

Rapporto sulla concentrazione di microinquinanti organici e inorganici nel particolato PM10 nella stazione di Barco - Ferrara

PCDD/PCDF, PCB, IPA e metalli

Ferrara - stazione locale di Barco

dati 2014-2019

rev 0 - giugno 2021

cura di:

Arpae Emilia Romagna - Area Prevenzione Ambientale - Area Centro

Responsabilità scientifica:

Enrica Canossa - Resp. Servizio Sistemi Ambientali

Giovanna Rubini - Resp. Unità Specialistica Aria/CEM

Elaborazioni, grafica e testi:

Sabina Bellodi e M. Rita Mingozzi (resp. prov. rete qualità dell'aria)

Rapporto sulla concentrazione di microinquinanti organici e inorganici
 nel particolato PM10: PCDD/PCDF, PCB, IPA e metalli
 Ferrara, stazione locale di Barco
 Dati 2014-2019

INDICE

Introduzione	4
1. Diossine, Furani, Policlorobifenili	7
1.1 Diossine (PCDD) e Furani (PCDF)	7
Come si formano le Diossine	9
Processi chimici-industriali	10
Processi di combustione	10
1.2 Policlorobifenili (PCB)	11
1.3 PCDD/PCDF, PCB e Fattori di Tossicità Equivalente: espressione dei risultati	13
1.4 Riferimenti normativi e metodo di misura	15
1.5 Determinazione di PCDD/PCDF e PCB sul particolato	16
1.6 Le concentrazioni di diossine e furani rilevate a Barco nel periodo 2014-2019	17
1.7 Le concentrazioni di Policlorobifenili rilevate a Barco nel periodo 2014-2019	22
2. Benzo(a)pirene e altri Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	27
2.1 Riferimenti normativi e metodo di misura	30
2.2 Le concentrazioni di Benzo(a)pirene e degli altri IPA rilevate a Barco nel periodo 2014-2019	31
2.3 Rapporti di concentrazione tra i vari IPA	38
2.4 IPA e Fattori di Tossicità Equivalente	40
3. Metalli	43
3.1 Riferimenti normativi e metodo di misura	45
3.2 Determinazione dei metalli a Barco e a Ferrara	46
4. Conclusioni	57

Introduzione

L'attuale stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Barco - Ferrara è entrata operativamente in funzione nel febbraio 2013.

La stazione è nata a seguito degli accordi fra le amministrazioni locali (Comune e Provincia di Ferrara), Arpa e le Società del Polo Chimico: Basell Poliolefine Italia S.r.l., Versalis S.p.A., Yara Italia S.p.A., Eni Rewind S.p.A (ex Syndial S.p.A), SEF S.r.l., Sapio Produzione Idrogeno Ossigeno S.r.l., IFM S.C.p.A., dopo un lungo e articolato percorso iniziato nel 2008.

Nel 2008 il Ministero dello Sviluppo Economico, la Regione Emilia Romagna, la Provincia e il Comune di Ferrara e le Aziende coinsediate nel Polo Industriale e Tecnologico di Ferrara hanno sottoscritto un Accordo di Programma che annovera fra i suoi obiettivi quello di "attuare sistemi di controllo delle emissioni in atmosfera".

Nel 2012, in adempimento a tale principio, le Società del Polo Chimico hanno sottoscritto uno specifico Protocollo d'intesa con la Provincia e il Comune di Ferrara per la definizione e la gestione del monitoraggio della qualità dell'aria. In base al Protocollo d'intesa le Società del Polo Chimico hanno acquistato e installato una nuova centralina nel comune di Ferrara, in località Barco, come sostituzione e potenziamento della pre-esistente stazione, di proprietà della Provincia di Ferrara e gestita da Arpa.

La precedente centralina, inizialmente parte integrante dell'allora rete provinciale di monitoraggio della qualità dell'aria, era stata spenta nel maggio 2009 e dismessa per obsolescenza. Per sopperire temporaneamente allo spegnimento della stazione, nella stessa sede era stato posizionato il Laboratorio mobile di proprietà del Comune di Ferrara, gestito da Arpa, che ha funzionato ininterrottamente fino a marzo 2013 per rilevare in continuo i vari inquinanti atmosferici, diffondendo i dati con periodicità mensile.

A seguito della stipula di un'apposita convenzione, siglata nel settembre 2012 e periodicamente rinnovata, le Società del Polo, proprietarie della nuova centralina, hanno affidato la completa gestione della stazione ad Arpa, che si impegna ad utilizzare per questa stazione modalità del tutto analoghe a quelle impiegate per le stazioni della rete regionale di monitoraggio della qualità dell'aria, che utilizzano un sistema di gestione qualità certificato UNI EN ISO 9001. Tale affidamento risponde alla necessità di assicurare una gestione omogenea e unitaria della rete, finalizzata a ottenere informazioni e dati utili a un efficace sviluppo delle politiche di tutela e risanamento della qualità dell'aria.

La nuova centralina, denominata 'Barco Nuova', è entrata a pieno regime nel mese di maggio 2013, dopo un lungo periodo necessario per ottimizzarne l'assetto e da allora funziona ininterrottamente rilevando la concentrazione dei principali inquinanti gassosi, del particolato atmosferico e dei microinquinanti organici e inorganici.

I dati validati sono pubblicati quotidianamente sul bollettino web di Arpae, insieme a quelli delle stazioni della rete regionale di monitoraggio della qualità dell'aria¹.

Fig.1: Localizzazione della nuova stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Barco



Tab.1: Configurazione della nuova stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Barco

COMUNE	COLLOCAZIONE	TIPOLOGIA	CONFIGURAZIONE STAZIONE	DATA INSTALLAZIONE
Ferrara	Barco	Stazione locale - Industriale	NOX, CO, BTEX, O ₃ , PM10, PM2.5, PCDD/PCDF, PCB, IPA, metalli	2013

¹ <https://apps.arpae.it/qualita-aria/bollettino-qa-provinciale/fe>

Il posizionamento della stazione 'Barco Nuova' è il medesimo della precedente stazione ed è stato definito con l'obiettivo di valutare, oltre al valore di fondo tipico dell'area, eventuali impatti sulla qualità dell'aria prodotti da specifiche fonti di emissione nelle aree circostanti, fra le quali il vicino Polo Chimico. A differenza dei dati rilevati dalle stazioni facenti parte della rete regionale di monitoraggio, collocate in modo da consentire la misura e/o la stima della qualità dell'aria nell'intero territorio provinciale², i dati rilevati a Barco sono indicativi principalmente dell'intorno della stazione.

La stazione è dotata di analizzatori automatici di particolato PM10 e PM2.5, monossido di carbonio (CO), ossidi di azoto (NO, NO₂, NO_x), ozono (O₃), benzene e altri idrocarburi aromatici (BTEX). Inoltre, attraverso campionamenti automatici e analisi di laboratorio, sul particolato PM10 viene effettuata la determinazione di microinquinanti organici [idrocarburi policiclici aromatici (IPA), diossine e furani (PCDD/PCDF), policlorobifenili (PCB)] e inorganici [metalli: arsenico (As), nichel (Ni), cadmio (Cd), piombo (Pb)] .

Per il campionamento di particolato PM10 finalizzato alla determinazione di Diossine (PCDD), Furani (PCDF) e Policlorobifenili (PCB), viene utilizzato un campionatore bicanale di polveri del tipo Hydra Dual Sampler con portata nominale di 2,3 m³/h. I cicli di campionamento sono di 24h e vengono utilizzati filtri in fibra di vetro del diametro di 47 mm.

Per il campionamento di particolato PM10 finalizzato alla determinazione dei metalli e degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), tra cui il Benzo(a)pirene, viene utilizzato uno SWAM 5a Dual-Channel, un sistema in automatico bicanale che effettua il campionamento e la misura della massa del materiale particellare aerodisperso (PM10, PM2.5) con portata nominale di 2,3 m³/h. I cicli di campionamento sono di 24h e vengono utilizzati filtri in fibra di quarzo del diametro di 47 mm.

I monitoraggi vengono effettuati con cadenza mensile e ogni campione è costituito da un pool di circa 30 filtri, che corrisponde ad un volume medio campionato di circa 1700 m³.

Le determinazioni sono iniziate nel 2014 e da allora continuano ininterrottamente.

² Dal 1 gennaio 2013, in conformità con la decisione del tavolo regionale sulla rete di monitoraggio, è stata data piena attuazione alla nuova configurazione della rete di rilevamento della qualità dell'aria. L'attuale rete regionale è composta da 47 stazioni di monitoraggio distribuite sul territorio. La nuova configurazione della rete è stata individuata in modo ottimale secondo i criteri di rappresentatività del territorio e di economicità del sistema di monitoraggio e considerando l'integrazione dei dati rilevati in siti fissi con i modelli numerici della diffusione, trasporto e trasformazione chimica degli inquinanti, come stabilito dalla normativa di riferimento (Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n. 155 "Attuazione della Direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa"). La rete di misura risulta certificata secondo la norma UNI EN ISO 9001:2008. Per ulteriori approfondimenti si rimanda al seguente link: <https://www.arpae.it/it/temi-ambientali/aria/dati-qualita-aria/rete-monitoraggio>

Nel presente studio sono riportati i dati e le elaborazioni relativi alle concentrazioni di Diossine e Furani (PCDD/PCDF), Policlorobifenili (PCB), Benzo(a)pirene e altri Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e metalli (As, Ni, Cd, Pb), tutti determinati sul particolato PM10, nel periodo 2014-2019.

1. Diossine, Furani, Policlorobifenili

1.1 Diossine (PCDD) e Furani (PCDF)

Il termine "*diossine*" si riferisce ad un gruppo di 210 composti chimici aromatici policlorurati, ossia formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro, divisi in due famiglie: dibenzo-p-diossine (PCDD o propriamente "diossine") e dibenzo-p-furani (PCDF o "furani"). Si tratta di idrocarburi aromatici clorurati, per lo più di origine antropica, particolarmente stabili e persistenti nell'ambiente, tossici per l'uomo, gli animali e l'ambiente stesso; le diossine e i furani costituiscono infatti due delle dodici classi di inquinanti organici persistenti riconosciute a livello internazionale dall'UNEP³.

Esistono 75 congeneri (specie) di diossine e 135 di furani: di questi però solo 17, 7 PCDD e 10 PCDF rispettivamente, destano particolare preoccupazione dal punto di vista tossicologico.

La tossicità delle *diossine* dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro sull'anello aromatico, le più tossiche sono caratterizzate dalla presenza di 4 atomi di cloro legati agli atomi di carbonio β dell'anello aromatico e pochi o nessun atomo di cloro legato agli atomi di carbonio α dell'anello aromatico.

La diossina che presenta la tossicità più bassa, comparata con quella degli altri congeneri, è la ottaclorodibenzo-p-diossina (OCDD), poiché gli atomi di cloro occupano tutte le posizioni α .

La più nota e pericolosa, per contaminazioni alimentari e ambientali, è la 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD) o 'Diossina di Seveso' che ha 4 atomi di cloro nelle posizioni β e nessuno in α ⁴.

La TCDD viene classificata come sicuramente cancerogena ed è inserita nel gruppo 1-Cancerogeni per l'uomo dalla IARC (International Agency for Research on Cancer) dal 1997⁵.

³ United Nations Environment Programme.

⁴ Diossine, Furani e PCB APAT(2006); http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_publicazioni_821_allegato.pdf

⁵ IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 69; <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Polychlorinated-Dibenzo--Em-Para-Em--Dioxins-And-Polychlorinated-Dibenzofurans-1997>

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 cloro⁶.

Le *diossine* sono sostanze semivolatili, termostabili, scarsamente polari, insolubili in acqua, altamente liposolubili, estremamente resistenti alla degradazione chimica e biologica.

Le caratteristiche chimico-fisiche sopra riportate, fanno diventare tali sostanze facilmente trasportabili dalle correnti atmosferiche, e, in misura minore, dai fiumi e dalle correnti marine, rendendo così possibile la contaminazione di luoghi lontani dalle sorgenti emmissive⁷.

⁶ CeNSIR 17 gennaio 2017; <https://www.cesnr.com/monitoraggio-ambientale-di-diossine-e-furani/>

⁷ Diossine, Furani e PCB APAT(2006); http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_pubblicazioni_821_allegato.pdf

Come si formano le Diossine

Le *diossine* non vengono prodotte intenzionalmente, non avendo alcun utilizzo pratico, ma sono sottoprodotti indesiderati di una serie di processi chimici e/o di combustione.

Esse possono originarsi dai processi chimici di sintesi relativi ai composti clorurati e dai processi di combustione non controllata che coinvolgono vari prodotti quali: materie plastiche, termoplastiche, termoindurenti, ecc., nonché reflui e rifiuti contenenti composti clorurati; per questo motivo tali processi vengono indicati come "sorgenti primarie". Una volta immesse nell'ambiente le diossine, sono soggette a vari destini ambientali e danno origine a processi di accumulo in specifici comparti/matrici ambientali (suoli e sedimenti) e di bioaccumulo in specifici prodotti (latte e vegetali a foglia larga) ed organismi (fauna ittica ed erbivori) per divenire a loro volta "sorgenti secondarie", ossia successive ed aggiuntive a quelle primarie.

Le sostanze che producono diossine a seguito della loro combustione vengono indicate come "precursori", mentre quelle che presentano tracce/residui di diossine in conseguenza del loro processo di produzione costituiscono delle "riserve" in grado di rilasciare diossine nell'ambiente con modalità dipendenti dal tipo di utilizzazione e gestione (pratiche e comportamenti antropici).

Tra i precursori troviamo i PCP/PCP-Na (Pentaclorofenolo), i PCB (Policlorobifenili), le cloroparaffine negli oli usati, il cloro inorganico e le termoplastiche. Questi composti chimici vengono utilizzati per la produzione di conservanti del legno, di pesticidi, nell'industria del cuoio e della pelle in generale e nell'industria delle plastiche. Le riserve sono costituite da composti clorofenossilici (come il vecchio diserbante 2,4,5-T o acido triclorofenossiacetico e il più attuale 2,4-D o acido diclorofenossiacetico), da composti intermedi di sintesi per i disinfettanti (esaclorofene) e da composti clorurati alifatici che contengono tracce/residui di PCDD/F come sottoprodotti indesiderati formati durante i processi produttivi. Altre importanti riserve sono costituite da differenti composti organici alogenati utilizzati nell'industria della plastica come il cloruro di vinile monomero (CVM), il polistirene (polistirolo) e il dicloroetilene che contengono anche essi tracce/residui di PCDD/F come sottoprodotti indesiderati formati durante i processi produttivi.

Le sorgenti primarie originano *diossine* tramite due tipologie di processo: i processi chimico-industriali, per effetto di sintesi chimiche, e i processi termici, per effetto del calore.

Processi chimici-industriali

Tra i processi chimici emergono quelli di produzione delle plastiche, di composti chimici, della carta e degli oli combustibili e come tali sono anche responsabili diretti nella produzione di precursori e di riserve.

In passato, la principale sorgente di PCDD/F era individuata nella produzione e nell'uso di prodotti chimici cloro-organici quali quelli utilizzati nell'industria della carta; era stata inoltre rilevata una concentrazione rilevante di PCDD/F nei prodotti finali del processo (pasta di carta, carta) e nei fanghi derivanti dagli stessi. L'utilizzo di nuove e migliori tecnologie accompagnato da una diversa utilizzazione delle diverse sostanze ha portato ad una progressiva riduzione delle concentrazioni di PCDD/F presenti nei prodotti finali e nei fanghi delle cartiere.

Tra gli incidenti chimici più rilevanti, legati alle diossine, ricordiamo quello avvenuto a Seveso nel 1976. L'impianto produceva intermedi per l'industria cosmetica e farmaceutica, tra i quali il 2,4,5-triclorofenolo (TCP), composto tossico non infiammabile utilizzato come base per la sintesi di erbicidi. Causa diretta dell'emissione fu una sovrappressione anomala, causata da una reazione esotermica nella vasca del triclorofenolo, insorta nel reattore dopo qualche ora dalla sospensione delle operazioni. Tale sovrappressione provocò lo scoppio del disco di rottura nella valvola di sicurezza. La temperatura raggiunse i 250°C e la TCDD, assieme agli intermedi di reazione, fuoriuscì per molte ore dal camino sul tetto dello stabilimento disperdendosi nell'atmosfera.

Subito dopo l'incidente, si registrò un notevole incremento della mortalità degli animali domestici, come conigli e polli, nelle vicinanze dell'impianto. La mortalità raggiunse livelli del 100% nelle fattorie in cui gli animali venivano nutriti con foraggio o verdure provenienti dalle aree contaminate. La mortalità era nettamente inferiore nelle fattorie dove gli animali venivano nutriti con mangimi preconfezionati o con verdure raccolte prima dell'incidente o in aree lontane dall'impianto.

Processi di combustione

I processi di combustione si possono distinguere in:

- combustioni incontrollate, tra le quali:
 - incendi accidentali ed all'aperto (di materiali eterogenei, quali rifiuti urbani, pneumatici, ecc.), il cui contributo risulta di difficile quantificazione e valutazione.
 - incendi boschivi in presenza di composti chimici clorurati per la combustione di lignina e cellulosa;
 - eruzioni vulcaniche con meccanismo di produzione di diossine analogo agli incendi boschivi.

- combustioni controllate (volontarie) di:
 - rifiuti solidi urbani (incenerimento);
 - fanghi (incenerimento);
 - carburante/combustibili nei processi di fusione dei metalli ferrosi e non ferrosi;
 - carburante/combustibili nei processi di produzione del cemento.
- altre combustioni controllate per la produzione di energia:
 - trasporti (per l'utilizzo di combustibili che contengono composti clorurati);
 - combustione di legno trattato;
 - combustione di oli combustibili⁸.

1.2 Policlorobifenili (PCB)

I "Policlorobifenili" (PCB) costituiscono una famiglia di 209 composti, che hanno un bifenile come struttura base e differiscono per il grado di clorurazione dello stesso e, a parità di grado di clorurazione, per la posizione degli atomi di cloro. In relazione al loro contenuto in cloro e al processo di produzione sono stati venduti sotto forma di miscele tecniche con diversi nomi commerciali (Aroclor, Clophen, Apiolio, etc.). Nell'Europa occidentale la loro produzione è vietata già da diversi anni; alcune deroghe sono state concesse a paesi dell'Europa dell'Est.

I PCB sono caratterizzati da bassa solubilità in acqua, un'elevata lipofilia [UNEP, 2003] e una elevata persistenza ambientale che ne favoriscono il bioaccumulo.

Come i PCDD e i PCDF, anche i PCB sono stati inclusi nella Convenzione di Stoccolma sui POP [UNEP, 2001] e nel Protocollo sui POP all'interno della Convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero [UNECE, 1998].

Va inoltre evidenziato che le miscele commerciali di PCB contenevano già all'origine tracce tossicologicamente non trascurabili di PCDF [De Felip et al., 1994].

Tra i 209 congeneri del gruppo dei PCB un interesse particolare da un punto di vista tossicologico è legato ai 12 congeneri, approssimativamente stereoisomeri della 2,3,7,8-TCDD, che costituiscono la classe dei PCB diossina-simili (DL-PCB) e sono caratterizzati dalle quattro posizioni orto (2, 2', 6, 6') libere (DL-PCB non-orto-sostituiti) o al massimo monoclorosostituite (DL-PCB mono-orto-sostituiti).

⁸ Diossine, Furani e PCB APAT(2006); http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_pubblicazioni_821_allegato.pdf

A causa della loro struttura, l'azione tossica di questi congeneri è simile a quella della 2,3,7,8-TCDD, sebbene di minore intensità; per questo motivo, in alcune norme, per valutare la tossicità complessiva di un campione, essi vengono "sommati" insieme alle diossine.

I policlorobifenili (PCB) sono molecole sintetizzate all'inizio del secolo scorso e prodotte commercialmente fin dal 1930, sebbene attualmente siano in buona parte banditi a causa della loro tossicità, persistenza e tendenza a bioaccumularsi.

A differenza delle diossine, quindi, i PCB sono sostanze chimiche prodotte deliberatamente tramite processi industriali.

Le principali sorgenti di PCB nell'ambiente possono essere suddivise nelle seguenti quattro categorie [EMEP/Corinair, 2005]:

- 1) produzione di PCB e di prodotti (o apparecchiature) contenenti PCB;
- 2) uso di prodotti contenenti PCB;
- 3) emissioni da siti di stoccaggio/smaltimento inquinati da PCB;
- 4) processi termici

Va ribadito che i PCB ed i materiali che li contengono non sono prodotti più da diversi anni nei paesi industrializzati. Questa categoria rimane comunque importante in una visione retrospettiva della presenza di PCB nell'ambiente: va ad esempio considerato che le perdite di PCB dai condensatori elettrici durante la produzione poteva raggiungere anche il 20% della quantità di fluido dielettrico utilizzato.

La seconda categoria (uso di PCB) è vasta ed eterogenea: i PCB erano usati, ed in parte lo sono ancora, in diverse applicazioni in sistemi chiusi (fluidi dielettrici in condensatori e trasformatori, sistemi idraulici e di raffreddamento, cavi) nonché come impregnanti della carta e nella produzione di vernici.

La terza categoria di sorgenti include diversi rifiuti contenenti PCB, come ad esempio apparecchiature e materiali fuori uso che sono tipicamente riciclati o più spesso smaltiti in discarica. Tale categoria di sorgenti include anche suoli, sedimenti ed acque che possono quindi agire come sorgenti secondarie.

Infine, si possono avere emissioni di PCB anche da processi termici nel corso dei quali possono essere prodotti, al pari di PCDD e PCDF: infatti la formazione di PCB come sottoprodotto è possibile in ogni processo chimico che coinvolga cloro e carbonio organico, oppure in caso di combustione incompleta di sostanze contenenti i PCB stessi.

L'inventario europeo delle emissioni di PCB [Berdowski et al., 1997] fornisce il seguente elenco di sorgenti di PCB: combustione di carbone, produzione di acciaio, incenerimento di rifiuti, apparecchiature elettriche.

È stato stimato che dall'inizio del XX secolo sono state prodotte e commercializzate più di un milione di tonnellate di PCB [dati European Commission,2000]; anche se tali sostanze non vengono più prodotte in molti paesi industrializzati, tuttavia ne restano grossi quantitativi in apparecchiature elettriche, plastiche, edifici e nell'ambiente.

Le apparecchiature elettriche costituiscono la principale categoria di applicazioni di PCB e pertanto costituiscono la loro principale sorgente potenziale di emissione a causa di perdite da installazioni operative o dismesse e da siti di stoccaggio o smaltimento di apparecchiature non più operative. Per questo motivo sono considerate sorgenti prioritarie in molti inventari di emissioni di diverse agenzie ambientali⁹.

La tossicità di questi composti è stata rivalutata nel 2016 dallo Iarc che ha inserito tutti i PCB "diossina-simili" nel Gruppo 1 riconoscendoli quindi come cancerogeni per gli esseri umani¹⁰.

1.3 PCDD/PCDF, PCB e Fattori di Tossicità Equivalente: espressione dei risultati

Generalmente PCDD/PCDF e PCB non vengono rilevati come singoli composti ma come miscele complesse dei diversi congeneri aventi differente tossicità.

Per esprimere la tossicità dei singoli congeneri è stato introdotto il concetto di *fattore di tossicità equivalente* (TEF - Toxicity Equivalence Factor).

I fattori di tossicità equivalente si basano sulla considerazione che PCDD, PCDF e PCB diossina-simili sono composti strutturalmente simili che presentano il medesimo meccanismo di azione e producono analoghi effetti tossici.

I TEF vengono assegnati a ciascun PCDD/PCDF e composto "diossina simile" per confronto con il congenere più tossico, la 2,3,7,8 TCDD (2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina) a cui è assegnato convenzionalmente un valore di TEF pari a 1.

Per esprimere la concentrazione complessiva di PCDD/PCDF e PCB diossina-simili nelle diverse matrici si utilizza la *tossicità equivalente (TEQ)*: in pratica, il valore di concentrazione di 'diossina equivalente' complessivo di un campione si ottiene sommando i valori di concentrazione dei singoli congeneri dopo averli moltiplicati per i rispettivi fattori di tossicità equivalente TEF.

⁹ ISPRA Diossine, Furani e Policlorobifenili (2.2.2 Policlorobifenili); 2012

<http://www.regione.campania.it/assets/documents/diossine-furani-e-policlorobifenili-indagine-ambientale-nella-regione-campania-ispra.pdf>

¹⁰ Monografie IARC Volume 107;

<https://www.iarc.fr/news-events/iarc-monographs-volume-107-polychlorinated-biphenyls-and-polybrominated-biphenyls/>
<https://publications.iarc.fr/131>

Attualmente esistono due sistemi per la misura della tossicità equivalente delle diossine e dei furani. Il primo, sviluppato in ambito NATO (NATO/CCMS,1988¹¹), 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 da World Health Organization¹², è utilizzato per valutare il grado di tossicità di questi composti in relazione agli effetti sulla salute umana (sistema WHO-TE, World Health Organization-Toxicity Equivalent).

Tab.2: Fattori di Tossicità Equivalente per Diossine, Furani e Policlorobifenili

PCDD/PCDF	I-TEF (NATO/CCMS, 1988)	WHO -TEF (WHO, 2005)
2,3,7,8 TETRA-CDD	1	1
1,2,3,7,8 PENTA-CDD	0,5	1
1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 ESA-CDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD	0,01	0,01
OCTA-CDD	0,001	0,0003
2,3,7,8 TETRA-CDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8 PENTA-CDF	0,05	0,03
2,3,4,7,8 PENTA-CDF	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8 ESA-CDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	0,01	0,01
OCTA-CDF	0,001	0,0003

¹¹ NATO/CCMS: North Atlantic Treaty Organization/Committee on the Challenges of Modern Society. International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxin and related compounds, 186, 1988. Lo schema dei fattori di tossicità equivalente sviluppato in ambito NATO, fa parte del sistema I-TEQ, International Toxicity Equivalent, ed è utilizzato principalmente per misurare i livelli di tossicità nelle matrici ambientali (acqua, aria, suolo) mentre il secondo, sviluppato da WHO (Van den Berg et al., 1998), sistema WHO-TEQ, che comprende anche i congeneri policlorobifenili diossina-simili (PCB-dl), è tipicamente utilizzato per valutare i possibili effetti sulla salute umana.

¹² WHO: World Health Organization - The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. Van den Berg, M. et al. , ToxSci Advance Access published July 7, 2006.

PCB diossina simili (DL)	WHO -TEF (WHO, 2005)
3,3',4,4' TETRA-CB (PCB 77)	0,0001
3,4,4',5 TETRA-CB (PCB 81)	0,0003
3,3',4,4',5 PENTA-CB (PCB 126)	0,1
3,3',4,4',5,5' ESA-CB (PCB 169)	0,03
2,3,3',4,4' PENTA-CB (PCB 105)	0,00003
2,3,4,4',5 PENTA-CB (PCB 114)	0,00003
2,3',4,4',5 PENTA-CB (PCB 118)	0,00003
2',3,4,4',5 PENTA-CB (PCB 123)	0,00003
2,3,3',4,4',5 ESA-CB (PCB 156)	0,00003
2,3,3',4,4',5' ESA-CB (PCB 157)	0,00003
2,3',4,4',5,5' ESA-CB (PCB 167)	0,00003
2,3,3',4,4',5,5' EPTA-CB (PCB 189)	0,00003

1.4 Riferimenti normativi e metodo di misura

La presenza di diossine, furani e PCB nell'aria ambiente può essere considerata ubiquitaria e gli studi hanno individuato dei valori di riferimento a seconda delle caratteristiche della zona di indagine.

Per quanto riguarda la regolamentazione europea dei livelli di PCDD/PCDF in aria ambiente, non sono al momento stati stabiliti né a livello europeo né a livello nazionale o regionale valori limite o soglie di riferimento. Fa eccezione la Germania, dove il Comitato Federale per il controllo dell'inquinamento atmosferico (LAI-Laenderausschuss fuer Immissiosschutz) ha proposto nel 1994 un limite cautelativo per l'aria ambiente di 150 fg I-TE/m³. Successivamente nel 2004 lo stesso Comitato, in seguito alla elaborazione di una nuova valutazione tossicologica congiunta delle diossine e dei PCB diossina-simili da parte della World Health Organization, ha adottato un limite per la concentrazione totale in aria di miscele di PCDD, PCDF e PCB-DL pari a 150 fg WHO-TEQ/m³(¹³).

Allo stato attuale in Italia esiste solo un parere espresso dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale nel 1988 che prevede per l'ambiente esterno "limiti massimi tollerabili" per miscele di PCDD/F pari a 40 fg I-TEQ/m³ espresso in tossicità equivalente utilizzando i fattori di tossicità NATO del 1988. Tale valore non risulta più ripreso in altri documenti o atti normativi.

¹³ Linea guida per aria ambiente: 150 fg WHO-TEQ/m³ definito dalla LAI-Laenderausschuss fuer Immissiosschutz - Comitato degli Stati per la protezione ambientale) per PCDD e PCDF.

Il WHO nel documento "WHO -Air Quality Guidelines for Europe"¹⁴ ha stimato concentrazioni di tossicità equivalente (TEQ) in ambiente urbano di diossine e furani dell'ordine di 100 fg WHO-TEQ/m³ con una elevata variabilità da zona a zona; per quanto riguarda esposizioni prolungate nel tempo a concentrazioni superiori a 300 fg WHO-TEQ/m³, il WHO suggerisce che sono da considerarsi come indicatore di presenza di fonti di emissione locali, che devono essere quindi opportunamente identificate e controllate.

Per quanto riguarda i PCB, nello stesso documento il WHO indica che nell'aria ambiente si rileva un'elevata variabilità con valori medi che variano da 3 ng/m³ nelle aree urbane a 3 pg/m³ nelle aree rurali.

1.5 Determinazione di PCDD/PCDF e PCB sul particolato

Le metodiche per la ricerca quali-quantitativa di questi microinquinanti si basano su campionamenti del particolato e della frazione volatile utilizzando sistemi ad alto o basso flusso e successiva determinazione analitica in laboratorio mediante gascromatografia/spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC/HRMS).

A Barco il sistema di campionamento che viene utilizzato prevede la determinazione dei microinquinanti sulla frazione di particolato PM10, raccolta mediante un campionatore bicanale di polveri del tipo Hydra Dual Sampler con portata nominale di 2,3 m³/h e cicli di campionamento di 24h; i filtri utilizzati sono in fibra di vetro del diametro di 47 mm.

La metodica analitica utilizzata per la determinazione di PCDD/PCDF è quella descritta nel metodo EPA 1613B (HRMS con diluizione isotopica), quella utilizzata per i PCB è il metodo EPA TO-10A (gascromatografia GC/MS)

I monitoraggi vengono effettuati con cadenza mensile e ogni campione è costituito da un pool di circa 30 filtri, che corrisponde ad un volume medio campionato di circa 1700 m³, che viene poi sottoposto alle analisi di laboratorio per la ricerca dei microinquinanti: i dati riportati nel seguito si riferiscono quindi a valori di concentrazione dei microinquinanti medi mensili sul particolato PM10.

¹⁴ "Air Quality Guidelines for Europe" del WHO Regional Office for Europe (Second Edition, 2000).
http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0017/123065/AQG2ndEd_5_11PCDDPCDF.pdf?ua=1

1.6 Le concentrazioni di diossine e furani rilevate a Barco nel periodo 2014-2019

Nel seguito si riportano gli esiti delle indagini svolte nel periodo 2014-2019 a Barco.

Dapprima vi è un focus sui valori medi mensili di concentrazione di diossine e furani rilevati sul PM10 nel 2019 e riferiti ai 17 congeneri 2,3,7,8-cloro sostituiti, che sono ritenuti i più interessanti dal punto di vista tossicologico.

A seguire si riportano i dati dell'intero periodo 2014-2019.

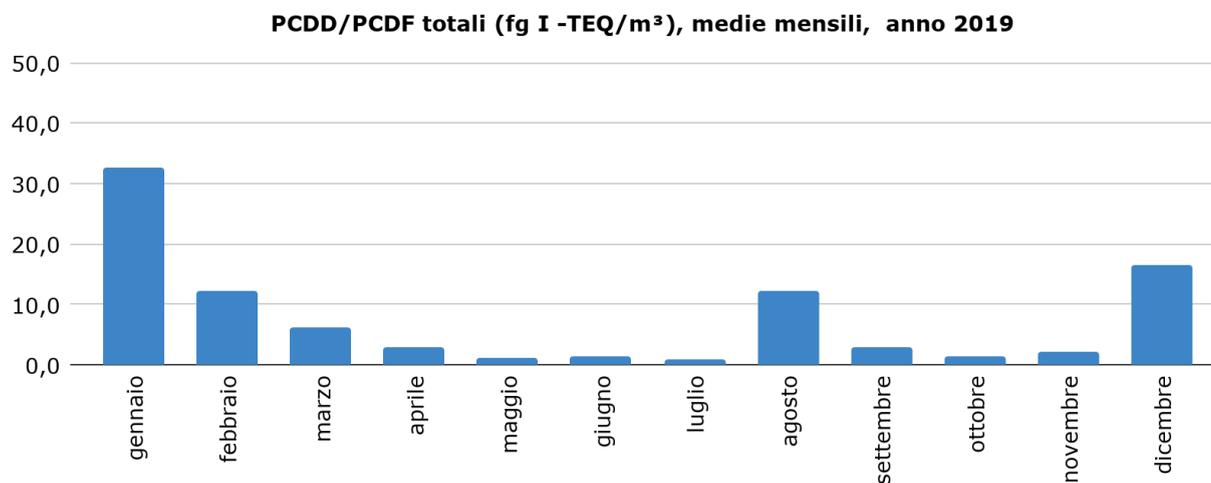
Nella tabella 3 e nella figura 2 sono riportate le concentrazioni medie mensili del 2019 di ciascun congenere (fg/m³)¹⁵ unitamente alla sommatoria espressa in termini di tossicità equivalente. Come riferimento si è utilizzato il sistema di fattori di tossicità equivalente sviluppato in ambito NATO (NATO/CCMS,1988), quindi i valori delle concentrazioni totali di PCDD e PCDF sono stati espressi in fg I-TEQ/m³. Nel calcolo della sommatoria gli analiti di concentrazione inferiore al limite di quantificazione sono stati valorizzati pari alla metà del loro limite.

¹⁵ Un fentogrammo è pari a 10⁻¹⁶ grammi, ovvero un miliardesimo di milionesimo di grammo.

Tab.3: Concentrazioni medie mensili di PCDD/PCDF, anno 2019

PCDD PCDF (fg/m ³)	gennaio	febbraio	marzo	aprile	maggio	giugno	luglio	agosto	settembre	ottobre	novembre	dicembre
2,3,7,8 T4CDD	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
1,2,3,7,8 P5CDD	6,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
1,2,3,4,7,8 H6CDD	4,2	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
1,2,3,6,7,8 H6CDD	9,3	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	7,2	1,4	<0,6	2,5	<0,6
1,2,3,7,8,9 H6CDD	8,5	<0,6	2,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
1,2,3,4,6,7,8 H7CDD	61,5	30,5	31,3	11,2	5,7	<0,6	<0,6	33,7	9,1	15,9	24,0	63,2
O8CDD	118,9	86,8	52,3	25,4	15,7	10,6	18,4	36,1	20,2	34,5	66,5	125,3
2,3,7,8 T4CDF	18,2	10,3	6,0	2,0	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	2,0	6,4
1,2,3,7,8 P5CDF	16,7	10,3	5,0	2,2	<0,6	0,7	<0,6	10,7	1,9	<0,6	2,4	9,4
2,3,4,7,8 P5CDF	28,0	13,1	4,6	2,4	<0,6	1,0	<0,6	<0,6	2,7	<0,6	<0,6	20,3
1,2,3,4,7,8 H6CDF	23,4	7,6	5,3	2,8	<0,6	<0,6	<0,6	32,6	2,1	1,7	2,6	8,7
1,2,3,6,7,8 H6CDF	21,4	6,7	6,1	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	24,5	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
2,3,4,6,7,8 H6CDF	29,7	10,6	5,2	2,5	1,9	1,3	<0,6	29,6	2,8	<0,6	<0,6	14,6
1,2,3,7,8,9 H6CDF	10,1	4,1	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	10,5
1,2,3,4,6,7,8 H7CDF	66,7	30,5	18,5	9,5	<0,6	2,5	3,8	79,2	9,6	7,6	16,8	42,4
1,2,3,4,7,8,9 H7CDF	11,7	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	1,5	<0,6	<0,6
O8CDF	40,1	20,4	15,5	5,4	7,8	3,1	4,0	59,2	16,0	5,4	10,6	35,9
TOTALE (fg I-TEQ/m ³)	32,5	12,3	6,2	2,9	1,1	1,4	0,9	12,1	2,9	1,3	2,1	16,4

Fig. 2



Le concentrazioni medie mensili della somma di PCDD e PCDF nel 2019 evidenziano un andamento stagionale, con valori più elevati nei mesi invernali (in particolare gennaio, febbraio e dicembre) e valori decisamente inferiori negli altri mesi. Fa eccezione il mese di agosto che presenta un valore alto e atipico.

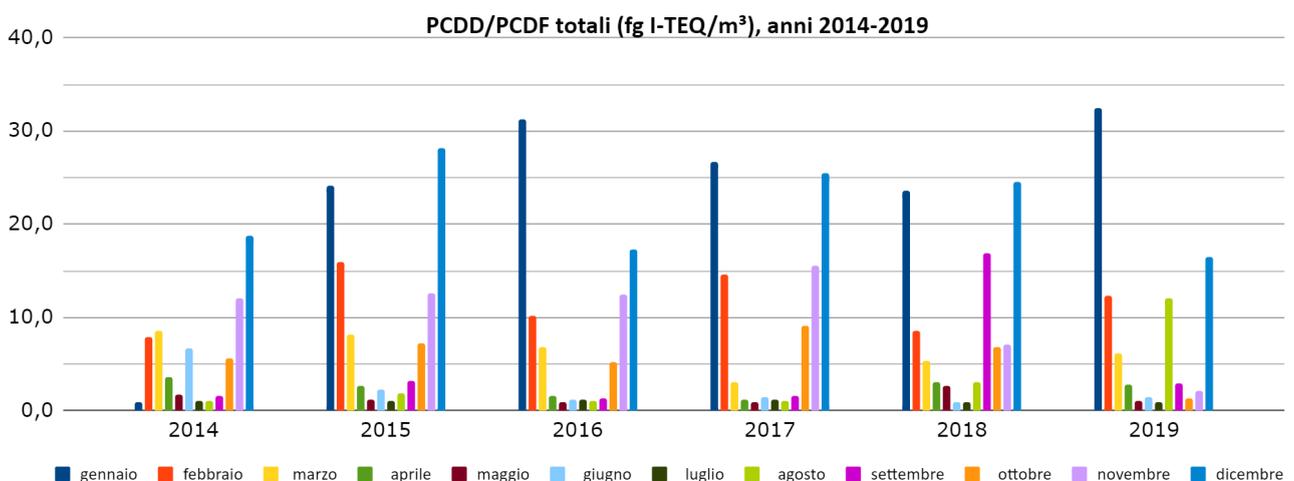
Per l'anno 2019, le medie mensili delle somme dei congeneri PCDD/PCDF espressi in fg I-TEQ/m³ risultano tutte ampiamente inferiori sia al valore consigliato nelle linee guida WHO per le aree urbane, pari a 100 fg I-TEQ/m³, che al valore di 40 fg I-TEQ/m³ fissato dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale.

Inoltre i valori misurati si posizionano al limite inferiore rispetto ai valori di letteratura riportati per realtà tipiche di un ambiente antropizzato, che è solitamente caratterizzato da valori che si attestano tra i 30 e i 200 fg I-TE/m³ in area urbana, mentre sono confrontabili con i valori tra 4 e 20 fg I-TE/m³ tipici di un'area rurale. Fa eccezione la media del mese di gennaio, tipica di un ambiente antropizzato.

E' importante osservare che anche **nel 2019 come negli anni precedenti le misure effettuate non hanno mai rilevato la presenza del congenere più rilevante dal punto di vista tossicologico, la 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD).**

Di seguito si riportano le concentrazioni medie mensili espresse in fg I-TEQ/m³ della somma di PCDD e PCDF negli anni 2014-2019 (Fig.3 e Tab.4).

Fig. 3



Tab.4: PCDD/PCDF Totali espressi in fg I-TEQ/m³, anni 2014-2019

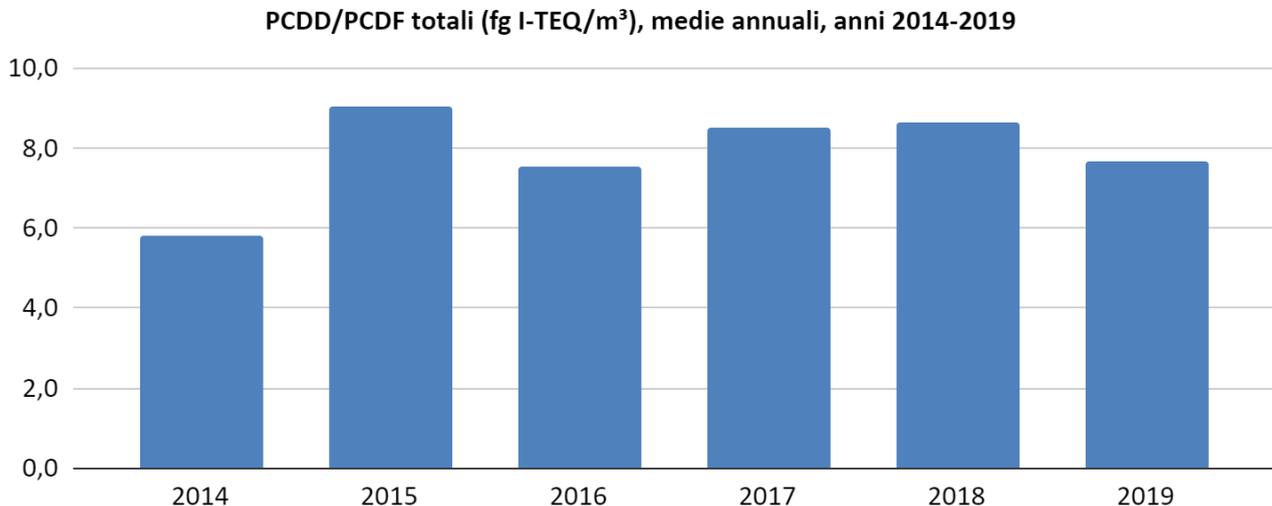
PCDD PCDF (fg I-TEQ/m ³)	gennaio	febbraio	marzo	aprile	maggio	giugno	luglio	agosto	settembre	ottobre	novembre	dicembre	Media annuale
2014	1,0	8,0	8,6	3,7	1,7	6,6	1,0	1,0	1,6	5,6	12,1	18,7	5,8
2015	24,1	16,0	8,2	2,6	1,2	2,3	1,0	1,9	3,3	7,2	12,6	28,2	9,0
2016	31,3	10,2	6,9	1,7	0,9	1,2	1,2	1,0	1,3	5,2	12,5	17,2	7,5
2017	26,6	14,6	3,1	1,2	0,9	1,5	1,2	1,0	1,6	9,1	15,6	25,5	8,5
2018	23,7	8,5	5,3	3,0	2,7	0,9	1,0	3,1	17,0	6,9	7,1	24,6	8,6
2019	32,5	12,3	6,2	2,9	1,1	1,4	0,9	12,1	2,9	1,3	2,1	16,4	7,7

Analogamente a quanto si rileva per il particolato sospeso PM10 e PM2.5 e per gli inquinanti gassosi tipici della combustione, anche per le diossine e i furani in tutti gli anni il periodo invernale risulta essere quello più critico, ad eccezione del mese di gennaio 2014 caratterizzato da giornate piovose e da una media mensile di PM10 che è stata la più bassa dell'intero periodo preso in considerazione.

Analogamente a quanto rilevato per il 2019, anche negli anni precedenti le misure effettuate non hanno mai rilevato la presenza della 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD); i valori mensili più elevati sono dell'ordine dei 20 - 30 fg I-TEQ/m³ e sono misurati in particolare nei mesi di gennaio e dicembre, seguiti da febbraio e novembre, mentre nel periodo estivo i valori risultano sensibilmente inferiori, spesso di un ordine di grandezza (tab.4). Fanno eccezione due valori estivi alti e atipici misurati a settembre 2018 e ad agosto 2019.

In sintesi per gli anni 2014-2019 le medie mensili delle somme dei congeneri PCDD/PCDF espressi in fg I-TEQ/m³ risultano tutte ampiamente inferiori sia al valore consigliato nelle linee guida WHO per le aree urbane, pari a 100 fg I-TEQ/m³, che al valore di riferimento pari a 40 fg I-TEQ/m³ fissato dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale e si posizionano al limite inferiore del range di valori tipici di un'area urbana (range 30-200 fg I-TEQ/m³). Ad eccezione di alcuni valori invernali i dati sono confrontabili con quelli tipici di un'area rurale (range 4 -20 fg I-TEQ/m³).

Fig. 4



Analoghe considerazioni si possono esprimere per quanto riguarda le medie annuali della somma dei 17 congeneri, espressa sempre in fg I-TEQ/m³, che per tutto il periodo considerato rimangono al di sotto dei 10 fg I-TEQ/m³ (Fig.4).

Nel complesso i dati annuali indicano per il periodo considerato un trend di sostanziale stazionarietà, fatta eccezione per l'anno 2014 il cui inverno ha fatto registrare una particolare riduzione delle concentrazioni in linea con i dati di particolato.

Il confronto dei dati rilevati a Barco con quelli misurati in alcune realtà europee, evidenzia che gli esiti delle indagini effettuate a Barco risultano rientrare pienamente all'interno dei range dei valori riscontrati in letteratura. A titolo di esempio si riportano i risultati delle indagini svolte in Europa sulle diossine in aria ambiente dalla Commissione Europea nel rapporto "Dioxins & PCBs: Environmental Levels and Human Exposure in Candidate Countries"¹⁶ pubblicato nel 2004. Qui sono riportati valori caratteristici sia di ambiente urbano, che rurale che industriale e sono riportati valori in termini di concentrazioni medie annuali in fg I-TEQ/m³ e valori tipici per stagione.

In Austria ad esempio, in siti rurali di montagna, in inverno la somma delle diossine si attesta su valori di circa 4-5 fg I-TEQ/m³, in estate 2-3 fg I-TEQ/m³, mentre in alcune città tedesche, in siti urbani, in inverno la somma delle diossine si attesta su valori di circa 70-110 fg I-TEQ/m³, mentre la media annuale varia da 13 a oltre 80 fg I-TEQ/m³.

¹⁶ Final Report "Dioxins & PCBs: Environmental Levels and Human Exposure in Candidate Countries", Reference: ENV.C.2/SER/2002/0085, 16, June 2004, https://ec.europa.eu/environment/archives/dioxin/pdf/pcbs_final.pdf

Sempre in Germania, in area rurale le concentrazioni si riducono drasticamente per attestarsi su un minimo di 7 fg I-TEQ/m³ in estate e 17 fg I-TEQ/m³ in inverno.

Il confronto con altre realtà presenti sul territorio regionale, come ad esempio le concentrazioni rilevate nella provincia di Parma nello stesso periodo utilizzando la stessa metodica¹⁷, evidenzia andamenti simili e valori sovrapponibili per entrambe le zone (a Parma le medie annuali dal 2014 al 2017 sono ricomprese nel range 5,1-11, fg I-TEQ/m³).

1.7 Le concentrazioni di Policlorobifenili rilevate a Barco nel periodo 2014-2019

In analogia con quanto riportato per diossine e furani, nel periodo 2014-2019 a Barco è stata eseguita anche la determinazione dei PCB sul particolato PM10.

I PCB ricercati sono stati i seguenti, e comprendono sia i PCB dioxin-like che altri congeneri:

- PCB 81
- PCB 77
- PCB 123
- PCB 118
- PCB 114
- PCB 105
- PCB 126
- PCB 167+128
- PCB 156
- PCB 157
- PCB 169
- PCB 189

Nella tabella 5 e nella figura 5 sono riportate le concentrazioni medie mensili del 2019 di ciascun congenere (pg/m³)(¹⁸); sono stati esclusi dalle rappresentazioni i PCB non dioxin-like in quanto questi congeneri hanno sempre presentato concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

La sommatoria è stata espressa anche in termini di tossicità equivalente, utilizzando come riferimento il sistema di fattori di tossicità definito da WHO ed esprimendo la sommatoria in fg

¹⁷ Report annuale Rete locale termovalorizzatore di parma, anno 2017.(PAIP)

<https://www.arpae.it/it/il-territorio/parma/in-evidenza-a-parma/inceneritore-di-parma/qualita-dellaria-in-prossimita-del-termovalorizzatore/mensili-2017/view>

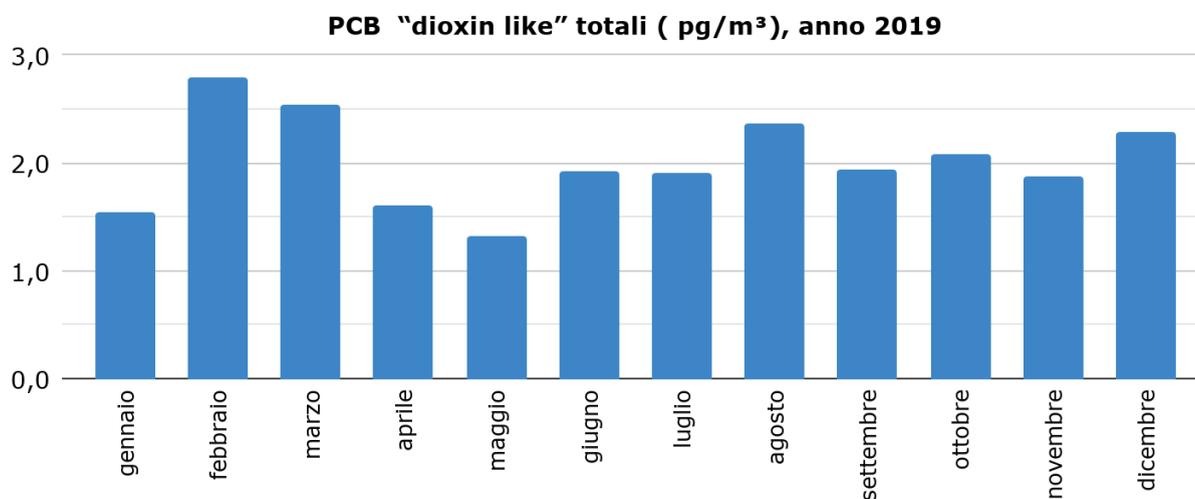
¹⁸ Un picogrammo è pari a 10⁻¹² grammi, ovvero un milionesimo di milionesimo di grammo.

I-TEQ/m³. Nel calcolo delle sommatorie gli analiti di concentrazione inferiore al limite di quantificazione sono stati valorizzati pari alla metà del loro limite.

Tab.5: Concentrazione media mensile dei PCB dioxin-like anno 2019

PCB (pg/m ³)	gennaio	febbraio	marzo	aprile	maggio	giugno	luglio	agosto	settembre	ottobre	novembre	dicembre
PCB 81	<0,02	< 0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
PCB 77	0,06	0,09	0,06	0,05	0,04	0,07	0,05	0,63	0,05	0,05	0,05	0,08
PCB 123	0,05	0,03	<0,02	0,02	<0,02	0,07	<0,02	0,06	0,04	0,16	0,07	<0,02
PCB 118	0,84	1,62	1,25	0,79	0,71	0,97	0,98	0,89	1,03	1,04	0,82	1,25
PCB 114	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,02	<0,02	0,02	0,02	0,02	<0,02
PCB 105	0,34	0,75	0,67	0,40	0,28	0,41	0,46	0,40	0,45	0,49	0,67	0,56
PCB 126	<0,02	< 0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
PCB 167+128	0,06	0,11	0,11	0,08	0,06	0,08	0,08	0,07	0,08	0,07	0,06	0,08
PCB 156	0,15	0,03	0,30	0,18	0,15	0,22	0,20	0,21	0,19	0,18	0,13	0,22
PCB 157	0,03	0,06	0,08	0,04	0,03	<0,02	0,04	0,04	0,04	0,03	<0,02	0,03
PCB169	<0,02	0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,02	<0,02
PCB 189	<0,02	0,03	0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03
TOTALE PCB (pg/m³)	1,55	2,80	2,54	1,60	1,32	1,93	1,90	2,36	1,94	2,09	1,87	2,29
TOTALE PCB "dioxin like" (fg-TEQ/m³)	1,2	1,6	1,5	1,2	1,2	2,8	1,2	1,7	1,2	1,5	1,5	1,2

Fig. 5



Nel 2019 i valori per tutti i PCB dioxin-like sono molto bassi e tutti inferiori alle concentrazioni tipiche indicate nelle linee guida del WHO per i PCB totali sia nelle aree urbane ed industriali (3000 pg/m³) che anche nelle aree rurali (3 pg/m³), sia come valore mensile che per ogni singolo congenere.

Anche le concentrazioni espresse in termini di tossicità equivalente indicano valori bassi (range 1,2 - 2,8 fg I-TEQ/m³), uno o due ordini di grandezza inferiori al valore riportato nelle linee guida WHO per le aree urbane, pari a 100 fg I-TEQ/m³, e a quello indicato dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale, pari a 40 fg I-TEQ/m³.

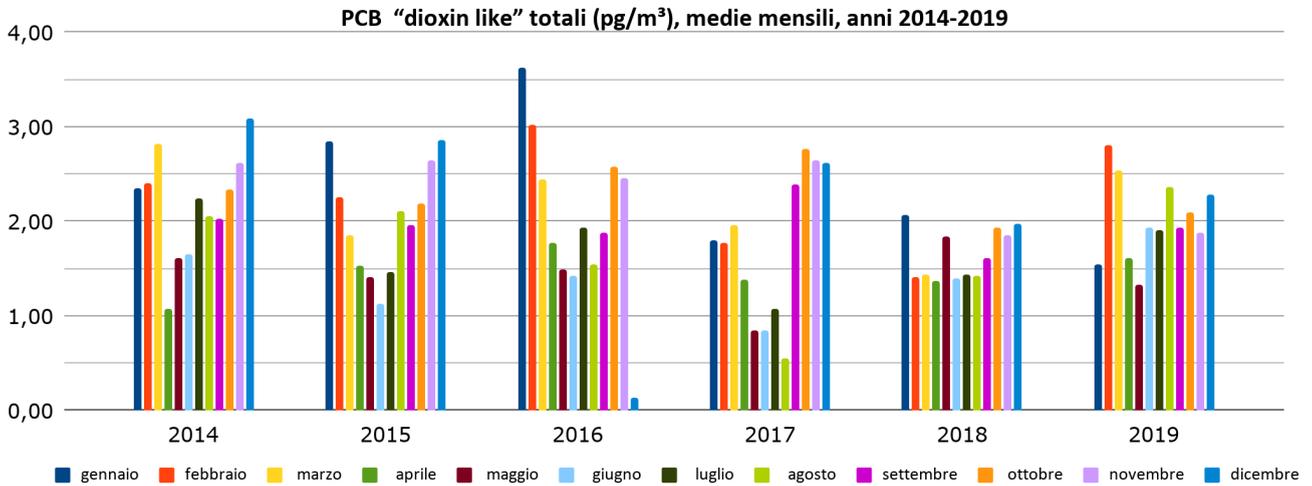
Il confronto con le diossine e i furani indica che in termini di concentrazione i PCB dioxin-like sono superiori rispetto a diossine e furani (cft. Tab. 3 e 5), ma essendo i rispettivi TEF molto bassi (ossia i PCB dioxin-like sono meno tossici di diossine e furani, vedi Tab.2) in termini di tossicità equivalente i PCB dioxin-like sono inferiori rispetto a diossine e furani.

Di seguito si riportano le concentrazioni medie mensili espresse in pg/m³ della somma dei PCB dioxin-like negli anni 2014-2019 (Fig.6 e Tab.6).

Tab.6: Concentrazioni medie mensili dei PCB dioxin-like totali in pg/m³, anni 2014-2019

PCB (pg/m³)	gennaio	febbraio	marzo	aprile	maggio	giugno	luglio	agosto	settembre	ottobre	novembre	dicembre	Media annuale
2014	2,35	2,40	2,82	1,07	1,61	1,65	2,24	2,05	2,03	2,33	2,62	3,08	2,19
2015	2,84	2,26	1,85	1,52	1,41	1,13	1,47	2,11	1,96	2,19	2,65	2,85	2,02
2016	3,62	3,02	2,44	1,76	1,49	1,42	1,94	1,54	1,88	2,57	2,46	0,13	2,02
2017	1,79	1,77	1,96	1,38	0,84	0,84	1,07	0,55	2,39	2,77	2,65	2,61	1,72
2018	2,06	1,41	1,43	1,37	1,84	1,40	1,43	1,42	1,61	1,93	1,84	1,97	1,64
2019	1,55	2,80	2,54	1,60	1,32	1,93	1,90	2,36	1,94	2,09	1,87	2,29	2,02

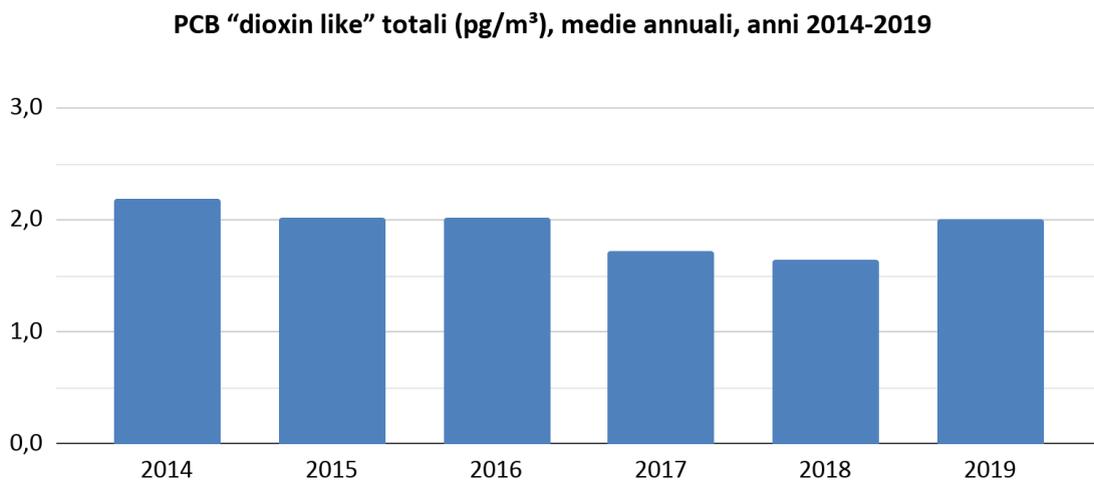
Fig. 6



Come si può osservare dal grafico, contrariamente ai PCDD/F, i PCB non seguono uno spiccato andamento stagionale, restando sostanzialmente stazionari per l'intero anno.

Anche per questo periodo le concentrazioni sono state tutte inferiori al valore previsto dalle linee guida del WHO per i PCB totali nelle aree urbane ed industriali (3 ng/m³). Si è superato, di poco, il valore tipico delle aree rurali (3 pg/m³) nel mese di dicembre 2014 e nel mese di gennaio 2016.

Fig. 7



Nel complesso i dati annuali indicano per il periodo considerato un trend di sostanziale stazionarietà, con valori a cavallo dei 2 pg/m³.

Il confronto dei valori di Barco con quelli rilevati in una indagine condotta nella Regione Veneto negli anni 2013-2014¹⁹ indica valori confrontabili, mentre il raffronto dei PCB totali (non solo dioxin-like) con alcune realtà europee indica che le indagini effettuate a Barco restituiscono dati molto bassi, decisamente inferiori a quelli riportati in letteratura, come ad esempio nel rapporto pubblicato nel 2004 dalla Commissione Europea "Dioxins & PCBs: Environmental Levels and Human Exposure in Candidate Countries"²⁰. Qui sono riportati valori caratteristici sia di ambiente urbano, che rurale che industriale espressi sia in termini di concentrazioni medie annuali che come valori tipici per stagione.

A Parigi ad esempio, in ambiente urbano si misurano valori in un range tra 60 e 200 pg/m³, mentre in Svizzera, in ambiente rurale, il range delle misure è compreso tra 10 e 20 pg/m³, mentre sull'isola di Creta, in ambiente rurale, si misurano circa 20 pg/m³.

¹⁹<https://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-treviso/aria/qualita-aria-pedemontana/Relazione%20microinquinanti%20comune%20di%20Cornuda.pdf>

²⁰ Final Report "Dioxins & PCBs: Environmental Levels and Human Exposure in Candidate Countries", Reference: ENV.C.2/SER/2002/0085, 16, June 2004, https://ec.europa.eu/environment/archives/dioxin/pdf/pcbs_final.pdf

2. Benzo(a)pirene e altri Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) costituiscono una vasta classe di composti organici la cui caratteristica strutturale è la presenza di due o più anelli benzenici uniti tra loro. Sono noti IPA con un numero d'anelli variabile da 2 a 7 che, secondo la posizione in cui è avvenuta la condensazione, si presentano sotto forma di diversi isomeri. La numerosità della famiglia cresce considerando la possibile presenza di sostituenti (alchile, arile, idrossi, nitro, amino) sugli anelli aromatici e/o eteroatomi negli anelli stessi. Sono usualmente suddivisi in funzione del peso molecolare e del numero di atomi che comprendono IPA leggeri (2-3 anelli condensati) e IPA pesanti (4-6 anelli). In particolare, con il nome di IPA si individuano quei composti contenenti solo atomi di carbonio e idrogeno (vale a dire gli IPA non sostituiti e i loro derivati alchil-sostituiti), mentre con il nome più generale di "composti policiclici aromatici" s'intendono anche i derivati funzionali (es. i nitro-IPA) e gli analoghi eterociclici (es. gli aza-areni).

Le proprietà chimico-fisiche degli IPA sono legate ai sistemi coniugati degli elettroni π e variano piuttosto regolarmente con il numero degli anelli ed il peso molecolare. A temperatura ambiente tutti gli IPA sono comunque allo stato solido. Presentano un alto punto di fusione e di ebollizione, una bassa pressione di vapore e una scarsissima solubilità in acqua; in genere la solubilità in acqua diminuisce con l'aumentare del peso molecolare. Gli IPA sono solubili nella maggioranza dei solventi organici e sono molto lipofili. La pressione di vapore generalmente tende a diminuire con l'aumentare del peso molecolare e questa circostanza influenza le differenti percentuali con cui i singoli IPA sono assorbiti sul particolato atmosferico. Composti a basso peso molecolare sono quasi totalmente presenti nella fase gassosa, mentre composti con 5 o più anelli sono per lo più assorbiti sul particolato atmosferico.

Gli IPA sono chimicamente piuttosto stabili, sebbene in seguito a fotodecomposizione in presenza d'aria e luce diano luogo a molti prodotti d'ossidazione, soprattutto chinoni ed endoperossidi. Studi sperimentali hanno evidenziato la capacità degli IPA di reagire anche con ossidi di azoto e acido nitrico per formare nitroderivati, nonché con ossidi di zolfo e acido solforico per formare i relativi acidi solfinici e solfonici. Gli IPA si formano durante la combustione incompleta o la pirolisi di materiale organico contenente carbonio, come carbone, legno, prodotti petroliferi e rifiuti. Il meccanismo di formazione degli IPA durante il processo di combustione è alquanto complesso; consiste principalmente nella ripolimerizzazione di frammenti di idrocarburo, che si formano durante il processo noto come *cracking* (la frammentazione in numerose parti delle molecole più grosse del combustibile a contatto con il fuoco). La reazione di ripolimerizzazione avviene

soprattutto in condizioni di mancanza di ossigeno e, conseguentemente, la velocità di formazione degli IPA aumenta con il diminuire del rapporto ossigeno/combustibile.

Ciò detto, appare evidente come numerose possano essere le sorgenti di formazione degli IPA:

- processi industriali vari (in particolare: produzione di alluminio, ferro e acciaio, fonderie);
- lavorazioni del carbone e del petrolio;
- impianti di generazione d'energia elettrica;
- inceneritori;
- riscaldamento domestico (specialmente a legna e carbone);
- emissione veicolare;
- incendi di foreste;
- combustioni in agricoltura;
- fumo di tabacco;
- vulcani, che possono rappresentare una sorgente naturale con un impatto locale rilevante.

A causa di queste numerose fonti, gli IPA sono ubiquitari e si diffondono in tutti i comparti ambientali. Durante ogni processo di formazione, gli IPA sono sempre presenti come classe (mai come composti singoli) in miscele complesse contenenti anche altre sostanze e classi chimiche. Per lo stesso motivo, si ritrovano come classe nei vari comparti ambientali e matrici (aria, acqua, suolo e alimenti) alle quali è comunemente esposta la popolazione. Gli IPA contenenti quattro anelli, o un numero inferiore, in genere rimangono in forma gassosa quando sono immessi nell'atmosfera. Nell'arco delle 24 ore iniziano poi a degradarsi attraverso una sequenza di reazioni radicaliche. Di contro, gli IPA con più di quattro anelli benzenici non permangono a lungo nell'atmosfera come molecole gassose. A causa della loro bassa tensione di vapore, tendono rapidamente a condensarsi e ad essere adsorbiti sulla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere. Anche gli IPA con due-quattro anelli aderiscono a tali particelle nel periodo invernale, dato che la loro tensione di vapore si riduce bruscamente con l'abbassarsi della temperatura. Poiché molte particelle di fuliggine, hanno dimensioni tali da poter essere respirate, gli IPA possono penetrare nei polmoni mediante la respirazione. Sebbene gli IPA rappresentino solo circa l'1 ‰ del particolato atmosferico, la loro presenza come inquinanti dell'aria rappresenta un importante problema sanitario poiché molti di essi si sono rivelati cancerogeni su animali da laboratorio. A tal riguardo, il più noto e comune idrocarburo policiclico aromatico con accertato effetto cancerogeno è il benzo[a]pirene (cinque anelli benzenici condensati)²¹.

²¹https://www.iss.it/documents/20126/1145014/Idrocarburi_policiclici_aromatici.pdf/c35b356f-e0f8-ad27-3e80-1b11286c28d0?t=1576434080145

Nella tabella che segue viene riportata la classificazione IARC degli IPA maggiormente presenti nell'aria: oltre al benzo(a)pirene sono evidenziati in azzurro quelli indicati dal D.Lgs. 155/2010 (art.6).

Tab.7: Cancerogenità dei principali IPA

Nome	Classificazione IARC *
benzo(a)pirene	1, 2A
benzo(a)antracene	2A
dibenzo(a,h)antracene	2A
benzo(b)fluorantene	2B
benzo(j)fluorantene	2B
benzo(k)fluorantene	2B
indeno(1,2,3-cd)pirene	2B
5-metil-crisene	2B
dibenzo(a,h)acridine	2B
dibenzo(a,i)pirene	2B
benzo(g,h,i)perilene	3
metilfenantrene	3
crisene	3
antracene	3
fluorene	3

- * 1: Cancerogeno umano
- 2A: Probabile cancerogeno per l'uomo
- 2B: Possibile cancerogeno per l'uomo
- 3: Non classificabile come cancerogeno per l'uomo

2.1 Riferimenti normativi e metodo di misura

Il D.Lgs. 155/2010 fissa un **valore obiettivo**²² per la concentrazione **di benzo(a)pirene in aria pari a 1 ng/m³ come media annuale**. Sempre per il B(a)P definisce anche una *soglia di valutazione superiore* e una *soglia di valutazione inferiore*: la prima rappresenta il livello al di sotto del quale le misurazioni in siti fissi possono essere combinate con misurazioni indicative o tecniche di modellizzazione; la seconda definisce il livello al di sotto del quale e' previsto, anche in via esclusiva, l'utilizzo di tecniche di modellizzazione o di stima obiettiva. Tali valori sono pari rispettivamente a 0,6 ng/m³ e 0,4 ng/m³, sempre come media annua.

Lo stesso decreto, all'articolo 6, sottolinea l'opportunità di misurare, in siti selezionati, oltre al benzo(a)pirene anche altri sei IPA di rilevanza tossicologica al fine di verificarne la costanza dei rapporti nel tempo e nello spazio. Si tratta di benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene, dibenzo(a,h)antracene. Per questi composti non vengono indicati dei valori di riferimento.

Il D.Lgs 155/2010 e il DM 5/5/2015 definiscono il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione specifica del benzo(a)pirene e degli altri sei IPA di rilevanza tossicologica: si tratta della norma UNI EN 15549:2008 "Qualità' dell'aria. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzo(a)pirene in aria ambiente".

Il DM 5/5/2015 riporta che il metodo è applicabile anche ad altri IPA presenti in fase particolata, fra cui i congeneri con 4-5 anelli, quali ad esempio il crisene e il benzo(ghi)perilene.

La Norma tecnica prevede la raccolta degli IPA atmosferici come parte delle polveri toraciche (PM10), una fase di estrazione del campione e la successiva determinazione degli analiti attraverso HPLC-FLD o GC-MS.

E' espressamente previsto che si possa combinare i singoli campioni giornalieri di un mese, analizzandoli come un campione unico, purché' ne sia garantita la stabilità'.

La metodica utilizzata nella presente indagine ha previsto il campionamento di particolato PM10 attraverso uno SWAM 5a Dual-Channel, sistema automatico bicanale che effettua il campionamento e la misura della massa del materiale particolato aerodisperso nelle frazioni PM10 e PM2.5. La portata nominale è pari a 2,3 m³/h, i cicli di campionamento sono di 24h e i filtri utilizzati sono in fibra di quarzo del diametro di 47 mm.

²²Valore obiettivo è definito come la concentrazione nell'aria ambiente stabilita al fine di evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana o per l'ambiente nel suo complesso, da conseguire, ove possibile, entro una data prestabilita (31/12/2012)

I campioni giornalieri di PM10 di ciascun mese sono stati riuniti in un unico pool, che è stato poi sottoposto alle analisi di laboratorio seguendo la metodica indicata dal DM 5/5/2015.

Gli IPA determinati sono i seguenti:

naftalene, acenaftene, acenaftilene, fluorene, fenantrene, fluorantene, antracene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(e)pirene, dibenzo(a,h)antracene, indeno(1,2,3-c,d)pirene, benzo(ghi)perilene, dibenzo(a,l)pirene, dibenzo(a,e)pirene, dibenzo(a,i)pirene, dibenzo(a,h)pirene.

L'elenco degli IPA ricercati comprende anche i 16 IPA classificati dall'EPA come "priority pollutants"²³.

E' importante osservare che la metodica utilizzata per la presente indagine consente la determinazione quantitativamente completa del B(a)P e di molti IPA con almeno 4 anelli, mentre potrebbe non esserlo per le specie più volatili (quelle con meno di 4 anelli) la cui presenza nell'aria potrebbe comprendere anche una frazione gassosa qui non rilevata.

I dati riportati nel seguito si riferiscono ai valori medi mensili del B(a)P e degli altri IPA contenuti nel PM10 rilevati nel periodo 2014-2019.

2.2 Le concentrazioni di Benzo(a)pirene e degli altri IPA rilevate a Barco nel periodo 2014-2019

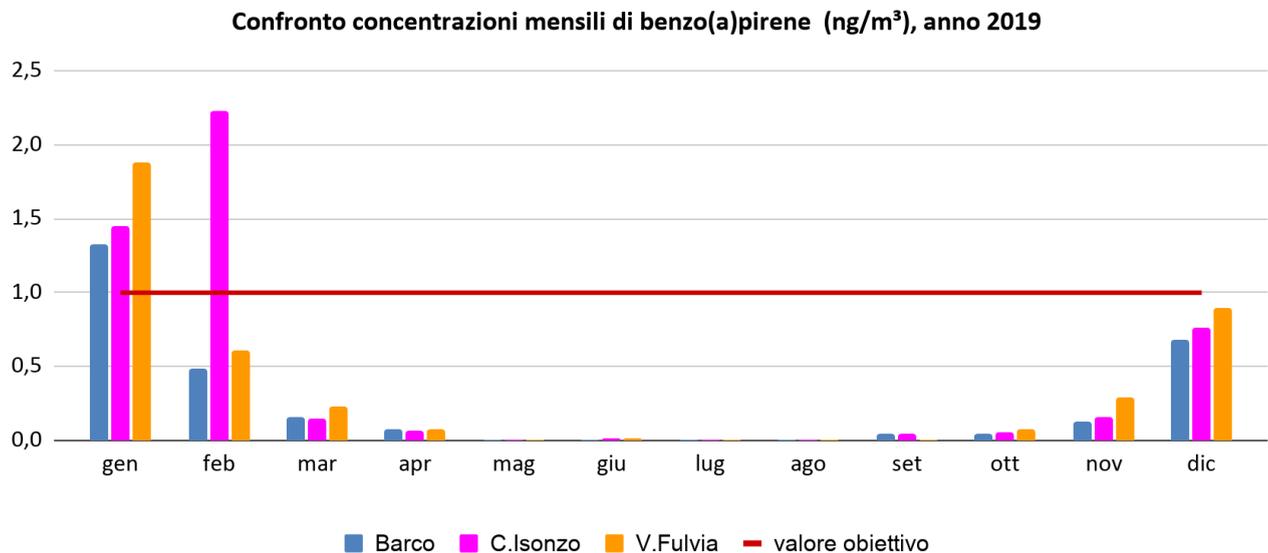
Nella città di Ferrara la determinazione degli IPA contenuti nel particolato PM10 viene effettuata da diversi anni con continuità sia a Barco che in due stazioni della Rete Regionale della Qualità dell'Aria: Corso Isonzo, stazione da traffico, e Villa Fulvia, stazione di fondo urbano.

Di seguito si riportano le concentrazioni medie mensili di benzo(a)pirene per l'anno 2019 registrate presso le tre stazioni: in fig. 8 si osserva un andamento tipicamente stagionale, che fa registrare i valori più elevati nei mesi invernali, in particolare gennaio, febbraio e dicembre. Nel mese di gennaio tutte e tre le stazioni hanno superato il valore obiettivo di 1 ng/m³ come media annua, mentre a febbraio solo la stazione da traffico, che mediamente è caratterizzata da valori lievemente superiori a quelli di Barco.

²³ I 16 IPA definiti dall'EPA come 'priority pollutants' sono i seguenti: Benzo[a]pirene, Dibenzo[a,h]antracene, Benzo[a]antracene, Benzo[b]fluorantene, Benzo[k]fluorantene, Crisene, Indeno[1,2,3-cd]pirene, Benzo[g,h,i]perilene, Antracene, Acenaftene, Acenaftilene, Fluorantene, Fluorene, Naftalene, Fenantrene, Pirene.

Durante il periodo estivo le concentrazioni si riducono di quasi un ordine di grandezza.

Fig.8



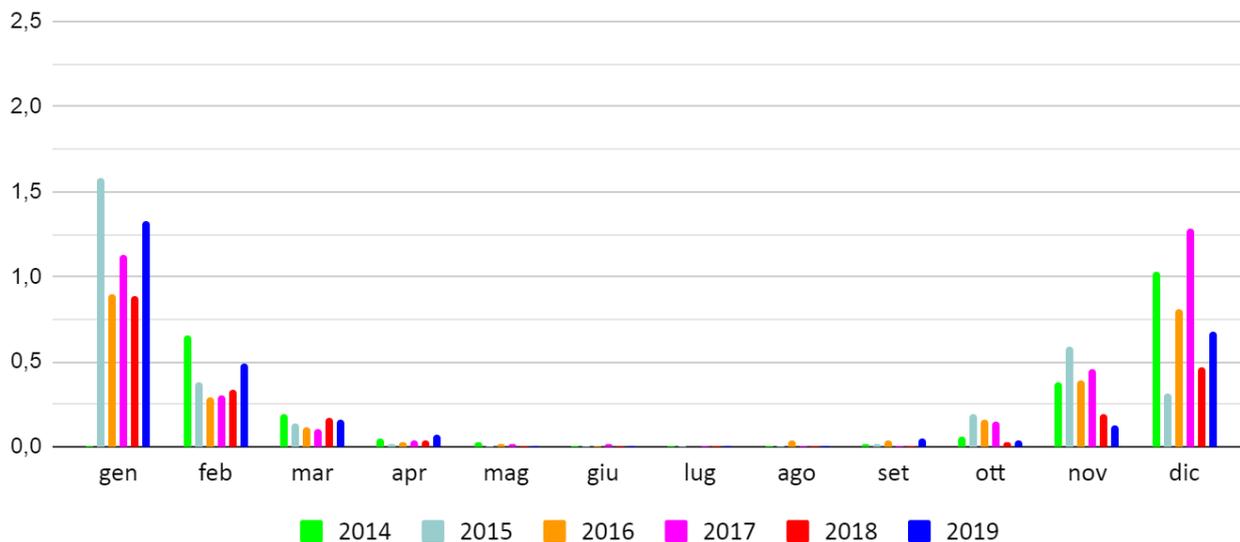
I grafici che seguono riportano le concentrazioni medie mensili di benzo(a)pirene nel periodo 2014-2019 per le tre stazioni a confronto: per tutti gli anni si osserva un andamento stagionale, con valori più elevati nei mesi invernali e valori decisamente bassi nel periodo primavera – estate.

Negli ultimi due anni a Barco, così come in C.so Isonzo e a Villa Fulvia, si è registrato un decremento della concentrazione di Benzo(a)pirene nei mesi autunnali di ottobre e novembre, mentre nell'ultimo anno si è verificato un incremento delle medie di gennaio, febbraio e dicembre, particolarmente evidente a C.so Isonzo e a Villa Fulvia.

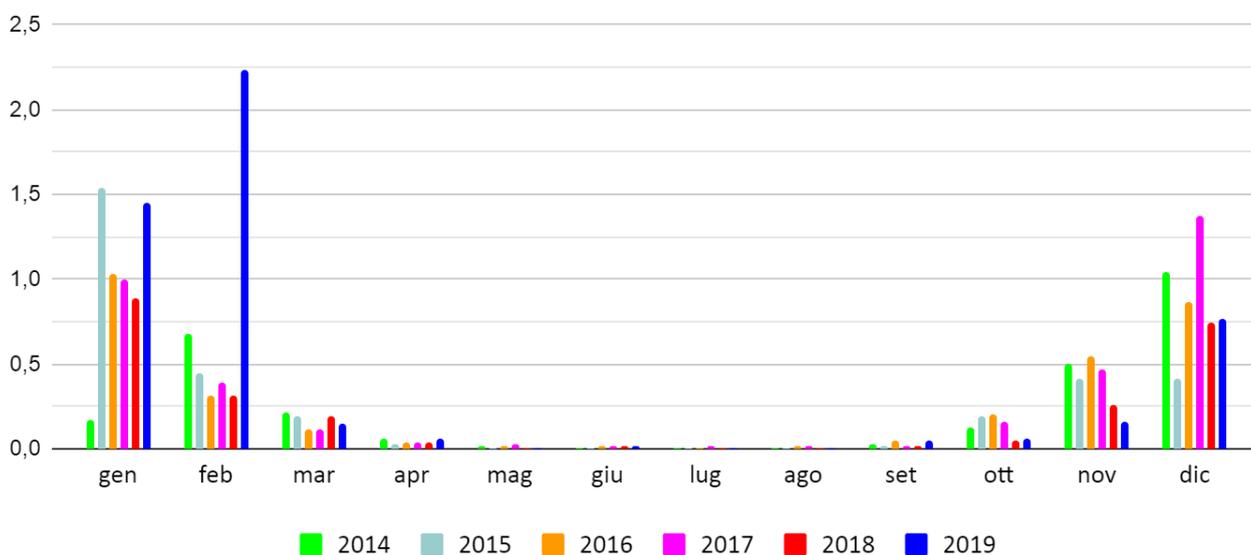
Questo andamento trova un parallelismo con le concentrazioni invernali di PM10 che nel 2019 hanno fatto registrare un notevole incremento rispetto al 2018 soprattutto nei mesi di gennaio e febbraio.

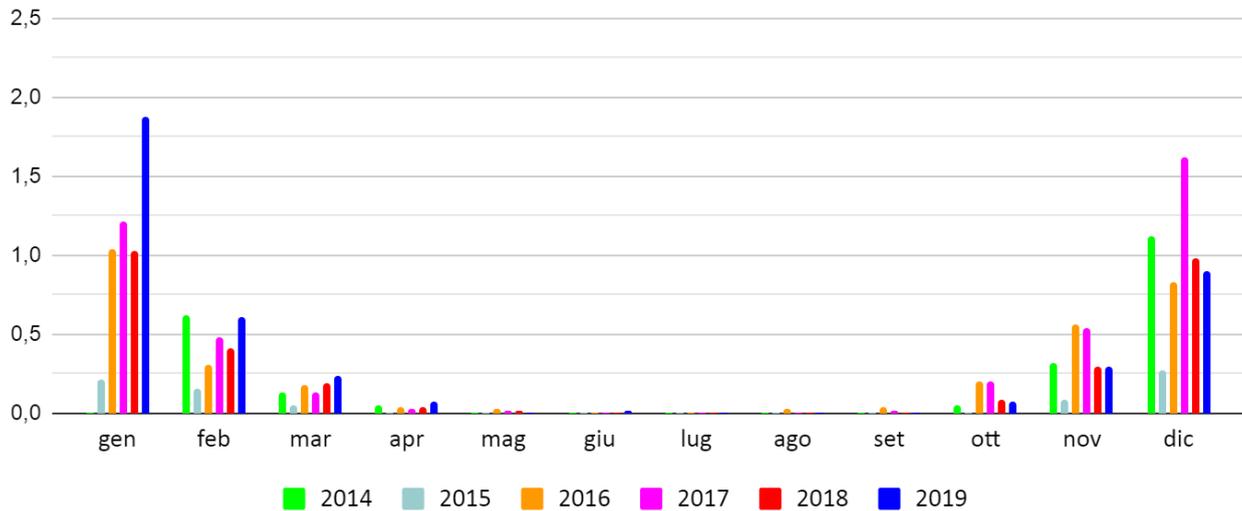
Fig.9

Barco: Concentrazione media mensile benzo(a)pirene (ng/m³), anni 2014-2019

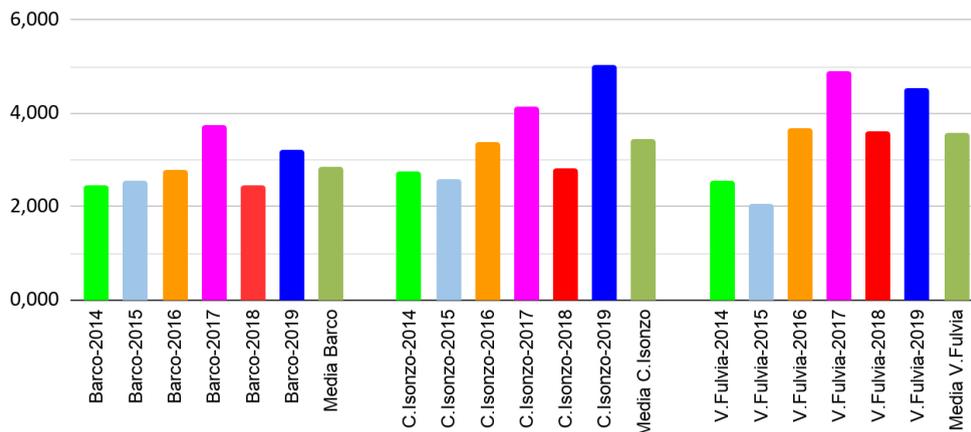


Corso Isonzo: Concentrazione media mensile benzo(a)pirene (ng/m³), anni 2014-2019



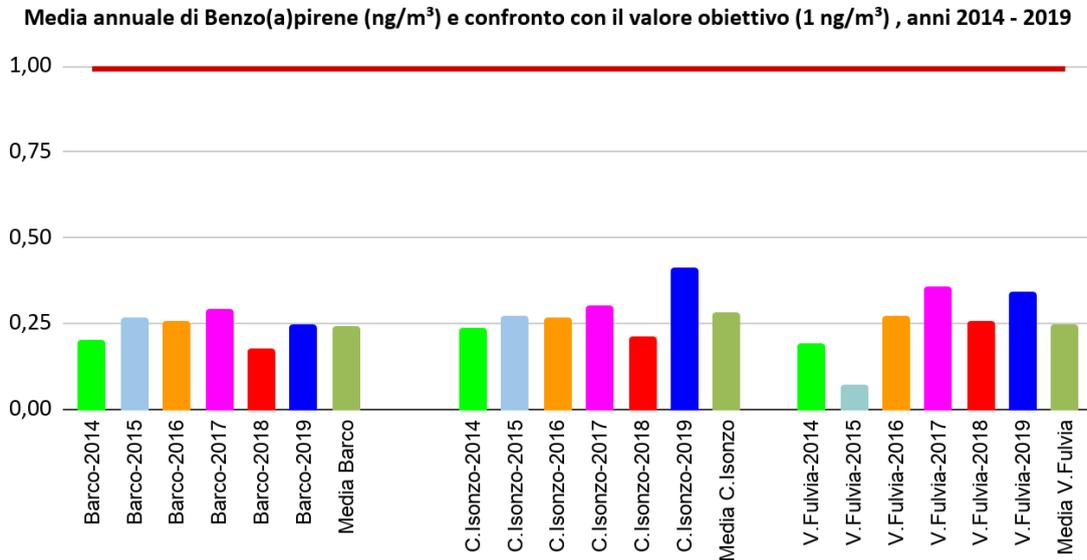
Villa Fulvia: Concentrazione media mensile benzo(a)pirene (ng/m³), anni 2014-2019


In figura 10 è riportata una sintesi dell'andamento delle concentrazioni medie annuali degli IPA totali rilevate nelle tre stazioni e a seguire in figura 11 l'andamento delle concentrazioni medie annuali del benzo(a)pirene poste a confronto con il valore obiettivo.

Fig. 10
Media annuale IPA totali (ng/m³), anni 2014-2019


IPA Totali (ng/m ³)	2014	2015	2016	2017	2018	2019	Media ultimi 6 anni
Barco	2,4614	2,5616	2,7879	3,7675	2,4566	3,2134	2,8748
C.Isonzo	2,7479	2,6029	3,3796	4,1408	2,8364	5,0304	3,4563
V.Fulvia	2,5740	2,0646	3,6892	4,9203	3,6270	4,5512	3,5711

Fig. 11



Benzo(a)pirene (ng/m ³)	2014	2015	2016	2017	2018	2019	Media ultimi 6 anni
Barco	0,2009	0,2703	0,2561	0,2939	0,1796	0,2469	0,2413
C.Isonzo	0,2374	0,2719	0,2694	0,3013	0,2120	0,4122	0,2840
V.Fulvia	0,1933	0,0728	0,2719	0,3570	0,2565	0,3415	0,2488

Negli ultimi sei anni la media annuale della somma degli IPA è risultata molto contenuta in tutte le stazioni, inferiore a 5 ng/m³. Anche **le medie annuali di Benzo(a)pirene sono risultate decisamente inferiori al valore obiettivo fissato dalla normativa vigente, pari a 1 ng/m³** (fig.10 e fig.11).

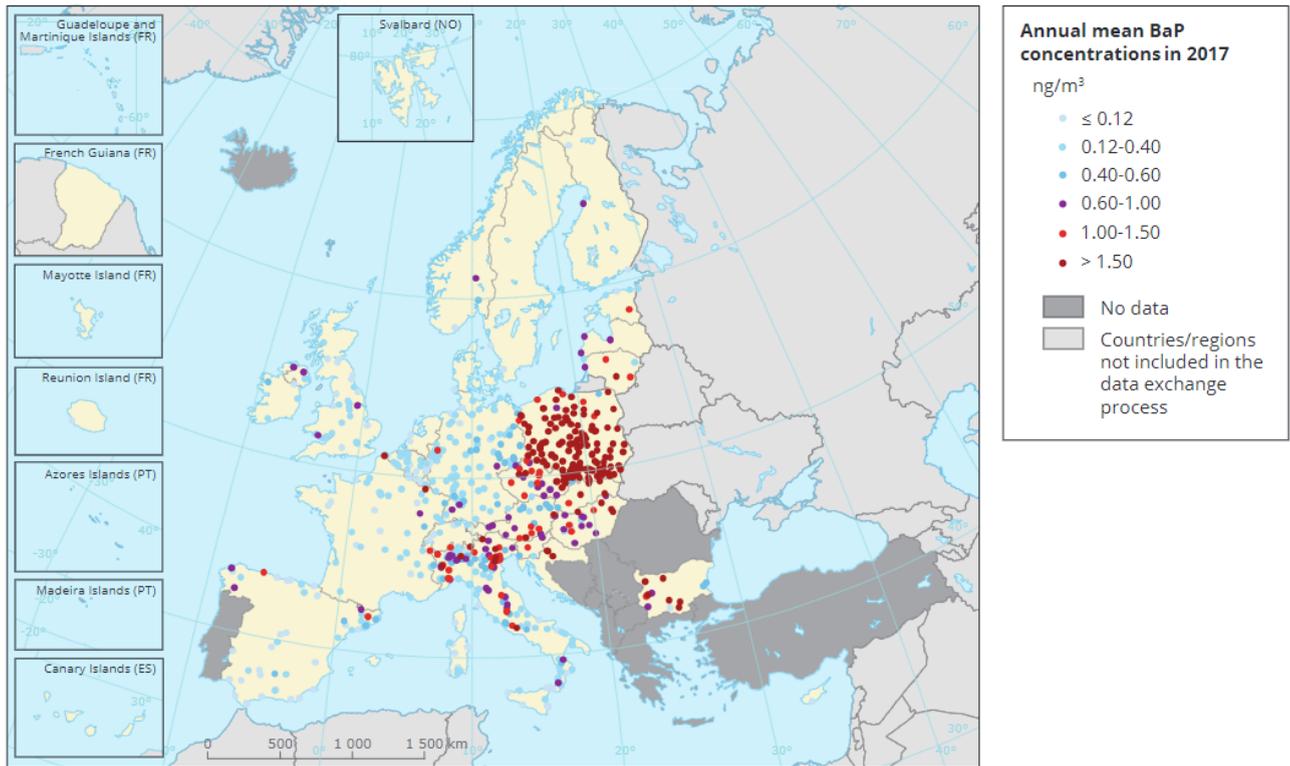
Lo studio condotto dall'Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA - European Environment Agency)²⁴, permette di confrontare i valori di IPA e benzo(a)pirene registrati a Ferrara con quelli misurati nel 2017 presso diverse città dell'Unione Europea.

Per quanto riguarda il benzo(a)pirene, nel 2017 in circa il 30% delle stazioni si è riscontrato il superamento del valore obiettivo pari a 1 ng/m³ : come negli anni precedenti, i superamenti sono predominanti nell'Europa centrale e orientale, particolarmente in Polonia e nella Repubblica Ceca.

²⁴ <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019> (EEA Report No 10/2019)

Tali stazioni sono prevalentemente di tipo urbano (79% di tutte le stazioni con valori superiori al valore obiettivo) e suburbano (15%).

Fig.12: Concentrazione in ng/m^3 di *Benzo(a)pirene* nell'Unione Europea nel 2017 - media annua

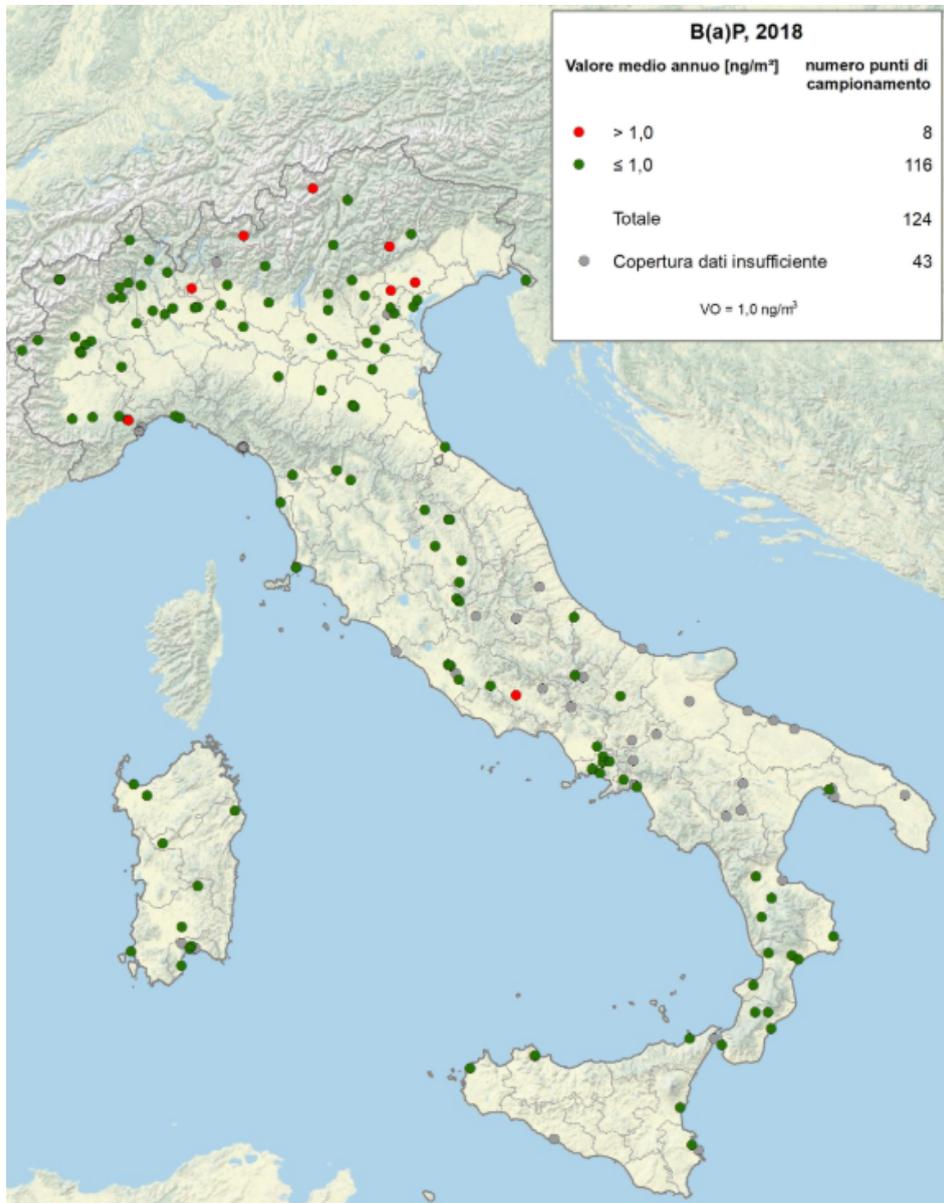


Notes: Observed concentrations of BaP in 2017. Dots in the first colour category correspond to concentrations under the estimated RL ($0.12 \text{ ng}/\text{m}^3$, Table 1.3). Dots in the last colour category correspond to concentrations exceeding the 2004 Ambient Air Quality Directive target value of $1 \text{ ng}/\text{m}^3$.

Only stations reporting more than 14 % of valid data, as daily, weekly or monthly measurements, have been included in the map.

Source: EEA, 2019c.

Fig.13: Benzo(a)pirene - Stazioni di monitoraggio e superamenti del valore obiettivo per la protezione della salute, anno 2018 (fonte: ISPRA)



A Ferrara, nel 2019 i valori più elevati si osservano nella stazione di Corso Isonzo, stazione di traffico (media annuale di B(a)P pari a 0,41 ng/m³), seguiti da quelli di Villa Fulvia, stazione di fondo urbano (0,34 ng/m³); a Barco si registrano valori lievemente inferiori alle altre due stazioni (media annuale di B(a)P pari a 0,25 ng/m³).

A livello regionale i dati confermano in tutte e 5 le stazioni di riferimento della rete regionale il pieno rispetto del valore obiettivo annuale²⁵; si osserva inoltre una forte variabilità stagionale di questo inquinante, essendo fortemente legato alla combustione della legna: le concentrazioni più elevate si riscontrano nei mesi invernali. I valori riscontrati in Emilia-Romagna rimangono comunque di gran lunga inferiori rispetto a quelli riscontrati nelle regioni del nord Italia dove, per la maggior prevalenza di territorio montano, si riscontrano diversi superamenti del valore obiettivo. Proprio in relazione al maggior uso di biomassa per il riscaldamento domestico, la valutazione delle concentrazioni di Benzo(a)pirene è stata effettuata anche in Appennino, mediante campagne di monitoraggio effettuate con i Laboratori mobili e si è riscontrato il rispetto del valore obiettivo.

2.3 Rapporti di concentrazione tra i vari IPA

Il D.Lgs 155/2010 prevede che in alcuni siti identificati a livello nazionale vengano misurati, oltre al Benzo(a)pirene, anche altri sei IPA considerati dal decreto stesso di rilevanza tossicologica, al fine di verificarne la costanza dei rapporti nel tempo e nello spazio. Si tratta di benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene, dibenzo(a,h)antracene. L'utilità di considerare tali rapporti deriva dal fatto che la verifica della costanza del rapporto nel tempo e nello spazio consente di utilizzare il benzo(a)pirene come tracciante dell'inquinamento da IPA .

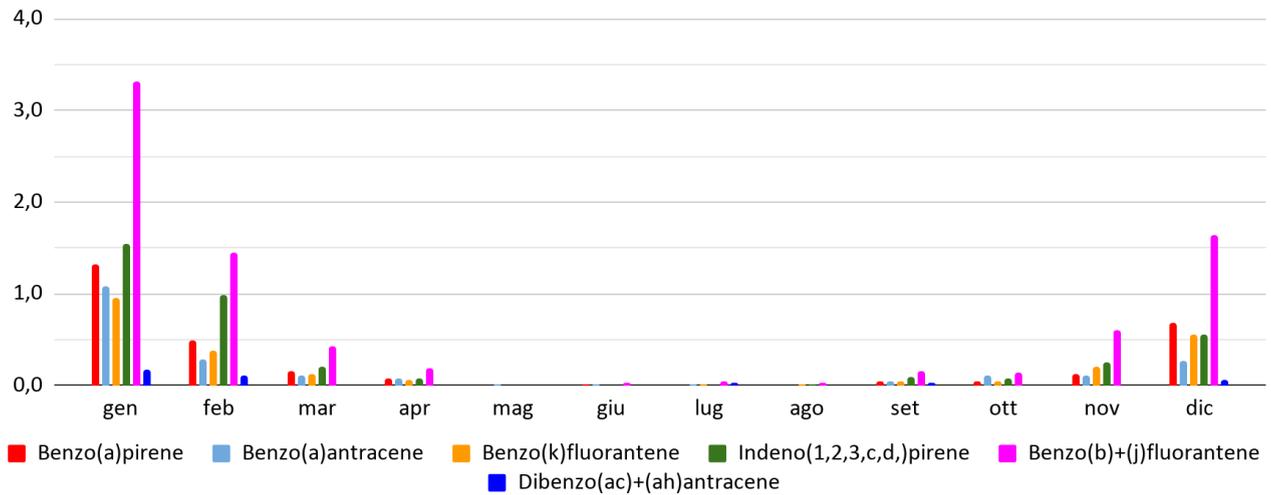
A titolo di esempio si riportano nella figura che segue le concentrazioni medie mensili rilevate a Barco nel 2019 per il B(a)P e per degli altri sei IPA.

Così come avviene per il benzo(a)pirene, anche le concentrazioni degli altri IPA presentano un marcato andamento stagionale; in inverno le quantità misurate sono mediamente più alte di un ordine di grandezza rispetto a quelle dei mesi primaverili ed estivi, quando si osservano anche concentrazioni al di sotto della sensibilità di analisi (pari a 0,0002 ng/m³). La causa di questo comportamento è da ricercarsi nella concomitanza di diversi fattori, fra cui la diminuzione delle sorgenti presenti (uso meno intensivo dell'auto, riscaldamento spento), la presenza di condizioni meteorologiche che favoriscono la dispersione degli inquinanti (venti più intensi, acquazzoni che dilavano l'atmosfera, assenza di inversione termica) ed una maggiore insolazione, in grado di attivare reazioni di degradazione degli IPA e incrementare la presenza di specie ossidanti quali l'O₃.

²⁵ "La qualità dell'aria in Emilia-Romagna Edizione 2018" - Arape - SNPA
<https://www.arpae.it/it/temi-ambientali/aria/report-aria/report-regionali>
https://drive.google.com/file/d/1eUO3_q6XsMuNYbINLxL4SKIrYzkj4KK5/view

Fig.14

**Barco: concentrazioni mensili di Benzo(a)pirene (ng/m³)
a confronto con i 6 IPA del D.Lgs.155/2010, anno 2019**



Nella tabella seguente sono riportati i rapporti fra il B(a)P e gli altri sei IPA citati dal D.lgs 155/2010 calcolati per gli anni 2014-2019 per tutte e tre le postazioni.

Data la significativa variazione stagionale nelle concentrazioni del B(a)P (e di tutti gli altri IPA), si è proceduto alla valutazione del rapporto fra il B(a)P e gli altri sei IPA sia per l'intero anno, sia separatamente per il periodo estivo (aprile - settembre) e quello invernale (gennaio-marzo e ottobre-dicembre).

Tab.8

	Rapporto B(a)P e B(a)P+gli altri IPA richiamati dal D.Lgs.155/2010					
	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Barco						
<i>rapporto medio annuale</i>	0,14	0,16	0,16	0,13	0,11	0,12
<i>rapporto medio estate</i>	0,12	0,13	0,14	0,12	0,08	0,10
<i>rapporto medio inverno</i>	0,15	0,19	0,17	0,14	0,15	0,14
C.Isonzo						
<i>rapporto medio annuale</i>	0,13	0,15	0,16	0,13	0,11	0,13
<i>rapporto medio estate</i>	0,11	0,11	0,16	0,12	0,07	0,10
<i>rapporto medio inverno</i>	0,16	0,19	0,16	0,14	0,15	0,15
Villa Fulvia						
<i>rapporto medio annuale</i>	0,14	0,16	0,15	0,14	0,13	0,14
<i>rapporto medio estate</i>	0,12	0,14	0,14	0,12	0,10	0,11
<i>rapporto medio inverno</i>	0,16	0,18	0,17	0,15	0,16	0,18

periodo estivo (aprile - settembre) - invernale (gennaio-marzo e ottobre-dicembre)

Il rapporto annuale si presenta discretamente costante nel tempo e sovrapponibile nei tre siti, ad indicare che il valore di Benzo(a)pirene rilevato può essere considerato un valido indicatore dell'inquinamento derivante dalla miscela di IPA.

Nel 2019 si osserva un lieve incremento dei rapporti come media annua e media estiva rispetto al 2018 per tutti e tre i siti, e un incremento del rapporto invernale per Villa Fulvia.

2.4 IPA e Fattori di Tossicità Equivalente

Per valutare il rischio per la salute umana di miscele di idrocarburi policiclici aromatici, agenzie regolatorie internazionali e nazionali suggeriscono di utilizzare i *fattori di equivalenza* (Potency Equivalence Factors, PEF), che, quando disponibili, correlano il potenziale cancerogeno di IPA a quello del B(a)P (pari a 1).

In letteratura si ritrovano diversi approcci e tutti prendono in considerazione come molecola di riferimento il benzo(a)pirene, considerato come marcatore della presenza e dell'effetto di tutti gli altri IPA. In tutte le diverse metodiche al B(a)P viene attribuito un fattore di tossicità equivalente (TEF) pari a 1 e sulla base di tale valore viene poi stimata la tossicità di tutti gli altri composti.

Nella tabella che segue sono riportati alcune classi di indici TEF.

E' importante osservare che nell'elenco di Nisbet è presente un composto derivato del benzene e dell' antracene, il dibenzo(a,h)antracene, il cui fattore di tossicità è superiore a quello del benzo(a)pirene.

La potenza cancerogena di una miscela è stimata sulla base della somma dei valori trasformati in B(a)P equivalenti di ogni singolo componente.

Tab.9: Fattori di potenza cancerogena di 16 IPA in base alla lista EPA²⁶

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

Di seguito viene riportato il calcolo del potenziale cancerogeno in termini di BaP equivalenza per la stazione di Barco per l'anno 2019, a partire dai 16 IPA previsti dall'EPA, utilizzando i fattori di EPA.

²⁶ Fonte dei dati: Small combustion installations: Techniques, emissions and measures for emission reduction, Krystyna Kubica, Bostjan, Paradiz, Panagiota Dilara, JRC 2007;
[https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC42208/reqno_jrc42208_final%20version\[2\].pdf](https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC42208/reqno_jrc42208_final%20version[2].pdf)
<https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/small-combustion-installations-techniques-emissions-and-measures-its-reduction>

Tab.10: Barco, anno 2019 – calcolo carcinogenicità Benzo(a)pirene equivalente

	Totale BaP-TEQ (ng/m3) (dalla somma dei 16 IPA)
gennaio	2,10
febbraio	0,87
marzo	0,24
aprile	0,11
maggio	0,01
giugno	0,02
luglio	0,04
agosto	0,01
settembre	0,10
ottobre	0,08
novembre	0,23
dicembre	0,99
media anno	0,40
estate	0,05
inverno	0,75

Dalla tabella si osserva che, in analogia all'andamento delle concentrazioni degli IPA, si registrano valori di B(a)P-TEQ maggiori nei mesi invernali, in particolare gennaio, dicembre e febbraio che risultano essere quindi caratterizzati da un più elevato potenziale cancerogeno. Il confronto stagionale evidenzia un potenziale cancerogeno derivante dal contributo dei 16 IPA maggiore in inverno rispetto al periodo estivo. Il valore medio estivo calcolato per Barco risulta confrontabile con i valori riscontrati nella campagna estiva effettuata nel comune di Bologna nell'ambito del progetto Moniter²⁷.

²⁷ Moniter- LINEA PROGETTUALE 5 -Valutazione degli effetti tossicologici dell'aria prelevata in prossimità degli impianti di incenerimento - AZIONE 5 - Valutazione del rischio cancerogeno, novembre 2011
<https://www.arpae.it/it/documenti/pubblicazioni/i-quaderni-di-moniter> ; <https://issuu.com/moniter>

3. Metalli

I metalli presenti nel particolato atmosferico provengono da una molteplice varietà di fonti: il cadmio e lo zinco sono originati prevalentemente da fonti industriali, il rame e il nichel dai processi di combustione, vanadio, nichel e piombo dalle emissioni autoveicolari.

Riguardo all'arsenico le emissioni antropiche sono molto maggiori rispetto a quelle naturali e comprendono: combustione di olio combustibile e combustibili fossili, specialmente il carbone; processi di fusione dei metalli; attività industriali (farmaceutica, lavorazione del vetro, stabilizzanti del legno, conservazione del cuoio); utilizzo di pesticidi in agricoltura, sebbene attualmente l'impiego dell'arsenico nei pesticidi sia stato limitato in molti paesi, incenerimento di rifiuti e produzione mineraria. .

Per quanto riguarda il cadmio, non si trova libero in natura e non esistono minerali in cui sia conglobato allo stato metallico da cui si possa estrarre. Le sorgenti antropogeniche di inquinamento sono: gli stabilizzanti, i pigmenti, l'utilizzo di leghe e miscele, i fanghi e le batterie. Tra i maggiori responsabili della presenza del cadmio nell'aria vi sono le operazioni di rifusione degli acciai e l'incenerimento di fanghi e rifiuti solidi urbani. Il cadmio è classificato dallo IARC (Agenzia Internazionale per la Ricerca contro il Cancro) nel gruppo 1 considerandolo dunque un agente cancerogeno per l'uomo, in quanto ha la capacità di accumularsi nell'organismo. La tossicità nei confronti del sistema respiratorio è proporzionale alla durata ed al livello di esposizione. In atmosfera il cadmio deriva principalmente, per circa il 90%, da sorgenti antropogeniche come i gas di scarico degli autoveicoli ed alcune attività industriali (produzione di batterie e metalli non ferrosi, processi di zincatura).

Per quanto riguarda il Nichel, la letteratura riporta che tale metallo entra in atmosfera a causa della risospensione di materiali cristallini e della combustione di combustibili fossili, sia da sorgenti stazionarie che da sorgenti mobili (diesel e olio combustibile), nonché dai processi di raffinazione del nichel stesso, dal suo consumo nei processi industriali e dagli inceneritori. Altre fonti di emissione nell'ambiente sono l'incenerimento dei rifiuti e la produzione di leghe resistenti alla corrosione. Il nichel è cancerogeno per il tratto respiratorio, e viene classificato dallo IARC nel gruppo 1 e quindi come agente cancerogeno per l'uomo.

Il contributo di piombo proveniente da fonti naturali nell'ambiente è piuttosto limitato, tanto che questa tipologia di fonti può essere trascurabile per l'esposizione dell'uomo. In atmosfera esso si presenta sotto forma di particelle fini, in genere di dimensioni inferiori a 1 µmetro ed è classificato dallo IARC nel gruppo 2°, come agente probabilmente cancerogeno per l'uomo. Le principali sorgenti antropiche di piombo nell'ambiente derivano dal suo utilizzo nel settore industriale e tecnologico, ma la fonte principale di inquinamento, circa l'80-90%, è stata per anni la combustione delle benzine contenenti additivi al Pb-alchile.

L'introduzione della marmitta catalitica e la progressiva diminuzione del consumo della benzina contenenti additivi Pb-alchile a favore della benzina senza piombo ha ridotto, in maniera progressiva, la concentrazione di questo metallo nell'aria urbana (Ziemacki e al., 2003)²⁸.

Le emissioni antropiche di As, Cd, Ni e Pb si sono ridotte a scala europea rispettivamente del 18%, 42%, 58% e 65% dal 2000 al 2017. Il settore "processi industriali" è stato il principale emettitore di Pb (38%) e Cd (34%) e il secondo emettitore più grande di As (29%) nel 2017. Il settore "combustione industriale" è stato il principale emettitore di As (33%) e il secondo più grande emettitore di Cd (25%), mentre il principale emettitore di Ni (35%) e Hg (38%) è stato il settore della produzione e distribuzione di energia²⁹.

Una caratteristica che rende pericolosi i metalli pesanti³⁰ è la tendenza, che hanno in comune con gli inquinanti organici persistenti, di accumularsi in alcuni tessuti degli esseri viventi (bioaccumulo) provocando effetti negativi sulla salute umana e sull'ambiente in generale.

I metalli pesanti maggiormente rilevanti sotto il profilo tossicologico sono il Cadmio, il Nichel e l'Arsenico classificati dalla IARC (Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro) come cancerogeni per l'uomo.

Per tali motivi la normativa vigente ha previsto dei valori obiettivo per Arsenico, Cadmio e Nichel e un valore limite per il Piombo.

28

<https://www.iss.it/documents/20126/955767/393371.1108632056.pdf/ced21a14-2abe-3166-b6a0-092de91d6daf?t=1575579615704>

²⁹ <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019> (EEA Report No 10/2019)

³⁰ In generale si definiscono metalli pesanti quei metalli con numero atomico superiore a quello del ferro (55) con una densità molto elevata e che sono causa comune di inquinamento e tossicità negli organismi biologici. Tale definizione generica è stata considerata recentemente da un rapporto IUPAC poco scientifica e non coerente, quindi ci si riferisce ai metalli pesanti quando si possono riscontrare le seguenti caratteristiche: densità superiore ai 5,0 g/cm³, comportamento in genere come cationi, bassa solubilità dei loro idrati, spiccata attitudine a formare complessi, affinità verso i solfuri.

3.1 Riferimenti normativi e metodo di misura

Il D.Lgs. 155/2010 fissa un **valore obiettivo**³¹ per **arsenico, nichel, e cadmio** e un **valore limite** per il **piombo**, tutti espressi come concentrazione media annua.

Per ciascuno di questi metalli sono definite anche una *soglia di valutazione superiore* e una *soglia di valutazione inferiore*: la prima rappresenta il livello al di sotto del quale le misurazioni in siti fissi possono essere combinate con misurazioni indicative o tecniche di modellizzazione; la seconda definisce il livello al di sotto del quale e' previsto, anche in via esclusiva, l'utilizzo di tecniche di modellizzazione o di stima obiettiva.

Nella tabella sottostante sono riportati i valori obiettivo/limite e le soglie di valutazione per i quattro metalli.

Riferimenti dei limiti di legge - D.Lgs.155/10		
Arsenico (As)	6 ng/m³	valore obiettivo* (media annuale)
Cadmio (Cd)	5 ng/m³	valore obiettivo* (media annuale)
Nichel (Ni)	20 ng/m³	valore obiettivo* (media annuale)
Piombo (Pb)	0,5 microg/m³	valore limite annuale (media annuale)

(*) Il valore obiettivo è riferito al tenore totale di ciascun inquinante presente nella frazione PM10 del materiale particolato, calcolato come media su un anno civile.

Il D.Lgs 155/2010 definisce il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione dei quattro metalli: si tratta della norma UNI EN 14902:2005 "Qualità' dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione di Pb, Cd, As e Ni nella frazione PM10 del particolato in sospensione". I metalli sono determinati sul particolato PM10 che viene sottoposto a digestione in microonde e analisi in spettrometria di assorbimento atomico o ICPMS.

³¹Il Valore obiettivo è definito come la concentrazione nell'aria ambiente stabilita al fine di evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana o per l'ambiente nel suo complesso, da conseguire, ove possibile, entro una data prestabilita (31/12/2012).

Il Valore limite è definito come livello fissato in base alle conoscenze scientifiche al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso, che deve essere raggiunto entro un termine prestabilito e in seguito non deve essere superato.

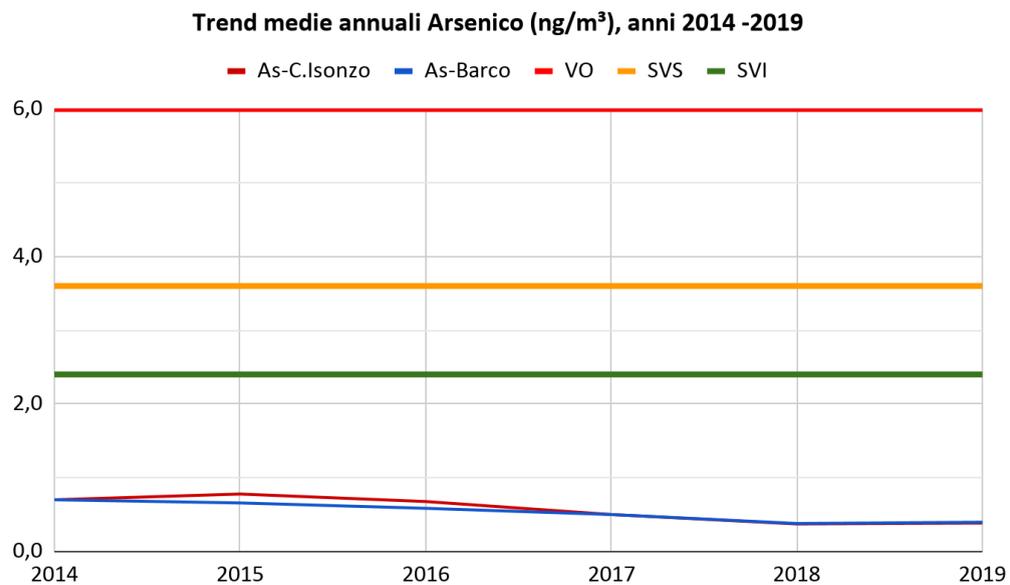
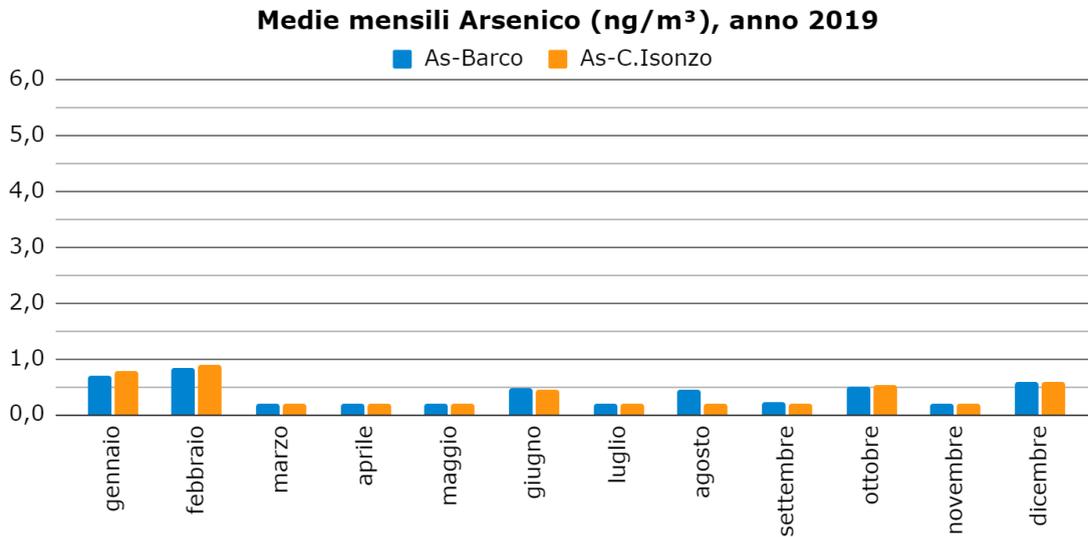
La metodica di campionamento utilizzata nella presente indagine ha previsto la raccolta di particolato PM10 attraverso uno SWAM 5a Dual-Channel, un sistema automatico bicanale che effettua il campionamento e la misura della massa del materiale particolato aerodisperso nelle frazioni PM10 e PM2.5. La portata nominale è pari a 2,3 m³/h, i cicli di campionamento sono di 24h e i filtri utilizzati sono in fibra di quarzo del diametro di 47 mm.

I campioni giornalieri di PM10 di ciascun mese sono stati riuniti in un unico pool, che è stato poi sottoposto alle analisi di laboratorio seguendo la metodica indicata dal D.Lgs 155/2010.

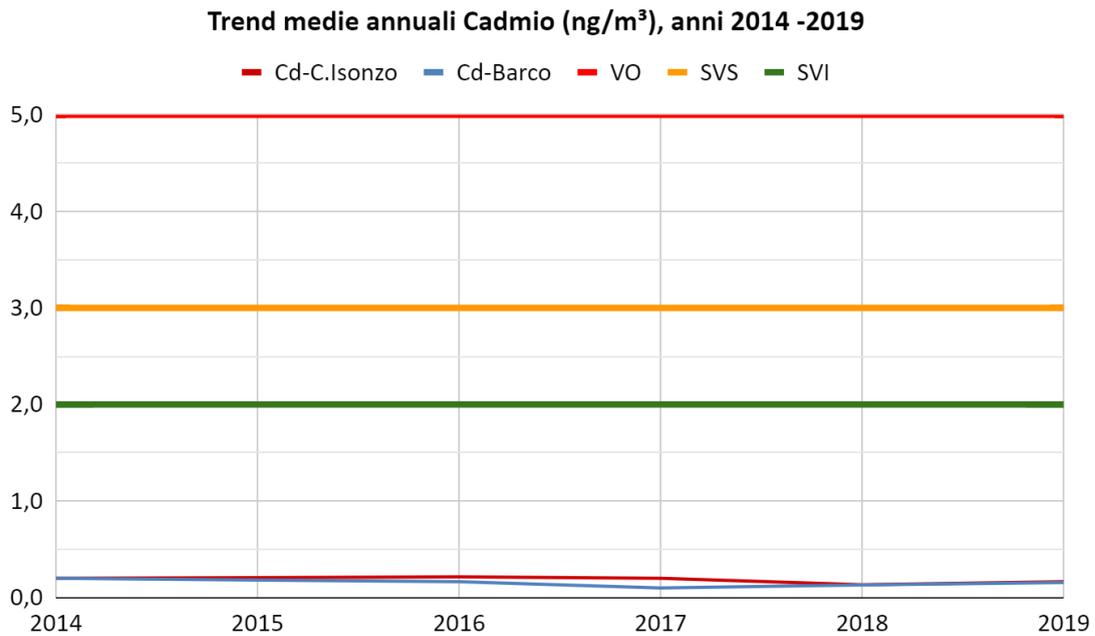
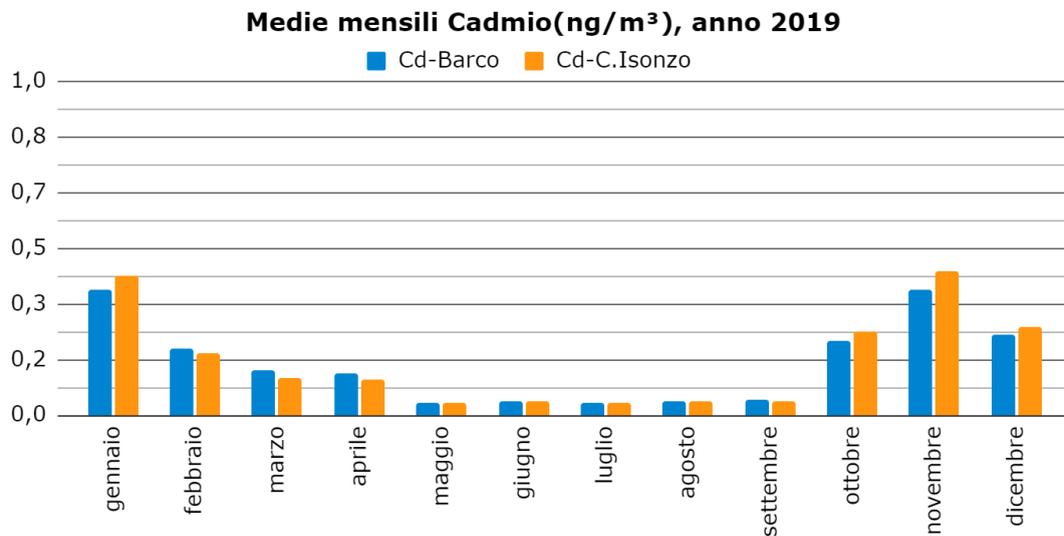
3.2 Determinazione dei metalli a Barco e a Ferrara

Nelle figure che seguono sono rappresentate le concentrazioni medie mensili di As, Cd, Ni, Pb misurate nel 2019 a Barco e a C.Isonzo e i valori medi annuali misurati nel periodo 2014-2019. Nei grafici sono indicati anche i relativi Valore Obiettivo (VO), Soglia di Valutazione Superiore (SVS) e Soglia di Valutazione Inferiore (SVI).

Fig.15

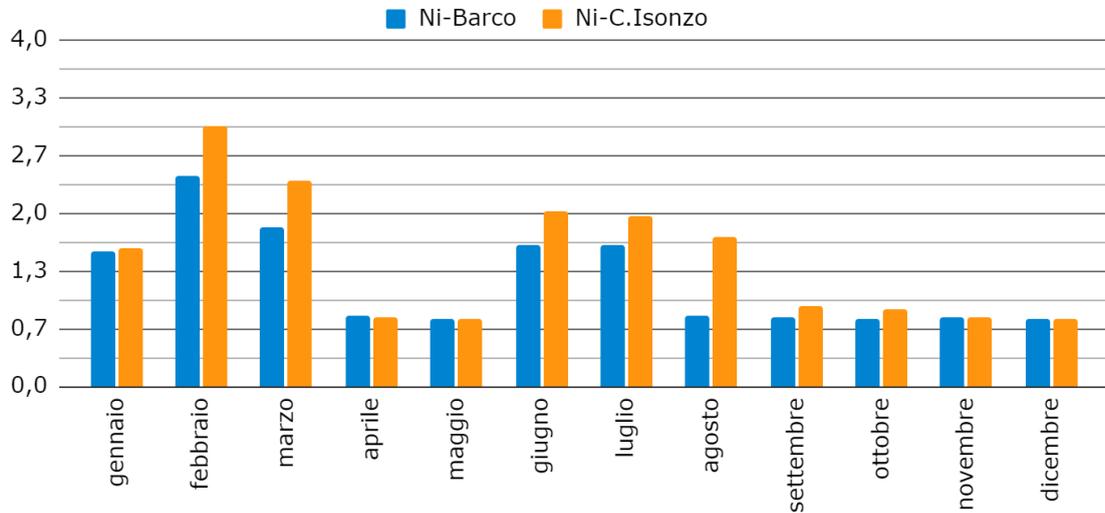


Media annuale di Arsenico (ng/m ³)		
	C.Isonzo	Barco
2014	0,700	0,700
2015	0,778	0,657
2016	0,676	0,584
2017	0,500	0,500
2018	0,372	0,379
2019	0,384	0,396

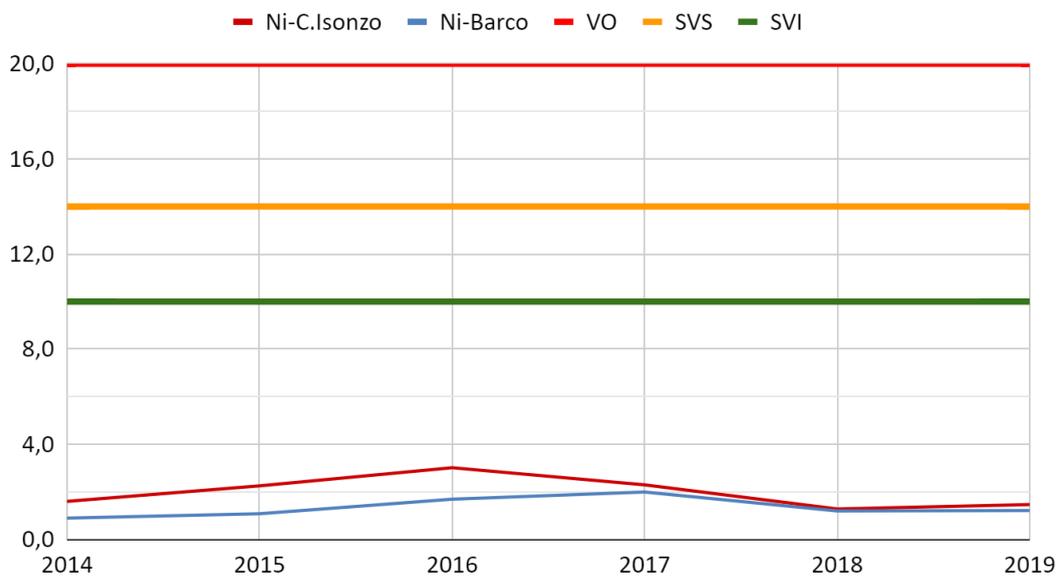


Media annuale di Cadmio(ng/m^3)		
	C.Isonzo	Barco
2014	0,200	0,200
2015	0,205	0,182
2016	0,214	0,165
2017	0,200	0,100
2018	0,133	0,132
2019	0,164	0,157

Medie mensili Nichel (ng/m³), anno 2019

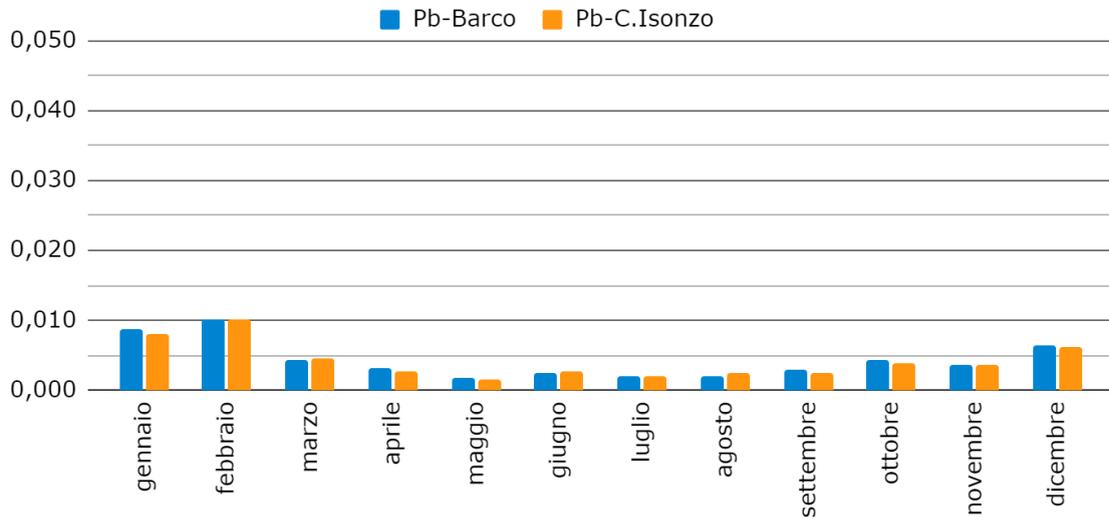


Trend medie annuali Nichel (ng/m³), anni 2014 -2019

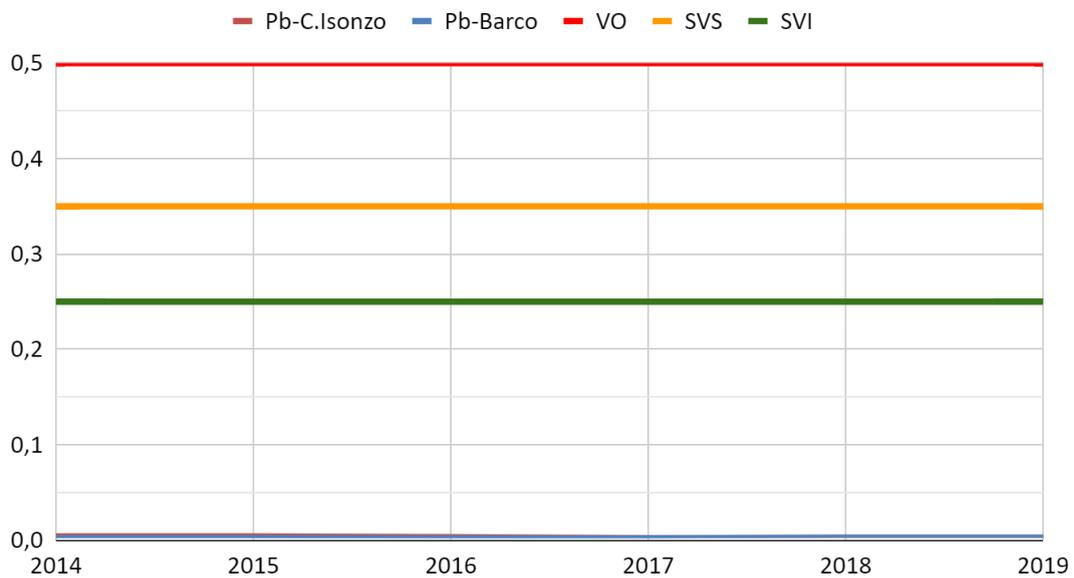


Media annuale di Nichel (ng/m ³)		
	C.Isonzo	Barco
2014	1,600	0,900
2015	2,260	1,080
2016	3,018	1,699
2017	2,300	2,000
2018	1,282	1,203
2019	1,471	1,221

Medie mensili Piombo(microg/m³), anno 2019



Trend medie annuali Piombo (microg/m³), anni 2014 -2019



Media annuale di Piombo (microg/m ³)		
	C.Isonzo	Barco
2014	0,006	0,004
2015	0,006	0,004
2016	0,005	0,004
2017	0,004	0,004
2018	0,004	0,004
2019	0,004	0,004

Dall'analisi dei dati si osserva che per gli anni considerati, **sia presso la stazione da traffico di C. Isonzo che a Barco, tutti i metalli hanno fatto registrare medie annuali non solo decisamente inferiori ai rispettivi valori obiettivo (per il Piombo si parla di valore limite) ma anche inferiori alla Soglia di Valutazione Inferiore (SVI) prevista dalla normativa**, che rappresenta il livello al di sotto del quale e' possibile sostituire le misure con l'utilizzo di modellizzazione o di stime obiettive.

Il confronto dei dati di Ferrara con quelli di letteratura indica che le concentrazioni sono mediamente in linea con quelle tipicamente rilevate in Europa in aree rurali o al più in aree urbane poco impattate.

Nel seguito si riporta un breve commento sui dati misurati per ciascun inquinante.

Riguardo all'**arsenico** si osserva che i valori misurati nei due siti sono sostanzialmente sovrapponibili e non presentano uno spiccato andamento stagionale: i valori medi annuali sono compresi tra 0,4 e 0,8 ng/m³ a C. Isonzo e 0,4 e 0,7 ng/m³ a Barco. Tali dati sono confrontabili con i valori medi rilevati in aree rurali in altri siti europei³² e con quelli rilevati negli Stati Uniti in aree remote (1-3 ng/m³)³³. I valori di background in Europa sono ricompresi nel range 0,2 - 1,5 ng/m³ per le aree rurali e 0,5 - 3 ng/m³ per le aree urbane. Invece in prossimità di siti industriali le concentrazioni possono incrementarsi fino a raggiungere i 50 ng/m³.

Il **cadmio** ha un andamento che risente un pò di più della stagionalità: i valori più elevati si riscontrano in inverno in analogia a quanto avviene per il PM10, ma anche tali valori sono estremamente contenuti. I valori medi annuali sono compresi tra 0,1 e 0,2 ng/m³ sia a C. Isonzo che a Barco e sono in linea, anche in questo caso, con i valori riportati per le aree rurali in Europa³⁴ che rientrano in un range di concentrazione 0,06 - 0,4 ng/m³.

Riguardo al **nicel** non si apprezza una dipendenza delle concentrazioni dalla stagione. I valori medi annuali sono leggermente superiori per la stazione da traffico di C.so Isonzo, dove risultano

³² Buijsman, E.; Assessment of air quality for arsenic, cadmium, mercury and nickel in the Netherlands, RIVM report 729999002, Bilthoven, October 1999.

³³ AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for arsenic. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, 1991

³⁴ Querol et al., 2007. Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialised area. Atmospheric Environment, 41, 1026-1040; https://ec.europa.eu/environment/archives/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf

compresi tra 1, 3,0 ng/m³ ng/m³ , mentre a Barco le concentrazioni si attestano nel range 0,9 - 2,0 ng/m³. Si tratta di valori sempre estremamente contenuti.

Tali dati sono confrontabili con i valori medi rilevati in aree urbane in Europa dove i valori di background sono ricompresi nel range 1,4 - 13 ng/m³, inclusi i siti da traffico. Nei siti industriali tali valori possono raggiungere i 50 ng/m³. I livelli di background rurale si attestano invece nel range 0,4 - 2,0 ng/m³ ⁽³⁵⁾

Infine il **piombo** ha fatto registrare una concentrazione stabile negli ultimi 5 anni, sia a Barco che a Corso Isonzo, con valori molto bassi e sovrapponibili per i due siti. I valori medi annuali sono compresi tra 0,004 e 0,006 ug/m³ a C. Isonzo e pari a 0,004 ug/m³ a Barco e risultano in linea con quanto riportato come background urbano in siti europei che risulta inferiore a 0,025 ug/m³³⁶ .

Riguardo al panorama europeo, si riportano alcuni dati pubblicati dall'Agenzia per l'Ambiente Europea aggiornati al 2017³⁷. Nelle mappe che seguono sono rappresentate le concentrazioni medie annue in aria ambiente di As, Cd, Ni e Pb in Europa per il 2017.

Dalle figure emerge che per tutti i metalli l'esposizione a concentrazioni superiori ai valori limite o obiettivo è un problema fortemente localizzato, limitato a poche aree in prossimità di specifici impianti industriali o energetici.

³⁵ DG Environment (2000). Ambient air pollution by As, Cd, and Ni compounds. Position paper, working group on arsenic, cadmium and nickel compounds. DG Environment, European commission.

https://ec.europa.eu/environment/archives/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf

³⁶ <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2012>

³⁷ <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019> (EEA Report No 10/2019)

Fig. 16: Concentrazioni di As, Cd, Pb e Ni in Europa (2017)

Map 7.3 Concentrations of As, 2017

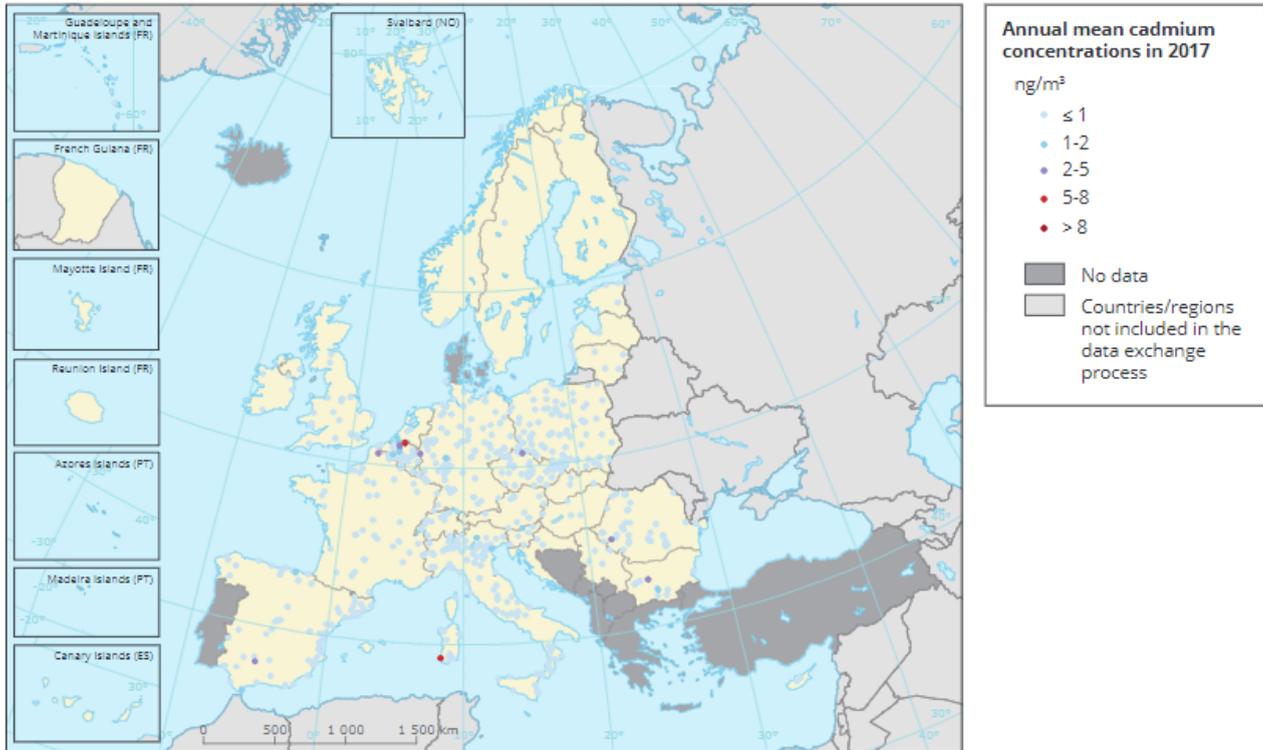


Note: Observed concentrations of As in 2017. Dots in the last two colour categories correspond to concentrations above the EU target value. Only stations reporting more than 14 % of valid data have been included in the map.

Source: EEA, 2019c.

(23) 24 Member States (all EU-28, except Denmark, Greece, Malta and Portugal), Norway, Serbia and Switzerland.

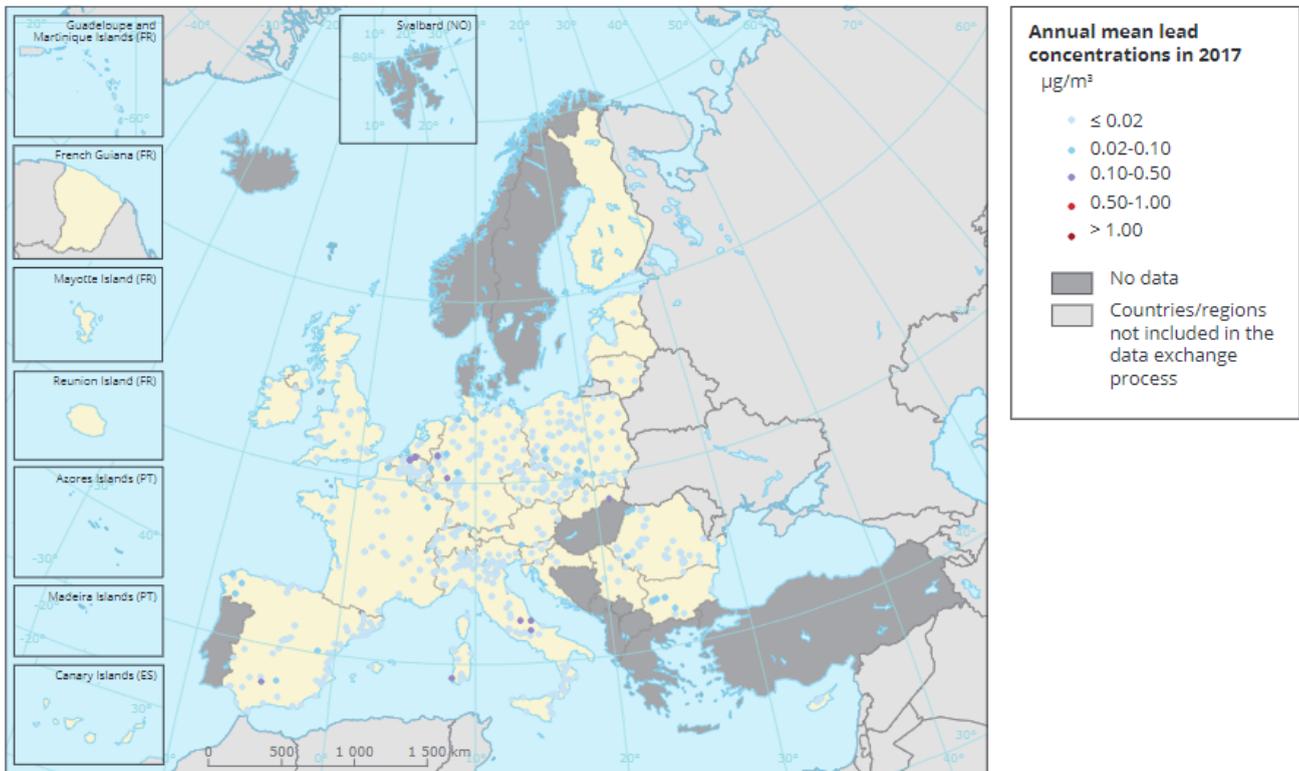
Map 7.4 Concentrations of Cd, 2017



Note: Observed concentrations of Cd in 2017. Dots in the last two colour categories correspond to concentrations above the target value. Only stations reporting more than 14 % of valid data have been included in the map.

Source: EEA, 2019c.

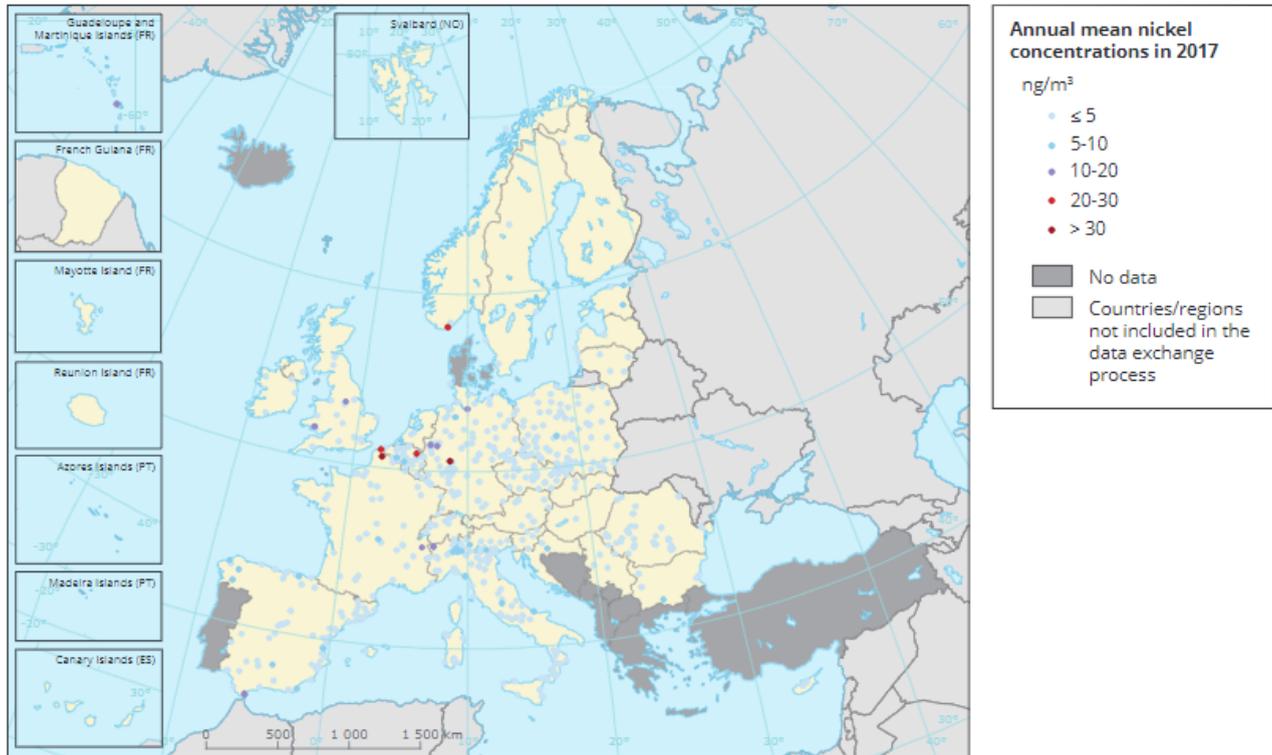
Map 7.5 Concentrations of Pb, 2017



Note: Observed concentrations of Pb in 2017. Dots in the last two colour categories correspond to concentrations above the EU annual limit value. Only stations reporting more than 14 % of valid data have been included in the map.

Source: EEA, 2019c.

Map 7.6 Concentrations of Ni, 2017



Note: Observed concentrations of Ni in 2017. Dots in the last two colour categories correspond to concentrations above the target value. Only stations reporting more than 14 % of valid data have been included in the map.

Source: EEA, 2019c.

4. Conclusioni

Nella stazione locale di Barco, prevista da un protocollo d'intesa fra le Società del Polo Chimico e le Amministrazioni locali e gestita da Arpae con modalità analoghe a quelle della rete regionale di monitoraggio della qualità dell'aria, dal 2013 vengono misurati ininterrottamente gli inquinanti gassosi normati e i microinquinanti organici e inorganici (Diossine e Furani PCDD/PCDF, Policlorobifenili PCB, Benzo[a]pirene e altri Idrocarburi Policiclici Aromatici IPA, metalli As, Ni, Cd, Pb), tutti determinati sul particolato PM10.

Nel presente report vengono analizzati gli esiti delle misure dei microinquinanti organici e inorganici nel periodo 2014-2019.

Per quanto riguarda diossine e furani (PCDD/PCDF) le medie mensili delle somme dei congeneri espressi in fg I-TEQ/m³ risultano per l'intero periodo ampiamente inferiori sia al valore consigliato nelle linee guida WHO per le aree urbane, pari a 100 fg I-TEQ/m³, che al valore di riferimento pari a 40 fg I-TEQ/m³ fissato dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale, e si posizionano al limite inferiore del range di valori tipici di un'area urbana (range 30-200 fg I-TEQ/m³). Ad eccezione di alcuni valori invernali i dati sono confrontabili con quelli tipici di un'area rurale (range 4 -20 fg I-TEQ/m³). La 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD) - che è il congenere più rilevante dal punto di vista tossicologico - non è mai stata rilevata.

Analogamente i valori dei policlorobifenili (PCB) dioxin-like sono molto bassi e tutti inferiori alle concentrazioni tipiche indicate nelle linee guida del WHO per i PCB totali, sia nelle aree urbane ed industriali (3000 pg/m³) che nelle aree rurali (3 pg/m³), sia come valore medio totale che per ogni singolo congenere.

Relativamente agli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) la media annuale è molto contenuta, inferiore a 5 ng/m³. Anche le medie annuali di Benzo(a)pirene sono risultate decisamente inferiori al valore obiettivo fissato dalla normativa vigente, pari a 1 ng/m³. Si osserva tuttavia un forte andamento stagionale che, in dipendenza dalla situazione meteorologica, durante il periodo invernale fa rilevare importanti incrementi di questo inquinante.

Infine riguardo ai metalli normati (Nichel, Cadmio, Arsenico, Piombo) dall'analisi dei dati si osserva che per gli anni considerati tutti i metalli hanno fatto registrare medie annuali non solo decisamente inferiori ai rispettivi valori obiettivo (per il Piombo si parla di valore limite) ma anche

inferiori alla Soglia di Valutazione Inferiore (SVI) prevista dalla normativa, che rappresenta il livello al di sotto del quale e' possibile sostituire le misure con l'utilizzo di modellizzazione o di stime obiettive. Il confronto dei dati di Ferrara con quelli di letteratura indica che le concentrazioni sono mediamente in linea con quelle tipicamente rilevate in Europa in aree rurali o in aree urbane poco impattate.

In sintesi gli esiti dei monitoraggi dei microinquinanti organici e inorganici effettuati a Barco nel periodo 2013-2019 indicano che non vi sono situazioni di criticità locali, tuttavia, in virtù delle fonti di pressione esistenti nell'intorno, dell'importanza tossicologica di tali inquinanti e della forte dipendenza stagionale di alcuni di essi, risulta importante mantenere attivo il presidio nell'area.