



Monitoraggio con ‘alto volume’ della qualità dell’aria nel Comune di Pederobba

**diossine, furani e policlorobifenili diossina-simili
componente carboniosa e componente ionica
caratterizzazione PM10 con microscopia elettronica a scansione**

Realizzato a cura di

ARPAV

Redatto da:

Dr.ssa M. Rosa, Dr. M. Bressan

Dipartimento Provinciale di Treviso

Ing. L. Tomiato (direttore)

Servizio Sistemi Ambientali

Dr.ssa M. Rosa (dirigente responsabile)

Ufficio Informativo Ambientale

Dr. M. Bressan

Ufficio Reti Monitoraggio

Dr.ssa C. Iuzzolino

Dr. F. Steffan

P.i. G. Pick

Dipartimento Regionale Laboratori

Dr. P. Mozzo (direttore)

Dr. G. Mazzetto (dirigente responsabile SLPPD)

Dr. G. Formenton

Dr.ssa P. Beghetto

P.i. S. Bacelliere

P.i. A. Pasqualetto

Dipartimento Provinciale di Verona

Ing. G. Cuneo (direttore)

Servizio Osservatorio Agenti Fisici

Centro Regionale Amianto Polveri Fibre

Dr. C. Martinelli (responsabile)



ARPAV

**Agenzia Regionale per la Prevenzione e
Protezione Ambientale del Veneto**

Direzione Generale

Via Matteotti, 27

35131 Padova

Tel. +39 049 82 39301

Fax +39 049 66 0966

e-mail urp@arpa.veneto.it

www.arpa.veneto.it

Dipartimento di Treviso

Servizio Sistemi Ambientali

Via Santa Barbara, 5/a

31100 Treviso

Tel. +39 0422 558 541/2

Fax +39 0422 558 543

e-mail: daptv@arpa.veneto.it

Novembre 2010

2010, ARPA VENETO

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

Indice

1. Introduzione, obiettivi e metodologia del monitoraggio	4
1.1 Metodi di campionamento, punti monitorati e parametri di qualità dell’aria	4
1.2 Diossine (PCDD), Furani (PCDF) e Policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL)	6
1.3 Componente ionica del particolato	8
1.4 Componente carboniosa del particolato	9
2. Valutazione e discussione dei risultati	10
2.1 Diossine (PCDD), Furani (PCDF) e Policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL)	10
2.2 Componente ionica del PM10	12
2.3 Componente carboniosa del PM10	15
2.4 Caratterizzazione del PM10 con microscopia elettronica (SEM)	16
3. Conclusioni	18
4. Riferimenti bibliografici	21
Appendice I. Rapporti di prova analisi PM10 con microscopia elettronica (SEM)	23

1. Introduzione, obiettivi e metodologia del monitoraggio

Il presente documento tecnico si riferisce all'attività di monitoraggio della qualità dell'aria nel Comune di Pederobba nell'ambito di un progetto di più ampio respiro che ha avuto come fine ultimo la *valutazione integrata* della fonte di pressione costituita dalla ditta CementiRossi S.p.A.

L'obiettivo del presente rapporto è arricchire la valutazione *dello stato dell'ambiente atmosferico* attraverso l'analisi della concentrazione di alcuni inquinanti che normalmente non vengono rilevati nell'ambito delle tipiche campagne di monitoraggio con stazioni mobili.

In questo senso il documento integra e completa le valutazioni a suo tempo già prodotte relativamente alla prima (da marzo ad aprile 2008, di cui al ns. prot. n. 5779 del 19/12/09) e alla seconda (da gennaio a febbraio 2009, di cui al ns. prot. n. 125856 del 09/10/2009) campagna di monitoraggio della qualità dell'aria, focalizzando l'attenzione su parametri di valutazione quali diossine e furani, componente carboniosa ed ionica e la caratterizzazione con microscopia elettronica a scansione del particolato atmosferico (PM) che richiedono modalità di campionamento ed analisi molto particolari.

1.1 Metodi di campionamento, punti monitorati e parametri di qualità dell'aria

La matrice comune alle valutazioni presentate in questo studio è il particolato atmosferico (PM) che rappresenta "l'inquinante di base" su cui vengono effettuate tutte le successive determinazioni analitiche che ne permettono la caratterizzazione e tipizzazione chimico-fisica. Diossine, furani, policlorobifenili, componente carboniosa e componente ionica sono determinati sul PM campionato mediante specifica estrazione analitica di tipo chimico. Invece, l'analisi con microscopia elettronica a scansione (SEM) viene effettuata sempre a carico della stessa matrice particolata tramite un metodo di tipo fisico.

Il monitoraggio del PM è stato effettuato con campionatori 'alto volume' che si distinguono dagli usuali "basso volume" per un elevato flusso di aspirazione (fino a 500 l/min contro gli standard 38 l/min). Poiché, allo stato attuale, non esistono metodiche tecniche uniformi e/o raccomandate dalla normativa di riferimento per la valutazione degli inquinanti atmosferici qui considerati (diossine, furani, policlorobifenili, carbonio, ioni) è stato necessario ottimizzare le modalità di campionamento sia in funzione dei limiti analitici (metodologie di analisi) che della capacità e dell'effettiva disponibilità operativa di un congruo numero di campionatori con adatti supporti di "deposito ed arricchimento" (filtri per il particolato atmosferico e schiuma poliuretanicca adsorbente - PUF - per la frazione volatile).

Nella Tabella successiva vengono sinteticamente descritte le principali caratteristiche dei campionatori 'alto volume' utilizzati per il monitoraggio degli inquinanti trattati nel presente studio.

monitor	matrice campionamento	tipologia filtro, dimensione	flusso pompa aspirazione	tempo di campionamento
PCDD/F+PCB	PTS + PUF	fibra quarzo, 102 mm	225 l/min	24 h
carbonio	PM10	fibra quarzo, 150 mm	500 l/min	24 h
anioni/cationi	PM10	nitrato cellulosa, 142 mm	500 l/min	3 h
SEM	PM10	nitrato cellulosa, 142 mm	500 l/min	3 h

Tabella 1-1 Inquinanti e caratterizzazioni del particolato atmosferico in funzione della tipologia di campionamento adottata nel presente studio.

I punti di prelievo con 'alto volume' selezionati per il monitoraggio e la valutazione degli inquinanti indicati in Tabella 1-1 sono:

- **Zona Industriale:** presso Via Zona Industriale a circa 1.6 Km in direzione SSE rispetto al cementificio (coordinate GBO x = 1731245 y = 5083290); è una stazione di tipo 'industriale' dedicata alla valutazione delle concentrazioni di inquinanti 'tipiche' di una zona caratterizzata da un significativo numero di insediamenti produttivi e commerciali
- **Cavaso del Tomba:** di tipo rurale/remota posta a circa 5.4 Km in direzione WNW rispetto al cementificio (coordinate GBO x = 1724995 y = 5085751); a circa 850 s.l.m. rappresenta per sua naturale collocazione un punto di monitoraggio rappresentativo delle concentrazioni di fondo dell'area in esame dedicata alla valutazione delle concentrazioni di inquinanti in un'area limitrofa all'area oggetto di studio ma non direttamente interessata dall'impatto dell'attività del cementificio e/o da altre rilevanti fonti di pressione locali.

In Tabella 1-2 sono elencati i parametri di qualità dell'aria considerati nella valutazione finale dei risultati delle campagne di misura effettuate nel territorio del Comune di Pederobba dal 2008 al 2010.

#	data campionamento	PCDD/F PCB	SEM	anioni cationi	carbonio
1	03/12/2008	x			x
	04/12/2008		x	x	
2	17/03/2009	x			
	18/03/2009		x	x	
	19/03/2009				x
3	18/08/2009	x			
	19/08/2009		x	x	
	20/08/2009				x
4	15/12/2009	x			
	16/12/2009		x	x	
	17/12/2009				x
5	19/01/2010	x			
	20/01/2010		x	x	
	21/01/2010				x
6	30/03/2010	x			
	31/03/2010		x	x	
	01/04/2010				x

Tabella 1-2 Calendario delle campagne di monitoraggio presso le stazioni di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba.

Rispetto allo 'schema' di campionamento indicato in Tabella 1-1 fa eccezione solo la prima campagna 'di ottimizzazione della procedura' (dicembre 2008) che ha comunque fornito valori sostanzialmente in linea con i successivi. Infatti, nel corso della prima campagna sono stati effettuati prelievi con differenti intervalli temporali (4h per PCDD/F, 164h per carbonio, 3 per SEM e anioni cationi) e differenti flussi di aspirazione (rispettivamente 225 l/min per PCDD/F, 500 l/min per carbonio, SEM e anioni cationi) dopo preventiva quartatura del filtro necessaria per disporre di un numero di sub-campioni sufficienti per l'analisi delle varie componenti del PM considerate nel presente studio.

1.2 Dissone (PCDD), Furani (PCDF) e Policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL)

Con il termine generico di ‘diossine’ viene indicato un gruppo di 210 composti chimici aromatici policlorurati che si possono classificare in due famiglie: dibenzo-p-diossine (PCDD) e dibenzo-p-furani (PCDF). Si tratta di sostanze tossiche che a causa della forte stabilità chimica e allo spiccato carattere lipofilo sono coinvolte nei meccanismi di bioaccumulo e biomagnificazione. Sono sostanze termostabili, scarsamente polari, insolubili in acqua, altamente liposolubili, estremamente resistenti alla degradazione chimica e biologica; nel suolo si legano alla frazione organica e, una volta adsorbite, rimangono relativamente immobili e a causa della loro relativa insolubilità in acqua non tendono a migrare in profondità.

Il termine generico ‘diossina’ viene comunemente utilizzato come sinonimo della 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina (TCDD), ossia del congenere maggiormente tossico riconosciuto possibile cancerogeno per l’uomo e classificato tra il gruppo 1 dall’Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC, 1987; 1997). Esistono 75 congeneri di diossine e 135 di furani dei quali solo 17 (7 PCDD e 10 PCDF rispettivamente) risultano particolarmente rilevanti dal punto di vista tossicologico-ambientale. La tossicità dei vari congeneri di “diossine” dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro sugli anelli aromatici.

Le ‘diossine’ sono dei sottoprodotti ‘indesiderati’ di reazioni che coinvolgono processi chimici e/o di combustione (per temperature tipicamente comprese tra 200 e 500 °C e comunque sempre inferiori ai 900 °C) in cui vi è presenza di composti organici clorurati (ed ossigeno). Tra i processi chimici emergono quelli di produzione delle plastiche, di pesticidi e diserbanti clorurati, di sbiancamento della carta, nelle raffinerie e nella produzione degli oli combustibili. Altre fonti di emissione sono le combustioni incontrollate (incendi accidentali), le combustioni controllate di rifiuti solidi urbani (incenerimento), la produzione di energia, i processi produttivi dei metalli, l’utilizzo di oli combustibili nei più diversi settori produttivi, i trasporti (utilizzo di combustibili che contengono composti clorurati), la combustione di legno trattato ed anche ‘naturale’ (non trattato). Poiché anche il legno ‘naturale’ (non trattato) contiene piccole quantità di cloro (inorganico, in forma NaCl) l’emissione di diossine non è di per sé esclusa. Le ‘diossine’ prodotte durante la combustione del legno si formano da composti precursori quali fenoli e lignina o tramite reazioni *de novo* che si basano sulla presenza di particolato carbonioso e cloro. L’emissione di diossine dovuta alla combustione del legno (trattato e/o non trattato) è di difficile quantificazione e risulta pressoché impossibile una generalizzazione sui fattori di emissione tipici. Ancora non completamente chiarito è il meccanismo principale di emissione (produzione diretta o redistribuzione di composti già presenti nell’ambiente) nel caso di incendi di boschi o foreste (Lavric *et al.*, 2004). Ovviamente la produzione di diossina nell’ambito dei processi citati è di varia entità a seconda delle caratteristiche degli eventuali sistemi di abbattimento. In termini generali, si può affermare che la formazione delle ‘diossine’ avviene essenzialmente nel corso di combustioni non controllate mentre la principale via di esposizione per l’uomo è l’ingestione di alimenti ad alto tenore lipidico.

Generalmente le diossine non vengono rilevate come singoli composti, ma piuttosto come miscele complesse dei diversi congeneri a differente grado di tossicità. Con l’obiettivo di esprimere e comparare la tossicità dei vari congeneri, è stato introdotto il concetto di fattore di tossicità equivalente (TEF). I fattori di tossicità equivalente (TEF) si basano sulla considerazione che i PCDD/F sono composti strutturalmente simili con lo stesso meccanismo di azione tossica che consiste nell’attivazione del recettore Ah (Aromatic hydrocarbon), una molecola presente nelle cellule degli organismi viventi (Van den Berg *et al.*, 1998). I TEF sono definiti in funzione

dell'affinità di legame dei vari composti organoclorurati con il recettore Ah, rispetto a quella della 2,3,7,8-TCDD che viene presa come il valore unitario di riferimento. Per esprimere la concentrazione complessiva di diossine si è, quindi, introdotto il concetto di tossicità equivalente (TEQ) che si ottiene sommando i prodotti tra i valori TEF dei singoli congeneri e le rispettive concentrazioni (C) secondo la seguente formula:

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

Per i TEF sono stati proposti due schemi di classificazione: il primo, sviluppato in ambito NATO, è utilizzato principalmente per misurare i livelli di concentrazione delle diossine nelle diverse matrici ambientali (acqua, aria, suolo) in relazione agli standard di qualità stabiliti da norme e regolamenti (sistema I-TE, International Toxicity Equivalent); il secondo, sviluppato dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), è utilizzato per valutare il grado di tossicità di questi composti in relazione agli effetti sulla salute umana (sistema WHO-TE) e comprende anche alcuni policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL). I PCB-DL sono composti organici clorurati di sintesi con struttura derivata dal bifenile. Dal punto di vista chimico-fisico sono composti estremamente stabili, sostanzialmente non infiammabili, dalle ottime proprietà dielettriche, scarsamente solubili in acqua e poco volatili; risultano, invece, particolarmente solubili nei solventi organici, negli oli e nei grassi. Per tali caratteristiche i PCB nel passato sono stati estensivamente impiegati nel settore elettrotecnico in qualità di isolanti (condensatori e trasformatori), come lubrificanti negli impianti di condizionamento, nella preparazione delle vernici e come additivi di sigillanti nell'edilizia. La resistenza all'azione di agenti chimici e biologici, nonché il loro uso indiscriminato nel recente passato, hanno reso i PCB pressoché ubiquitari.

#	nome composto	famiglia	sub-famiglia	I-TEF 1989	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
1	2,3,7,8-TCDD	PCDD	dibenzo-p-diossine clorinate	1	1	1
2	1,2,3,7,8-PeCDD	PCDD	dibenzo-p-diossine clorinate	0.5	1	1
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	PCDD	dibenzo-p-diossine clorinate	0.1	0.1	0.1
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	PCDD	dibenzo-p-diossine clorinate	0.1	0.1	0.1
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	PCDD	dibenzo-p-diossine clorinate	0.1	0.1	0.1
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	PCDD	dibenzo-p-diossine clorinate	0.01	0.01	0.01
7	OCDD	PCDD	dibenzo-p-diossine clorinate	0.001	0.0001	0.0003
8	2,3,7,8-TCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.1	0.1	0.1
9	1,2,3,7,8-PeCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.05	0.05	0.03
10	2,3,4,7,8-PeCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.5	0.5	0.3
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.1	0.1	0.1
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.1	0.1	0.1
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.1	0.1	0.1
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.1	0.1	0.1
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.01	0.01	0.01
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.01	0.01	0.01
17	OCDF	PCDF	dibenzofurani clorinati	0.001	0.0001	0.0003
18	PCB-77	PCB	PCB non-orto sostituiti		0.0001	0.0001
19	PCB-81	PCB	PCB non-orto sostituiti		0.0001	0.0003
20	PCB-126	PCB	PCB non-orto sostituiti		0.1	0.1
21	PCB-169	PCB	PCB non-orto sostituiti		0.01	0.03
22	PCB-105	PCB	PCB mono-orto sostituiti		0.0001	0.00003
23	PCB-114	PCB	PCB mono-orto sostituiti		0.0005	0.00003
24	PCB-118	PCB	PCB mono-orto sostituiti		0.0001	0.00003
25	PCB-123	PCB	PCB mono-orto sostituiti		0.0001	0.00003
26	PCB-156	PCB	PCB mono-orto sostituiti		0.0005	0.00003
27	PCB-157	PCB	PCB mono-orto sostituiti		0.0005	0.00003
28	PCB-167	PCB	PCB mono-orto sostituiti		0.00001	0.00003
29	PCB-189	PCB	PCB mono-orto sostituiti		0.0001	0.00003

Tabella 1-3 Fattori di tossicità equivalente (TEF) per i congeneri di diossine, furani e policlorobifenili diossina-simili secondo gli schemi di riferimento I-TE e WHO-TE.

I fattori di tossicità equivalente vengono periodicamente aggiornati sulla base delle informazioni che emergono dagli studi tossicologici. Nel 2005 i fattori WHO-TE sono stati rivisti, modificando i precedenti valori di TEF di alcuni congeneri. Le raccomandazioni dell'OMS prevedono che i nuovi valori di TEQ siano applicati da subito tuttavia non tutte le nazioni hanno ancora provveduto a recepire tali prescrizioni nei rispettivi documenti tecnico-normativi.

Allo stato attuale, per l'Italia esiste solo un vecchio parere espresso dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (Di Domenico, 1988) che prevede per l'ambiente esterno limiti massimi tollerabili per miscele di PCDD/F pari a 40 fg/m^3 espresso in unità I-TEQ.

1.3 Componente ionica del particolato

La componente ionica del particolato può essere distinta, almeno formalmente, in funzione del tempo di formazione in una frazione primaria (emessa come tale) ed una secondaria (derivata da reazioni chimico-fisiche di ricombinazione). La frazione primaria è solitamente inferiore in termini di massa rispetto a quella secondaria. Il PM è caratterizzato da una forte stagionalità per la componente ionica inorganica secondaria, con prevalenza di SO_4^{2-} in estate (da reattività fotochimica), e NO_3^- in inverno (per condensazione con basse temperature del PM semivolatile).

In termini generali, i principali ioni inorganici di origine secondaria sono i solfati (SO_4^{2-}) ed i nitrati (NO_3^-) (Gilli *et al.*, 2007; Marcazzan *et al.*, 2003). Tali ioni derivano dalle reazioni di acido solforico ed acido nitrico con composti basici come l'ammoniaca (NH_3) e portano alla produzione di sali quali il nitrato d'ammonio ed il solfato d'ammonio o sali di metalli alcalini o alcalino-terrosi. In termini più specifici, qualsiasi generalizzazione sulla componente ionica secondaria caratteristica del particolato atmosferico è necessariamente arbitraria perché è stato ampiamente dimostrato il ruolo fondamentale attribuibile alla differente posizione geografica, alle specifiche condizioni climatiche ed alla tipologia del sito di monitoraggio (Gitti *et al.*, 2007; Van Dingenen *et al.*, 2004; Putaud *et al.*, 2004; 2010)

I composti precursori della componente ionica secondaria del particolato sono:

- ossidi di zolfo (SO_x): le principali sorgenti sono i processi di combustione dei composti contenenti zolfo, gli impianti di produzione energetica e di riscaldamento a gasolio, alcuni processi industriali e in minor misura il traffico veicolare (in particolare diesel); di minor importanza le emissioni da sorgenti naturali dovute a emissioni vulcaniche e dalla decomposizione di organismi marini;
- ossidi di azoto (NO_x): derivano principalmente dalla combustione di combustibili fossili ad alta temperatura (tra gli altri: traffico veicolare, processi di produzione di energia e calore, riscaldamento domestico, attività industriali);
- ammoniaca (NH_3): di origine naturale ed antropica molteplice: dall'attività microbica dei microrganismi del suolo e marini fino ai complessi meccanismi ossido-riduttivi atmosferici a carico degli ossidi di azoto; prodotta industrialmente ed utilizzata come fertilizzante in agricoltura, viene emessa dagli allevamenti di bestiame e dai gas di scarico delle automobili catalizzate, dalla decomposizione dei rifiuti e dalla lavorazione di carbone e ammoniaca industriale.

Tra gli ioni inorganici che costituiscono la frazione primaria del particolato ricordiamo:

- cloro (Cl): la sorgente naturale principale è l'aerosol marino, mentre quelle antropiche sono tutte le emissioni da combustione che producono cloruri volatili (combustione della "plastica" e del carbone).

- sodio (Na^+): da aerosol marino e di origine crostale;
- calcio (Ca^{2+}): dall’erosione meccanica e dal trasporto eolico di particelle di suolo, dalle eruzioni vulcaniche, e dagli incendi forestali; le fonti antropiche sono l’agricoltura, i processi di combustione e alcuni processi industriali;
- potassio (K^+): componente tipicamente crostale, la maggiore sorgente antropica è legata alle pratiche agricole di concimazione; la combustione di biomasse è un’altra delle possibili fonti di tipo antropico;
- magnesio (Mg^{2+}): anch’esso come il calcio ed il potassio è di origine crostale-terrigena; la combustione di biomasse è una delle possibili fonti antropiche;
- solfati (SO_4^{2-}), tra i costituenti di particolato primario per le emissioni da centrali elettriche alimentate a carbone e petrolio, per gli impianti di produzione del vetro e del cemento; in minima parte dovuti all’aerosol marino, sono prevalentemente di origine secondaria.

1.4 Componente carboniosa del particolato

Il materiale carbonaceo rappresenta una componente significativa del particolato atmosferico (Sillanpää *et al.*, 2006). Per valutare le caratteristiche relative al trasporto e alla trasformazione degli inquinati atmosferici è significativo analizzare i vari “tipi” di materiale carbonaceo contenuti nel particolato atmosferico. In generale il Carbonio totale (TC) viene caratterizzato nelle seguenti componenti: Carbonio elementare (EC), Carbonio organico (OC) e Carbonio inorganico o carbonatico (IC). C’è comunque da rilevare che le varie metodiche analitiche proposte nella letteratura scientifica di settore non risultano affatto uniformi e, quindi, forniscono risultati e termini di confronto non sempre correttamente sovrapponibili.

Il carbonio totale (TC) presente nel particolato atmosferico (PM) varia notevolmente in funzione delle condizioni generali dello stato di qualità dell’aria e delle aree considerate. Le particelle carboniose dato l’elevato potere adsorbente della radiazione solare implicano un significativo impatto sul clima e sulla riduzione della visibilità e considerate le loro proprietà catalitiche rivestono un importante ruolo nelle reazioni eterogenee di trasformazione di numerose specie chimiche gassose (ad esempio, SO_2 , NO_2).

Il Carbonio elementare (EC) è il tipico inquinante primario che deriva dalla combustione incompleta di combustibili in ambienti poveri di ossigeno. La definizione di EC non è univoca e viene spesso riferita al metodo di quantificazione utilizzato (spesso significativamente differente).

Il Carbonio organico (OC) è costituito da una miscela estremamente complessa ed eterogenea di composti organici che possono essere sia di origine primaria che secondaria. La componente primaria è tipicamente associata alle particelle sub-microniche originate dai processi di combustione mentre la frazione secondaria origina per condensazione di sostanze volatili a bassa tensione di vapore, per adsorbimento chimico-fisico di gas sulle particelle atmosferiche, e per reazioni foto-chimiche. Il Carbonio organico può rappresentare una quota molto significativa del PM atmosferico in particolare durante il periodo estivo durante il quale la componente secondaria, essenzialmente a causa degli effetti fotochimici, diventa prevalente su quella primaria (Terzi *et al.*, 2010).

Il Carbonio inorganico (IC) è costituito da carbonati cioè composti di origine tipicamente crostale e rappresenta tipicamente una frazione minima del Carbonio totale.

2. Valutazione e discussione dei risultati

Nel presente capitolo sono presentati i risultati delle determinazioni analitiche effettuate sul PM monitorato con campionatori ad ‘alto volume’ secondo le metodiche già sinteticamente specificate nel precedente capitolo.

Nella presentazione dei risultati relativi alle concentrazioni di diossine, furani e PCB diossina-simili si assumerà, per convenzione, che tutti i composti con concentrazione inferiore al limite di quantificazione (LQ) saranno valutati pari a zero. Gli effetti di tale assunzione sono molto significativi perché si possono eventualmente riscontrare significative variazioni nel calcolo della sommatoria TEQ quando si impone per convenzione che un congenere “non quantificabile” viene valutato, al minimo, in concentrazione nulla (approccio limite inferiore o lower bound *ex* DIR 02/70/CE) oppure, al massimo, in concentrazione uguale al limite di quantificazione stesso (approccio limite superiore o upper bound *ex* DIR 02/70/CE).

Inoltre, sempre per convenzione, tutti i valori di concentrazioni dei composti qui riportati (diossine, furani, PCB diossina-simili, ioni carbonio) sono riferiti al valore ambientale di concentrazione “tal quale” cioè senza alcuna normalizzazione rispetto a specifiche condizioni standard di riferimento (temperatura, pressione). La mancanza di specifiche linee guida o di specifica normativa sulla qualità dell’aria per questi composti (e, quindi, su modalità e tempi di campionamento, analisi e trattamento dei dati) impone necessariamente di operare delle scelte a priori che però limitano fortemente la confrontabilità dei dati riportati in letteratura tecnico-scientifica.

2.1 Diossine (PCDD), Furani (PCDF) e Policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL)

Nella Tabella 2-1 sono presentati i valori delle singole sommatorie I-TEQ rilevate nel corso delle 6 campagne di monitoraggio rispettivamente presso i siti di Pederobba Zona Industriale e Cavaso del Tomba e alcune statistiche descrittive di sintesi dell’intero periodo di valutazione.

data campionamento	Pederobba Zona Industriale			Cavaso del Tomba		
	recs	recs<LQ	I-TEQ 1989 (fg/m3)	recs	recs<LQ	I-TEQ 1989 (fg/m3)
03/12/2008	17	13	4.79	17	15	2.32
17/03/2009	17	8	20.49	17	14	0.90
18/08/2009	17	16	0.03	17	16	0.47
15/12/2009	17	6	32.79	17	9	5.51
19/01/2010	17	2	61.04	17	12	1.49
30/03/2010	17	13	1.00	17	14	0.53
min	-	-	0.03	-	-	0.47
mediana	-	-	12.64	-	-	1.19
media	-	-	20.02	-	-	1.87
max	-	-	61.04	-	-	5.51
range (max-min)	-	-	61.01	-	-	5.04

Tabella 2-1 Sommatorie I-TEQ relative al monitoraggio di PCDD/F presso i siti di Pederobba Zona Industriale e Cavaso del Tomba; per convenzione, i valori di concentrazione inferiori al limite di quantificazione (LQ) sono stati considerati pari a zero.

Nella Tabella precedente, per ciascun valore della sommatoria I-TEQ relativo alla singola campagna di monitoraggio effettuata presso ciascun sito, è stato indicato anche il numero di campioni di congeneri (recs) con concentrazione inferiore al limite di quantificazione (recs<LQ) che fornisce una stima significativa del peso relativo alla convenzione adottata di sostituzione dei valori limite con zero (secondo quanto già descritto in precedenza).

Nella Tabella 2-2 sono presentati, analogamente alla Tabella 2-1, i singoli valori delle sommatorie riferiti ai due schemi ponderali WHO-TEQ (1998 e 2005) rilevati nel corso delle 6 campagne di monitoraggio presso i siti di Pederobba Zona Industriale e Cavaso del Tomba e alcune statistiche descrittive di sintesi dell’intero periodo di valutazione. In questo caso c’è da rilevare che la valutazione si riferisce ad un numero maggiore di congeneri (29 contro i 17 dello schema I-TEQ) perché comprende anche alcuni PCB diossina-simili che si trovano tipicamente in concentrazioni maggiori (anche se “pesate” con un TEF molto basso, cfr. Tabella 1-3).

data campionamento	Pederobba Zona Industriale				Cavaso del Tomba			
	recs	recs<LQ	WHO-TEQ 1998 (fg/m3)	WHO-TEQ 2005 (fg/m3)	recs	recs<LQ	WHO-TEQ 1998 (fg/m3)	WHO-TEQ 2005 (fg/m3)
03/12/2008	29	22	5.37	4.49	29	25	2.59	2.22
17/03/2009	29	15	21.07	15.74	29	20	1.26	0.93
18/08/2009	29	19	1.62	0.42	29	18	4.48	3.62
15/12/2009	29	9	35.07	27.83	29	17	5.41	5.37
19/01/2010	29	5	70.64	59.70	29	18	1.54	1.43
30/03/2010	29	17	1.31	1.07	29	19	0.78	0.60
min	-	-	1.31	0.42	-	-	0.78	0.60
mediana	-	-	13.22	10.12	-	-	2.07	1.82
media	-	-	22.51	18.21	-	-	2.68	2.36
max	-	-	70.64	59.70	-	-	5.41	5.37
range (max-min)	-	-	69.32	59.27	-	-	4.64	4.77

Tabella 2-2 Sommatorie WHO-TEQ relative al monitoraggio presso i siti di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba; i valori di concentrazione inferiori al limite di quantificazione (LQ) sono stati assunti, per convenzione, pari a zero.

In termini generali, dalla valutazione dei risultati presentati in Tabella 2-1 e Tabella 2-2, appare evidente che le differenze di concentrazione relative ai valori di sommatoria I-TEQ o alternativamente WHO-TEQ rilevate presso i siti di monitoraggio sono pari a circa 1 ordine di grandezza: Pederobba Zona Industriale circa 20 fg/m³ e Cavaso del Tomba circa 2 fg/m³. Tali valori sono comunque inferiori, di almeno la metà, del valore di riferimento cautelativo espresso dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (Di Domenico, 1988) che prevede per l’ambiente esterno una concentrazione in unità I-TEQ pari a 40 fg/m³.

Anche in questo caso nella Tabella precedente, per ciascun valore della sommatoria WHO-TEQ relativo alla singola campagna effettuata presso ciascuna stazione di monitoraggio, è stato indicato il numero di campioni di congeneri (recs) con concentrazione inferiore al limite di quantificazione (recs<LQ); tale indicazione fornisce un parametro significativo del peso relativo alla convenzione adottata sul criterio di sostituzione con valore zero (descritto in precedenza).

Infine, in Figura 2-1 è riportato il confronto tra le concentrazioni medie ed il relativo errore standard dei 29 composti a maggiore rilevanza ambientale (12 PCB diossina-simili e 17 PCDD/F) monitorati nel corso del periodo di studio presso i siti di Pederobba Zona Industriale e Cavaso del

Tomba. I valori di concentrazione riportati per ciascun composto sono da intendere senza l'utilizzo degli schemi di ponderazione internazionali I-TEF e WHO-TEF (previsti solo per la valutazione del corrispondente valore di sommatoria) e servono per fornire una valutazione indicativa di massima sul "profilo tipo" dei congeneri (impronta) rilevati nei due siti di monitoraggio (Pederobba Zona Industriale vs. Cavaso del Tomba).

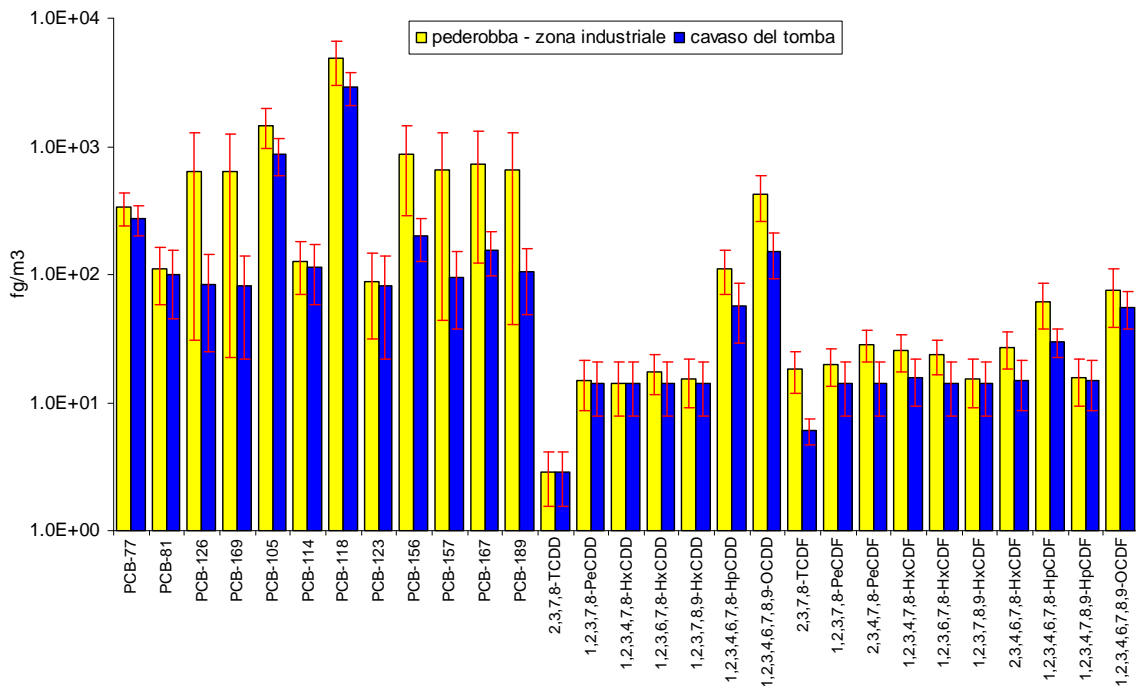


Figura 2-1 Confronto della concentrazione media e del relativo errore standard (barre in rosso) per ciascuno dei 12 PCB diossina-simili e dei 17 composti PCDD/F rilevati nel corso delle 6 campagne di monitoraggio effettuate presso i siti di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba; la scala dell'asse y è logaritmica.

2.2 Componente ionica del PM10

In Tabella 2-3 sono riportate alcune statistiche descrittive delle concentrazioni relative alle componenti ioniche (cloro, nitrati, solfati, sodio, ammonio, potassio, magnesio e calcio) rilevate nel PM10 presso i siti di monitoraggio di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba nel corso delle 6 campagne di monitoraggio effettuate da dicembre 2008 a marzo 2010.

In Figura 2-2 è presentato un confronto grafico tra i valori medi ed il relativo errore standard della media per ciascuno degli ioni monitorati nei due siti oggetto di studio. Come risulta evidente, la relativa similarità dei valori medi dei principali ioni monitorati è caratterizzata da una notevole variabilità delle concentrazioni; le differenze più rilevanti in termini di media e di relativa dispersione (errore) riguardano i nitrati (NO_3^-), ed in misura minore i solfati (SO_4^{2-}) che rappresentano delle componenti ioniche tipicamente secondarie.

In Figura 2-3 è infine presentato un grafico a torta che evidenzia la percentuale media praticamente identica delle varie componenti ioniche rilevate presso i siti di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba.

Pederobba Zona Industriale	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	Na⁺	NH₄⁺	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³
04/12/2008	0.32	1.5	1.7	1.58	0.59	0.27	0.26	1.38
18/03/2009	0.38	19.66	3.16	2.74	4.74	0.38	0.31	1.37
19/08/2009	0.05	1.4	1.5	0.025	0.72	0.19	0.025	0.53
16/12/2009	0.3	6.3	2.5	1.5	1.8	0.3	0.05	0.4
20/01/2010	0.5	1.8	0.3	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1
31/03/2010	1.3	1	0.3	6.1	0.05	0.2	0.05	0.05
media	0.475	5.277	1.577	2.058	1.367	0.240	0.133	0.638
min	0.050	1.000	0.300	0.025	0.050	0.100	0.025	0.050
max	1.300	19.660	3.160	6.100	4.740	0.380	0.310	1.380
dev st	0.430	7.316	1.152	2.201	1.758	0.098	0.122	0.598
er st	0.176	2.987	0.470	0.899	0.718	0.040	0.050	0.244
range (max-min)	1.250	18.660	2.860	6.075	4.690	0.280	0.285	1.330

Cavaso del Tomba	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	Na⁺	NH₄⁺	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³	ug/m³
04/12/2008	0.15	0.87	1.45	1.88	0.67	0.1	0.06	0.03
18/03/2009	0.22	15.19	1.61	1.52	3.58	0.24	0.21	0.82
19/08/2009	0.05	0.9	1.2	0.025	0.62	0.19	0.025	0.31
16/12/2009	0.3	5.7	2.4	0.7	2.2	0.4	0.1	0.6
20/01/2010	0.5	1.9	0.4	0.6	0.3	0.1	0.1	0.05
31/03/2010	1.2	1.5	0.4	5.4	0.05	0.2	0.05	0.05
media	0.403	4.343	1.243	1.688	1.237	0.205	0.091	0.310
min	0.050	0.870	0.400	0.025	0.050	0.100	0.025	0.030
max	1.200	15.190	2.400	5.400	3.580	0.400	0.210	0.820
dev st	0.419	5.612	0.767	1.937	1.372	0.111	0.065	0.334
er st	0.171	2.291	0.313	0.791	0.560	0.045	0.027	0.136
range (max-min)	1.150	14.320	2.000	5.375	3.530	0.300	0.185	0.790

Tabella 2-3 Concentrazione media della componente ionica rilevata nel PM10 nel corso delle 6 campagne di monitoraggio effettuate presso i siti di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba.

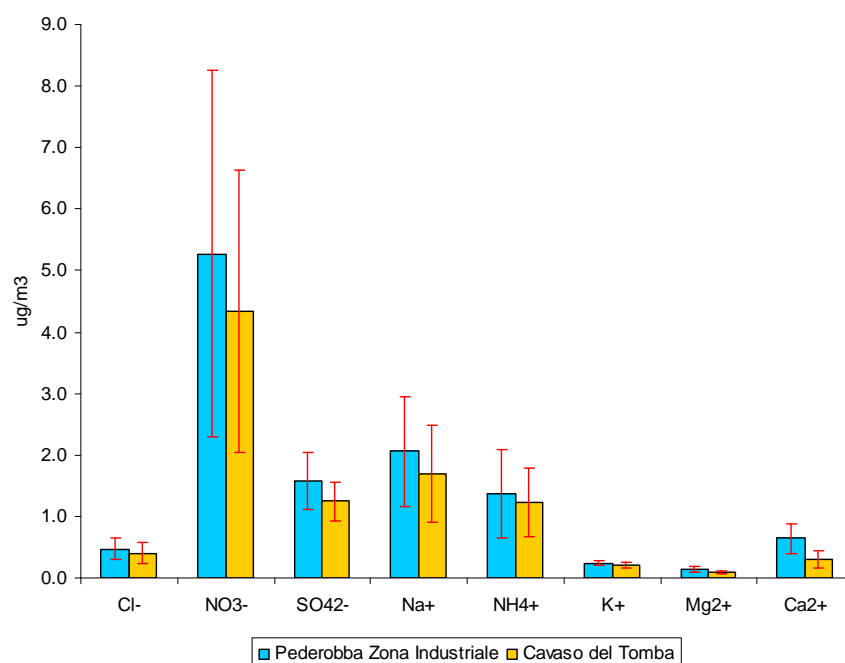


Figura 2-2 Concentrazione media e relativo errore standard (barre in rosso) della media degli ioni rilevati nel PM10 nel corso delle 6 campagne di monitoraggio effettuate presso i siti di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba.

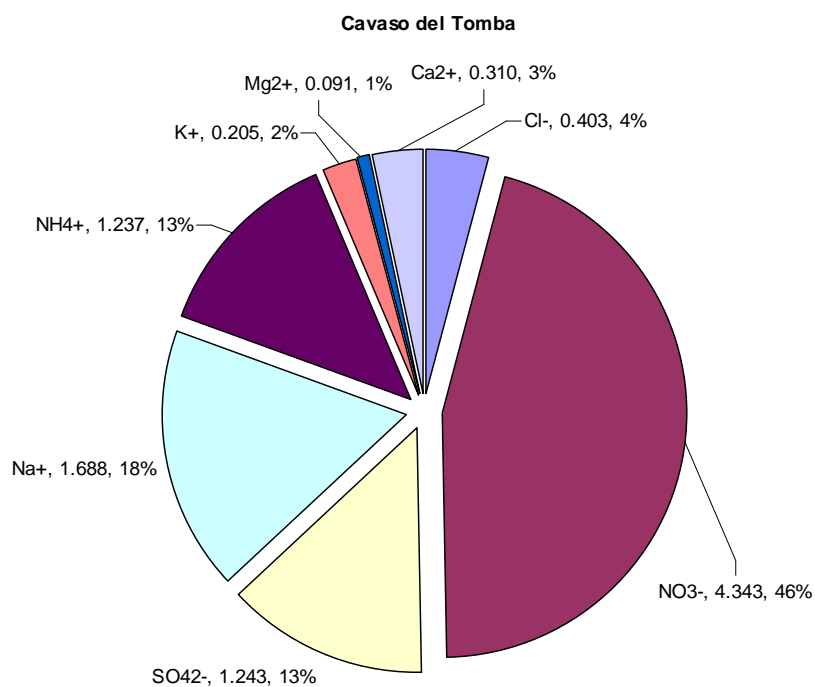
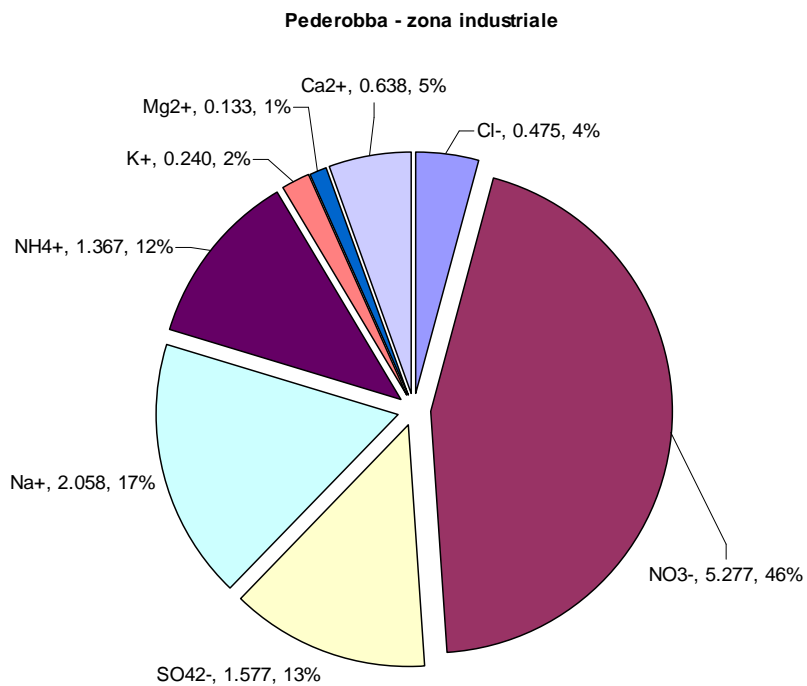


Figura 2-3 Percentuale media della componente ioniche rilevata sul PM10 monitorato nel corso delle 6 campagne di monitoraggio effettuate presso le stazioni di Pederobba Zona Industriale e Cavaso del Tomba.

2.3 Componente carboniosa del PM10

In Tabella 2-4 sono riportate alcune statistiche descrittive delle concentrazioni relative alla componente carboniosa (carbonio totale distinto nelle frazioni inorganica, organica ed elementare) rilevata nel PM10 campionato presso i siti di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba nel corso delle 6 campagne di monitoraggio effettuate da dicembre 2008 a marzo 2010. In tabella viene riportato, inoltre, il valore del rapporto tra carbonio totale e carbonio elementare (quest'ultimo rappresenta un buon indicatore degli inquinanti di origine primaria e, quindi, della potenziale presenza di significative sorgenti di emissione di tipo antropico).

Pederobba Zona Industriale	C totale	C elementare	C inorganico	C organico	C tot. / C elem.
	ug/m3	ug/m3	ug/m3	ug/m3	-
03/12/2008	8.0	3.0	0.5	4.7	2.7
19/03/2009	6.3	2.0	0.5	3.6	3.2
20/08/2009	11.0	4.0	0.5	7.0	2.8
17/12/2009	20.0	10.0	0.5	10.0	2.0
21/01/2010	16.0	6.0	0.5	10.0	2.7
01/04/2010	4.0	3.0	0.5	0.5	1.3
media	10.9	4.7	0.5	6.0	2.4
min	4.0	2.0	0.5	0.5	1.3
max	20.0	10.0	0.5	10.0	3.2
dev st	6.1	2.9	0.0	3.8	0.7
er st	2.5	1.2	0.0	1.5	0.3
range (max-min)	16.0	8.0	0.0	9.5	1.8
Cavaso del Tomba	C totale	C elementare	C inorganico	C organico	C tot. / C elem.
	ug/m3	ug/m3	ug/m3	ug/m3	-
03/12/2008	3.0	1.0	0.5	2.1	3.0
19/03/2009	2.3	0.5	0.5	1.7	4.6
20/08/2009	8.0	3.0	0.5	5.0	2.7
17/12/2009	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
21/01/2010	7.0	3.0	0.5	4.0	2.3
01/04/2010	1.0	1.0	0.5	0.5	1.0
media	3.6	1.5	0.5	2.3	2.4
min	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
max	8.0	3.0	0.5	5.0	4.6
dev st	3.1	1.2	0.0	1.8	1.4
er st	1.3	0.5	0.0	0.8	0.6
range (max-min)	7.5	2.5	0.0	4.5	3.6

Tabella 2-4 Concentrazione media della componente carboniosa totale (suddivisa in elementare, inorganica ed organica) rilevata nel PM10 nel corso delle 6 campagne di monitoraggio effettuate presso i siti di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba.

Nelle aree urbane o fortemente antropizzate, considerata l'elevata formazione di carbonio di origine primaria viene spesso rilevato un valore del rapporto tra carbonio totale e carbonio elementare più basso rispetto a quello di aree naturali, rurali o di fondo (Kim *et al.*, 2000). Confrontando tale rapporto medio (cfr. Tabella 2-4) per i siti di Pederobba Zona Industriale (antropizzato) e di Cavaso del Tomba (di fondo) non appare però evidente alcuna sostanziale e significativa differenza indicando quindi, rispetto a tale parametro, l'assenza di una caratteristica fonte di emissione antropica di carbonio elementare derivante da processi di combustione.

2.4 Caratterizzazione del PM10 con microscopia elettronica (SEM)

Il PM10 depositato su filtro e prelevato con campionatore ad ‘alto volume’ è stato analizzato anche mediante microscopio elettronico a scansione (SEM - Scanning Electron Microscope), con un potere di risoluzione intorno ai 5 nm, in grado di fornire informazioni qualitative sui principali elementi componenti mediante microanalisi a dispersione di energia.

A titolo esemplificativo in Figura 2-4 vengono riportate alcune immagini che riproducono, a differente ingrandimento, alcuni aspetti morfologici del PM10 depositato su filtri campionati ad ‘alto volume’ nel corso del periodo di studio considerato.

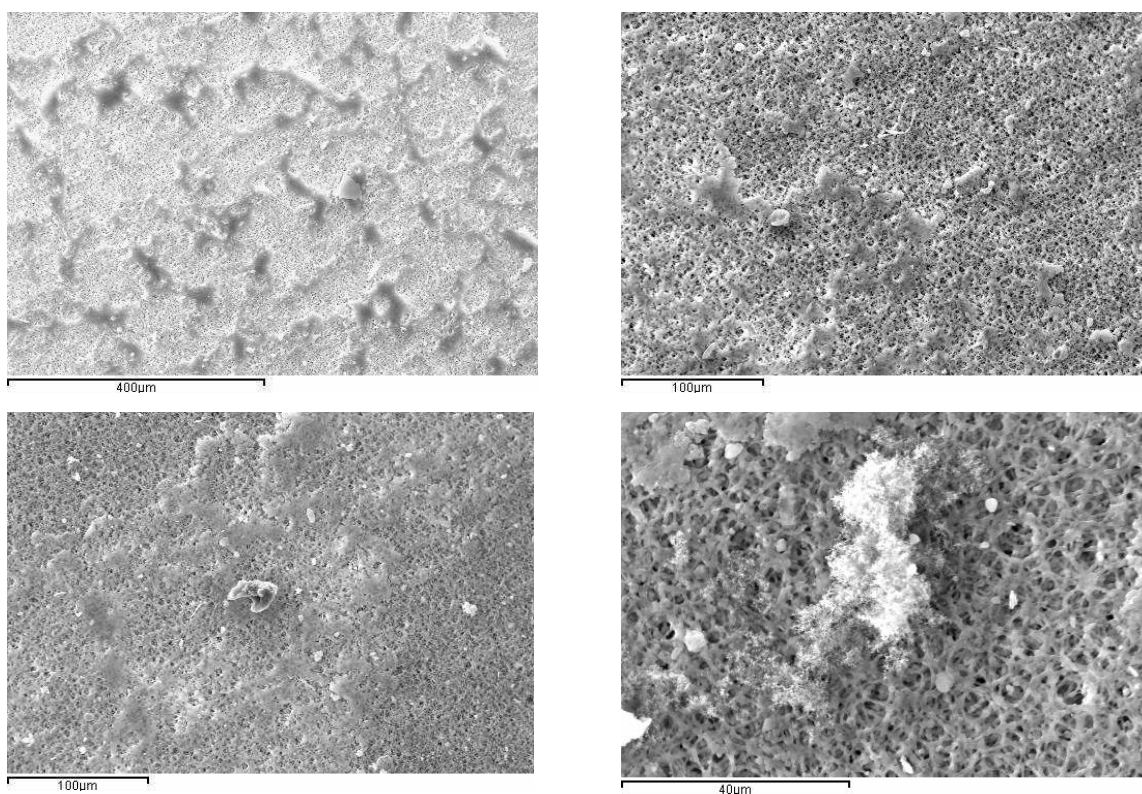


Figura 2-4 Alcune immagini di dettaglio dell'analisi con microscopia elettronica a scansione (SEM) del PM10 depositato su filtro con campionatore 'alto volume'; nella foto in basso a destra il dettaglio di una particella costituita da aggregati carboniosi.

Le informazioni fornite dall'analisi del PM10 con microscopia elettronica sono essenzialmente di tipo qualitativo e, quindi, servono solo per “tracciare” l'eventuale presenza di particolari composti non rilevati con le “normali” tecniche di determinazione chimico-analitica.

Poiché, anche in questo caso, non esistono utili riferimenti tecnico-normativi, l'interpretazione e la valutazione dei risultati deve essere intesa solo ed esclusivamente in termini qualitativi e comparativi rispetto ai due siti di monitoraggio considerati (Pederobba Zona Industriale vs. Cavaso del Tomba). Tenuto presente i limiti interpretativi sopra ricordati è, quindi, possibile affermare che, in termini del tutto generali, il sito di Pederobba Zona Industriale (industriale) rispetto a quello di Cavaso del Tomba (fondo) è risultato più spesso caratterizzato da particelle di dimensioni maggiori e con una composizione chimica in alcuni casi differente.

In Tabella 2-5 viene riportata una sintesi dei principali risultati così come riportato nei referti analitici prodotti dall'Unità Operativa Centro Regionale Amianto Polveri Fibre del Dipartimento Provinciale di Verona.

data campionamento	Pederobba Zona Industriale	Cavaso del Tomba
04/12/2008	40-50% di aggregati organici di circa 50-100 μm ; rara presenza di particelle composte da Ca, Ca e Si-Al, Ca-Ti	per la maggior parte granuli 1-5 μm , alcune particelle 10-20 μm , rari granuli di dimensioni superiori (50-100 μm ; granuli organici e inorganici composti da Fe, Ca, Si-Al, presenza di cluster di microsfele di carbonio di circa 0.1 μm
18/03/2009	40-50% di aggregati organici di circa 50-100 μm ; presenza di particelle di dimensioni comprese tra 0.5-10 μm e composte da Si-Al, Ca-Mg, S, Fe	particelle di dimensioni comprese tra 0.5-10 μm ; presenti alcune particelle organiche con dimensioni 20-50 μm ; composizione principale di Si-Al, Ca, Ca-Mg, Fe
19/08/2009	40% di aggregati organici di circa 50-100 μm ; presenza di particelle di dimensioni comprese tra 0.5-10 μm (90-95%) e composte da Si-Al, Ca-Mg, S, Fe; rari aggregati carboniosi (da traffico) e rare particelle di Ti e S-Ba	40% di aggregati organici di circa 50-100 μm ; presenza di particelle di dimensioni comprese tra 0.5-10 μm e composte da Si-Al, Ca-Mg, S, Fe
16/12/2009	40-50% di aggregati organici di circa 50-100 μm ; presenza di particelle di dimensioni comprese tra 1-10 μm (90-95%) e composte da Ca, Si-Al-Mg, Ca-Mg, Ca-S e rare particelle con Fe, Zn, Ti, V-Y	poche particelle di dimensioni comprese tra 1-10 μm principalmente composte da Ca, Si-Al-Mg, Ca-Mg, Ca-S e rare particelle con Fe, Zn (una), Br (una), Ti (una)
20/01/2010	poche particelle con dimensioni 1-10 μg composte da NaCl, Ca, Si-Al-Mg, Ca-Mg, Ca-S, a volte con presenza di Fe; presenti singole particelle di Fe	poche particelle con dimensioni 1-10 μg composte da Ca, Si-Al-Mg, Si-Al-Mg-Ca-Fe, Ca-Mg, NaCl; presenti singole particelle di Fe e Zn (una)
31/03/2010	40-50% di aggregati organici di circa 50-100 μm ; presenza di particelle di dimensioni comprese tra 1-10 μm (90-95%) e composte da Ca, Si, Si-Al-Mg, Ca-Mg; rari aggregati carboniosi (da traffico) e rare particelle con Fe, Zr, Ti	particelle di dimensioni comprese tra 1-10 μm ; composizione principale di Ca, Si-Al-Mg, Ca-Mg; rare particelle di Fe, Fe-Mn (una), Zn (una), Cu-Zn (una)

Tabella 2-5 Sintesi dei principali risultati ottenuti dall'analisi con microscopia elettronica a scansione (SEM) del PM10 depositato sui filtri campionati ad alto volume presso i siti di Pederobba Zona Industriale e di Cavaso del Tomba.

In Appendice I si allegano in forma integrale copia di tutti i rapporti di prova relativi alle analisi del PM10 con microscopia elettronica a scansione (SEM).

3. Conclusioni

Riassumiamo le principali conclusioni sullo stato di qualità dell'aria rilevato con campionatori 'alto volume' nel corso delle 6 campagne di monitoraggio effettuate nei siti di Pederobba Zona Industriale e Cavaso del Tomba nel periodo tra dicembre 2008 ed aprile 2010.

Diossine, Furani, PCB diossina-simili

Per convenzione nella presente valutazione, le concentrazioni ambientali dei vari congeneri di diossine, furani e PCB diossina-simili sono sempre state riferite alle condizioni di campionamento "ambientali o tal quali" cioè senza alcuna normalizzazione rispetto a specifici standard di temperatura e pressione; e ancora, sempre per convenzione, il trattamento statistico dei valori inferiori al limite di quantificazione che è stato assunto sempre uguale a zero (secondo l'approccio "limite inferiore" o "lower bound"^a).

I livelli ambientali medi delle miscele di diossine, furani e PCB diossina-simili monitorati nel corso del periodo di studio variano di circa un ordine di grandezza: da un minimo 2 fg I-TEQ/m³, presso il sito di fondo di Cavaso del Tomba^b ad un massimo di circa 20 fg I-TEQ/m³ presso il sito industriale di Pederobba Zona Industriale^c.

Tali valori medi sono sostanzialmente paragonabili od inferiori a quelli riportati in letteratura tecnico-scientifica^d, ad esempio, per:

- differenti paesi europei: siti rurali fino a 125 fg I-TEQ /m³ vs. urbani fino a 277 fg I-TEQ /m³ (Fiedler H. *et al.*, 1999);
- l'area urbana di Roma con un intervallo di 11-38 fg I-TEQ/m³ rispetto al sito remoto presso il Parco dei Monti Simbruini con 2-6 fg I-TEQ/m³ (Turrio-Baldassarri *et al.*, 2001); altre indagini successive sempre di confronto tra l'area urbanizzata rispetto a quella remota-naturale hanno evidenziato valori medi rispettivamente uguali a 65 e 3 fg WHO-TEQ/m³ (Menichini *et al.*, 2007);
- l'area sub-urbana nei pressi di un impianto di incenerimento di rifiuti nella città di Oporto (Portogallo) con un intervallo da 40 a 300 fg I-TEQ/m³ (Coutinho *et al.*, 1999);

^a i possibili approcci alla valutazione statistica dei dati relativi ai vari congeneri di PCDD/F e PCB-DL con concentrazione inferiore al limite di quantificazione sono molteplici e definiti dal "limite superiore" o "upper bound" che prevede la sostituzione con un valore pari al limite di quantificazione stesso.

^b 3 fg WHO-TEQ/m³ secondo lo schema ponderale del 1998 oppure 2 fg WHO-TEQ/m³ secondo lo schema del 2005 (cfr. Tabella 1-3, paragrafo 1.2).

^c 23 fg WHO-TEQ/m³ secondo lo schema ponderale del 1998 oppure 18 fg WHO-TEQ/m³ secondo lo schema del 2005 (cfr. Tabella 1-3, paragrafo 1.2).

^d il confronto è da intendere solo ed esclusivamente in termini indicativi (cioè come ordine di grandezza); le varie assunzioni, non sempre adeguatamente esplicitate e documentate nei vari studi riportati in letteratura tecnico-scientifica, fanno riferimento, a seconda dei casi: ad una differente frequenza e tipologia di campionamento (flusso di prelievo e tempi di prelievo), ad una differente modalità di determinazione analitica (solo su fase corpuscolata o anche di vapore), a differenti schemi ponderali (I-TEQ vs. WHO), ad un differente trattamento dei valori inferiori al limite di quantificazione (limite inferiore vs. limite medio vs. limite superiore vs. altri criteri di sostituzione basati sulla distribuzione dei dati), ad una differente standardizzazione dei risultati rispetto a specifiche condizioni di riferimento (temperatura, pressione), rendendo, di fatto, le misure ambientali solo parzialmente sovrapponibili o, nel peggiore dei casi, completamente incongruenti.

- l’area periferica della cittadina di Augsburg in Germania con un range da 10 a 250 fg I-TEQ/m³ (König *et. al.*, 1993);
- l’area urbana-industriale di Mantova con un intervallo di concentrazioni compreso tra 5 e 75 fg I-TEQ/m³ (Viviano *et al.*, 2006);
- la Provincia di Venezia con valori minimi di circa 10 fg I-TEQ/m³ per il sito di fondo rurale presso Concordia Sagittaria fino ad un massimo di circa 70 fg I-TEQ/m³ per quello industriale di Moranzani/Malcontenta (ARPAV, 2009);
- le stazioni fisse di qualità dell’aria in Provincia di Treviso che nell’arco temporale da dicembre 2008 ad aprile 2010^e hanno registrato i seguenti valori medi di concentrazione: Treviso (fondo urbano) 25 fg I-TEQ/m³^f vs. Mansuè (fondo rurale) 11 fg I-TEQ/m³^g.

Per la concentrazione in atmosfera sia di diossine e furani (PCDD/F) che di policlorobifenili (PCB) non è stata proposta dall’OMS alcuna linea guida perché l’inalazione diretta di questi composti rende conto solo di una frazione minima (dell’ordine di 1-5%) dell’esposizione totale attribuibile all’assunzione tramite la catena alimentare (WHO, 2000). Le concentrazioni atmosferiche medie di PCDD/F in ambiente urbano sono stimate pari a circa 0.1 pg/m³ (3 ng/m³ per PCB) anche se sono possibili variazioni molto significative nei differenti siti di misura (WHO, 2000). Sebbene tali livelli di concentrazione atmosferica rappresentino un contributo minimo all’esposizione umana diretta costituiscono però un’importante fonte di contaminazione della catena alimentare. Nonostante tali evidenze scientifiche è però difficile calcolare l’esposizione indiretta da contaminazione da cibo dovuta alla deposizione atmosferica (WHO, 2000).

Dal punto di vista dei riferimenti tecnici-normativi esiste un orientamento della Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (Di Domenico, 1988) che prevede per l’ambiente atmosferico esterno una concentrazione pari a 40 fg I-TEQ/m³, mentre per l’OMS una presenza in aria di 300 fg I-TEQ/m³ è un possibile indice di sorgenti locali di emissione che devono essere opportunamente identificate e controllate.

In Germania, la Commissione degli Stati Federali per la protezione dalle Immissioni (LAI) ha proposto nel 1994 un limite cautelativo per l’aria ambiente di 150 fg I-TEQ/m³. Successivamente nel 2004, la stessa commissione (LAI, 2004), a seguito di una revisione congiunta con WHO 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 (e, quindi, comprendendo in questo caso anche alcuni congeneri, quali PCB-DL, che tipicamente risultano presenti in concentrazione più elevate).

I valori ambientali rilevati presso i siti di Pederobba Zona Industriale e Cavaso del Tomba hanno evidenziato concentrazioni relative alla sommatoria di PCDD/F (e PCB-DL) inferiori a tutti i valori di riferimento sopra ricordati, e quindi, inferiori sia rispetto ai valori guida che adottano lo schema ponderale classico per i congeneri previsti dalla NATO (I-TEQ del 1989), sia rispetto a quelli più cautelativi che elencano un maggior numero di congeneri (PCB-DL) secondo i più

^e dal 2009 presso le stazioni di qualità dell’aria di Treviso Via Lancieri (fondo urbano) e di Mansuè (rurale) è stato avviato un monitoraggio sistematico delle concentrazioni ambientali “di fondo” di PCDD/F e PCB-DL; date, tempi e metodiche di campionamento non coincidono esattamente con quelle discusse nel presente rapporto e, quindi, forniscono un riferimento di tipo esclusivamente indicativo.

^f 27 fg WHO-TEQ/m³ secondo lo schema ponderale del 1998 oppure 22 fg WHO-TEQ/m³ secondo quello del 2005 (cfr. Tabella 1-3, paragrafo 1.2).

^g 11 fg WHO-TEQ/m³ secondo lo schema ponderale del 1998 oppure 9 fg WHO-TEQ/m³ secondo quello del 2005 (cfr. Tabella 1-3, paragrafo 1.2).

recenti schemi ponderali previsti dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO-TEQ del 1998 e del 2005).

Componente ionica del PM10

I valori di concentrazione delle componenti ioniche (cloro, nitrati, solfati, sodio, ammonio, potassio, magnesio e calcio) rilevate sul PM10 non hanno evidenziato differenze significative nei due siti di monitoraggio considerati (Pederobba Zona Industriale vs. Cavaso del Tomba).

Le concentrazioni medie di nitrati, solfati e cloro sono risultate inferiori o comparabili con quelle descritte per alcuni siti urbani italiani (Gilli *et al.*, 2006). I valori medi ambientali rilevati nel corso del periodo di indagine sono stati caratterizzati da una forte variabilità temporale e/o spaziale che non permette ulteriori e più approfondite considerazioni, ad esempio, sul rapporto tra frazione ionica primaria vs. secondaria.

Componente carboniosa del PM10

I valori di concentrazione della componente carboniosa (totale distinta nelle frazioni elementari, organica ed inorganica) rilevati sul PM10 non hanno evidenziato apprezzabili differenze nei siti di monitoraggio considerati (Pederobba Zona Industriale vs. Cavaso del Tomba).

Il valore del rapporto carbonio totale su carbonio elementare non risulta significativamente differente (più alto) nel sito di Cavaso del Tomba (di fondo) rispetto a quello di Pederobba Zona Industriale (antropizzato), così come ci si potrebbe attendere per le aree in cui risulta più rilevante l'apporto di carbonio elementare primario di origine antropica (Kim *et al.*, 2000). La valutazione della componente carboniosa del PM10 non restituisce alcuna indicazione utile per discriminare l'eventuale presenza di caratteristiche fonti di emissione antropica di carbonio elementare derivante da specifici processi di combustione.

Caratterizzazione del PM10 con microscopia elettronica (SEM)

L'analisi con microscopia elettronica dei campioni di PM10 prelevati nel corso delle 6 campagne di monitoraggio ha evidenziato che, da un punto di vista strettamente qualitativo, la composizione del particolato presso il sito di Pederobba Zona Industriale è risultata distinguibile da quella di Cavaso del Tomba per la presenza di particelle con dimensioni relativamente maggiori. Alquanto difficili risultano eventuali considerazioni sulla presunta causa di queste differenze qualitative. Incerte sono anche le eventuali considerazioni sulla composizione chimico-fisica del PM10 e sulle relative differenze stagionali (temporali) e/o sito specifiche (spaziali).

Treviso, 04/11/2009

Il responsabile dell'istruttoria

Dr. Massimo Bressan

Il dirigente responsabile del Servizio Sistemi Ambientali

Dr.ssa Maria Rosa