ARPA FVG
agenzia regionale per la protezione dell'ambiente del Friuli Venezia Giulia

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

RELAZIONE SULLA DEPOSIZIONE DEI MICROINQUINANTI ORGANICI PCDD/PCDF/PCB NEL MANIAGHESE ANNO 2021

www.arpa.fvg.it
@arpafvg

Palmanova 2022/08/18

SINTESI DIVULGATIVA

Nel corso del 2021 è stata condotta una campagna di monitoraggio delle deposizioni di policlorodibenzodiossine/furani (PCDD/F) e policlorobifenili (PCB) nel maniaghese utilizzando le medesime postazioni di misura utilizzata nelle campagne condotte nel 2018 e 2019. I congeneri (le diverse tipologie di molecole per la stessa classe di sostanze) presi in considerazione sono stati i medesimi analizzati nelle campagne precedenti. Lo scopo di questa campagna di monitoraggio è stato quello di confermare o non confermare una effettiva maggior presenza di policlorobifenili (PCB) nelle deposizioni sulla postazione di Campagna di Maniago presso le scuole elementari (MSE).

La campagna è stata condotta nel periodo dal 01 giugno 2021 al 30 settembre 2021 mediante la raccolta di due campioni bimensili per ogni postazione. L'utilizzo di due campioni bimensili è stato scelto al fine di ottenere maggiori quantità di materiale da analizzare per poter superare il livello di quantificazione strumentale (LOQ), al di sotto del quale non è possibile determinare la quantitativa della sostanza cercata perché si colloca sotto al rumore di fondo dello strumento.

Nonostante l'utilizzo di campioni raccolti su un periodo di due mesi, molti degli inquinanti considerati, in particolare le policlorodibenzodiossine e furani (PCDD/F) sono risultati comunque al di sotto del livello di quantificazione strumentale (LOQ) a ulteriore riprova della bassa presenza di queste sostanze in aria ambiente.

La campagna estiva 2021 non ha confermato la peculiare maggior presenza di PCB osservata in una precedente serie di dati raccolti a Campagna di Maniago nei pressi delle scuole elementari.

La frequenza relativa dei diversi congeneri per la medesima classe di sostanze (chiamata anche profilo dei congeneri, spettro o fingerprint) è risultata sostanzialmente confrontabile con quella osservata nelle campagne precedenti a riprova di una situazione pressoché stazionaria sull'area nel corso degli anni, sia in termini di quantitativi che di tipologia di molecole.

Mancando dei riferimenti normativi nazionali per il tasso di deposizione di queste sostanze, i valori osservati nella campagna 2021 sono stati confrontari con i limiti indicati in altri stati europei (Belgio e Germania) ai fini della tutela della salute. Tutti i valori osservati sono risultati abbondantemente inferiori sia ai valori di riferimento mensili che ai valori di riferimento annuali.

1. INTRODUZIONE

Diossine, furani e policlorobifenili fanno parte degli inquinanti organici persistenti (POPs dall'inglese *Persistent Organic Pollutants*), sono infatti sostanze semivolatili, lipofile, termostabili ed estremamente resistenti alla degradazione chimica e biologica. Per queste ragioni, aggregate alle particelle di natura organica, possono diffondersi attraverso tutte le matrici ambientali anche a lunga distanza ed entrare facilmente nella catena trofica mediante processi di bioaccumulo e biomagnificazione; esse si concentrano nei tessuti grassi determinando effetti nocivi a causa della loro conclamata tossicità anche in piccole dosi.

Le diossine e i furani (PCDD/F) costituiscono un gruppo di 210 composti chimici aromatici policlorurati formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro; fra le diossine (policloro-dibenzo-p-diossine PCDD) si annoverano 75 congeneri variamente clorurati, mentre tra i furani (policloro-dibenzo-p-furani PCDF) se ne contano 135. Tra questi 210 congeneri solo 17 (7 PCDD e 10 PCDF) sono considerati rilevanti dal punto di vista della loro tossicità. Il congenere più tossico è la 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD) che è l'unica riconosciuta dalla IARC come cancerogeno per l'uomo (gruppo 1).

I PCDD/F non vengono prodotti intenzionalmente, non avendo alcun utilizzo pratico, ma sono sottoprodotti indesiderati di una serie di processi chimici e/o di processi di combustione. Tra i processi chimici emergono quelli di produzione delle plastiche, di composti chimici, della carta e degli olii combustibili. Tra i processi di combustione si annoverano le combustioni incontrollate come ad esempio incendi accidentali (in cui possono essere bruciati materiali eterogeni), incendi boschivi ed eruzioni vulcaniche; fra le combustioni controllate si elencano invece quelle di RSU e fanghi di depurazione, quelle di combustibili utilizzati nei processi di fusione dei metalli e nella produzione del cemento e quelle necessarie alla produzione di energia per i trasporti e per il riscaldamento domestico.

Alla luce di quanto sopra esposto, fatto salvo il deposito o lo sversamento di materiali e/o fanghi contaminati su suoli o corpi idrici, la maggior parte di queste sostanze viene immessa in atmosfera in fase gassosa o particellare e può essere così trasportata per grandi distanze prima di depositarsi (mediante deposizioni secche o umide) ed essere ritrovata nell'acqua, nei suoli e nei sedimenti.

I policlorobifenili (PCB) sono una serie di composti aromatici biciclici variamente clorurati quindi costituiti da 12 atomi di carbonio e atomi di idrogeno e cloro in proporzioni variabili ($C_{12}H_aCl_b$). In base alla posizione degli atomi di cloro nella molecola del bifenile si possono ottenere 209 congeneri, numerati da 1 a 209 secondo la nomenclatura IUPAC. Le caratteristiche chimico-fisiche dei congeneri dei PCB variano notevolmente e questo ha dirette conseguenze su persistenza e bioaccumulo dei singoli congeneri.

In generale i PCB, come diossine e furani, sono composti chimici semivolatili, molto stabili ed inerti, fotoresistenti, lipofili, non infiammabili (si decompongono oltre i 1000 °C) e scarsamente biodegradabili. Come le diossine e furani anche i PCB possono essere trasportati per lunghe distanze e bioaccumularsi. Alcuni PCB sono stati classificati come "diossina-simili" (PCB-DL) a causa della loro geometria coplanare simile a quella di diossine e furani. Proprio a causa di questa similitudine, tali PCB presentano livelli di tossicità confrontabili con PCDD/F in quanto risultano 100-1000 volte maggiori rispetto agli altri PCB. Il gruppo dei PCB-DL conta 12 congeneri, gli altri congeneri sono detti PCB "non diossina-simili" (PCB-NDL) e fra essi si annoverano anche i cosiddetti PCB-marker, 6 congeneri che da soli costituiscono più del 50% dei

congeneri presenti negli alimenti. I PCB sono stati classificati dalla IARC come probabili agenti cancerogeni per l'uomo.

A differenza di PCDD/F, i PCB sono molecole deliberatamente sintetizzate fra gli anni '30 e gli anni '80 del secolo scorso (dal 1985 ne è stato vietato il commercio e l'uso) e utilizzate in due contesti:

- nei fluidi dielettrici in apparecchiature elettriche (sfruttando la bassa costante dielettrica che li contraddistingue); in questo caso le principali vie di contaminazione ambientale sono riconducibili a perdite, incendi, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato;
- come additivi per antiparassitari, ritardanti di fiamma, isolanti, vernici, ecc.; in questo caso le principali fonti di contaminazione ambientale sono le discariche, la migrazione di particelle e l'emissione in atmosfera a seguito di evaporazione.

Quindi le fonti di contaminazione da PCB sono:

- la produzione dei PCB (che ormai è vietata da lungo tempo);
- l'uso di prodotti contenenti PCB (per quanto i PCB siano stati banditi decine di anni fa in molti paesi, ne restano grossi quantitativi nelle apparecchiature elettriche, plastiche, edifici e nell'ambiente);
- lo smaltimento di prodotti contenenti PCB (rifiuti e olii usati conferiti in discarica o agli impianti di incenerimento);
- le emissioni da comparti inquinati da PCB (suoli, sedimenti, fanghi);
- processi termici: al pari delle diossine la formazione dei PCB è possibile in qualsiasi processo chimico che coinvolga cloruro e carbonio organico, così come possono essere emessi a causa di una combustione incompleta di sostanze che contengono impurità.

2. LA CAMPAGNA DI MONITORAGGIO DELLE DEPOSIZIONI

La campagna di monitoraggio delle deposizioni condotta nel 2021 ha riguardato quattro punti di prelievo localizzati nei seguenti siti (rif. Figura 1):

- Bacino prima pioggia - ZI - via Ponte Giulio – Maniago (sigla MZI): il punto di prelievo è collocato in prossimità della zona industriale che conta tre fonderie che producono acciaio e alluminio;
- Scuole elementari di Campagna - via Pocioi – Maniago (sigla MSE): il punto di prelievo è collocato nel giardino scolastico e si trova a circa 1.5 km ad Est dalla zona industriale di Maniago;
- via VI Maggio – Fanna (sigla Fan): il punto di prelievo si trova ai margini del centro abitato ed è collocato a circa 1 km a Nord-Est rispetto al cementificio Buzzi Unicem SpA nonché a circa 4.5 km a NNE rispetto alla ZI di Maniago;
- Stazione di rilevamento della qualità dell'aria di Arpa FVG - via Dietro Chiesa – Morsano (sigla Mor): questa stazione è definita come stazione di fondo suburbano ai sensi del D. Lgs. 155/2010 e funge da bianco ambientale, trovandosi distante da fonti puntuali di inquinamento.

Figura 1:

a) collocazione dei 4 deposimetri;
b) deposimetro collocato presso la zona industriale di Maniago nei pressi della fonderia ZML Industries SpA;
c) deposimetro collocato presso le scuole elementari di Campagna a 1.5 km E dalla ZI di Maniago;
d) deposimetro collocato presso Fanna a 1 km NE dal cementificio Buzzi Unicem SpA;
e) deposimetro collocato presso la stazione di rilevamento della qualità dell'aria di Arpa FVG di Morsano al Tagliamento (Morsano dista circa 35-40 km dagli altri tre punti di prelievo delle deposizioni).

I punti di campionamento sopra riportati sono gli stessi utilizzati nelle precedenti campagne di monitoraggio, i cui esiti sono stati riportati in specifiche relazioni redatte e rese pubbliche dall'Agenzia. Nel dettaglio, alla luce delle esperienze maturate nelle precedenti campagne, il campionamento del 2021 è stato effettuato raccogliendo continuativamente il materiale depositato per periodi di due mesi, aumentando la possibilità di quantificare le diverse molecole anche alla luce dei bassissimi livelli di deposizione riscontrati in passato.

La campagna 2021 si è svolta per tutte e quattro le postazioni sopra riportate nei seguenti intervalli temporali:

- Periodo 01/06/2021 – 30/07/2021
- Periodo 01/08/2021 – 30/09/2021

I parametri monitorati sono quelli riportati nella Tabella 1. Sono stati analizzati 35 congeneri tra cui sette diossine, dieci furani, dodici PCB diossina simili (PBC-DL) e sei PCB marker (non diossina simili).

Tabella 1: parametri analizzati nelle deposizioni divisi per classe.

classe:	N°	Analiti monitorati:
Diossine (PCDD)	1	2,3,7,8-TCDD
	2	1,2,3,7,8-PeCDD
	3	1,2,3,4,7,8-HxCDD
	4	1,2,3,6,7,8-HxCDD
	5	1,2,3,7,8,9-HxCDD
	6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
	7	OCDD
Furani (PCDF)	8	2,3,7,8-TCDF
	9	1,2,3,7,8-PeCDF
	10	2,3,4,7,8-PeCDF
	11	1,2,3,4,7,8-HxCDF
	12	1,2,3,6,7,8-HxCDF
	13	1,2,3,7,8,9-HxCDF
	14	2,3,4,6,7,8-HxCDF
	15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
	16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
	17	OCDF
PCB diossina simili (PCB-DL)	18	PCB#77
	19	PCB#81
	20	PCB#105
	21	PCB#114
	22	PCB#118
	23	PCB#123
	24	PCB#126
	25	PCB#156
	26	PCB#157
	27	PCB#167
	28	PCB#169
	29	PCB#189
PCB marker	30	PCB#28
	31	PCB#52
	32	PCB#101
	33	PCB#138
	34	PCB#153
	35	PCB#180

Per ottenere i flussi di deposizione a partire dai dati grezzi trascritti sul rapporto di prova (cioè le masse espresse in picogrammi) è stato effettuato il seguente calcolo[1]:

$$Flusso\ di\ deposizione\ ({}^{pg}/_{m^2 \cdot day}) = \frac{massa\ (pg)}{Superficie(m^2) \cdot n°di\ giorni}$$

Nonostante il lungo periodo di raccolta del depositato nei singoli campioni, in diversi casi anche in questa campagna l'entità delle deposizioni delle sostanze cercate è risultata inferiore al limite di quantificazione strumentale (LOQ), definito come la minima quantità misurabile di ogni singolo analita distinguibile dal "rumore di fondo".

I dati inferiori al LOQ non sono stati inseriti nei grafici riepilogativi della campagna di misura, questo per focalizzare l'attenzione su quelli che sono i segnali ambientali superiori al rumore di fondo. I congeneri PCDD, PCDF e PCB che sono risultati inferiori al LOQ sono comunque stati riportati nella tabella riepilogativa (Tabella 2) sugli esiti della campagna.

3. RISULTATI DELLA CAMPAGNA DI MONITORAGGIOD DELLE DEPOSIZIONI

Come emerge dalla Tabella 2, la maggior parte delle PCDD (diossine), dei PCDF (furani) e dei PCB per tutti i siti monitorati è risultata inferiore al limite di quantificazione (LOQ).

Mancando un riferimento normativo nazionale per un confronto sulla significatività delle deposizioni di questi inquinanti, i valori ottenuti sono stati confrontati con i limiti adottati ai fini della tutela della salute in Belgio (21 pg/m^2/die come tossicità equivalente media mensile; 8 pg/m^2/die come tossicità equivalente media annua) e in Germania (4 pg/m^2/die come tossicità equivalente media annua). In tutti i casi sopra riportati, anche assumendo, in maniera prudenzale, i tassi di deposizione inferiori al limite di quantificazione (LOQ) esattamente uguali a tale limite, le tossicità equivalenti ottenute (sempre comprese tra 1,79 e 1,83 pg/m^2/die) sono risultate abbondantemente inferiori ai limiti adottati dal Belgio e dalla Germania[2].

[1] La superficie di campionamento è standard e si ottiene calcolando l'area a partire dal diametro del deposimetro. Il diametro dei deposimetri adottati da Arpa è di 21,7 cm corrispondente ad una superficie di 0,037 m^2. Il numero di giorni di esposizione, in linea di principio, può variare per ogni specifico campione, anche se in questa campagna ogni campione è stato caratterizzato dalla medesima durata temporale.

[2] La tossicità è definita come il potenziale di una sostanza di causare un danno a un organismo vivente. Il calcolo della tossicità equivalente nelle deposizioni viene fatto moltiplicando il tasso di deposizione per un fattore numerico che va da 1 per le sostanze più tossiche (il riferimento è la tetraclorodibenzodiossina, TCDD) a 0 per le sostanze che non sono ritenute tossiche. I fattori numerici utilizzati sono quelli definiti dall'Organizzazione Sanitaria Mondiale.

Tabella 2: dati relativi ai flussi di deposizione dei singoli congeneri espressi in pg/(mq d). In arancione le celle contenenti i dati risultati inferiori al LOQ. In rosso i congeneri risultati sempre non quantificabili.

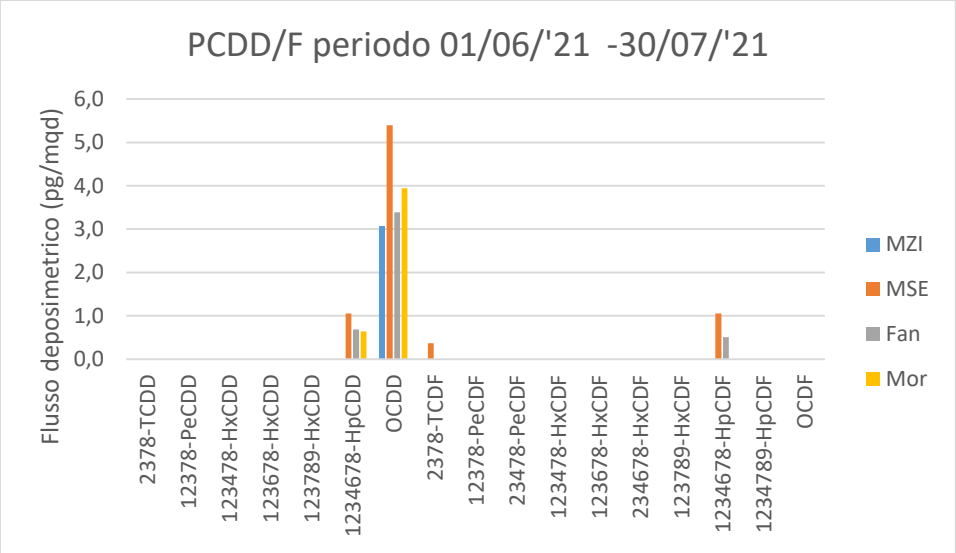
Flusso deposimetrico pg/(mq d)		Esposizione dal 01/06/2021 al 30/07/2021				Esposizione dal 01/08/2021 al 30/09/2021			
Classe	Composto	MZI	MSE	Fan	Mor	MZI	MSE	Fan	Mor
PCDDs	2378-TCDD	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
	12378-PeCDD	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	123478-HxCDD	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	123678-HxCDD	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,7
	123789-HxCDD	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	1234678-HpCDD	<0,5	1,1	0,7	0,6	0,9	0,7	0,5	1,0
	OCDD	3,1	5,4	3,4	3,9	4,6	4,1	3,2	5,3
PCDFs	2378-TCDF	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
	12378-PeCDF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	23478-PeCDF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	123478-HxCDF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	123678-HxCDF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	234678-HxCDF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	123789-HxCDF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	1234678-HpCDF	<0,5	1,1	0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	1234789-HpCDF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	OCDF	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3	<2,3
PCB-DL	PCB#77	28	75	26	<23	41	<23	<23	<23
	PCB#81	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	PCB#105	211	237	207	<180	<180	261	<180	<180
	PCB#114	18	18	12	<9	<9	<9	<9	<9
	PCB#118	630	<541	579	<541	<541	<541	<541	<541
	PCB#123	<45	<45	<45	<45	<45	<45	<45	<45
	PCB#126	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	PCB#156	<45	111	50	<45	90	198	<45	<45
	PCB#157	<5	17	<5	<5	12	56	<5	<5
	PCB#167	<23	52	23	<23	38	70	<23	<23
	PCB#169	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	PCB#189	<5	13	<5	<5	12	7	<5	<5
PCB-m	PCB#28	718	828	712	<631	<631	<631	<631	<631
	PCB#52	1393	<1262	1326	<1262	<1262	<1262	<1262	<1262
	PCB#101	1427	<1262	<1262	<1262	<1262	<1262	<1262	<1262
	PCB#138	827	1027	711	<586	1059	813	<586	<586
	PCB#153	992	906	802	<721	1068	<721	<721	<721
	PCB#180	237	606	241	116	606	224	<113	125

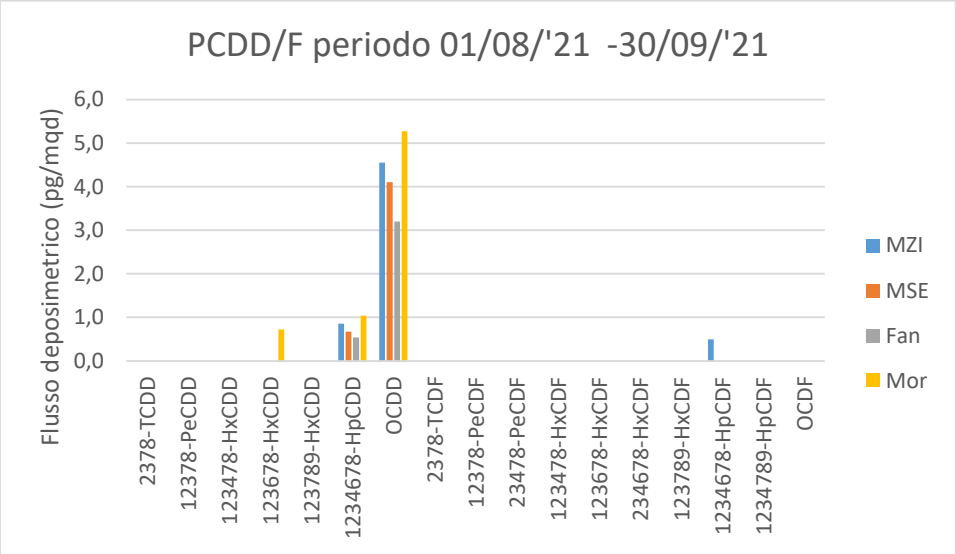
4. VALUTAZIONE DEI FLUSSI DI DEPOSIZIONE

I flussi di deposizione delle diverse sostanze sono stati valutati suddividendole nelle tre classi delle policrorodibenzo diossine e furani (PCDD/F), dei policlorobifenili simili alle diossine (PCB-DL) e dei policlorobifenili marker (PCB-marker, non diossina simili). Questa distinzione è stata fatta in particolare per questioni attinenti alla tossicità delle sostanze considerate. I PCDD/F sono infatti mediamente più tossici dei PCB-DL che a loro volta sono mediamente più tossici dei PCB-marker.

PCDD/F

Sia le policlorodibenzodiossine che i policlorodibenzofurani sono risultati, anche in questa campagna di misura, sostanzialmente assenti in tutte le postazioni prese in considerazione (MZI, Maniago Zona Industriale; MSE, Maniago Scuola Elementare di Campagna; Fan, Fanna; Mor, Morsano al Tagliamento).
L'unico congenere presente in maniera significativa è la octaclorodibenzodiossina (OCDD). Come accaduto nelle campagne precedenti, non si osservano particolari differenze relativamente alla presenza di questo congenere tra le quattro postazioni prese in considerazione.

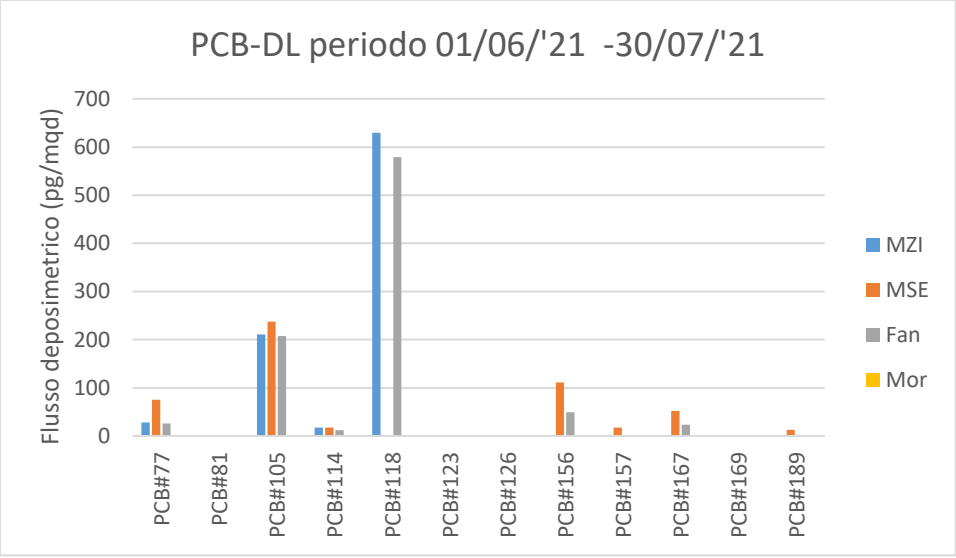


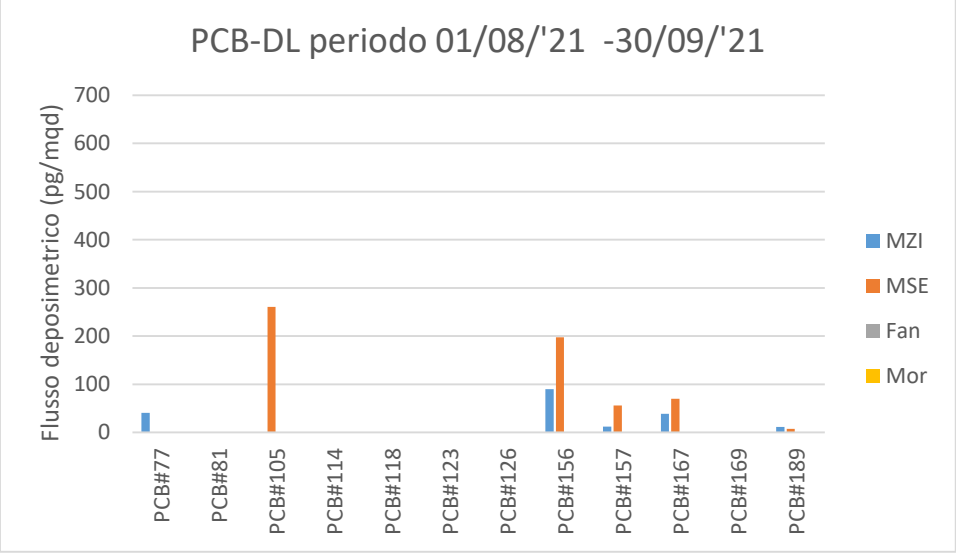


PCB

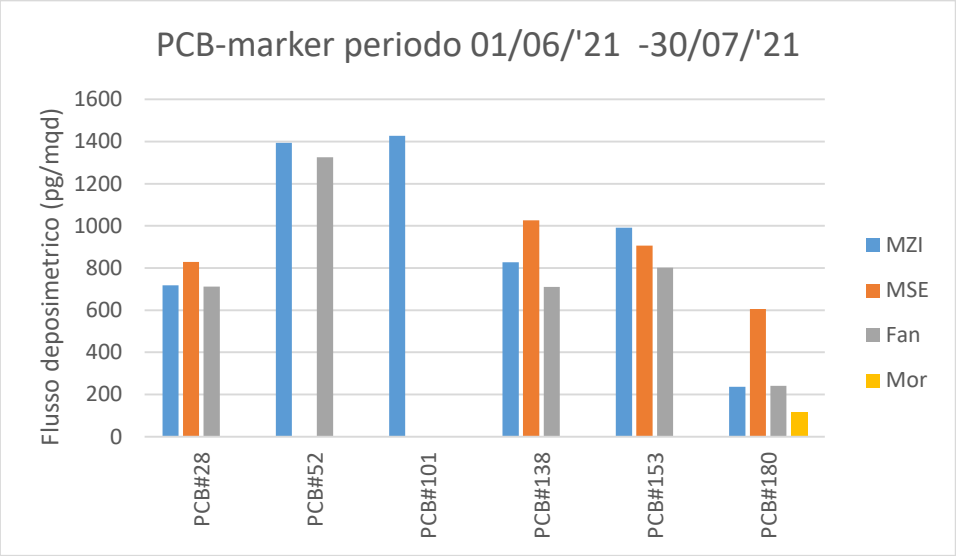
Riguardo a questi contaminanti essi sono distinti nelle seguenti due sottoclassi: i dodici PBC-DL (PCB diossina simili che per la loro struttura simile alle diossine li rende maggiormente tossici) e i PCB non diossina simili fra cui qui si riportano i sei PCB marker. Questa sottoclasse di PCB è considerata come ubiquitariamente presente nelle matrici ambientali e, da letteratura, costituisce più del 50% dei PCB presenti negli alimenti.

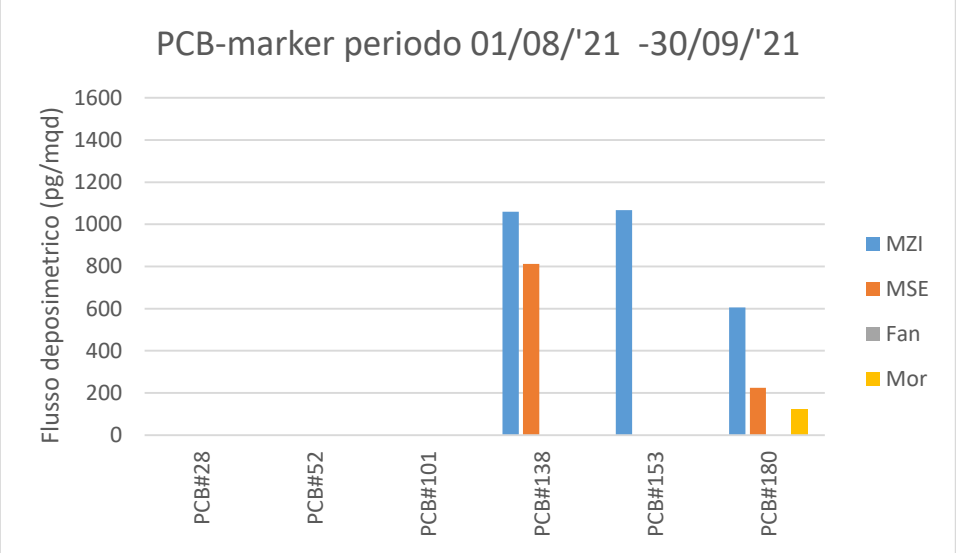
Per i PCB-DL i congeneri maggiormente presenti sono, come nelle campagne precedenti, il 118 e il 105. L'ordine di grandezza di tali congeneri è confrontabile con quello delle misure effettuate in passato. In questa campagna anche per i PCB-DL i dati sono risultati spesso inferiori al LOQ. Si veda ad esempio il congenere 118, che nella seconda serie (dal 01/08/21 al 30/09/21) è risultato sempre inferiore al LOQ, ciò nonostante fosse mediamente il più abbondante di tutti i congeneri nelle precedenti analisi.





Anche per i PCB-marker l'ordine di grandezza dei dati rilevati in questa campagna di misura è risultato confrontabile con quello delle campagne precedenti condotte nella stessa zona. È comunque importante sottolineare come, in questa serie di misure, il valore delle deposizioni nella postazione di Maniago Scuola Elementare (MSE) sia di fatto confrontabile con quello delle altre postazioni (MZI, Fan e Mor) mentre in una campagna precedente il valore risultava superiore. A seguito di questa campagna di misure si può pertanto escludere una peculiare sistematicità con deposizioni maggiori di PCB nella zona di Maniago Scuola Elementare (MSE) rispetto alle altre zone del maniaghese.





5. CONCLUSIONI

I dati sulle deposizioni di PCDD/F, PCB-DL e PCB-marker raccolti nella campagna condotta nell'estate 2021 confermano sia i profili dei diversi congeneri che i flussi di massa già evidenziati nelle campagne precedenti. Riguardo alla particolarità del sito di Maniago Scuola Elementare (MSE) riscontrato in una precedente campagna estiva (maggior deposizione di PCB rispetto alle altre postazioni), questa non risulta di fatto confermata ma appare come rientrante nella normale variabilità delle osservazioni, legata anche ai bassi valori di deposizione osservati.

Il tasso di deposizione ottenuto con i diversi campioni raccolti è risultato sempre inferiore ai livelli di riferimento adottati ai fini della tutela della salute da alcuni stati europei (Belgio e Germania).

Anche in questa campagna di misura i profili dei congeneri ottenuti sono simili e coerenti con quelli indicati dalle campagne precedenti.

Firmato digitalmente da: STEL FULVIO
Luogo: Palmanova
Data: 29/08/2022 09:03:50

6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E SITOGRAFICI

- **Glossario** https://www.efsa.europa.eu/it/glossary-taxonomy-terms
- **Relazione sulla deposizione dei microinquinanti organici PCD/PCDF/PCB nel maniaghese** – ARPA FVG (2020) https://www.arpa.fvg.it/temi/temi/aria/pubblicazioni/relazione-sulla-deposizione-dei-microinquinanti-organici-pcddpcdfpcb-nel-maniaghese/
- **Pubblicazione APAT su Diossine, Furani e PCB** – ISPRA https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/quaderni/laboratorio/diossine-furani-e-pcb
- **An Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds In the U.S. For the Years 1987, 1995, and 2000 (Final, Nov 2006)** – US Environmental Protection Agency https://cfpub.epa.gov/ncea/dioxin/recordisplay.cfm?deid=159286
- **Valori di tossicità equivalente definiti dall'Organizzazione Sanitaria Mondiale**
  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

Copyright © ARPA FVG. Attribuzione – Non Commerciale – Condividi allo Stesso Modo.
https://www.arpa.fvg.it/link-footer/link-in-basso-cookie-privacy/note-legali/