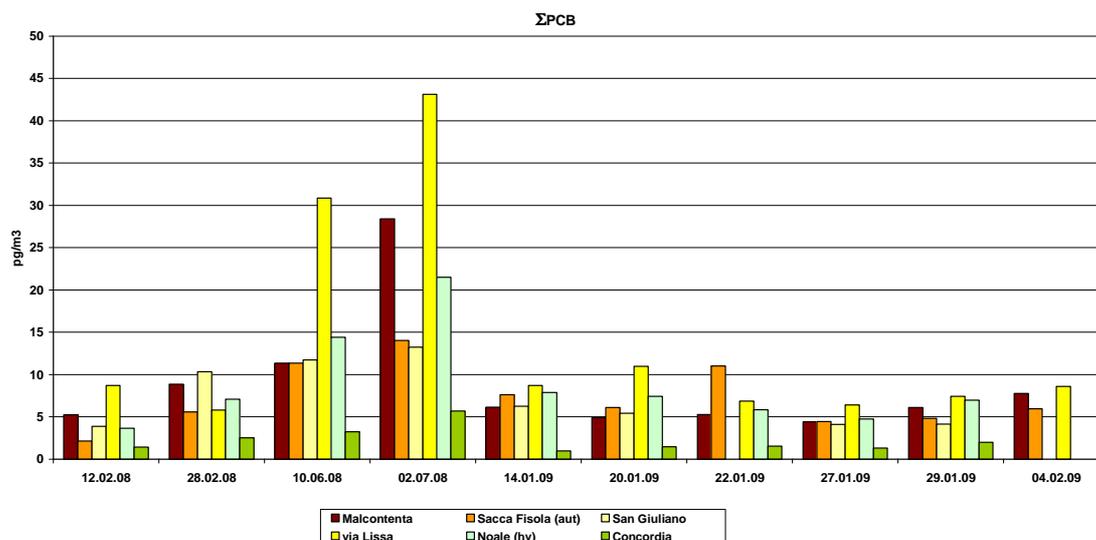
Nei grafici seguenti se ne rappresenta l'andamento raggruppando i valori, rispettivamente, per sito e per data di campionamento.

Si sottolinea la già evidenziata prevalenza estiva.

Fatta eccezione per un paio di date (28 febbraio 2008 e 22 gennaio 2009), il sito di via Lissa è sempre quello che registra la somma maggiore.



**Grafico 9 - Andamento della somma dei PCB-DL presso i sei siti di campionamento**



*Grafico 10 - Andamento della somma dei PCB-DL durante le dieci giornate di campionamento*

### Indice di tossicità

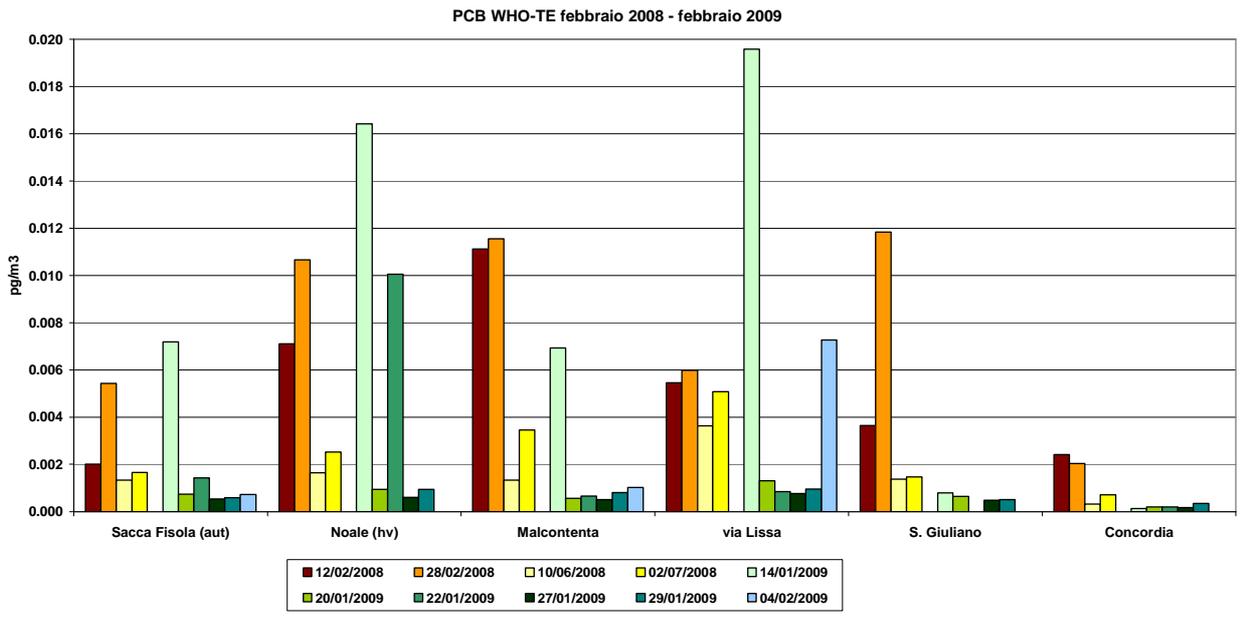
Per i policlorobifenili ‘diossina–simili’, come più volte citato, è stato calcolato l’indice di tossicità, secondo lo schema proposto dal WHO.

Dal punto di vista tossicologico i PCB hanno effetti simili alla diossina, anche se sono considerati meno tossici; in particolare, agiscono a livello del sistema endocrino, provocando disturbi del sistema riproduttivo e alterazioni del comportamento.

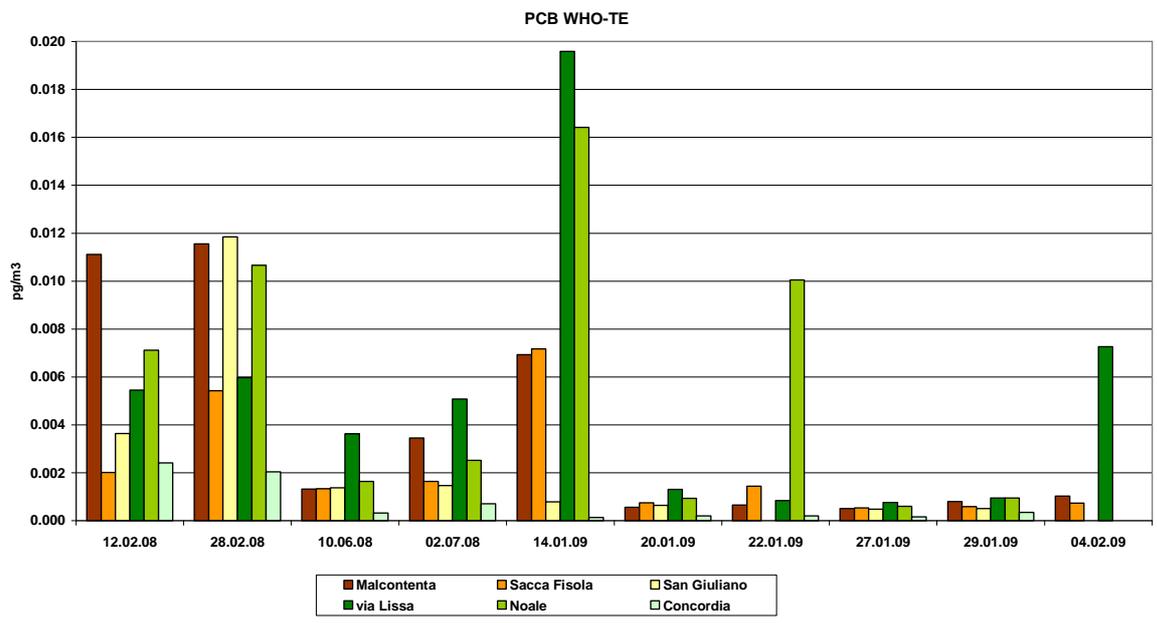
Nei grafici che seguono, si rappresenta l’andamento dell’indice di tossicità dei PCB-DL, nei vari siti e nelle diverse giornate di campionamento; per consentire un immediato confronto fra i valori dei PCB-DL e quelli dei relativi indici di tossicità, si è utilizzata l’unità di misura  $\text{pg}/\text{m}^3$  (unità WHO-TE).

I valori maggiori si osservano presso le stazioni di Noale, Moranzani/Malcontenta e via Lissa. I siti di Sacca Fisola, San Giuliano e Concordia Sagittaria sono caratterizzati da andamenti simili (Grafico 11).

L’andamento estate-inverno osservato per i valori di concentrazione, con una netta prevalenza dei valori estivi, non si ripete prendendo in considerazione la tossicità (Grafico 12). Questo comportamento è facilmente riconducibile al peso dei fattori di tossicità proposti dal WHO: consultando la tabella per il calcolo dell’indice di tossicità, infatti, i congeneri più tossici sono il PCB126 ed il PCB169, che in massa sono invece fra quelli meno presenti; viceversa, il PCB118 è il congenere prevalente in massa, ma il suo fattore di tossicità è molto basso.



*Grafico 11 - Andamento del WHO-TE PCB-DL nei vari siti, durante tutto il periodo indagato*



*Grafico 12 - Andamento del WHO-TE PCB-DL nelle varie date del monitoraggio*

A titolo di confronto, pur non perdendo di vista che tutti i valori rientrano in un range piuttosto contenuto, durante l'indagine del 2005 presso i siti di via Lissa e Moranzani/Malcontenta gli indici di tossicità mediati nel tempo risultavano pari a, rispettivamente, 0.007 e 0.005  $\text{pg}/\text{m}^3$  WHO-TE; i valori medi del periodo 2008 – 2009 nelle stesse posizioni risultano inferiori: pari a 0.005  $\text{pg}/\text{m}^3$  WHO-TE in via Lissa e a 0.004  $\text{pg}/\text{m}^3$  WHO-TE a Moranzani/Malcontenta (Tabella 6).

#### 4.1.2.2 PCDD e PCDF

Le concentrazioni dei 17 congeneri di **diossine e furani** aventi interesse tossicologico sono state sommate secondo lo schema I-TE ottenendo così, per ogni singolo campionamento, l'indice di tossicità equivalente.

Diversamente che per i PCB, nel seguito l'andamento dell'indice di tossicità di diossine e furani è espresso in  $\text{fg}/\text{m}^3$  unità I-TE, nei vari siti e nelle diverse giornate di campionamento.

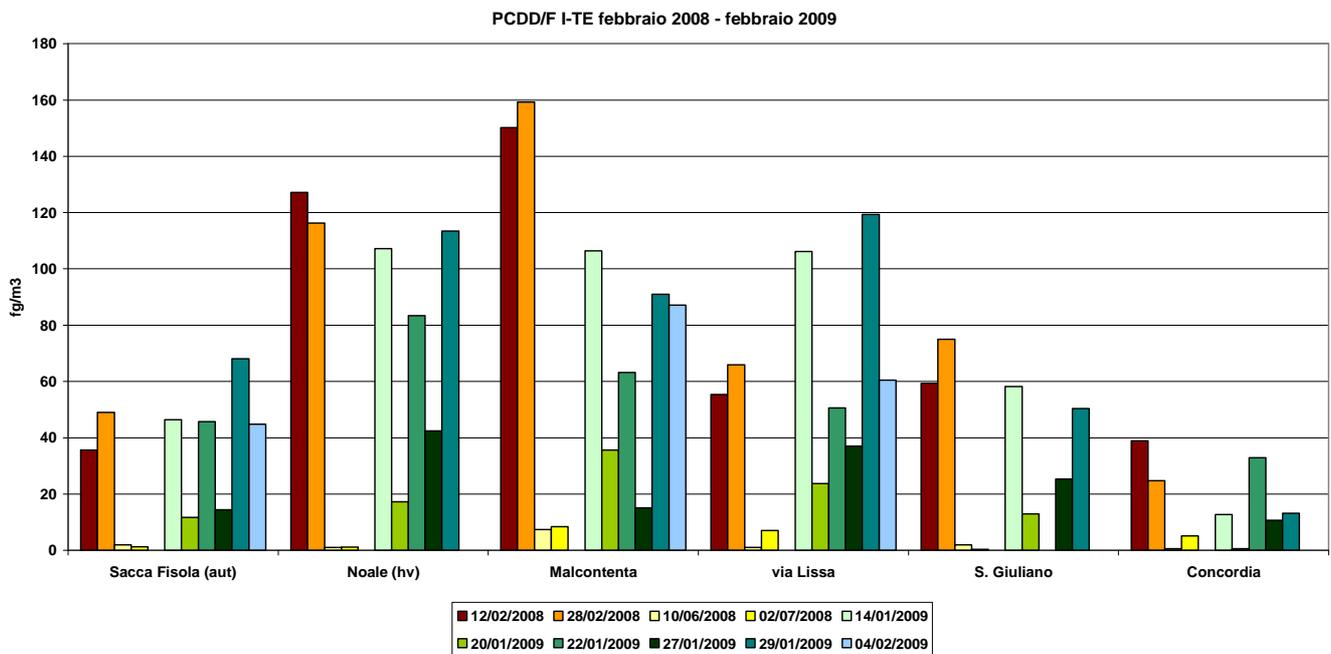


Grafico 13 - Andamento dell'I-TE PCDD/F nei vari siti, durante tutto il periodo indagato

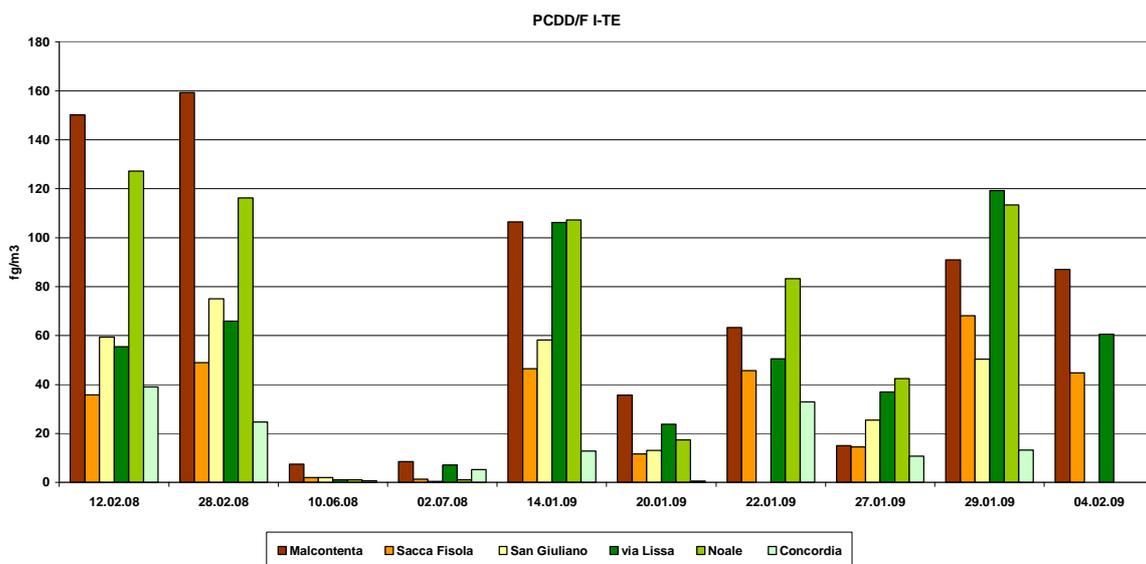


Grafico 14 - Andamento dell'I-TE PCDD/F nelle varie date del monitoraggio

Complessivamente, si osserva una bassa caratterizzazione fra i siti considerati. Si può comunque sottolineare una certa analogia tra i siti di San Giuliano, Sacca Fisola e Concordia Sagittaria, che risultano meno influenzati da vicine e specifiche fonti di pressione. Per quanto riguarda le altre tre stazioni di monitoraggio, i valori mediamente più elevati si registrano a Noale ed a Moranzani/Malcontenta.

Entrambe le rappresentazioni, sia quella per sito che quella per data, evidenziano una netta stagionalità: l'indice di tossicità associato a diossine e furani d'estate è molto più basso, come riportato ampiamente in letteratura [6, 7].

A titolo di confronto, durante l'indagine del 2005 presso i siti di via Lissa e Moranzani/Malcontenta gli indici di tossicità mediati nel tempo risultavano pari a, rispettivamente, 69 e 90 fg/m<sup>3</sup> I-TE; i valori medi del periodo 2008 – 2009 nelle stesse posizioni risultano inferiori: pari a 53 fg/m<sup>3</sup> I-TE in via Lissa e a 72 fg/m<sup>3</sup> I-TE a Moranzani/Malcontenta (Tabella 6).

## **Impronta Diossina**

La distribuzione e l'abbondanza relativa dei diversi congeneri delle diossine e dei furani nelle emissioni sono caratteristiche dello specifico processo che le ha originate e le relative impronte sono ampiamente documentate in letteratura. Ad esempio, le miscele di diossine derivanti dalle emissioni di generici processi di combustione, come la combustione del legno e delle altre biomasse, presentano un netto eccesso di octaclorodibenzodiossina OCDD rispetto agli altri congeneri. L'octaclorodibenzofurano OCDF è invece preponderante in altre attività industriali quali, per esempio, le produzioni in cui è coinvolto il cloro.

In uno studio condotto sulle acque della laguna di Venezia [1] è stato evidenziato come certe distribuzioni siano così peculiari e caratteristiche da rappresentare una vera e propria 'impronta' della contaminazione.

Si è deciso quindi di affrontare lo studio delle impronte della diossina nei campioni rilevati in aria ambiente, cercando così di risalire alle fonti della contaminazione.

Nel grafico che segue le impronte sono ottenute mediando nel tempo le concentrazioni misurate presso i vari siti e calcolando le abbondanze relative per ogni congenere.

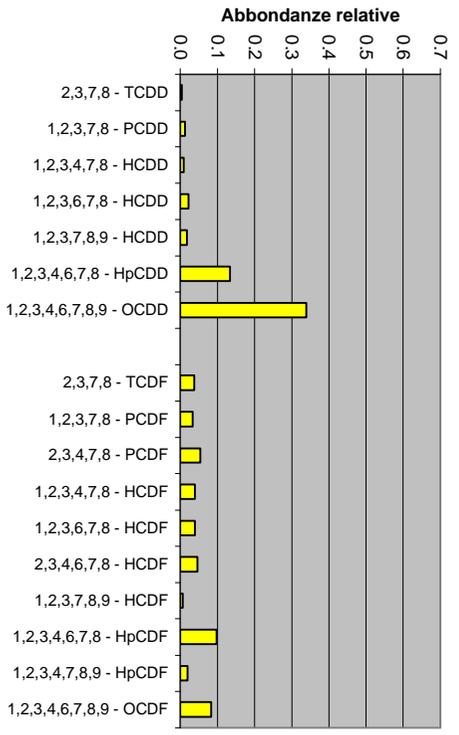
Il confronto della distribuzione dei congeneri nelle diverse posizioni di monitoraggio non evidenzia sostanziali variazioni. Nemmeno il sito industriale di Moranzani/Malcontenta presenta una caratterizzazione specifica rispetto agli altri.

Nello studio sulle acque della laguna già citato erano stati individuati tre tipi di impronta:

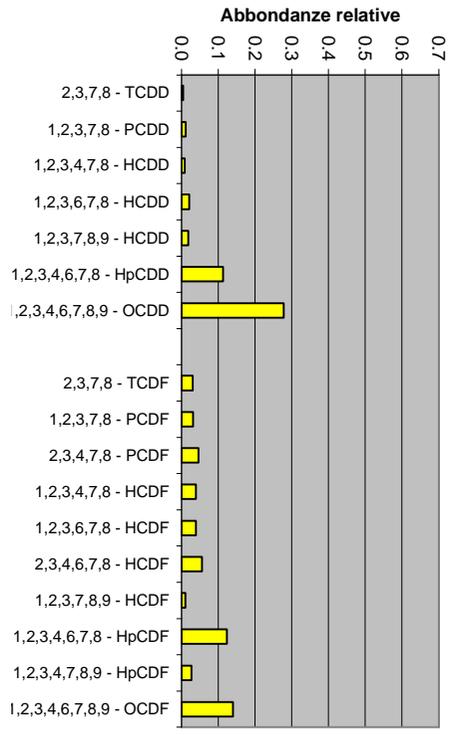
- l'impronta Marghera' tipica dei siti di ricaduta industriale, che mostrano nel profilo dei congeneri una netta prevalenza dell'octaclorodibenzofurano OCDF, immediatamente seguito dall'octaclorodibenzodiossina OCDD;
- l'impronta tipica dei processi di combustione', dove c'è una netta prevalenza dell'octaclorodibenzodiossina OCDD;
- l'impronta Venezia' per descrivere i siti cosiddetti 'aspecifici', dove OCDF e OCDD sono entrambi alti; le ricadute di questi siti sono evidentemente influenzate sia dal traffico, sia dai processi di combustione, sia dall'industria.

Alla luce di queste definizioni le impronte rilevate in aria ambiente da questo studio sembrerebbero essere tipiche dei processi di combustione. Si deve comunque tener presente che si stanno applicando uguali criteri di analisi per due matrici differenti mentre i meccanismi di trasporto e accumulo risultano del tutto diversi a seconda che venga considerato come mezzo l'aria o l'acqua.

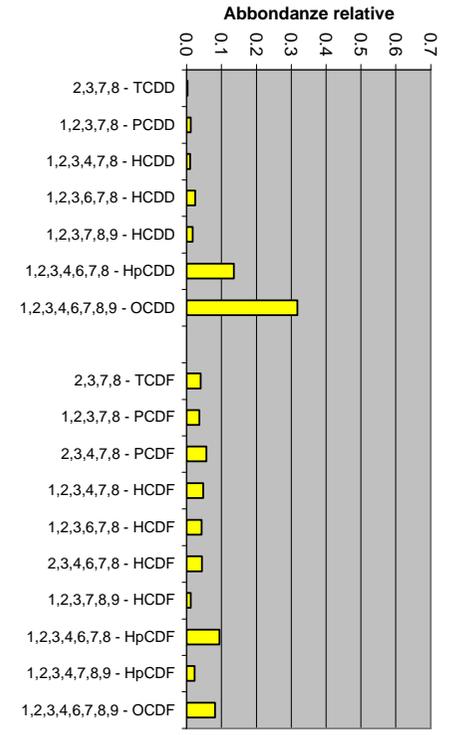
*Grafico 15 - Distribuzione delle abbondanze relative dei congeneri di diossine e furani nei vari siti*



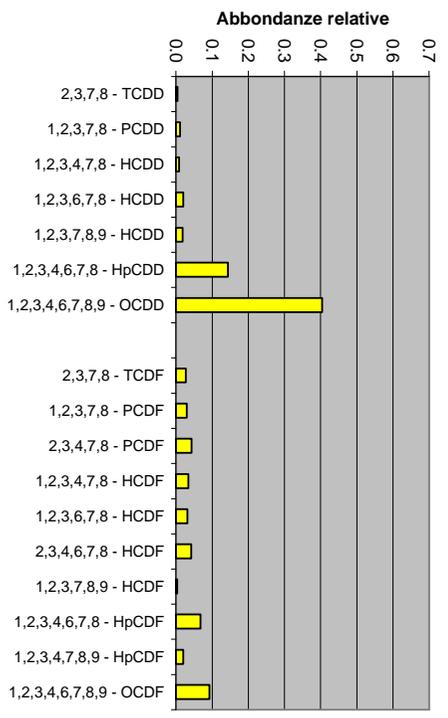
p.ta San Giuliano



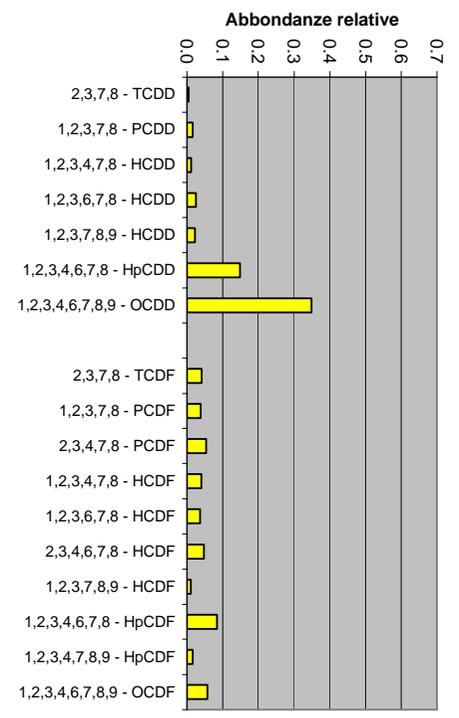
Malcontentia



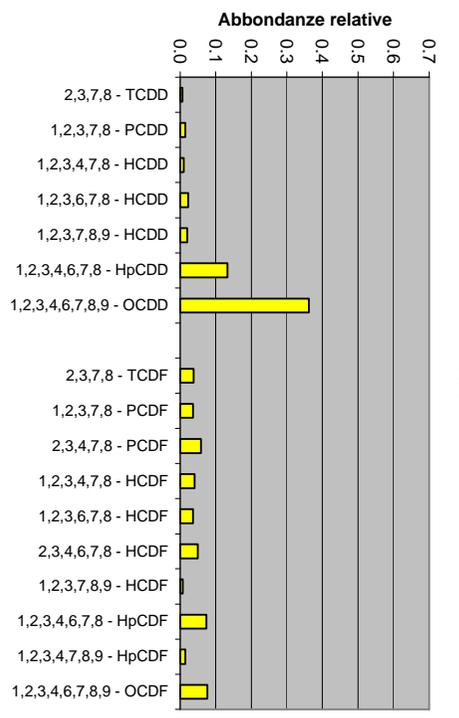
Sacca Fisola



Concordia Sagittaria



via Lissa



Noale

Nonostante la bassa caratterizzazione è stato comunque calcolato il rapporto (in abbondanza relativa) fra OCDF e OCDD nei vari siti, dopo aver mediato nel tempo le concentrazioni. Il risultato sembrerebbe confermare quanto esposto fino ad ora: il rapporto massimo si ottiene comunque presso il sito di monitoraggio industriale di Moranzani/Malcontenta.

	Sacca Fisola	Noale	Malcontenta	via Lissa	San Giuliano	Concordia
OCDF/OCDD	0.26	0.21	0.50	0.17	0.24	0.23

Tabella 7 - rapporto OCDF/OCDD presso i vari siti – dati 2008 - 2009

Il grafico seguente visualizza il valore assunto dal rapporto OCDF/OCDD nei vari siti ed al variare del tempo.

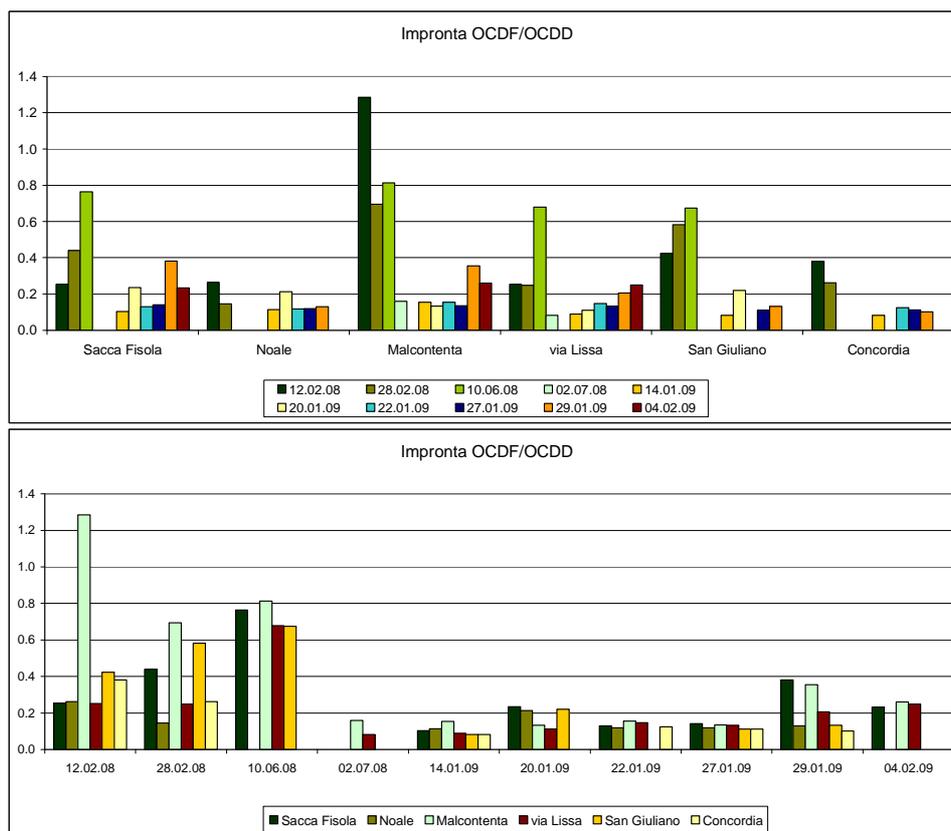


Grafico 16 – Rapporto OCDF/OCDD nei vari siti, durante le date del monitoraggio

A questo punto è forse possibile avanzare un paio di ipotesi.

Da un lato si potrebbe supporre che il rapporto OCDF/OCDD riscontrato nei campioni raccolti in aria ambiente, comunque non particolarmente elevato, sia caratteristico del sito di ricaduta industriale.

Dall'altro probabilmente il rapporto OCDF/OCDD rilevato a Moranzani/Malcontenta potrebbe risultare più basso rispetto a quello calcolato per le acque in un recente studio del Magistrato alle Acque di Venezia [1], in quanto influenzato dalla progressiva inattività di alcuni impianti nel periodo considerato.

A questo proposito, grazie ai dati di diossine e furani in aria ambiente raccolti a Moranzani/Malcontenta ed in via Lissa nel 2005, è stato possibile eseguire un utile confronto.

	Lissa	Malcontenta
OCDF/OCDD	0.28	0.50

Tabella 8 - Rapporto OCDF/OCDD a Lissa e Moranzani/ Malcontenta – dati 2005

Questa tabella, i cui dati risalgono ad un periodo in cui le aziende della zona industriale di Marghera erano in regime di piena attività, mostra valori del tutto paragonabili a quelli ricavati nel corso della presente indagine; questo sembrerebbe avvalorare la prima delle due ipotesi esposte sopra. Limitandosi a considerare il rapporto OCDF/OCDD nel periodo dell'indagine di questo studio, il Grafico 16 mostra un trend in diminuzione. Non si può escludere che questo sia collegato alla recente chiusura o alla minore attività di alcuni impianti presenti nell'area industriale di Porto Marghera.

In letteratura, nel corso di uno studio condotto in America [14], è stato osservato che nelle impronte di concentrazione relative ai siti di background remoto quattro congeneri rispettano sempre la seguente distribuzione:

$$OCDD > 1234678HpCDD > 1234678HpCDF > OCDF.$$

Nella tabella che segue si riporta il valore dei quattro congeneri considerati dapprima per sito, mediando fra tutte le date di campionamento; poi per data, mediando fra tutte le posizioni di monitoraggio indagate. Le celle sono colorate di giallo quando i quattro congeneri seguono l'andamento 'previsto'. Verificando quindi la frequenza di tale distribuzione nel territorio provinciale, si può evidenziare che si tratta della situazione più diffusa.

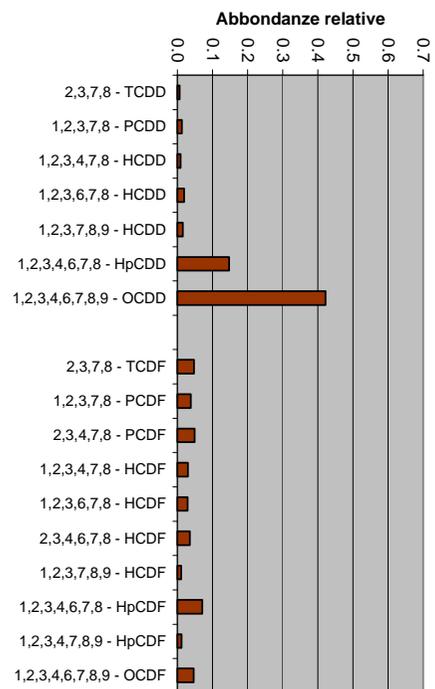
Sacca Fisola	Noale	Malcontenta	via Lissa	p.ta San Giuliano	Concordia Sagit.	
pg/Nm3						
0.2097	0.4732	0.3866	0.3387	0.2655	0.1850	1,2,3,4,6,7,8,9 - OCDD
0.0890	0.1740	0.1568	0.1439	0.1050	0.0659	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD
0.0623	0.0959	0.1713	0.0816	0.0768	0.0311	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF
0.0542	0.0993	0.1948	0.0561	0.0650	0.0423	1,2,3,4,6,7,8,9 - OCDF

12.02.08	28.02.08	10.06.08	02.07.08	14.01.09	20.01.09	22.01.09	27.01.09	29.01.09	04.02.09	
0.505	0.411	0.027	0.221	0.538	0.137	0.318	0.215	0.418	0.276	1,2,3,4,6,7,8,9 - OCDD
0.209	0.201	0.010	0.043	0.188	0.050	0.128	0.074	0.173	0.125	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD
0.209	0.169	0.017	0.023	0.090	0.029	0.067	0.036	0.135	0.090	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF
0.267	0.176	0.017	0.040	0.059	0.026	0.042	0.027	0.089	0.068	1,2,3,4,6,7,8,9 - OCDF

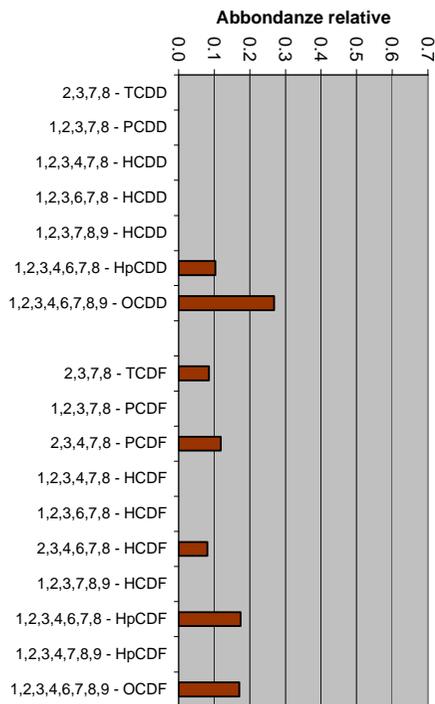
**Tabella 9 - Valore dei quattro congeneri OCDD, 1234678HpCDD, 1234678HpCDF e OCDF, raggruppati dapprima per sito, mediando nel tempo, poi per data, mediando nello spazio.**

Per completezza, sono state calcolate anche le impronte di concentrazione mediando nei vari siti, anziché nel tempo. Si riportano, nei grafici seguenti, le distribuzioni ottenute.

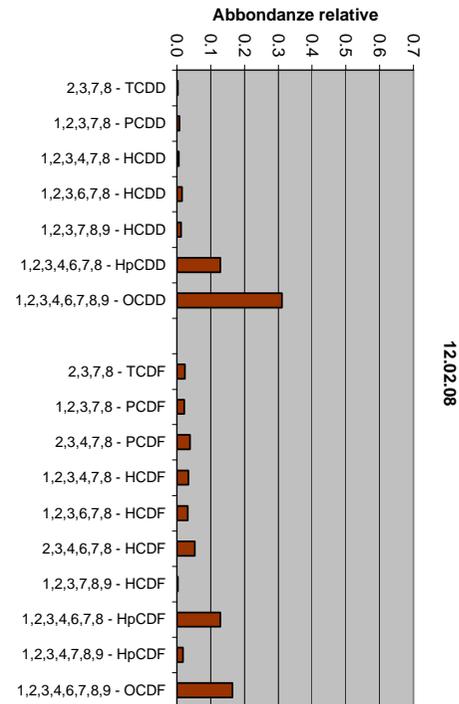
Questa ulteriore elaborazione non sembrerebbe aggiungere informazioni; gli andamenti confermano infatti quanto rilevato nell'analisi precedente: la prevalenza in concentrazione dell'octaclorodibenzodiossina OCDD.



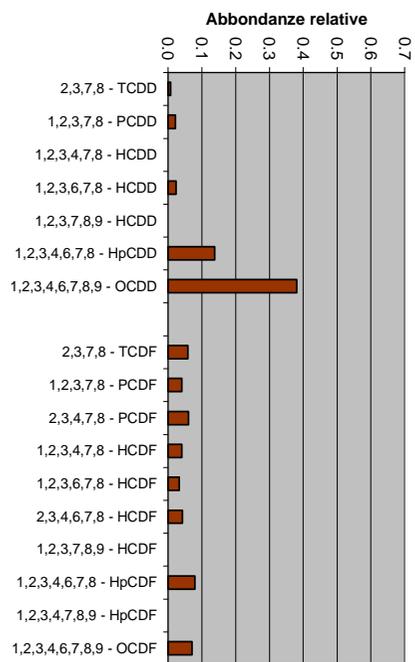
14.01.09



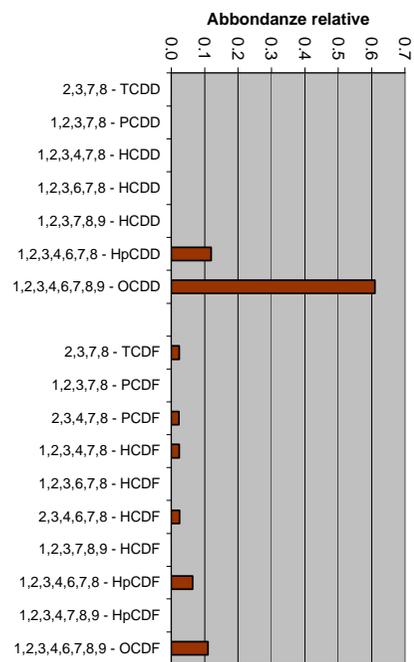
10.06.08



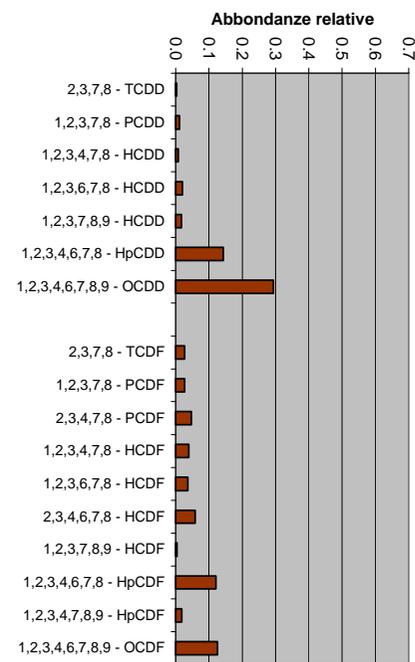
12.02.08



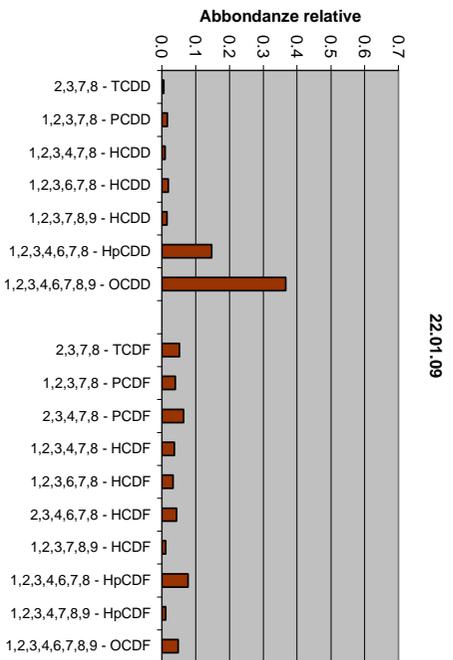
20.01.09



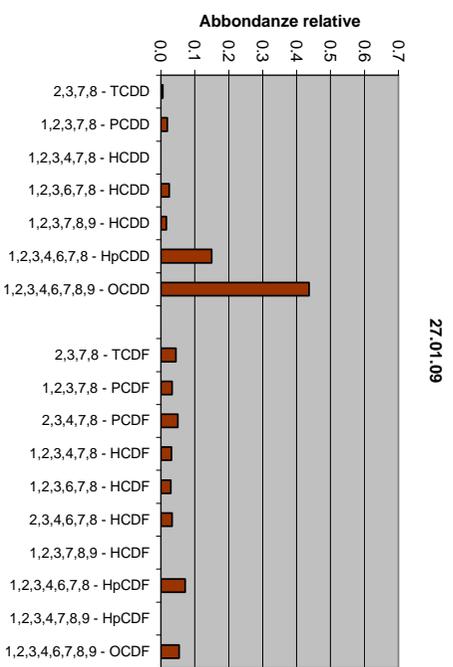
02.07.08



28.02.08

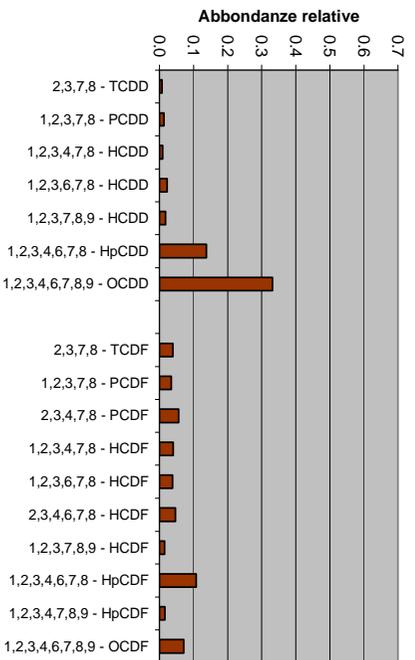


22.01.09

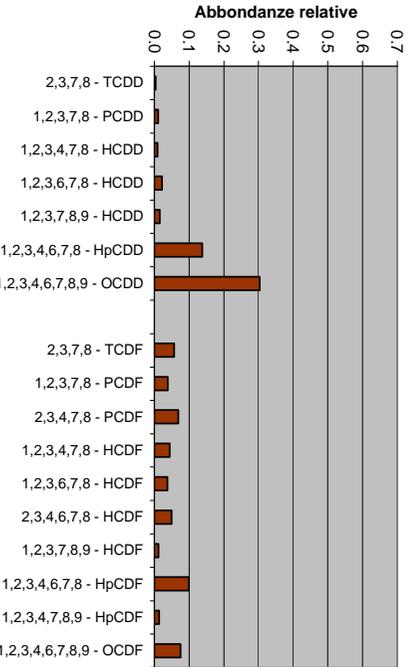


27.01.09

29.01.09



04.02.09



*Grafico 17 - Distribuzione delle abbondanze relative dei congeneri di diossine e furani nelle varie giornate di campionamento*

Sempre per diossine e furani, oltre alle impronte di concentrazione, sono state calcolate le impronte associate alla tossicità, nelle quali i valori di concentrazione dei singoli congeneri sono moltiplicati per i relativi fattori di tossicità.

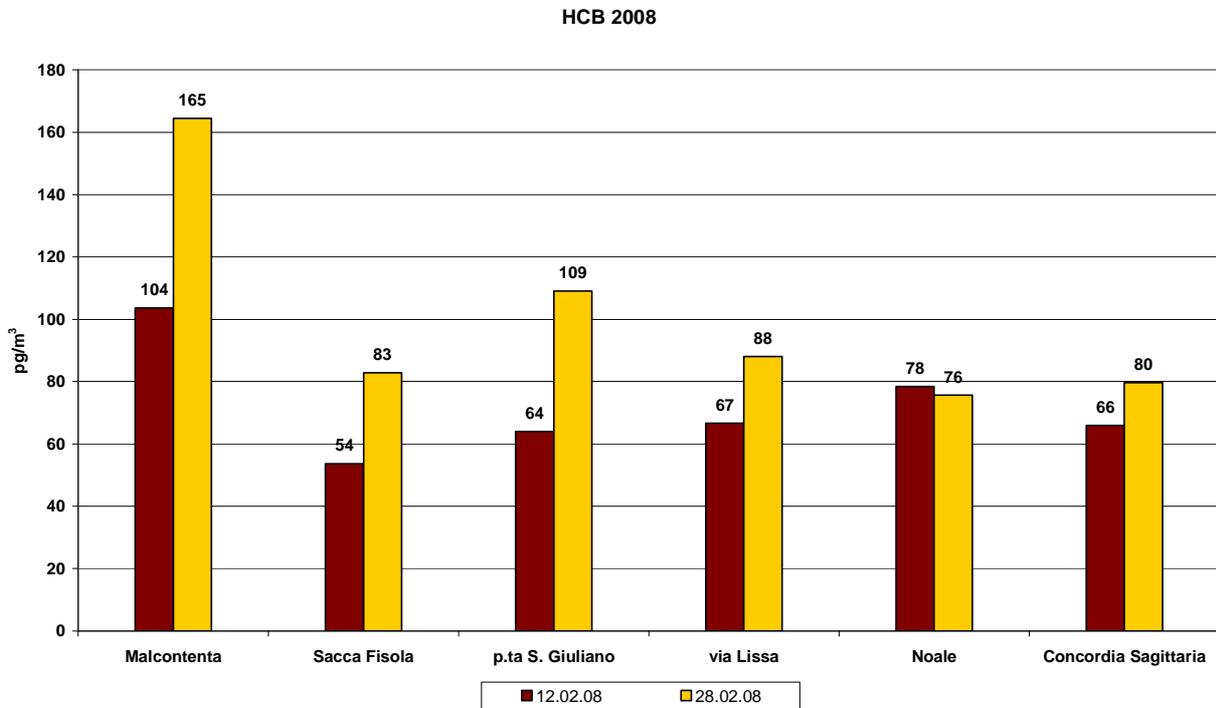
A differenza di quanto osservato per le concentrazioni e coerentemente con lo schema dei fattori di tossicità, in tutti i siti il congenero che contribuisce maggiormente alla tossicità è il 2,3,4,7,8-Pentaclorodibenzofurano (2,3,4,7,8 - PCDF). Mediamente questo congenero contribuisce al 40% della tossicità totale.

Anche le abbondanze relative per data, calcolate ma qui non presentate, confermano questo risultato.

#### 4.1.3 ESACLOROBENZENE

Il parametro **esaclorobenzene** (HCB) è stato analizzato limitatamente ai campioni del 12 e 28 febbraio 2008, relativi alla prima delle tre campagne di monitoraggio.

Il grafico seguente mostra le concentrazioni, in  $\text{pg}/\text{m}^3$ , rilevate nelle due date, nei 6 siti considerati.



*Grafico 18 – Andamento dell’HCB nei vari siti*

Il sito industriale di Moranzani/Malcontenta presenta le concentrazioni maggiori.

Le stazioni di traffico e di background, compresa Concordia Sagittaria, mostrano valori analoghi.

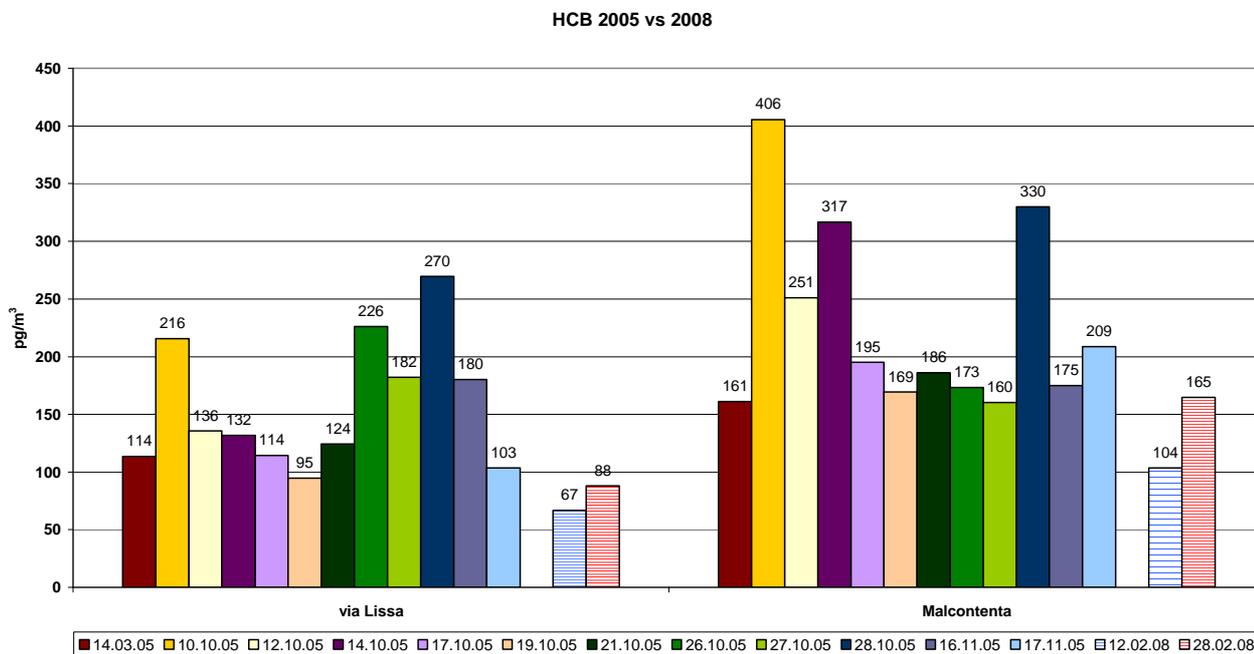
L’andamento nelle due date, fatta eccezione per Noale, è coerente in tutte le stazioni: nei campioni del 28 febbraio si registra un aumento rispetto a quelli del campionamento precedente. A questo proposito si sottolinea che questo aumento si era osservato anche nei valori di  $\text{PM}_{10}$  misurati nelle stesse giornate (Grafico 1). Calcolando però lo scarto percentuale nei vari siti, sia per  $\text{PM}_{10}$  che per HCB, non sembrano emergere particolari analogie nel comportamento dei due parametri.

**aumento % dal 12/02/08 al 28/02/08**

	<b>sito</b>				
	<b>S. Fisola</b>	<b>Noale</b>	<b>Malcontenta</b>	<b>S. Giuliano</b>	<b>Concordia</b>
<b>HCB</b>	54%	-4%	59%	70%	21%
<b>PM10</b>	63%	21%	37%	56%	40%

*Tabella 10 – Confronto, per  $\text{PM}_{10}$  ed HCB, fra i valori del 12 febbraio 2008 e quelli del 28 febbraio 2008*

Il grafico seguente riporta le concentrazioni (in  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) misurate durante l'indagine svolta nel 2005 presso le postazioni di via Lissa e Moranzani/Malcontenta e le confronta con i valori registrati nel 2008 presso le stesse posizioni.



*Grafico 19 - HCB in via Lissa e a Moranzani/Malcontenta. Confronto dati 2005 con dati 2008-2009*

Mediamente, i valori misurati nel 2005 sono più elevati, nonostante le polveri in via Lissa e a Moranzani/Malcontenta, nel 2005, assumessero valori pari o inferiori a quelli registrati nel corso del 2008.

La differenza risulta tuttavia meno rilevante limitando il confronto tra il dato di marzo 2005 e quelli di febbraio 2008, in modo da evitare contributi attribuibili a stagionalità.

#### 4.1.4 POPs vs PARTICOLATO

Uno degli ulteriori aspetti indagati riguarda la variabilità della presenza di diossine, furani e PCB al variare del particolato.

Il primo grafico rappresenta, per tutti i siti e per ogni giornata di campionamento, il rapporto percentuale ottenuto dividendo la somma della concentrazione di PCDD e PCDF per la concentrazione di  $PM_{10}$ , entrambe espresse in  $\mu g/m^3$ . Fa eccezione il sito di via Lissa, per il quale sono stati utilizzati i valori di  $PM_{2,5}$ . La percentuale di tali composti rispetto alla massa del particolato è molto bassa.

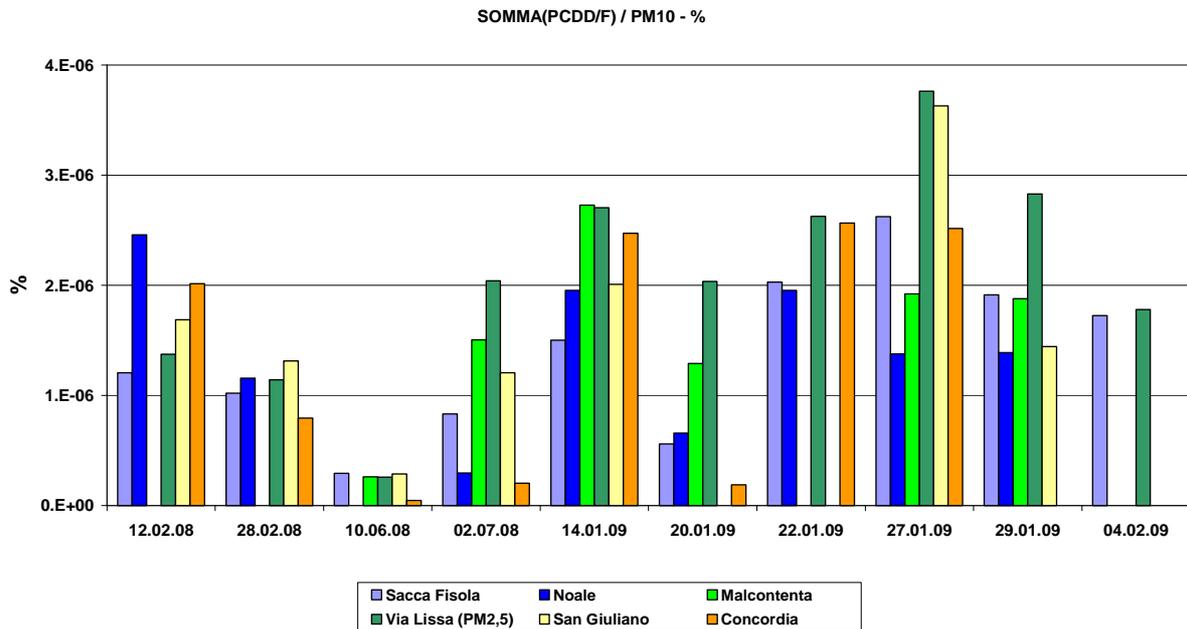
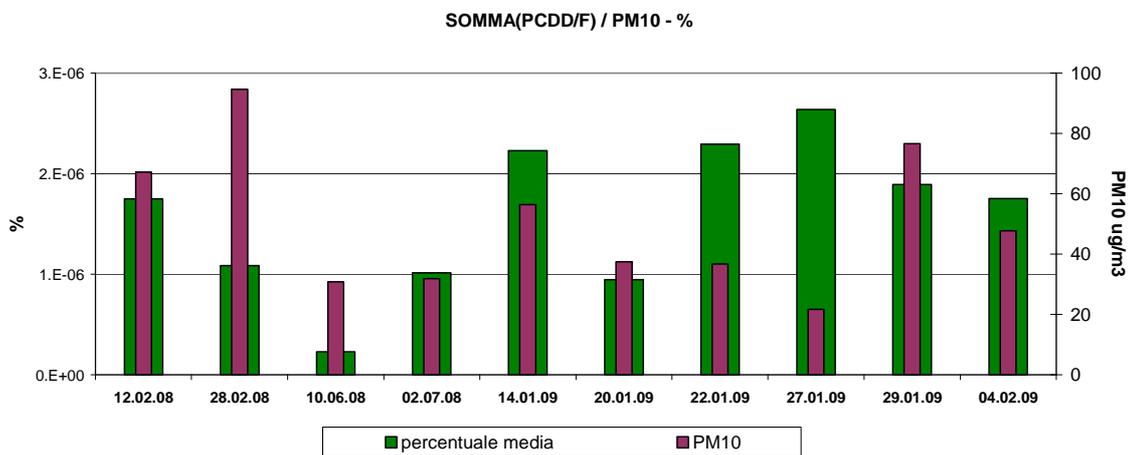
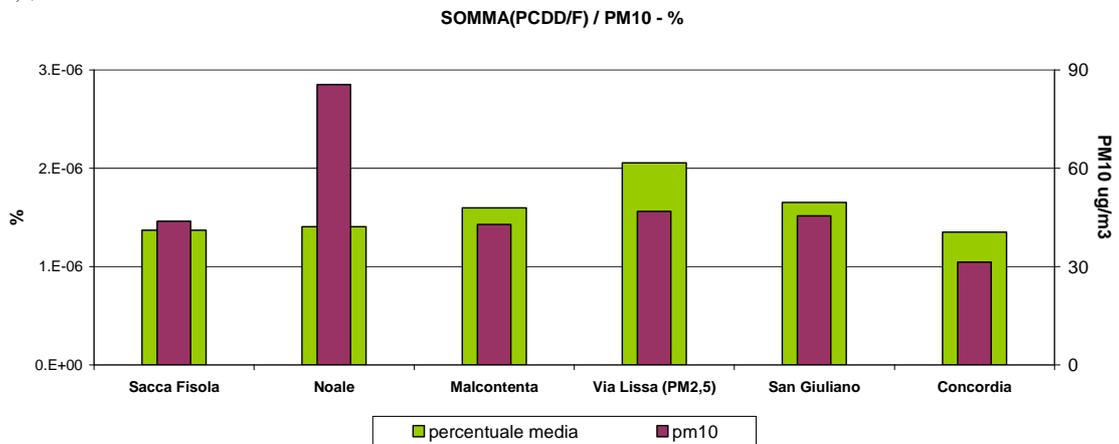


Grafico 20 – Rapporto percentuale fra la somma della concentrazione di PCDD/F e la concentrazione del  $PM_{10}$

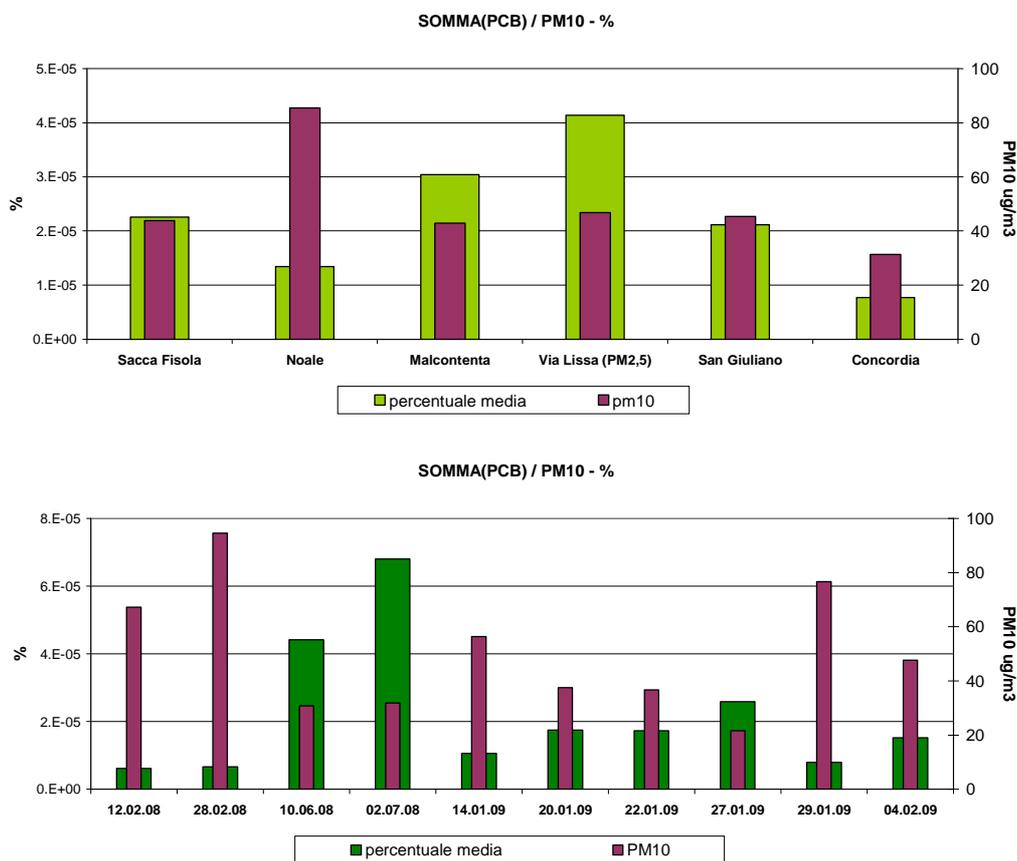
I grafici che seguono rappresentano i rapporti percentuali del Grafico 20 mediati, rispettivamente, nel tempo e nei vari siti. Allo scopo di evidenziare eventuali legami fra l'andamento di PCDD/F e quello del PM<sub>10</sub>, negli stessi grafici si riporta anche la concentrazione media del PM<sub>10</sub> (in via Lissa, del PM<sub>2,5</sub>).



**Grafico 21 - Rapporto percentuale fra la somma della concentrazione di PCDD/F e la concentrazione del PM<sub>10</sub>. Rappresentazione nei vari siti e nelle giornate di campionamento**

Nonostante non si tratti di una rappresentazione di facile interpretazione ed i valori osservati siano davvero molto bassi, e forse per questo non adatti a considerazioni sulla loro variabilità, si sottolinea che nel primo dei due grafici la percentuale media, per sito, sembra restare piuttosto costante – intorno a 20 miliardesimi – indipendentemente dall'andamento della concentrazione media di particolato nell'aria. Questo potrebbe consentire di utilizzare i valori delle concentrazioni di polveri per stimare le diossine presenti in aria ambiente, adese alle polveri stesse. Non altrettanto si può dire in relazione alle diverse date di campionamento.

L'analisi grafica appena descritta è stata condotta anche per i PCB. Per ogni sito e per ogni giornata di campionamento, la somma dei PCB è stata divisa per la concentrazione del  $PM_{10}$ . Di seguito si rappresentano tali rapporti, espressi in termini percentuali, mediati rispettivamente nel tempo e nei vari siti.



**Grafico 22 - Rapporto percentuale fra la somma della concentrazione dei PCB-DL e la concentrazione del  $PM_{10}$ . Rappresentazione nei vari siti e nelle giornate di campionamento**

Per completare le elaborazioni effettuate per ogni sito è stata condotta anche un'analisi di correlazione fra l'andamento delle polveri e quello di diossine e furani; i valori di PM<sub>10</sub> sono stati correlati con alcuni congeneri (TCDD, OCDD, TCDF, OCDF), con la somma di PCDD/F e con l'indice di tossicità I-TE. Le rette di regressione ottenute a partire dai grafici di dispersione non suggeriscono particolari considerazioni sulla correlazione fra i parametri considerati, anche se la rappresentatività statistica dei campioni è piuttosto limitata.

Infine si è voluta indagare l'eventuale mutua correlazione fra il numero elevato di variabili presenti a livello ambientale, ricorrendo a tecniche statistiche di analisi multivariata.

E' stata così effettuata l'analisi delle componenti principali (PCA), prendendo in considerazione tutti gli inquinanti oggetto dell'indagine: PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, IPA, diossine, furani e PCB. Per ogni sito si sono avute a disposizione una trentina circa di 'variabili' (date dall'insieme dei contaminanti esaminati) e 10 'casi' (corrispondenti alle 10 giornate di campionamento).

Le serie di dati sono state normalizzate rispetto alla media ed è stato utilizzato il metodo con "rotazione varimax"; sono stati scelti 4 fattori per il fatto che permettono di spiegare più del 90% della varianza totale.

	Malcontenta		via Lissa		Concordia	
	% varianza totale	variabili	% varianza totale	variabili	% varianza totale	variabili
<b>Fattore 1</b>	53.6%	PM10, PM2,5, IPA, PCDD, HCDD, HpCDD, furani	39.9%	IPA, HpCDD, OCDD, furani	40.5%	PM10, Benzo(a)antracene, DL-PCB (5 congeneri), TCDD, PCDD, 1,2,3,4,7,8 HCDD, 1,2,3,7,8,9 HCDF, 1,2,3,4,7,8,9 HpCDF, OCDF
<b>Fattore 2</b>	24.4%	DL-PCB (8 congeneri)	26.3%	DL-PCB (8 congeneri)	35.6%	Benzo(k)fluorantene, HCDD, HpCDD, OCDD, TCDF, PCDF, HCDF,
<b>Fattore 3</b>	13.0%	TCDD, 126-PCB	15.1%	TCDD, 126-PCB	10.4%	DL-PCB (4 congeneri)
<b>Fattore 4</b>	6.0%	189-PCB	14.6%	1,2,3,4,7,8 HCDD, DL- PCB (2 congeneri)	8.8%	DL-PCB (2 congeneri)
	% varianza totale	variabili	% varianza totale	variabili	% varianza totale	variabili
<b>Fattore 1</b>	62.3%	PM10, IPA, diossine, furani	42.5%	PCDD, HCDD, HpCDD, OCDD, TCDF, PCDF, HCDF, 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	44.5%	PM10, PM2,5, DL-PCB (6 congeneri), 1,2,3,4,7,8 HCDD, HCDF, HpCDF, OCDF
<b>Fattore 2</b>	20.2%	DL-PCB (6 congeneri)	18.9%	DL-PCB (5 congeneri)	26.3%	IPA, PCDD, TCDF
<b>Fattore 3</b>	7.9%	DL-PCB (2 congeneri)	14.1%	DL-PCB (4 congeneri)	16.2%	DL-PCB (4 congeneri)
<b>Fattore 4</b>	7.3%	DL-PCB (2 congeneri)	15.6%	PM10, 189-PCB, TCDD, 1,2,3,4,7,8 HCDD	8.7%	81-PCB, TCDD, 1,2,3,7,8,9 HCDF

Tabella 11 – Output dell'analisi PCA effettuata separando i dati misurati nei vari siti

L'analisi dei fattori principali evidenzia, in generale, che diossine e furani sono spesso accoppiati fra loro e che invece non c'è accoppiamento fra PCB e PCDD/F. In particolare il sito di traffico di Noale è quello meglio caratterizzato.

Questo risultato è confermato anche da un'ulteriore analisi, effettuata considerando i dati di tutti i sei siti assieme: in questo caso le 'variabili' (gli inquinanti) sono sempre una trentina circa mentre i 'casi' sono 60 (10 giornate di campionamento per 6 siti di monitoraggio).

	TOTALE	
	% varianza totale	variabili
<b>Fattore 1</b>	49.2%	PM10, PCDD, HCDD, HpCDD, OCDD, furani
<b>Fattore 2</b>	23.0%	DL-PCB (8 congeneri)
<b>Fattore 3</b>	9.3%	DL-PCB (2 congeneri)
<b>Fattore 4</b>	4.9%	

Tabella 12 – Output dell'analisi PCA effettuata raggruppando i dati misurati in tutti i siti

Il sito che più si differenzia è quello di via Lissa, in base al fattore principale 2 (PCB).

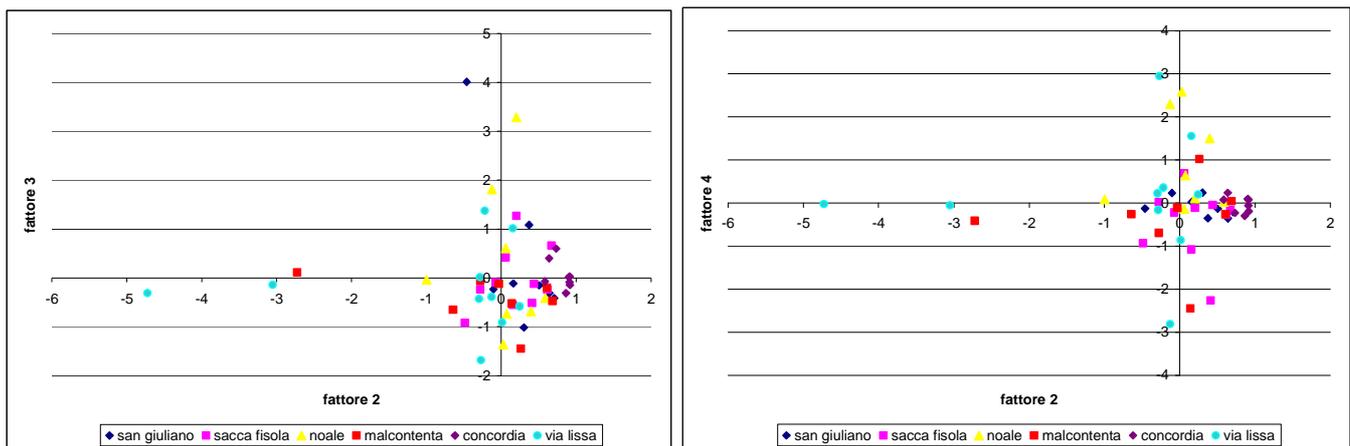


Grafico 23 – Il fattore principale 2 differenzia il sito di via Lissa

#### 4.1.5 CONFRONTO CON ALTRE ESPERIENZE NELL'AREA VENEZIANA – LO STUDIO DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE

Nel corso degli ultimi anni, nell'area della laguna di Venezia e intorno all'area industriale di Porto Marghera, sono state condotte alcune campagne di monitoraggio che prevedevano il campionamento dei microinquinanti organici nelle deposizioni atmosferiche.

Tre le indagini più recenti [17, 18, 19].

1. La prima campagna, della durata di un anno (giugno 2002 – giugno 2003), ha visto coinvolti la Provincia di Venezia, il Comune di Venezia, il Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia e l'Istituto di Biologia del Mare del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Venezia (IBM-CNR). Le stazioni di campionamento sono state posizionate in 6 punti all'interno ed all'esterno dell'area industriale di Porto Marghera; presso 3 di queste stazioni, 2 di tipo industriale e una di tipo urbano, sono stati campionati i microinquinanti organici. L'indagine prevedeva la raccolta di deposizioni secche ed umide attraverso campionamenti bulk, per ottenere i flussi medi di deposizione totale. Il campionatore o deposimetro bulk è un raccoglitore passivo (non necessita di energia elettrica) di deposizioni totali (umide e secche) e consiste in un imbuto che rimane sempre aperto e raccoglie le acque di precipitazione in una bottiglia posizionata ad una certa altezza rispetto al suolo. La frequenza di campionamento è mensile.
2. Nel 2004 ENEL è stata autorizzata a sperimentare, per un periodo di 12 mesi, nei propri impianti di Fusina, l'utilizzo di combustibile da rifiuto (CDR), a condizione che, tra l'altro, integrasse l'esistente rete di monitoraggio della qualità dell'aria mediante l'ausilio di tre nuovi deposimetri, al fine di acquisire dati sulle deposizioni atmosferiche. In tale contesto, Provincia, Comune, ARPAV – Dipartimento Provinciale di Venezia, Istituto di Scienze Marine del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Venezia (ISMAR-CNR) ed ENEL hanno convenuto di concorrere alla continuazione ed estensione della esistente rete di deposimetri nell'area di probabile ricaduta delle emissioni dalla zona industriale di Porto Marghera per un periodo di 12 mesi con campionamenti mensili. È stata così organizzata una seconda indagine, anche questa della durata di un anno (agosto 2004 – giugno 2005) utilizzando le 6 stazioni di misura esistenti e le 3 nuove postazioni integrate da ENEL, per un totale di 9 stazioni. Hanno partecipato a questa attività l'ISMAR-CNR, l'Istituto di Ricerca Gruppo CSA SpA di Rimini, l'INCA di Venezia e l'ARPAV.
3. È in corso un programma di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche a cura della Sezione Antinquinamento del Magistrato alle Acque – SAMA, rivolto alla caratterizzazione ed alla quantificazione delle ricadute atmosferiche dei contaminanti organici ed inorganici nella laguna di Venezia. I punti di raccolta delle deposizioni sono stati selezionati in corrispondenza delle 10 stazioni fisse che costituiscono la rete di monitoraggio SAMANET. Durante l'anno vengono effettuate 6 campagne di monitoraggio, della durata di circa 60 giorni ciascuna, in ognuno dei 10 deposimetri bulk della rete, per un totale di 60 campionamenti.

In generale in tutte le indagini i valori maggiori si registrano nei siti prossimi alla zona industriale.

I tassi annui di deposizione, in unità WHO-TE, della somma di diossine e furani calcolati durante le indagini del Magistrato alle Acque di Venezia, negli anni 2007 e 2008, variano tra 200 e 400  $\text{pg}/\text{m}^2/\text{anno}$ , corrispondenti a flussi giornalieri medi compresi tra 0.6 e 1.1  $\text{pg}/\text{m}^2/\text{giorno}$ .

I flussi giornalieri medi di deposizione atmosferica, in unità I-TE, della somma di diossine e furani, misurati al di fuori dell'area industriale, nello studio di cui al precedente punto 2, variavano tra 1.2 e 5.4  $\text{pg}/\text{m}^2/\text{giorno}$  nel corso dell'intero periodo agosto 2004 – giugno 2005, con valori medi generalmente inferiori a 5  $\text{pg}/\text{m}^2/\text{giorno}$  nei mesi caldi, e compresi tra 5 e 10  $\text{pg}/\text{m}^2/\text{giorno}$  nei mesi freddi.

Più recentemente sono stati condotti alcuni test di deposizione atmosferica: in febbraio 2009 nei siti di Moranzani-Malcontenta, Marghera-via Bottenigo e Venezia-Giudecca, in novembre 2009 presso il Parco S.Giuliano a Mestre.

Tutti i valori rilevati sono risultati inferiori a 3 pg/m<sup>2</sup>/giorno, confermando il lieve tendenziale miglioramento evidenziato dalle misure del Magistrato alle Acque.

Le impronte dei congeneri, calcolate sui dati ricavati durante l'indagine del Magistrato alle Acque, richiamano le distribuzioni tipiche dei processi di combustione, con l'OCDD che prevale nettamente sull'OCDF. Fanno eccezione le impronte associate alle stazioni L5 Tresse, L1 Fusina ed L4 Fondamenta Nuove, con valori di OCDD e OCDF confrontabili e TCDD praticamente assente.

## 4.2 EMISSIONI

### 4.2.1 IMPRONTE EMISSIVE DEGLI IMPIANTI

I dati provenienti dai controlli a camino effettuati presso i vari impianti, raccolti nell'”archivio delle emissioni”, sono stati elaborati per studiare i profili dei congeneri, analogamente a quanto visto nel caso delle immissioni, per varie sorgenti.

Lo studio delle impronte emissive, in generale, permette di ottenere dei profili che differiscono da sorgente a sorgente; questi, tuttavia, sono difficilmente confrontabili con quelli ricavati dai campioni di aria ambiente, in quanto modificati in seguito a reazioni di degradazione o di ripartizione dei composti oggetto dell'indagine [16].

<b>Tipologie di impianti</b>
centrale termoelettrica in regime di co-combustione carbone - CDR (2 gruppi indipendenti)
centrale termoelettrica a carbone
centrale elettrica combustione legno
inceneritore di Rifiuti Solidi Urbani
inceneritore di Rifiuti Solidi Urbani e Rifiuti Ospedalieri
cementificio
termocombustore sfati gassosi
fonderia di produzione ghisa da coke
inceneritore rifiuti liquidi clorurati
inceneritore rifiuti pericolosi liquidi e fanghi
impianto crematorio 1
impianto crematorio 2
impianto crematorio 3

*Tabella 13 – Impianti controllati e considerati per le impronte emissive*

Si sottolinea che, per la maggior parte degli impianti considerati, la rappresentatività statistica dei dati a disposizione è decisamente bassa. Soltanto per un termovalorizzatore di Rifiuti Solidi Urbani e per la centrale termoelettrica in regime di co-combustione carbone-CdR, il numero di controlli a camino è sufficiente a considerare l'impronta calcolata 'rappresentativa' di una condizione 'media' di esercizio dell'impianto (Grafico 24 e Grafico 25). Negli altri casi è bene tener presente il carattere 'episodico' della rappresentazione (Grafico 26, Grafico 27 e Grafico 28).

Nei grafici che seguono si rappresenta quindi la distribuzione e l'abbondanza relativa dei diversi congeneri delle diossine e dei furani nelle emissioni; per ogni impianto, le impronte sono ottenute mediando le concentrazioni misurate durante i diversi controlli e calcolando le abbondanze relative per ognuno dei dieci gruppi omologhi (le abbondanze relative dei singoli congeneri sono state sommate se appartenenti allo stesso gruppo di omologhi).

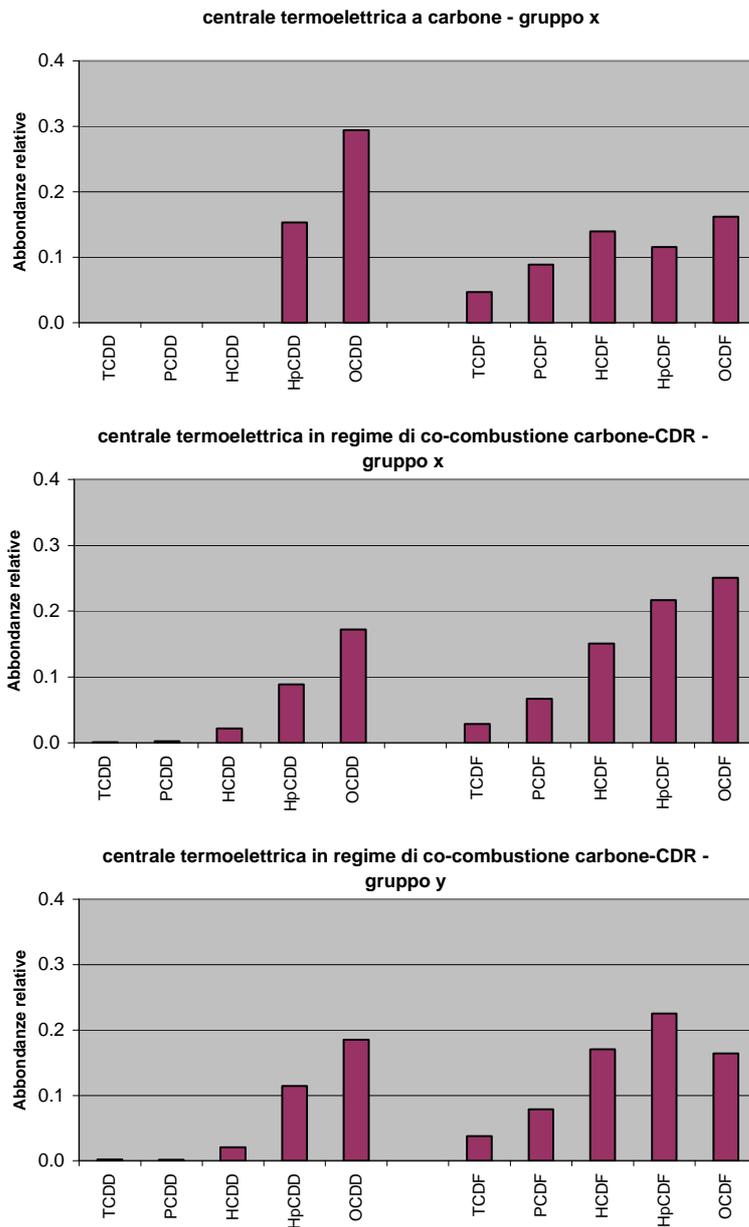
In generale, confrontando tali andamenti con quelli associati ai campioni delle immissioni, non si segnalano particolari corrispondenze e, coerentemente con quanto ci si può attendere, le distribuzioni dei congeneri misurati in aria ambiente sono decisamente meno caratterizzate.

La scarsa rappresentatività statistica legata ai dati di alcuni impianti ed una certa variabilità nella procedura adottata per il campionamento delle emissioni industriali non aiutano sicuramente nel proposito di incrociare i dati emissivi con quelli di concentrazione e, da questo incrocio, ricavare delle informazioni sull'incidenza delle singole sorgenti emmissive sull'inquinamento ambientale di un'area specifica (centro cittadino, zona industriale, etc., ...).

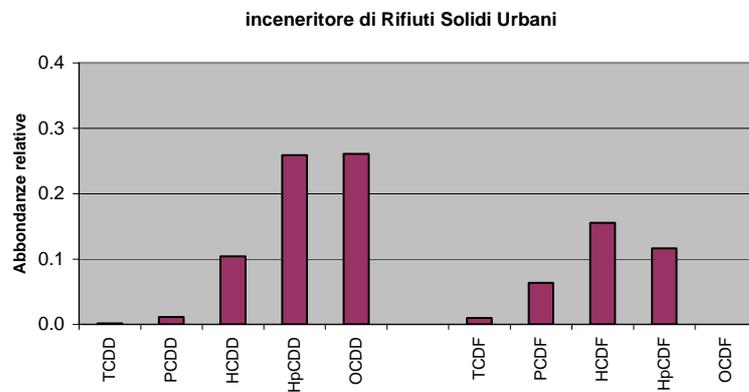
Lo svolgimento di controlli a camino sistematici nell'ambito di campagne di monitoraggio opportunamente studiate e l'uso congiunto di modelli a recettori o di dispersione degli inquinanti potrebbero aiutare a valutare tale incidenza.

Va peraltro sottolineato, per quanto concerne il peso delle diverse fonti di pressione, che non è stato possibile misurare alla fonte il contributo emissivo del traffico veicolare, in particolare di mezzi pesanti: contributo sicuramente rilevante, come testimoniano i livelli di microinquinanti organici rilevati nell'aria ambiente del sito 'hot-spot' di Noale.

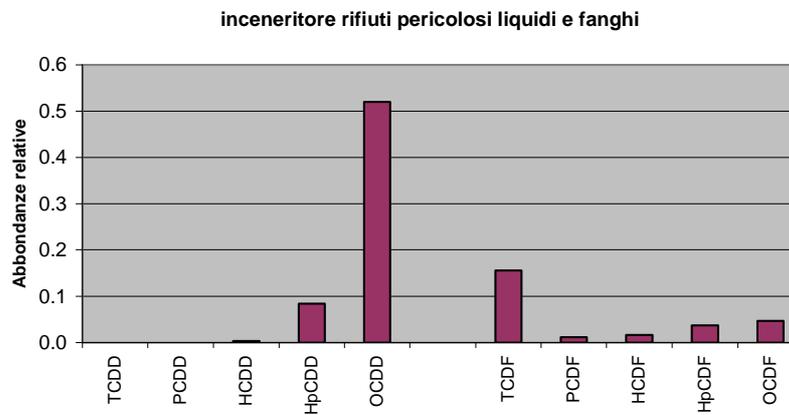
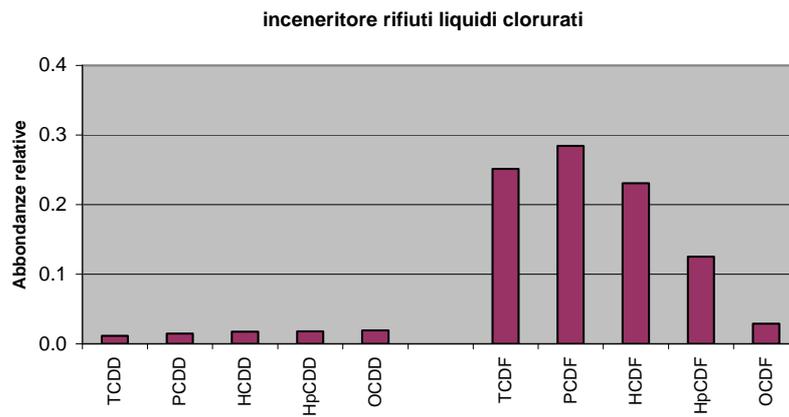
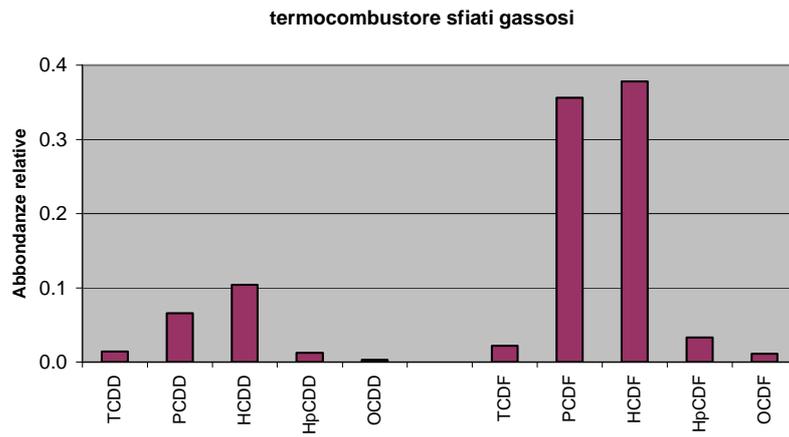
Un approfondimento a parte merita, infine, lo studio delle caratteristiche emmissive degli impianti a biomassa, sia di tipo industriale che domestico.



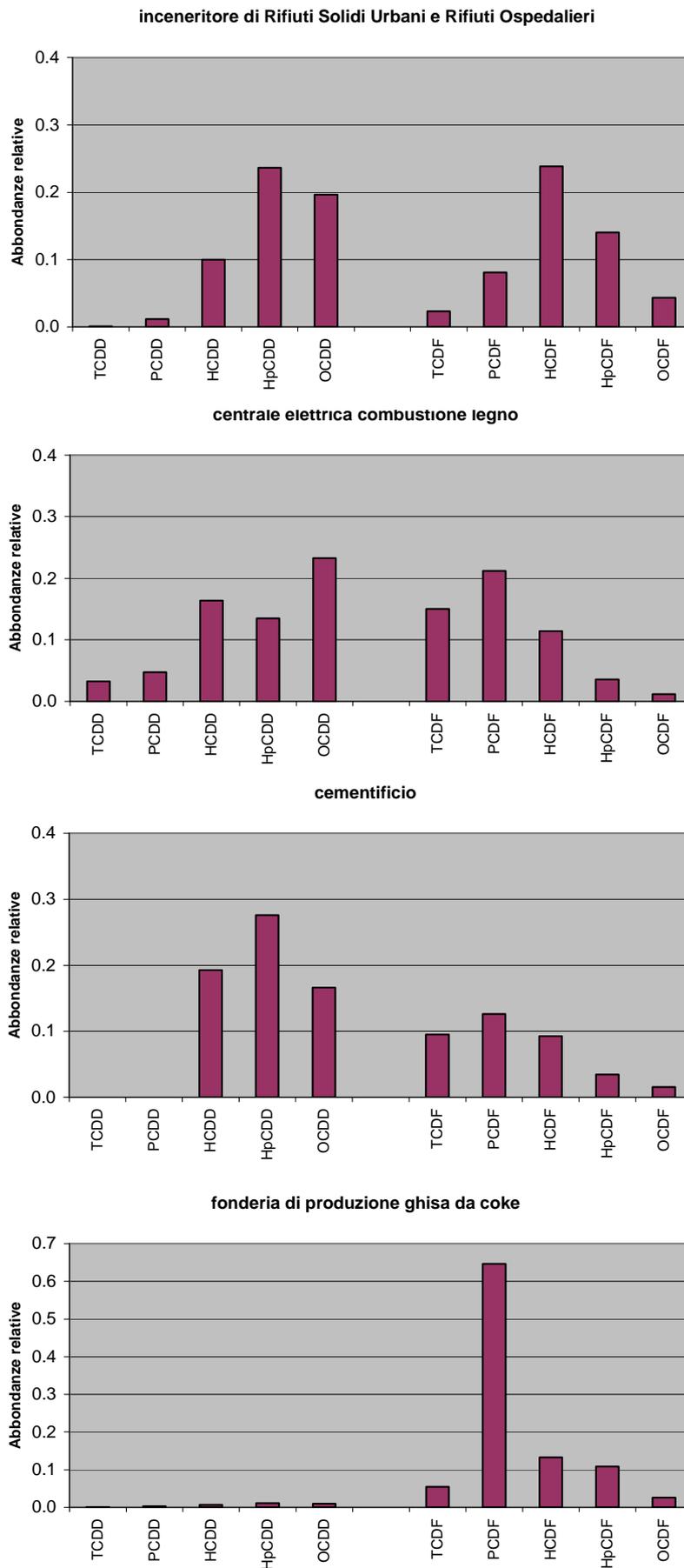
**Grafico 24 – Centrale termoelettrica in regime di combustione solo carbone e di co-combustione carbone-CdR : distribuzione delle abbondanze relative dei congeneri di diossine e furani nelle emissioni**



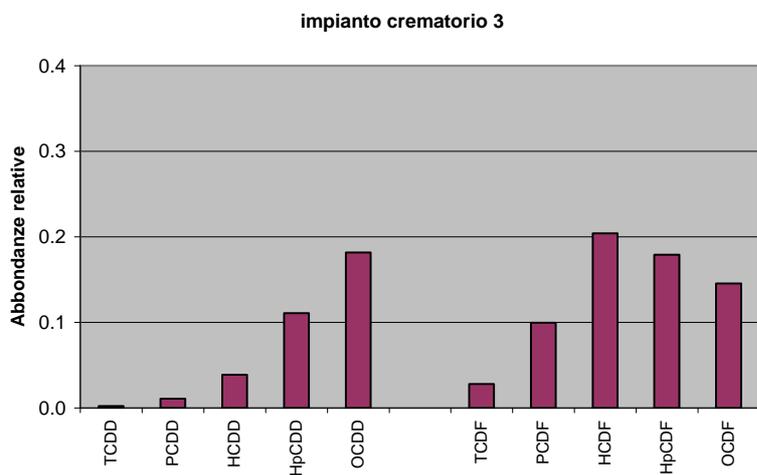
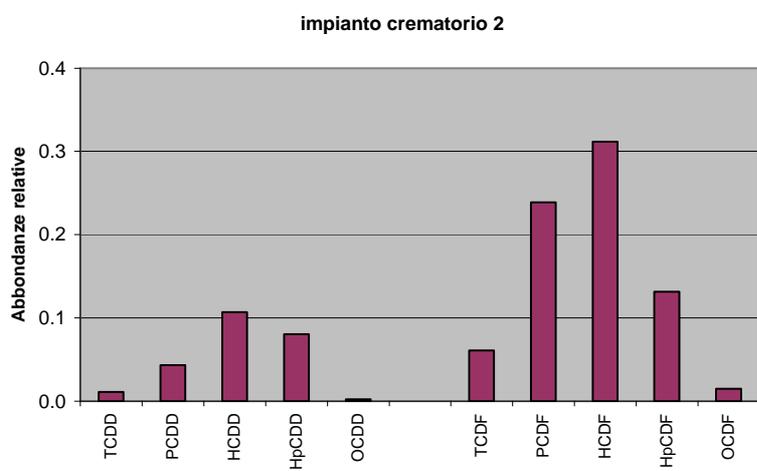
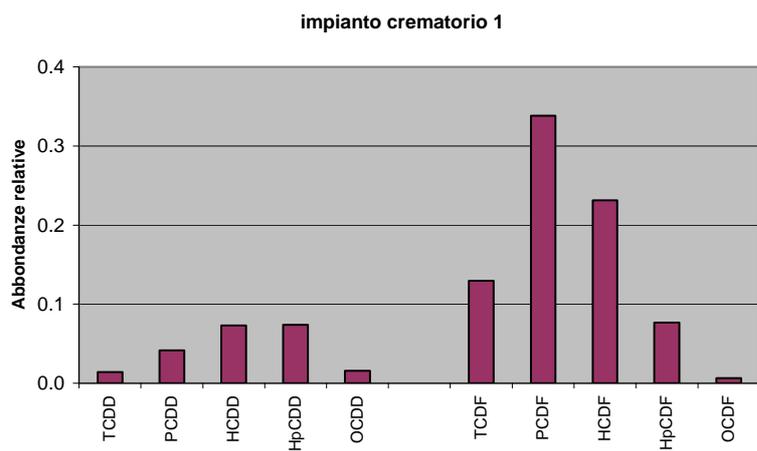
**Grafico 25 – Inceneritore di Rifiuti Solidi Urbani: distribuzione delle abbondanze relative dei congeneri di diossine e furani nelle emissioni**



*Grafico 26 – Inceneritori di sfiati gassosi, rifiuti liquidi e fanghi: distribuzione delle abbondanze relative dei congeneri di diossine e furani nelle emissioni*



**Grafico 27 – Impianti vari fuori Provincia di Venezia: distribuzione delle abbondanze relative dei congeneri di diossine e furani nelle emissioni**



**Grafico 28 – Impianti crematori in Provincia di Venezia: distribuzione delle abbondanze relative dei congeneri di diossine e furani nelle emissioni**

#### 4.2.2 STIMA DELLE EMISSIONI

Partendo dai dati dell'indice di tossicità equivalente delle emissioni di diossine e furani per i diversi impianti, espressi in concentrazione, si può procedere alla stima delle emissioni annue, utilizzando la seguente relazione:

$$\begin{aligned} & \text{emissione annua (mgI-TE/anno)} = \\ & = 10^{-6} * \text{concentrazione (ngI-TE/Nm}^3\text{)} * \text{portata (Nm}^3\text{/h)} * \text{ore di funzionamento dell'impianto} \\ & \hspace{15em} \text{(h/anno)} \end{aligned}$$

dove i singoli fattori hanno il seguente significato:

- *CONCENTRAZIONE*: per ciascun impianto si possono considerare dei valori rappresentativi dell'insieme dei controlli effettuati: la media, oppure i percentili, oppure il range, ... . A questo proposito, come già anticipato, non per tutti gli impianti considerati la numerosità dei dati a disposizione permette di avere una rappresentatività statistica consistente.

- *PORTATA*: si considera un valore 'nominale', ricavato da fonti ufficiali o dedotto da dati storici. Per ottenere una stima cautelativa si può considerare la portata autorizzata o quella prevista in condizioni di massimo funzionamento dell'impianto;

- *ORE DI FUNZIONAMENTO ALL'ANNO*: si considera un valore 'nominale', ottenuto da fonti ufficiali (ad esempio dai 'Piani di Monitoraggio e Controllo'), o si fa riferimento a dati storici in caso di regime variabile di funzionamento dell'impianto;

Questo metodo risulta coerente con quanto proposto nell'Allegato II al D.M. 31/01/2005 'Emanazione di linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, per le attività elencate nell'allegato I del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 372.'

La metodologia fin qui descritta non è stata applicata al caso degli impianti di cremazione. Per tali impianti, infatti, si può stimare l'emissione totale annua (mgI-TE/anno) moltiplicando la quantità di diossine e furani rilasciata durante ogni singola cremazione (mgI-TE/unità cremata) per il numero medio di cremazioni in un anno (unità cremate/anno) [2].

Il calcolo dell'emissione annua è stato limitato agli impianti presenti nel territorio provinciale. Va sottolineato che i dati relativi alle ore di funzionamento del termocombustore di sfiati gassosi e degli inceneritori di rifiuti industriali liquidi e fanghi non valgono per l'anno 2009, in cui tali impianti hanno funzionato saltuariamente.

Nella tabella seguente sono riportati i range delle emissioni annue stimate.

	PCDD/F I-TE (mg/anno)
IMPIANTI	RANGE DI EMISSIONE ANNUA
centrale termoelettrica co-combustione carbone-CDR (feb 2007 - feb 2009)	0.1 - 3.3
inceneritore di Rifiuti Solidi Urbani	0.5 - 4.0
termocombustore di sfiati gassosi * #	0.3
inceneritore di rifiuti liquidi industriali *	<0.1 - 0.6
impianto di seconda fusione rottame ferroso #	29.6
impianto crematorio	<0.1 - 24.0

\* l'impianto nel 2009 ha funzionato solo saltuariamente  
# unico controllo

*Tabella 14 - Stima dei range di emissione annua di diossine e furani dai principali impianti presenti nel territorio provinciale di Venezia*

## 5. CONCLUSIONI

Per ognuno degli aspetti indagati, si riportano nel seguito alcune considerazioni conclusive.

### Particolato

Per il PM<sub>10</sub>, limitatamente alle tre campagne di misura condotte, la media di periodo più elevata si è registrata presso la stazione hot-spot di traffico di Noale (86 µg/m<sup>3</sup>); le altre stazioni mostrano dei valori confrontabili e, fatta eccezione per la stazione rurale di Concordia Sagittaria, di poco superiori al valore limite annuale fissato per il PM<sub>10</sub>, pari a 40 µg/m<sup>3</sup>.

Anche le medie calcolate per il PM<sub>2,5</sub> assumono valori piuttosto simili, confermando un inquinamento di tipo diffuso per il particolato.

I dati raccolti confermano la nota stagionalità del parametro particolato, con concentrazioni decisamente inferiori nel periodo estivo.

### Idrocarburi Policiclici Aromatici

Le medie di periodo degli IPA confermano la criticità del sito da traffico e la natura remota della stazione di Concordia Sagittaria. Fatta eccezione per quest'ultima stazione, limitatamente alle tre campagne di misura condotte, in tutti i siti le medie di periodo del Benzo(a)Pirene sono risultate superiori al valore obiettivo annuale, fissato dal D. Lgs. 152/2007 e pari a 1 ng/m<sup>3</sup>.

I valori estivi sono sempre molto bassi, spesso inferiori al limite di rilevabilità. Questo conferma la nota stagionalità di questi contaminanti, che rispecchia quella del particolato, con i valori massimi assunti durante il periodo invernale.

Alla luce dei risultati sopra riportati, va immediatamente sottolineato che le considerazioni che si possono estrarre dal presente studio relativamente ai microinquinanti organici in atmosfera possono considerarsi valide anche a fronte del numero contenuto di determinazioni analitiche eseguite, stanti i costi elevati dell'indagine.

Infatti, come si può osservare dalla tabella seguente, le determinazioni di diossine, furani e PCB sono state effettuate in giornate che ben rappresentano dati medi annuali, al più li sovrastimano, come testimoniano i valori di PM<sub>10</sub> ed IPA rilevati nel corso della campagna di monitoraggio, presso le stazioni storiche di monitoraggio della qualità dell'aria.

	PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )		B(a)P (ng/m <sup>3</sup> )	
	media delle 10 giornate campagna di monitoraggio	media anni 2007-2008	media delle 10 giornate campagna di monitoraggio	media anni 2007-2008
via Circonvallazione	57	52	1.5	1.3
Parco Bissuola	45	43	1.3	1.0
Venezia Sacca Fisola	44	40	-	-
Noale	86	70 *	3.0	-
Concordia Sagittaria	31	33	0.7	0.6
Moranzani/Malcontenta	42 **	40 **	1.7	-
Mestre via Lissa	47 **	39 **	2.3	-
Parco San Giuliano	45	-	1.2	-

\* dato 2007

\*\* PM<sub>2,5</sub>

**Tabella 15 – confronto tra i valori medi di PM<sub>10</sub> e di B(a)P, durante le giornate dell'indagine ed i corrispondenti valori medi del biennio 2007 - 2008, presso le stazioni storiche di monitoraggio della qualità dell'aria.**

### Diossine e Furani

Gli Indici di Tossicità Equivalente per PCDD e PCDF risultano dell'ordine di alcune decine di  $\text{fg}/\text{m}^3$ , in unità I-TE. Questo dato è coerente con quanto riportato in studi precedenti, condotti sia in Italia che in altri Paesi.

**Il sito che presenta il maggior Indice di Tossicità Equivalente per PCDD e PCDF è il sito industriale di Moranzani/Malcontenta, con un valore medio di  $72 \text{ fg}/\text{m}^3$  in unità I-TE. Segue la stazione di traffico di Noale, con una media di  $61 \text{ fg}/\text{m}^3$  I-TE. I tre siti di background urbano di Mestre-via Lissa, Venezia-Sacca Fisola e Mestre-Parco S.Giuliano mostrano valori gradualmente inferiori (rispettivamente  $53, 32$  e  $28 \text{ fg}/\text{m}^3$  I-TE), in ogni caso superiori rispetto al sito rurale di background remoto di Concordia Sagittaria ( $14 \text{ fg}/\text{m}^3$  I-TE).**

Questa distribuzione conferma che i microinquinanti organici, pur ubiquitari, sono maggiormente presenti in siti influenzati da specifiche fonti di pressione, quali il traffico od alcuni impianti industriali.

Analizzando gli andamenti nel tempo, si osserva una bassa caratterizzazione fra i siti considerati.

Si può sottolineare una certa analogia tra i siti di Parco S.Giuliano, Sacca Fisola e Concordia Sagittaria, che risultano meno influenzati sia dal traffico veicolare che da vicine e specifiche fonti di pressione.

Si evidenzia inoltre una netta stagionalità: l'indice di tossicità associato a diossine e furani è molto più basso in estate, come riportato in letteratura [6, 7].

Per quanto riguarda le impronte relative alla concentrazione dei vari congeneri, con riferimento ad un precedente studio sulle acque della laguna del Magistrato alle Acque di Venezia, **le impronte rilevate in aria ambiente sembrano più associabili ai generici processi di combustione (prevale in tutti i siti l'octaclorodibenzodiossina OCDD)**; si deve comunque tener presente che le considerazioni si rivolgono a due matrici differenti, con meccanismi di trasporto ed accumulo molto diversi a seconda che si consideri come mezzo l'aria o l'acqua.

Nonostante non si siano rilevate marcate differenze tra i profili dei congeneri nei diversi siti, il rapporto massimo fra OCDF e OCDD è quello calcolato presso il sito industriale di Moranzani/Malcontenta.

Nelle impronte associate alla tossicità, ottenute moltiplicando i valori di concentrazione dei singoli congeneri per i relativi fattori di tossicità, **in tutti i siti il congenere che contribuisce maggiormente alla tossicità (mediamente per il 40%) è il pentaclorodibenzofurano 2,3,4,7,8 (2,3,4,7,8 PeCDF).**

### Policlorobifenili

Prendendo in considerazione la concentrazione in massa dei vari congeneri, **in tutti i siti si osserva la prevalenza del congenere PCB118**, coerentemente con quanto riportato in letteratura [14].

Si sottolinea inoltre la stagionalità delle concentrazioni: quelle maggiori si registrano durante il periodo estivo. Anche questo risultato è confermato in letteratura [7, 14].

**Per quanto riguarda l'indice di tossicità dei policlorobifenili – simili alla diossina (PCB-DL), il valore minimo della media si registra presso il sito rurale di Concordia Sagittaria ( $1 \text{ fg}/\text{m}^3$  WHO-TE). Negli altri siti i valori medi si attestano in un range piuttosto contenuto e non superano il valore di  $5 \text{ fg}/\text{m}^3$ :  $2 \text{ fg}/\text{m}^3$  WHO-TE a Sacca Fisola e San Giuliano,  $4 \text{ fg}/\text{m}^3$  WHO-TE a Moranzani/Malcontenta e  $5 \text{ fg}/\text{m}^3$  WHO-TE in via Lissa e a Noale.**

### Esaclorobenzene

Il parametro esaclorobenzene, monitorato solo durante la prima delle tre campagne, presenta le concentrazioni maggiori presso il sito industriale di Moranzani/Malcontenta. Le stazioni di traffico e di background, compresa Concordia Sagittaria, mostrano valori analoghi.

### POPs vs particolato

Uno degli aspetti indagati riguarda la variabilità della presenza di diossine, furani e PCB al variare del particolato.

In prima analisi è stato calcolato, per tutti i siti e per ogni giornata di campionamento, il rapporto tra la somma delle concentrazioni di PCDD/F e la concentrazione di PM<sub>10</sub>. Nonostante si tratti di una rappresentazione di non facile interpretazione ed i valori osservati siano davvero molto bassi, e forse per questo non adatti a considerazioni sulla loro variabilità, si sottolinea che **il valore relativo della concentrazione somma di diossine e furani, per sito, sembra restare piuttosto costante – intorno a 0.2 miliardesimi – indipendentemente dall'andamento della concentrazione in aria del particolato.**

Pur a fronte dei limiti statistici citati, è stata poi effettuata l'analisi delle componenti principali, prendendo in considerazione tutti gli inquinanti oggetto dell'indagine: PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, IPA, diossine, furani e PCB, evidenziando, in generale, che diossine e furani sono generalmente accoppiati fra loro, mentre invece non c'è accoppiamento fra PCB e PCDD/F. Il sito di traffico di Noale è quello risultato meglio caratterizzato.

### Impronte emissive degli impianti

Confrontando i profili dei congeneri di diossine e furani nelle emissioni, calcolati sui dati provenienti dai controlli a camino effettuati presso i vari impianti, con quelli associati ai campioni delle immissioni, non si sono evidenziate particolari corrispondenze; **le distribuzioni dei congeneri nell'aria ambiente non presentano significative associazioni con quelle delle sorgenti**; d'altra parte, la scarsa rappresentatività statistica dei dati di alcuni impianti ed una certa variabilità nelle procedure di campionamento delle emissioni industriali, non facilitano tali associazioni.

### Stima delle emissioni annue

La stima delle emissioni annue di specifiche attività produttive è stata infine effettuata, partendo dai dati di concentrazione delle emissioni di diossine e furani, misurati nel corso dei controlli effettuati negli ultimi anni fino a tutto febbraio 2009, moltiplicandoli per la portata nominale del camino e per le ore/anno di funzionamento dell'impianto.

I risultati della presente indagine, riguardanti indicativamente il periodo compreso tra febbraio 2007 e febbraio 2009, evidenziano una situazione in tendenziale lieve miglioramento rispetto alla situazione descritta in precedenti lavori.

Concorrono a questo risultato sia l'adozione di più efficienti tecnologie di abbattimento degli inquinanti dalle emissioni in atmosfera, in alcuni degli impianti presenti nell'area industriale di Porto Marghera, sia la cessazione /riduzione di alcune attività industriali storicamente presenti nella medesima area.

Pur con le necessarie cautele legate alla stima ed alla non completezza dei dati, **ad oggi, il valore annuo della somma degli indici di tossicità I-TE delle emissioni di diossine e furani (PCDD/F) dai vari impianti considerati nel presente studio è stimabile in alcune decine di milligrammi.**

Tale valore è sicuramente ordini di grandezza inferiore a quello stimato relativamente al periodo 1970-1990 [23-24-25]: nelle attuali condizioni emissive, i valori dell'indice di tossicità di diossine e furani nell'aria ambiente sono mediamente pari ad alcune decine di fg I-TE/m<sup>3</sup>.

Come sopra evidenziato, ancorché a seguito di poche preliminari misure, **meritano di essere sottolineate le emissioni di alcuni forni crematori.** Pur a fronte dei necessari approfondimenti, si rileva l'opportunità di prevedere l'adozione di specifiche BAT (Best Available Technologies) per le emissioni di microinquinanti organici da questo particolare tipo di impianti.

**La riduzione dell'impatto ambientale degli impianti di cremazione richiede forse l'adozione di specifiche disposizioni normative a livello regionale; nel contempo potrebbero essere imposte prescrizioni finalizzate a tale obiettivo, già in fase autorizzativa.**

Contrariamente a quanto effettuato sulle emissioni dai camini degli impianti industriali, **non è possibile misurare alla fonte il contributo emissivo del traffico veicolare, in particolare di mezzi pesanti: contributo sicuramente rilevante, come testimoniano i livelli di microinquinanti organici rilevati nell'aria ambiente del sito 'hot-spot' di Noale, canyon urbano ad alta criticità.**

**Controlli occasionali effettuati dal Dipartimento sulle emissioni di due grandi fonderie fuori Regione portano alla stima di valori emissivi anche mille volte superiori a quelli riscontrati negli impianti locali.**

**Un approfondimento a parte, anche per i probabili sviluppi futuri, merita, infine, lo studio delle caratteristiche emissive degli impianti a biomassa, sia di tipo industriale che domestico.**

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. G. Ferrari, E. Tromellini, *Un mare curabile. Conoscere i veleni della laguna di Venezia per risanare e prevenire*, Quaderni del Magistrato alle Acque, Marsilio - 2007
2. G. Trevisan, Tesi di laurea triennale *Caratterizzazione ambientale degli impianti di cremazione nella provincia di Venezia*, Università degli studi di Padova – a.a. 2006 - 2007
3. G. Viviano, P. Mazzoli, G. Settimo *Microinquinanti organici e inorganici nel Comune di Mantova: studio dei livelli ambientali*, Istituto Superiore di Sanità - 2006
4. R. Biancotto, M. Piovesan, S. Pistollato, M. Rosa, C. Zemello, *Studio pilota sulla caratterizzazione del PM<sub>10</sub> in provincia di Venezia*, ARPAV - Dipartimento Provinciale di Venezia – dicembre 2007
5. C. Gittoi, G. Giuriato, F. Simion, T. Davide, *Contaminanti organici persistenti – il caso della laguna di Venezia*, Dipartimento IMAGE Università degli studi di Padova - a.a. 2006 – 2007
6. Moo Been Chang, Ying Ming Weng, Tzu Yi Lee, Yuan Wu Chen, Shu Hao Chang, Kai Hsien Chi, *Sampling and analysis of ambient dioxins in northern Taiwan*, Chemosphere Volume 51, Issue 10, pag 1103-1110, giugno 2003
7. J. Gras, J. Muller, *Dioxins in ambient air in Australia - Technical report No. 4*, Australian Government – Department of the Environment and the Heritage – maggio 2004
8. H. Fiedler, D. Buckley-Golder, P. Coleman, K. King, A. Petersen, *Compilation of EU dioxin exposure and health data: environmental levels*, Organohalogen Compounds 43:151-4, 1999
9. L. Turrio Baldassarri, A. Carere, A. di Domenico, S. Fuselli, N. Iacovella, F. Rodriguez, *PCDD, PCDF, and PCB contamination of air and inhalable particulate in Rome*, Fresenius Journal of analytical chemistry 348:144-7 – 1994
10. M. Couthino, C. Boia, C. Borrego, P. Mata, J. Costa, R. Rodrigues, P. Gomes, M. Neves, *Environmental baseline levels of dioxins and furans in the region of Oporto*, Organohalogen Compounds 43:131-6 – 1999
11. S.J. Buckland, K. Howard, R.T. Salter, *PCDDs, PCDFs and PCBs in ambient air in New Zealand*, Organohalogen Compounds, 43:117-21 – 1999
12. M. Berlincioni, F. Martellini, G. Croce, E. Dellatte, P. Donati, M. Lolini, AM. Marsico, M. Baldassini, G. Guerranti, A. di Domenico, *Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and*

- dibenzofurans (PCDFs) in the urban air of Florence, Italy – A preliminary evaluation*, Organohalogen Compounds 56:465-8, 2002
13. M. Berlincioni, G. Croce, A. di Domenico, C. La Rocca, M. Lolini, A. Megli, M. Pupp, L. Rizzi, *Reliability assessment of a method for detecting priority organic microcontaminants in urban air*, Organohalogen Compounds 11:171-4 – 1993
  14. D. Cleverly, D. Winters, J. Ferrario, K. Riggs, P. Hartford, D. Joseph, T. Wisbith, A. Dupuy, C. Byrne, *Atmospheric measurements of CDDs, CDFs and coplanar PCBs in rural and remote locations of the united states in the year 2001 from the national dioxin air monitoring network (NDAMN)*, Organohalogen Compounds volume 66 – 2004
  15. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, *Schadstoffe in Gebäuden* – conferenza del 27 gennaio 2005
  16. M. Rotatori, A. Sbrilli, M. Bianchini, E. Guerriero, V. Colamonici, P.F. Gigliucci, *Campionamento e distribuzione di Diossine e Furani in emissioni industriali: uso dei profili di emissione per la caratterizzazione delle sorgenti*, CNR – Istituto sull’Inquinamento Atmosferico
  17. Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti - Magistrato alle Acque – Sezione Antinquinamento, *Il monitoraggio SAMANET delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia - anno 2007*
  18. Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti - Magistrato alle Acque – Ufficio Tecnico per l’Antinquinamento della Laguna di Venezia, *Il monitoraggio SAMANET delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia - anno 2008*
  19. Istituto di Scienze Marine, Venezia, Istituto di Ricerca Gruppo CSA, Rimini, *Monitoraggio delle deposizioni atmosferiche in un intorno dell'area industriale di Porto Marghera. Relazione finale - 2005.*
  20. Istituto di Scienze Marine, Venezia, Istituto di Ricerca Gruppo CSA, Rimini, *Studio delle deposizioni atmosferiche in un intorno dell'area industriale di Porto Marghera, in corrispondenza di alcune stazioni di biomonitoraggio. Relazione del 1° anno di attività - 2003.*
  21. Dioxinbericht Sachsen Anhalt 1990-1995
  22. Bericht des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI), *Bewertung von Schadstoffen, für die keine Immissionwerte festgelegt sind - Orientierungswerte für die Sonderfallprüfung und die Anlagenüberwachung sowie Zielwerte für die langfristige Luftreinhalteplanung*

*unter besonderer Berücksichtigung der Beurteilung krebserzeugender Luftschadstoffe -  
September 2004*

23. Provincia di Venezia – Settore Politiche Ambientali, sito internet, *Indagine epidemiologica nell'area di Porto Marghera – Indagine Ambientale Preliminare.*
24. Provincia di Venezia – Settore Politiche Ambientali, Florys S.p.A., *Analisi storica e quantificazione delle emissioni/immissioni di diossine ed altri inquinanti dell'area veneziana e limitrofe – Sintesi relativa alle emissioni dagli impianti di incenerimento – 2002.*
25. P. Zambon, P. Ricci, E. Bovo, A. Casula, M. Gattolin, A.R. Fiore, F. Chiosi, S. Guzzinati, *Sarcoma risk and dioxin emissions from incinerators and industrial plants: a population-based case-control study (Italy)*, Environmental Health 2007, 6:19 doi:10.1186/1476-069X-6-19