



■ RELAZIONE SULLA DEPOSIZIONE DEI MICROINQUINANTI ORGANICI PCDD/PCDF/PCB NEL MANIAGHESE ANNI 2018-2019

www.arpa.fvg.it

@arpafvg_aria

SOC Stato dell'Ambiente
SOS Qualità dell'Aria
CRMA – Centro Regionale di Modellistica Ambientale

SINTESI DIVULGATIVA

Nel corso del 2018-2019 nel Maniaghese è stata condotta una campagna di misura delle deposizioni dei microinquinanti organici. Come postazione di confronto è stata utilizzata la stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Arpa FVG posta a Morsano al Tagliamento (sito di fondo suburbano, distante più di 30 km dalla zona del Maniaghese).

La campagna di monitoraggio ha preso in considerazione tre tipologie di composti: le policlorodibenzodiossine (PCDD), i policlorodibenzofurani (PCDF) e i policlorobifenili (PCB) a loro volta distinti in policlorobifenili-diossina-simili (PCB-DL) e policlorobifenili-non-diossina-simili (PCB-NDL).

I quantitativi maggiori di deposizioni di microinquinanti organici PCDD/PCDF/PCB si sono osservati nella zona industriale di Maniago, mentre i quantitativi minori si sono registrati a Morsano al Tagliamento dove, relativamente alla somma dei PCB, si sono ottenuti valori medi di deposizione pari a circa un quarto rispetto al dato della zona industriale. I siti di Campagna di Maniago e Fanna presentano valori di deposizioni intermedi rispetto a quelli osservati presso la Zona Industriale e Morsano al Tagliamento.

Analizzando la variabilità dei dati in riferimento alla stagionalità è emerso come, mediamente, le deposizioni più cospicue di PCDD/PCDF/PCB si rilevino nei periodi freddi. Trattandosi di uno studio sulle deposizioni dei microinquinanti e non sulle concentrazioni di microinquinanti presenti in aria ambiente, non si può escludere che i valori maggiori di deposizioni osservati nel periodo freddo dipendano dalla maggiore piovosità osservata in autunno e inverno rispetto al periodo primavera-estate. E' infatti noto che le deposizioni umide (deposizione a seguito di piogge) sono di due ordini di grandezza superiori a quelle secche (deposizione del particolato in assenza di precipitazioni). Questa ipotesi viene anche avvalorata dallo studio MONARPOP, relativo alle deposizioni sull'arco alpino, che ha mostrato il medesimo comportamento delle deposizioni rispetto all'alternanza delle stagioni.

Una peculiarità evidenziata in questa prima analisi dei dati rispetto all'andamento stagionale delle deposizioni è stata la maggior quantità di deposizioni di PCB rilevate nel periodo estivo presso Campagna di Maniago. Ulteriori indagini presso tale sito sarebbero necessarie per verificare se questa zona sia interessata da qualche impatto locale attivo prevalentemente nel periodo estivo o se l'evidenza osservata sia frutto del caso.

Tramite l'analisi dei fingerprint (distribuzione relativa dei diversi congeneri) delle varie classi di composti sono emerse le evidenze di seguito riportate.

Per i **PCDD/PCDF** i fingerprint sono poco definiti, a causa della scarsità del materiale raccolto nelle deposizioni nonostante il lungo periodo di esposizione adottato per i deposimetri (due mesi).

Nonostante questa difficoltà analitica, si sono osservate delle particolarità riguardo alla presenza delle diossine 1,2,3,6,7,8-HxCDD e 1,2,3,7,8,9-HxCDD. Queste sono risultate più abbondanti nel periodo estivo a differenza di quanto suggerito dalla letteratura, secondo cui le diossine provengono in buona parte dal riscaldamento domestico e quindi sono preponderanti in inverno. Questi congeneri di diossine, inoltre,

sono pressoché assenti sia nei fingerprint di uova e foraggi raccolti in zona (studio IZS) sia nei fingerprint delle emissioni delle sorgenti note presenti in zona. Al momento non è pertanto ancora possibile definire la loro origine.

Per i **PCB-DL** i fingerprint espressi in percentuale sono risultati sostanzialmente analoghi per tutti e quattro i siti esaminati, pertanto non si hanno evidenze tali da suggerire presso i siti Maniaghesi (Zona Industriale, Campagna di Maniago, Fanna) impatti di specifiche sorgenti diverse da quelle presenti nei pressi del sito di riferimento di Morsano al Tagliamento. Lo stesso fingerprint, evidenziato anche in uova e foraggi (studio IZS), porta a intendere questi inquinanti come ubiquitari su scala macroscopica. Il fingerprint dei PCB-DL è risultato nel complesso anche abbastanza simile a quello osservato nella libera atmosfera sulle vette delle Alpi grazie al progetto EU MONARPOP.

I **PCB-NDL** sono stati i composti meno difficili da rilevare dal punto di vista analitico, non presentando mai valori al di sotto del limite di quantificazione, ma sono stati anche i composti con la maggior variabilità intrinseca nel corso delle diverse serie di misure. Nonostante questa notevole variabilità tra le diverse serie di misure, il confronto con altri studi presenti nella letteratura scientifica ha portato ad evidenziare una peculiare abbondanza relativa dei congeneri PCB #52 e PCB #101.

Si ribadisce infine l'interesse nell'indagare in maniera più approfondita il sito di Campagna di Maniago che presenta deposizioni maggiori nel periodo estivo per molti PCB, soprattutto per quelli a maggior peso molecolare (fra cui i PCB-DL #118, #156, #157, #167 e #189 e i PCB-NDL #138, #153 e #180).

1. INTRODUZIONE

Diossine, furani e PCB 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 e per questo, 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 piccolissime dosi.

Le diossine e i furani 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; di questi, però, solo 17 (7 PCDD e 10 PCDF) destano particolare preoccupazione 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). Altri effetti sulla salute umana, nei casi di esposizione accidentale o professionale, sono: comparsa di cloroacne, alterazioni a carico del sistema immunitario, del sistema endocrino, del sistema nervoso, del sistema cardiovascolare e del tratto gastrointestinale, irritazione degli occhi, della cute e del tratto respiratorio. Altri studi evidenziano che l'azione di queste sostanze può essere particolarmente dannosa durante lo sviluppo fetale, al momento cioè della differenziazione tissutale del sistema immunitario, determinando alterazioni a lungo termine, sia in senso immunodepressivo che ipersensibilizzante. Nei feti esposti a concentrazioni di diossine e furani pari o lievemente superiori ai valori di base durante la fase gestazionale sono stati riscontrati effetti sullo sviluppo del sistema nervoso e sulla neurobiologia del comportamento, oltre che effetti sull'equilibrio ormonale della tiroide.

I PCDD/PCDF 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.

Si comprende dunque che, fatto salvo il deposito o lo sversamento di materiali e/o fanghi contaminati su suoli o corpi idrici, la maggior parte di questi inquinanti 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. La deposizione di questi contaminanti sul suolo e sulle parti arboree dei pascoli e dei seminativi li rende disponibili per l'ingestione da parte degli animali da pascolo o da allevamento; possono inoltre essere trasportati dalle acque superficiali e raccolte nei sedimenti e raggiungere quindi la fauna ittica.

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 $1000^{\circ}C$) e scarsamente biodegradabili. Come diossine e furani sono dunque in grado di essere trasportati per lunghe distanze, di bioaccumularsi lungo la catena trofica e produrre effetti tossici sugli organismi viventi. 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/PCDF che 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% della contaminazione alimentare. I PCB sono stati classificati dalla IARC come probabili agenti cancerogeni per l'uomo; la loro tossicità si esplica a livello dell'apparato respiratorio, cardiocircolatorio, gastrointestinale e riproduttivo, del sistema immunitario, della tiroide, del fegato e della pelle.

A differenza di PCDD/PCDF, i PCB sono molecole deliberatamente sintetizzate fra gli anni '30 e gli anni '80 dello scorso secolo (dal 1985 ne sono stati vietati 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 contaminati, sedimenti marini e fluviali, fanghi di dragaggio dei porti e provenienti dalla depurazione delle acque reflue);
- processi termici (questi sono processi in cui i PCB sono sintetizzati come le diossine: la formazione dei PCB come prodotto è possibile in qualsiasi processo chimico che coinvolga cloruro e carbonio organico, oppure può essere emesso a causa di una combustione incompleta di combustibile che contiene impurità).

(tratto dalla pubblicazione APAT "Diossine Furani e PCB", 2006)

2. LA CAMPAGNA DI MONITORAGGIO DELLE DEPOSIZIONI

Il presente caso di studio ha riguardato quattro punti di prelievo localizzati nei seguenti siti (v. 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 Pociò – 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. Questo deposimetro funge da bianco ambientale, trovandosi distante da fonti puntuali di inquinamento.



Figura 1:

- collocazione dei 4 deposimetri;
- deposimetro collocato presso la zona industriale di Maniago nei pressi della fonderia ZML Industries SpA;
- deposimetro collocato presso le scuole elementari di Campagna a 1.5 km E dalla ZI di Maniago;
- deposimetro collocato presso Fanna a 1 km NE dal cementificio Buzzi Unicem SpA;
- 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).





Lo studio è stato effettuato fra aprile 2018 e dicembre 2019 interessando, in un primo momento, solo le due stazioni di Maniago Zona Industriale e Campagna di Maniago, da ottobre 2018 è stata attivata la postazione di campionamento di Morsano al Tagliamento ed infine, da gennaio 2019, è stata attivata la postazione di Fanna (cfr. Tabella 1). Come si può osservare in questa tabella, le prime 3 serie sono state di durata mensili, mentre la quarta è durata soltanto 17 giorni a causa delle intense piogge che hanno colmato anzitempo i contenitori di raccolta. Per ovviare ai problemi connessi alla variabilità delle precipitazioni consentendo un periodo prolungato di raccolta delle deposizioni, le serie 6 e 7 hanno fatto uso di un sistema filtrante a PUF e hanno potuto avere durata bimestrale. Nel dettaglio, questi ultimi campionamenti sono stati effettuati inserendo nel collo di ogni imbuto deposimetrico un cilindro in schiuma poliuretana (PUF) atto a filtrare e trattenere tutto il depositato idrofobo, compresi dunque gli analiti di interesse, mentre l'acqua filtrata era a perdere. Sono stati effettuati diversi tentativi per individuare la tipologia di PUF idonea all'analisi. In questo modo, a cascata, anche le procedure di preparazione alle analisi sono risultate molto semplificate in quanto è stato sufficiente estrarre con solvente il materiale filtrante anziché dover effettuare un'estrazione liquido-liquido delle acque meteoriche raccolte. L'esperienza ha mostrato che questa procedura è risultata decisamente più pulita ed ha permesso di ottenere limiti di quantificazione (LOQ) migliori rispetto alla procedura canonica proposta dalle vigenti norme tecniche.

Tabella 1: organizzazione della campagna di monitoraggio delle deposizioni nel maniaghese. In grigio le serie inesistenti, in rosa le serie eliminate per inconvenienti analitici. Il campione di Morsano al Tagliamento è risultato analizzabile a causa di una contaminazione del PUF utilizzato. La serie 5 è risultata inutilizzabile a causa di una contaminazione ambientale che ha caratterizzato il lotto di PUF utilizzato.

Struttura campagna		serie 1	serie 2	serie 3	serie 4	serie 6	serie 7
Sigla	Luogo	apr-mag '18	giu-lug '18	ottobre '18	gen-feb '19	lug-set '19	ott-dic '19
MZI	Maniago Z.I.	19/4-22/5	26/6-25/7	1/10-31/10	22/1-8/2	18/7-18/9	15/10-17/12
MSE	Maniago S.E.	19/4-22/5	26/6-25/7	1/10-31/10	22/1-8/2	18/7-18/9	15/10-17/12
Mor	Morsano al T.to			1/10-31/10		18/7-18/9	15/10-17/12
Fan	Fanna				22/1-8/2	18/7-18/9	15/10-17/12

I parametri monitorati sono stati quelli riportati nella Tabella 2. Sono stati analizzati 35 congeneri tra cui sette diossine, dieci furani, dodici PCB diossina simili (PBC-DL) e sei PCB non diossina simili (PCB-NDL). Di

volta in volta sono stati utilizzati metodi analitici che presentavano LOQ diversi, anch'essi riportati nella medesima tabella ed espressi in picogrammi (pg).

Tabella 2: parametri analizzati nelle deposizioni divisi per classe e gli LOQ determinati per ogni serie (in grassetto i più alti).

classe:	N°	Analiti monitorati:	LOQ stimati per le serie (pg):		
			n° 1-2-3	n° 4	n° 6-7
Diossine (PCDD)	1	2,3,7,8-TCDD	<1.0	<0.50	<0.50
	2	1,2,3,7,8-PeCDD	<5.0	<1.0	<1.0
	3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	<5.0	<1.0	<1.0
	4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	<5.0	<1.0	<1.0
	5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	<5.0	<1.0	<1.0
	6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<5.0	<1.0	<1.0
	7	OCDD	<10.0	<5.0	<5.0
Furani (PCDF)	8	2,3,7,8-TCDF	<1.0	<0.50	<0.50
	9	1,2,3,7,8-PeCDF	<5.0	<1.0	<1.0
	10	2,3,4,7,8-PeCDF	<5.0	<1.0	<1.0
	11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	<5.0	<1.0	<1.0
	12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	<5.0	<1.0	<1.0
	13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	<5.0	<1.0	<1.0
	14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	<5.0	<1.0	<1.0
	15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<5.0	<1.0	<1.0
	16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<5.0	<1.0	<1.0
	17	OCDF	<10.0	<5.0	<5.0
PCB diossina simili (PCB-DL)	18	PCB#77	<10.0	<50.0	<10.0*
	19	PCB#81	<10.0	<50.0	<10.0
	20	PCB#105	<10.0*	<50.0*	<10.0*
	21	PCB#114	<10.0	<50.0	<50.0
	22	PCB#118	<10.0*	<50.0*	<10.0*
	23	PCB#123	<10.0	<50.0	<50.0
	24	PCB#126	<10.0	<10.0	<10.0
	25	PCB#156	<10.0*	<80.0	<10.0*
	26	PCB#157	<10.0	<80.0	<10.0
	27	PCB#167	<10.0	<50.0	<10.0
	28	PCB#169	<10.0	<50.0	<10.0
	29	PCB#189	<10.0	<50.0	<10.0
PCB non diossina simili (PCB-NDL)	30	PCB#28	<10.0*	<200.0*	<10.0*
	31	PCB#52	<10.0*	<200.0*	<10.0*
	32	PCB#101	<10.0*	<200.0*	<10.0*
	33	PCB#138	<10.0*	<200.0*	<10.0*
	34	PCB#153	<10.0*	<200.0*	<10.0*
	35	PCB#180	<10.0*	<200.0	<10.0*

* valore presunto in quanto tutti i risultati sono >LOQ.

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

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

dove la *superficie di campionamento* è standard e si ottiene calcolando l'area a partire dal diametro dell'imbutto costituente il deposimetro. Siccome il diametro equivale a 21.7 cm allora tale superficie vale 0.037 m². Il *numero di giorni di esposizione* varia di volta in volta (cfr. tabella 1).

I dati grezzi inferiori al LOQ sono stati trattati col metodo *upper bound* e quindi semplicemente sostituiti col rispettivo valore del LOQ nella formula soprastante per ottenere il flusso di deposizione. Ciò permette di popolare l'intera tabella dei dati però, siccome tanta parte del dataset risulta inferiore al LOQ, il rischio è di fare elucubrazioni su valori soltanto stimati e non misurati. Nel caso specifico, inoltre, vi è anche l'ulteriore complicazione che i LOQ sono risultati diversi di volta in volta e che la durata e il tipo di campionamento sono variati da serie a serie.

3. RISULTATI DELLA CAMPAGNA DI MONITORAGGIO DELLE DEPOSIZIONI

Come si vede dalla Tabella 3 (calcolata col metodo *upper bound*) il 67% dei dati (quelli evidenziati in viola) è risultato essere inferiore al LOQ, infatti, su un totale di 546 dati analitici, ben 367 erano inferiori al LOQ e ben 10 dei 35 analiti (la PeCDD, 8 furani su 10 e il PCB#126 - il più tossico dei PCB) sono sempre risultati inferiori al LOQ (scritti in rosso nella tabella). La distribuzione dei dati superiori al LOQ richiama quelle che sono state le tempistiche e le modalità di campionamento ovvero la stima del LOQ valutata singolarmente per ogni sessione analitica. Il numero elevato di dati inferiori all'LOQ se da un lato ha creato delle difficoltà analitiche che sono state affrontate e risolte nel corso della campagna di misura, è un aspetto positivo dal punto di vista ambientale in quanto è un indicatore indiretto del basso tasso di deposizione di microinquinanti organici, in particolare delle PCDD che sono quelle con i maggiori effetti sulla salute.

Tabella 3: dati relativi ai flussi di deposizione dei singoli congeneri espressi in pg/(mq d). In viola le celle contenenti i dati risultati inferiori al LOQ. In rosso i congeneri risultati sempre non quantificabili.

Flussi di deposizione		serie 1		serie 2		serie 3			serie 4			serie 6				serie 7			
N°	Analiti (pg/(mq day))	MZI	MSE	MZI	MSE	MZI	MSE	Mor	MZI	MSE	Fan	Mor	MZI	MSE	Fan	Mor	MZI	MSE	Fan
1	2,3,7,8-TCDD	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.4	0.3
2	1,2,3,7,8-PeCDD	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	3.5	0.4	3.2
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	4.2	3.1	3.3	0.4	3.0	2.4	2.7
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	2.0	1.7	1.2	0.4	1.0	0.8	0.8
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	3.2	0.4	1.9	0.4	3.2	2.5	2.5
7	OCDD	8.2	8.2	9.3	9.3	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	8.0	2.2	4.4	2.2	2.2	2.1	6.4	5.6	5.6
8	2,3,7,8-TCDF	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.2	1.2	0.8	0.7	0.7	1.9	1.4	1.5
9	1,2,3,7,8-PeCDF	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
10	2,3,4,7,8-PeCDF	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.7	0.4	0.4	0.4	1.1	0.9	1.1
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4.1	4.1	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
17	OCDF	8.2	8.2	9.3	9.3	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	8.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1
18	PCB#77	34.7	30.3	40.7	27.4	19.0	9.0	9.0	79.5	79.5	79.5	7.9	30.0	8.2	6.3	16.8	51.1	19.8	23.0
19	PCB#81	8.2	8.2	9.3	9.3	9.0	9.0	9.0	79.5	79.5	79.5	4.4	4.4	4.4	4.4	7.7	15.9	8.4	10.1
20	PCB#105	219.6	218.8	219.1	409.3	266.8	171.2	166.7	302.2	194.0	270.4	70.7	253.8	178.8	154.8	210.3	437.8	254.5	293.6
21	PCB#114	8.2	8.2	43.4	61.7	9.0	9.0	9.0	79.5	79.5	79.5	21.8	21.8	21.8	21.8	23.5	43.3	27.3	29.6
22	PCB#118	738.2	608.0	520.3	1109.5	776.9	512.8	395.7	971.8	615.5	841.4	276.9	885.3	793.7	575.7	618.0	1210.3	725.3	811.2
23	PCB#123	74.3	58.3	13.0	34.1	22.9	9.0	9.0	79.5	79.5	79.5	21.8	52.3	40.6	29.6	48.9	96.1	55.8	60.9
24	PCB#126	8.2	8.2	9.3	9.3	9.0	9.0	9.0	15.9	15.9	15.9	4.4	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3
25	PCB#156	103.2	51.5	91.9	160.4	232.5	65.5	72.8	154.1	127.2	127.2	12.4	99.0	190.1	46.2	42.9	133.0	56.7	59.7
26	PCB#157	24.7	18.2	9.3	12.9	47.2	17.5	9.0	127.2	127.2	127.2	4.4	8.5	10.6	4.4	6.7	23.0	9.3	10.1
27	PCB#167	137.7	110.6	79.3	101.6	129.8	9.0	14.5	79.5	79.5	79.5	4.4	44.9	85.5	14.7	27.0	75.5	34.9	35.5
28	PCB#169	71.9	8.2	9.3	9.3	24.7	9.0	9.0	79.5	79.5	79.5	4.4	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3
29	PCB#189	29.9	25.9	41.4	42.5	23.1	9.0	9.0	79.5	79.5	79.5	4.4	4.4	26.7	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3
30	PCB#28	334.7	224.1	241.7	455.7	386.4	226.3	173.7	1067.2	913.0	1515.8	338.9	811.2	667.3	505.9	579.4	1064.4	609.5	596.6
31	PCB#52	689.0	433.1	520.5	1219.1	763.8	584.1	557.1	2099.5	1383.8	1988.2	654.2	1116.4	1129.5	867.9	1390.6	1888.4	1231.8	1180.3
32	PCB#101	1271.8	981.0	988.9	1956.8	1078.1	899.5	704.4	1940.4	1113.4	1606.4	819.9	1853.5	2123.9	1408.6	1618.0	2798.3	1952.8	2004.3
33	PCB#138	1656.3	1157.8	1338.9	2098.5	2104.1	816.7	656.1	1519.0	728.5	1014.8	398.6	1434.8	2717.0	946.4	918.5	2249.0	1236.1	1326.2
34	PCB#153	1782.6	1195.6	1824.9	2757.3	2607.9	1183.5	841.5	1765.5	959.1	1339.2	580.0	1918.9	3467.1	1321.4	1120.2	2609.5	1596.6	1630.9
35	PCB#180	809.3	490.5	633.1	1561.2	1341.4	465.2	438.9	903.4	318.1	338.8	121.7	601.8	2246.0	318.4	239.9	772.5	345.9	365.7

3.1 VALUTAZIONE DEI FLUSSI DI DEPOSIZIONE

Per avere un quadro d'insieme, i flussi di deposizione sono stati in primo luogo sommati per classe di composti (PCDD/PCDF/PCB-DL/PCB-NDL) distinguendo per serie e punto di campionamento. I dati così elaborati sono rappresentati graficamente in Figura 2. Questi grafici evidenziano l'evoluzione stagionale e le differenze fra i quattro siti monitorati. Per leggere correttamente questi grafici si tenga presente che:

- 1) le serie assenti sono state tagliate con una barra rossa (Fanna: serie 1, 2, 3; Morsano: serie 1, 2, 4);
- 2) i valori somma calcolati a partire da un insieme di dati tutti inferiori al LOQ sono stati rappresentati da istogrammi tratteggiati (qui si evidenziano le problematiche legate alla variabilità dei LOQ);
- 3) nelle rispettive legende sono riportati i valori medi calcolati escludendo le serie < LOQ;
- 4) nella parte inferiore dell'intero pannello sono riportate le iniziali delle quattro stagioni in cui sono stati svolti i campionamenti (P=primavera, E=estate, A=autunno, I=inverno).

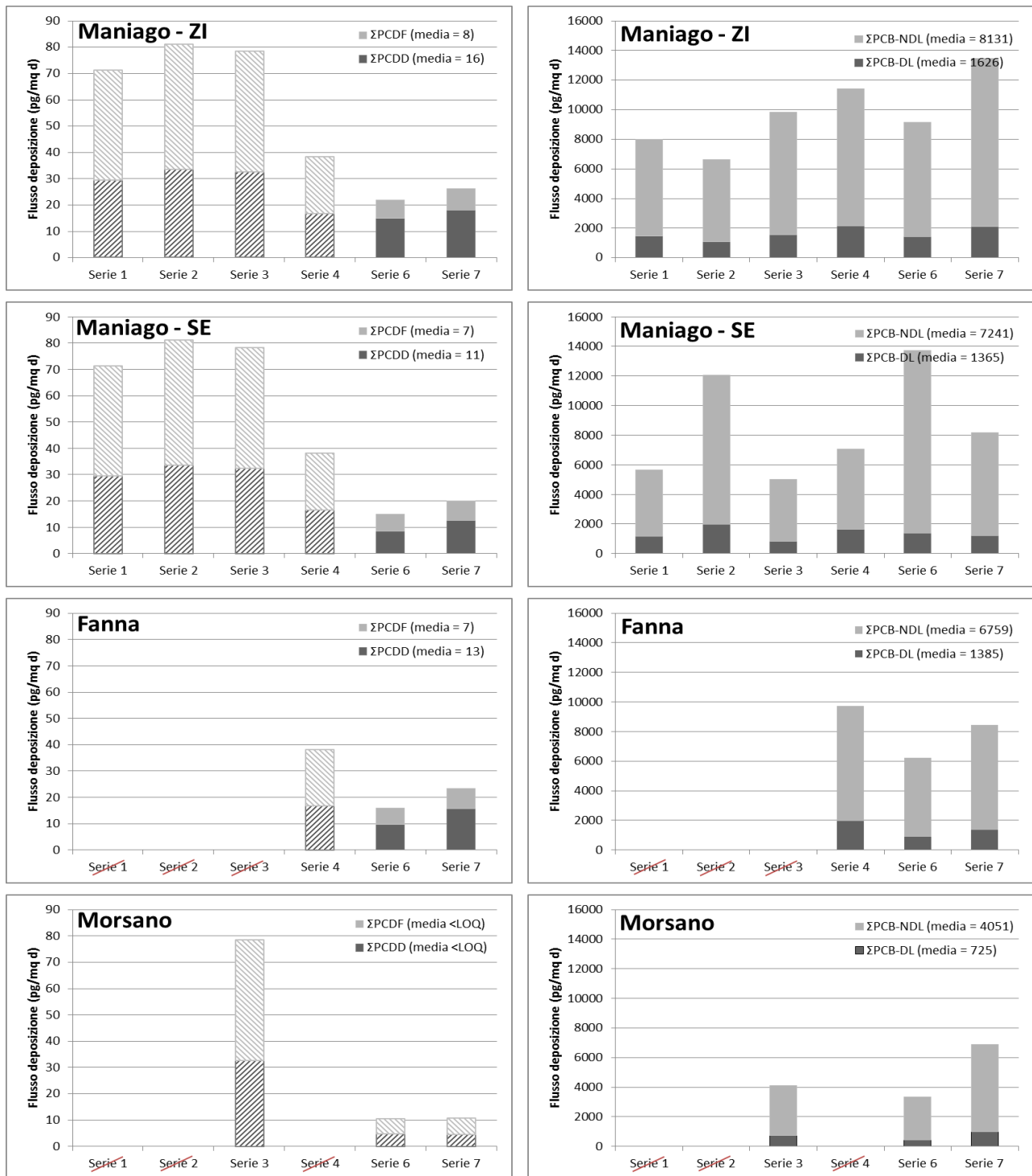
Per quanto riguarda il totale delle deposizioni di PCDD e PCDF (Σ PCDD e Σ PCDF) solo le serie 6 e 7 consentono di ottenere dei dati abbastanza robusti grazie alla riduzione del livello di quantificazione conseguente all'esposizione di due mesi. Dall'analisi dei dati appare un sistematico incremento dei flussi di deposizione per tutti i siti passando dal periodo estivo a quello autunnale (si escluda il sito di Morsano per il quale tutti i valori sono inferiori al LOQ tranne il TCDF della serie 7, quindi relativo al periodo freddo); le quantità depositate presentano il seguente ordine: MZI > Fanna > MSE > Morsano (cfr valori medi in legenda).

Per quanto riguarda il totale dei PCB depositati, dove il dataset è più corposo e non vi sono serie in cui i dati sono risultati completamente inferiori al LOQ, si può ancora osservare un andamento stagionale simile a quello di PCDD/PCDF (flussi maggiori nei periodi freddi e minori nei periodi caldi) eccetto che per il sito maniaghese di Campagna (MSE) dove l'andamento è opposto. Per i PCB le quantità totali depositate presentano il seguente ordine: MZI > MSE > Fanna > Morsano.

Il fatto che le deposizioni di diossine, furani e PCB siano sempre maggiori nei periodi freddi può essere legato non tanto a una variazione nelle emissioni/reimmissioni di queste sostanze quanto ai determinanti meteorologici. È infatti noto che sono le precipitazioni meteoriche a determinare la maggior parte dei flussi deposimetrici e, mediamente, le precipitazioni sono meno frequenti nei periodi caldi. Questa osservazione viene confortata dai risultati prodotti dallo studio Monarpop (v. Appendice 2) relativo alla valutazione delle deposizioni di PCB in alcuni siti collocati sull'arco alpino: in questo caso i flussi dei PCB sono risultati addirittura più che doppi nei periodi freddi rispetto ai periodi caldi.

Questo risultato non è in contraddizione con gli studi di letteratura nazionale ed europea (cfr. Zagolin et al., 2018¹ e riferimenti in esso contenuti) nei quali solo diossine e furani presentano quantitativi maggiori nel periodo invernale (fatto attribuito alle combustioni legate al riscaldamento domestico) in quanto i lavori sopra citati riportano dati di concentrazione in aria e non di deposizione, la quale, come sopra riportato, è fortemente dipendente dall'entità delle precipitazioni.

¹ Zagolin L., Marson G., Patti S. (2018) Livelli di tossicità di diossine, furani e PCB dioxin like in aria ambiente nel Veneto, *Ingegneria dell'ambiente*, Vol 5 n. 3/2018, 187-198.



P E A I E A

P E A I E A

Figura 2: grafici dei valori somma delle quattro classi, distinguendo per sito e per serie. Gli istogrammi tratteggiati rappresentano un insieme di dati tutti inferiori al LOQ. Le serie tagliate sono quelle assenti. P = primavera, E = estate, A = autunno, I = inverno.

3.2 IMPRONTE CARATTERISTICHE DELLE DIVERSE CLASSI DI INQUINANTI

Di seguito sono riportate le impronte caratteristiche dei microinquinanti organici (fingerprint), cioè le abbondanze relative dei diversi congeneri, nei flussi di una medesima classe di sostanze (PCDD, PCDF, PCB-DL e PCB-NDL) per i diversi siti durante le serie campionate.

I fingerprint sono stati ottenuti calcolando le abbondanze relative percentuali dei vari congeneri per singolo sito/serie; in questo modo, fatta 100 la somma di tutti i congeneri, si può verificare quali siano quelli eventualmente più caratteristici in una determinata situazione.

Questi fingerprint sono stati poi confronti con gli analoghi fingerprint rilevati in altri studi/analisi fra cui:

- Lo studio IZS² effettuato nell'autunno 2018 dal Dipartimento di Prevenzione dell'Azienda per l'Assistenza Sanitaria n. 5 "Friuli Occidentale" in collaborazione con il Laboratorio Nazionale di Riferimento per diossine e PCB negli alimenti destinati al consumo umano e nei mangimi (LNR): si è trattato di un piano di monitoraggio atto a verificare l'eventuale presenza di diossine e PCB in campioni di uova e foraggi prodotti nell'area compresa tra i comuni di Maniago, Fanna, Vajont e Cavasso Nuovo (PCDD/F, PCB-DL, PCB-NDL);
- I monitoraggi effettuati a camino presso il cementificio Buzzi Unicem di Fanna: sono stati recuperati i dati degli autocontrolli effettuati da Buzzi in febbraio, luglio ed ottobre 2018 (PCDD/F, PCB-DL) a cui si è aggiunto il monitoraggio effettuato da Arpa Lombardia (ArpaL) in maggio 2019 (PCDD/F, PCB-DL, PCB-NDL) (v. dati in Appendice 1);
- Il progetto Monarpop attuato fra la primavera 2005 e la primavera 2007 al fine di valutare le deposizioni di PCB-DL sull'arco alpino - Weissfluhjoch, Zugspitze, Sonnblick - (PCB-DL, PCB-NDL) (v. dati in Appendice 2).

Nell'effettuazione dei confronti tra i diversi studi e campagne sopra riportati, per accorpate i diversi dataset si è scelto di utilizzare la mediana come indicatore statistico. E' stato preferito l'utilizzo della mediana rispetto alla media in quanto la mediana è un indicatore statistico più robusto nei casi di elevata variabilità intrinseca dei dati, dipendendo meno dai valori estremamente grandi o piccoli.

² Piano di monitoraggio straordinario per valutare i livelli di contaminazione da diossine e PCB in uova di galline per autoconsumo e in alimenti zootecnici prodotti nell'area compresa tra i comuni di Maniago, Fanna, Vajont e Cavasso Nuovo (PN) – relazione conclusiva (aprile 2019).

Classe PCDD/PCDF

Relativamente alla classe PCDD/PCDF sono state considerate soltanto le serie 6 e 7 in quanto, per le altre, tutti i valori sono risultati inferiori al LOQ. Nei grafici di Figura 3 sono stati sovrapposti i fingerprint delle quattro stazioni, a sinistra quelli rilevati nell'estate 2019 e, a destra, nell'autunno 2019. Tutti i congeneri barrati in rosso sono quelli inferiori al LOQ e fra essi troviamo sempre la pentadiossina e quasi tutti i furani, con l'eccezione di TCDF e 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. Per gli altri congeneri i flussi sono comunque risultati molto prossimi al LOQ strumentale. Emerge quanto già indicato in precedenza, ovvero che i flussi maggiori si sono rilevati a MZI, seguono Fanna, MSE ed infine Morsano e che tutti i congeneri risultano maggiori nel periodo freddo tranne la 1,2,3,6,7,8-HxCDD e la 1,2,3,7,8,9-HxCDD che sono maggiori in estate. I congeneri più presenti sono le HxCDD, la HpCDD, la OCDD e il TCDF. Per Morsano l'unico valore quantificabile fra tutti quelli considerati è il TCDF della serie 7, quindi non è di fatto possibile effettuare un confronto fra i suoi fingerprint e quelli delle altre stazioni. In Figura 4 sono riportate le abbondanze relative (escluso il sito di Morsano) da cui emerge ancora più distintamente l'incidenza delle HxCDD soprattutto nel periodo estivo.

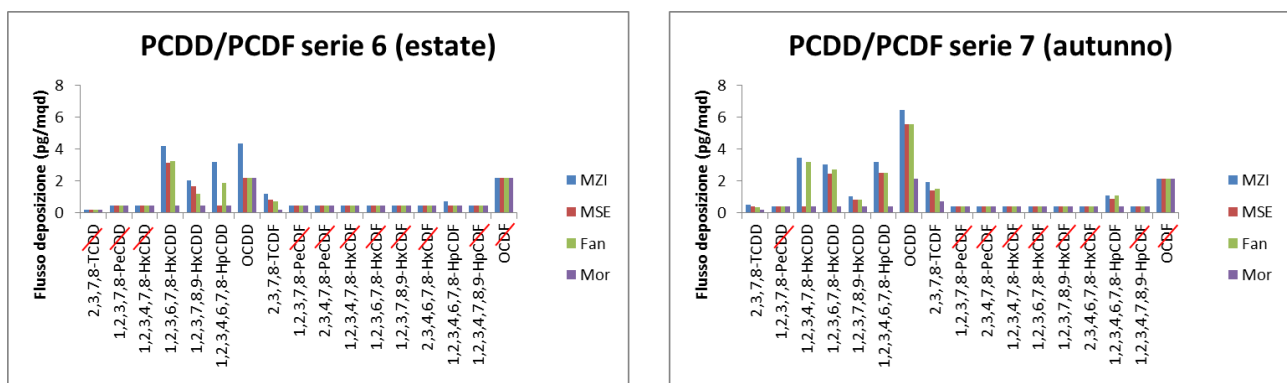


Figura 3: fingerprint di PCDD/PCDF riscontrati nei quattro siti nelle serie 6 e 7.

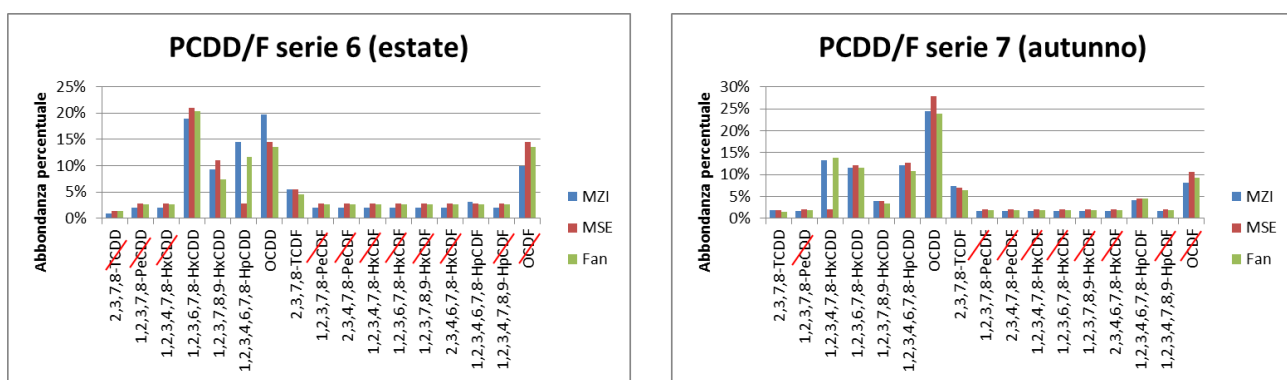


Figura 4: abbondanze relative percentuali di PCDD/PCDF riscontrate a MZI, MSE e Fan nelle serie 6 e 7.

Nonostante i bassi valori registrati, di seguito vengono prese in esame e confrontate le evidenze riscontrate nello studio IZS e nelle indagini sulle emissioni a camino. Ciò che si osserva in Figura 5 è essenzialmente un buon accordo fra i fingerprint di uova e foraggi e l'autocontrollo Buzzi a camino anche se molto diverso risulta il fingerprint delle deposizioni atmosferiche (eseguita solo sulle serie 6 e 7 ed incorporando in un unico dato tutti i siti escluso Morsano) in particolare a seguito dei valori relativamente alti delle due HxCDD. Diverso appare anche il fingerprint del monitoraggio a camino eseguito da ArpaL per la presenza di molti congeneri non determinabili (barrati) che presentano LOQ molto variabili.

Fingerprint PCDD/PCDF:

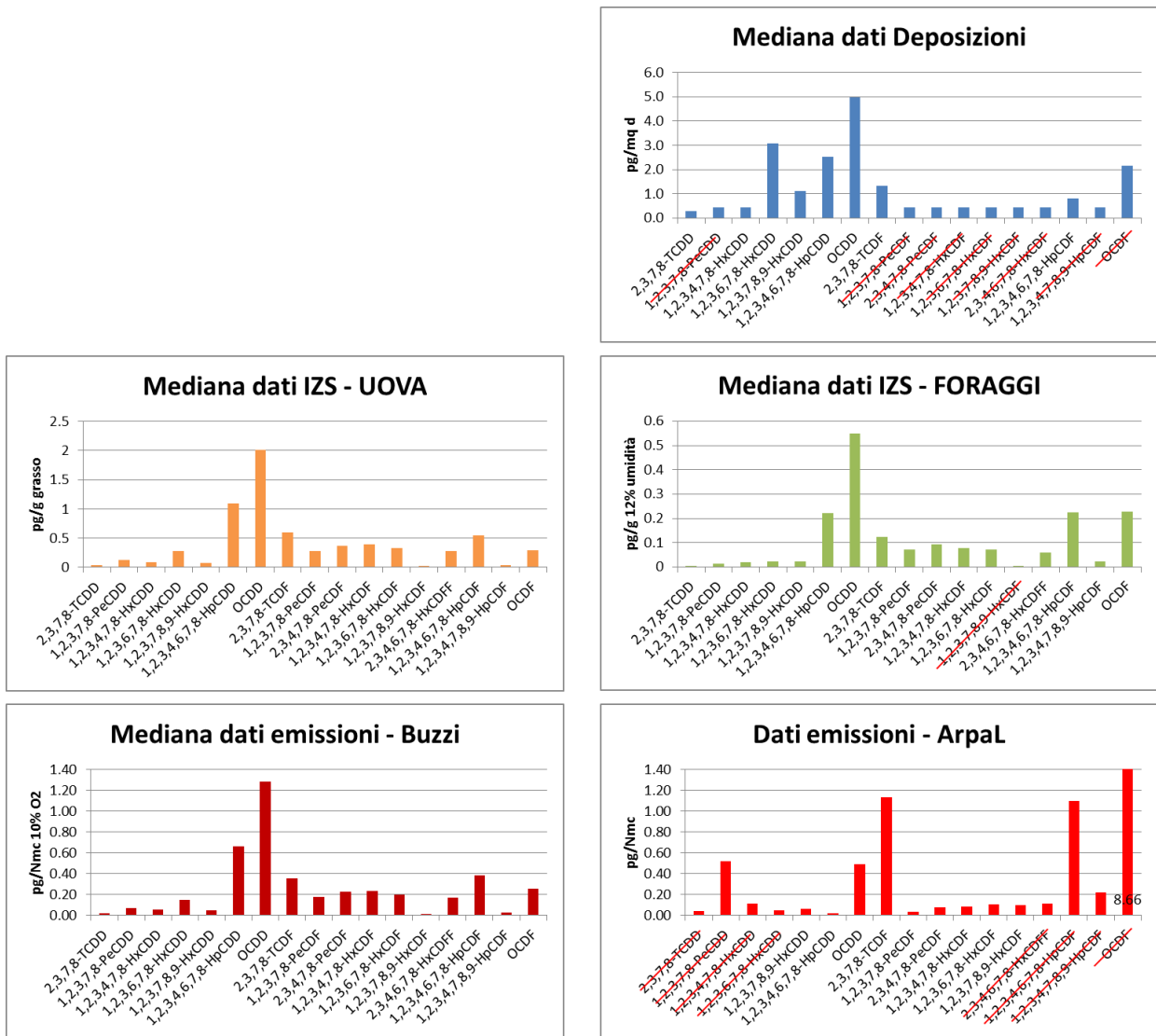


Figura 5: fingerprint di PCDD/F nei vari casi di studio messi a confronto.

Classe PCB-DL

Relativamente alla classe PCB-DL sono state considerate tutte le sei serie. Alcuni dei 12 congeneri sono stati sempre inferiori all'LOQ (PCB#126) o spesso inferiori all'LOQ (PCB#81, #114, #169 e #189); in generale le determinazioni dei PCB-DL sono risultate spesso superiori al LOQ, per queste sostanze il confronto fra fingerprint risulta pertanto statisticamente più significativo rispetto a PCDD/PCDF. Nei grafici di Figura 6 sono stati sovrapposti i fingerprint delle varie stazioni, a sinistra quelli rilevati nel 2018 e, a destra, nel 2019. Emerge quanto già indicato in precedenza, ovvero che i flussi maggiori si sono rilevati a MZI, seguito da MSE, Fanna ed infine Morsano, con una maggiore abbondanza nel periodo freddo, eccetto che per il sito di Campagna che, nei periodi estivi, è stato caratterizzato da flussi anche maggiori rispetto a MZI. I congeneri più abbondanti sono risultati il PCB#118 e il PCB#105 che insieme determinano anche l'80% del totale dei congeneri. Si segnalano inoltre i congeneri PCB#156 e PCB#167.

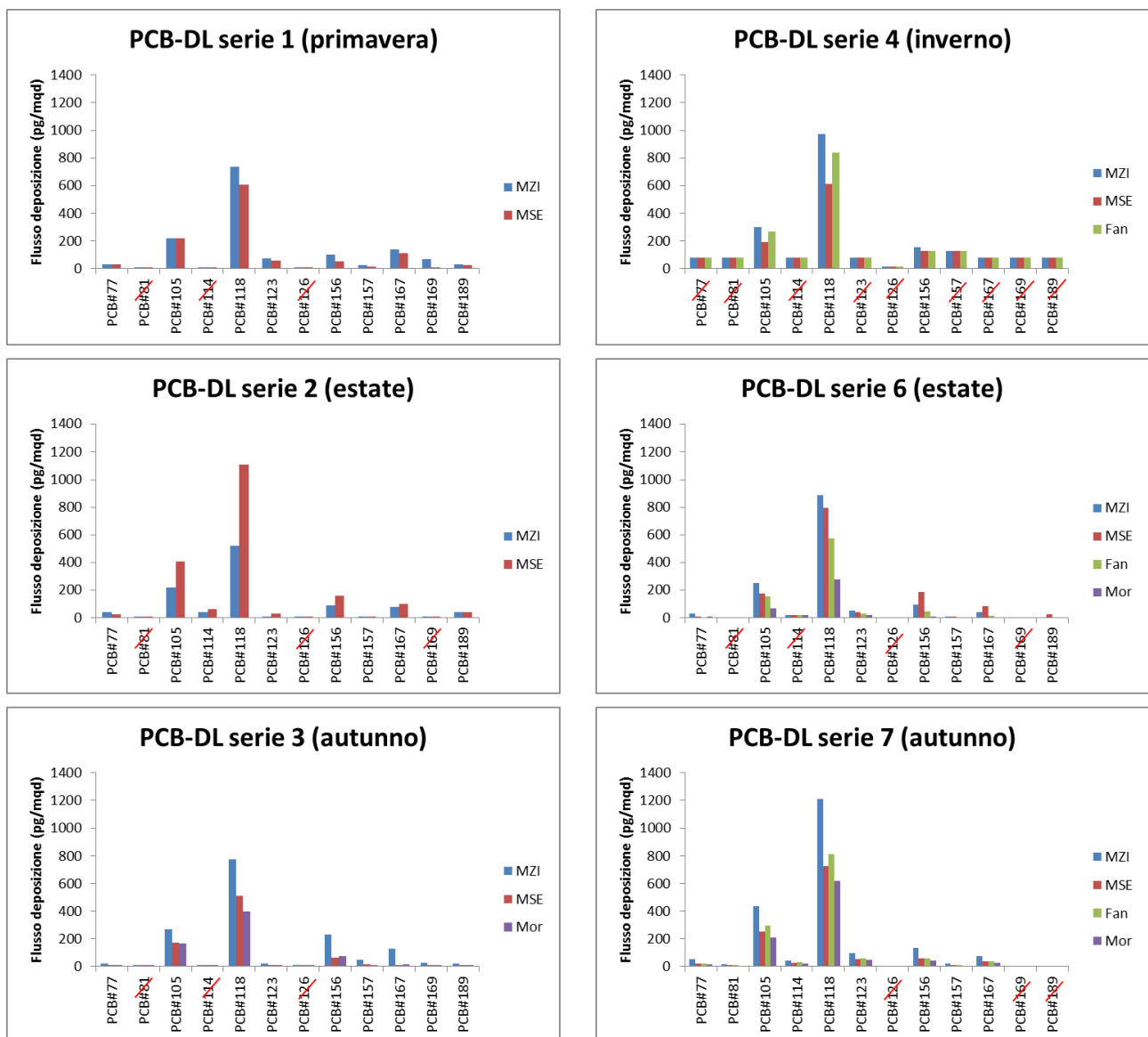


Figura 6: fingerprint di PCB-DL riscontrati nei quattro siti nelle serie 1, 2, 3, 4, 6 e 7.

Si riportano in Figura 7 i grafici delle abbondanze relative percentuali dei vari congeneri per singolo sito/serie. Anche con questa rappresentazione dei dati non si osservano grosse variazioni da caso a caso, anche se in alcune situazioni risultano più presenti i congeneri PCB#156 e PCB#167 (in alcuni casi presso MZI in altri presso MSE) a scapito dei congeneri tipicamente più abbondanti (PCB#105 e PCB#118). Se si prende come riferimento la serie 7 (che è la più completa) si osserva una stretta coincidenza fra le abbondanze percentuali dei quattro siti che differiscono fra di loro solo per le quantità assolute depositate (già descritte in precedenza); in particolare anche il sito di fondo di Morsano al T.to presenta la stessa distribuzione dei tre siti del maniagheese.

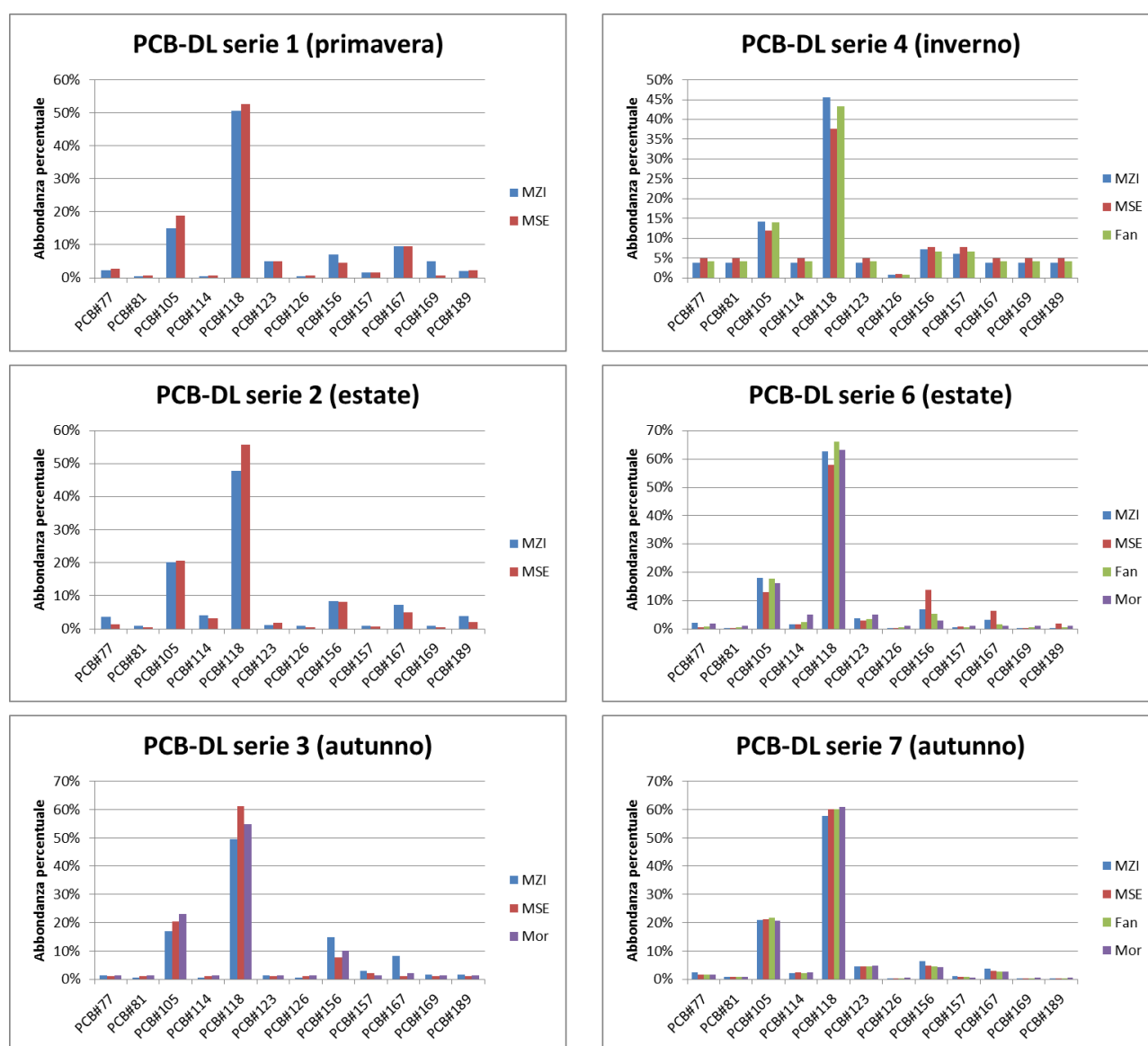


Figura 7: abbondanze relative percentuali dei vari congeneri PCB-DL nei 4 siti per le 6 serie in esame.

Vista la sostanziale somiglianza dei fingerprint delle deposizioni di PCB-DL nelle diverse serie e posizioni, è stato possibile raggrupparle tutte calcolandone la mediana (MZI, MSE, FAN e MOR) al fine di effettuare una più semplice comparazione con i fingerprint dei PCB-DL ottenuti dallo studio IZS, nelle emissioni a camino e nel progetto Monarpop. Nei grafici di Figura 8 si osservano come i profili siano tutti molto simili, compreso lo studio Monarpop che si riferisce alla libera atmosfera, monitorando questi inquinanti in vetta alle Alpi. Per quest'ultimo si segnalano comunque i flussi inferiori di un ordine di grandezza rispetto a quelli osservati nel pordenonese che in parte potrebbe essere spiegata proprio dalle postazioni remote nelle quali si è svolto lo studio Monarpop.

Fingerprint PCB-DL:

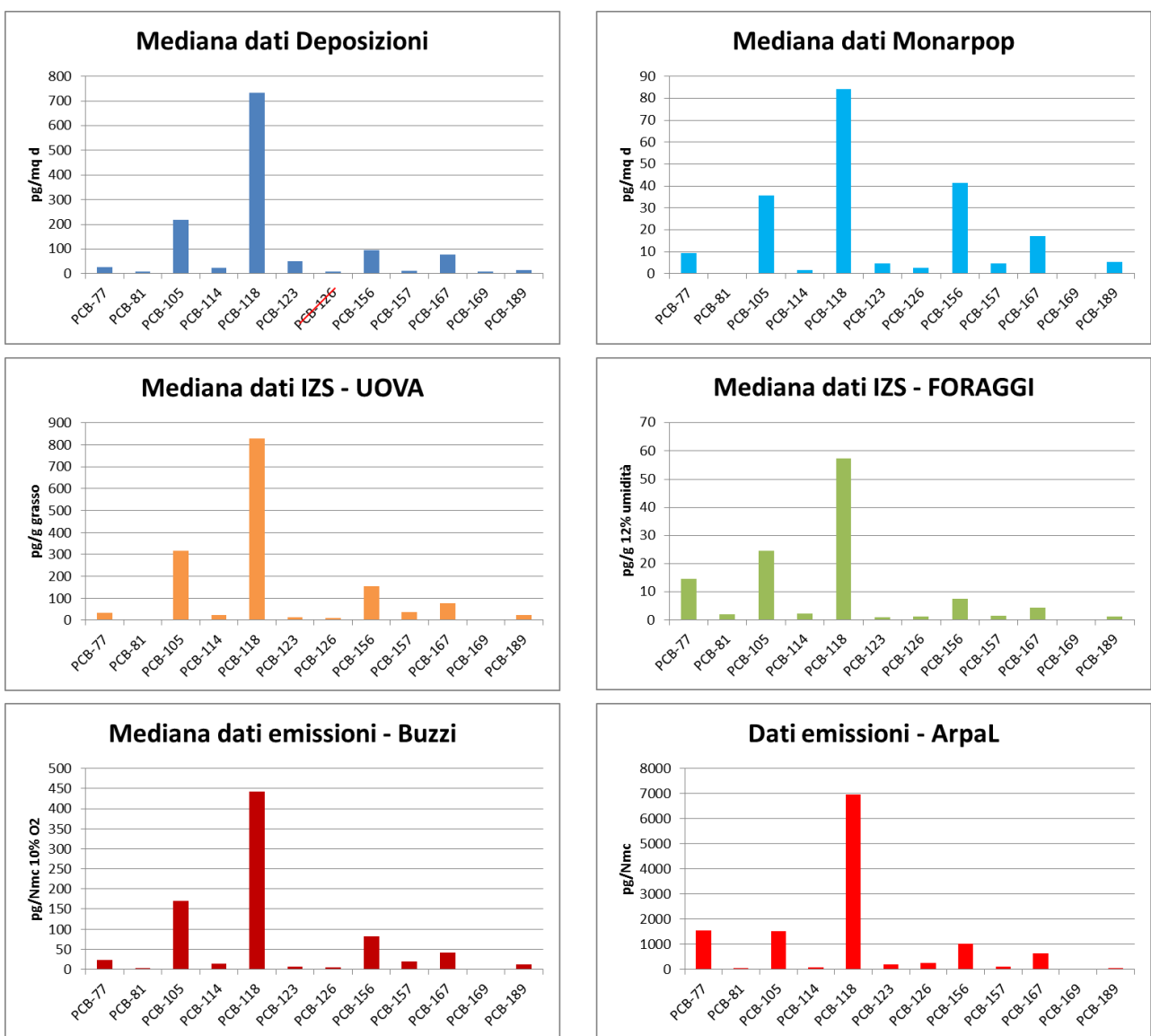


Figura 8: fingerprint di PCB-DL nei vari casi di studio messi a confronto.

Classe PCB-NDL

Anche per i PCB-NDL sono state considerate tutte le sei serie. Tutti i sei congeneri PCB-NDL sono sempre stati superiori al LOQ (tranne per il PCB#180 di MSE alla quarta serie) e quindi il confronto fra fingerprint dei PCB-NDL risulta, in linea di principio, quello statisticamente più robusto. Nei grafici di Figura 9 sono stati sovrapposti i fingerprint delle varie stazioni, a sinistra quelli rilevati nel 2018 e, a destra, nel 2019. Emerge quanto già indicato in precedenza, ovvero che i flussi maggiori si sono rilevati a MZI, seguono MSE, Fanna ed infine Morsano al T.to con una maggiore abbondanza nel periodo freddo, eccetto che per il sito di Campagna di Maniago che nei periodi estivi è stato caratterizzato da flussi anche maggiori rispetto a MZI. In questo caso, al netto delle rispettive abbondanze, si evidenziano fingerprint sempre differenti che non trovano né una sitospecificità né una specificità stagionale. Per questa eterogeneità che si è evidenziata non è nemmeno semplice fare una classifica dei congeneri più abbondanti. La serie 4 è diversa dalle altre forse a causa della limitata durata del campionamento e presenta un massimo per il congenere PCB#52, le serie 1, 2 e 3 hanno un trend piuttosto simile fra loro, con un picco massimo per il PCB#153, infine le serie 6 e 7 presentano un ulteriore picco massimo (il PCB#101) oltre al già segnalato PCB#153.

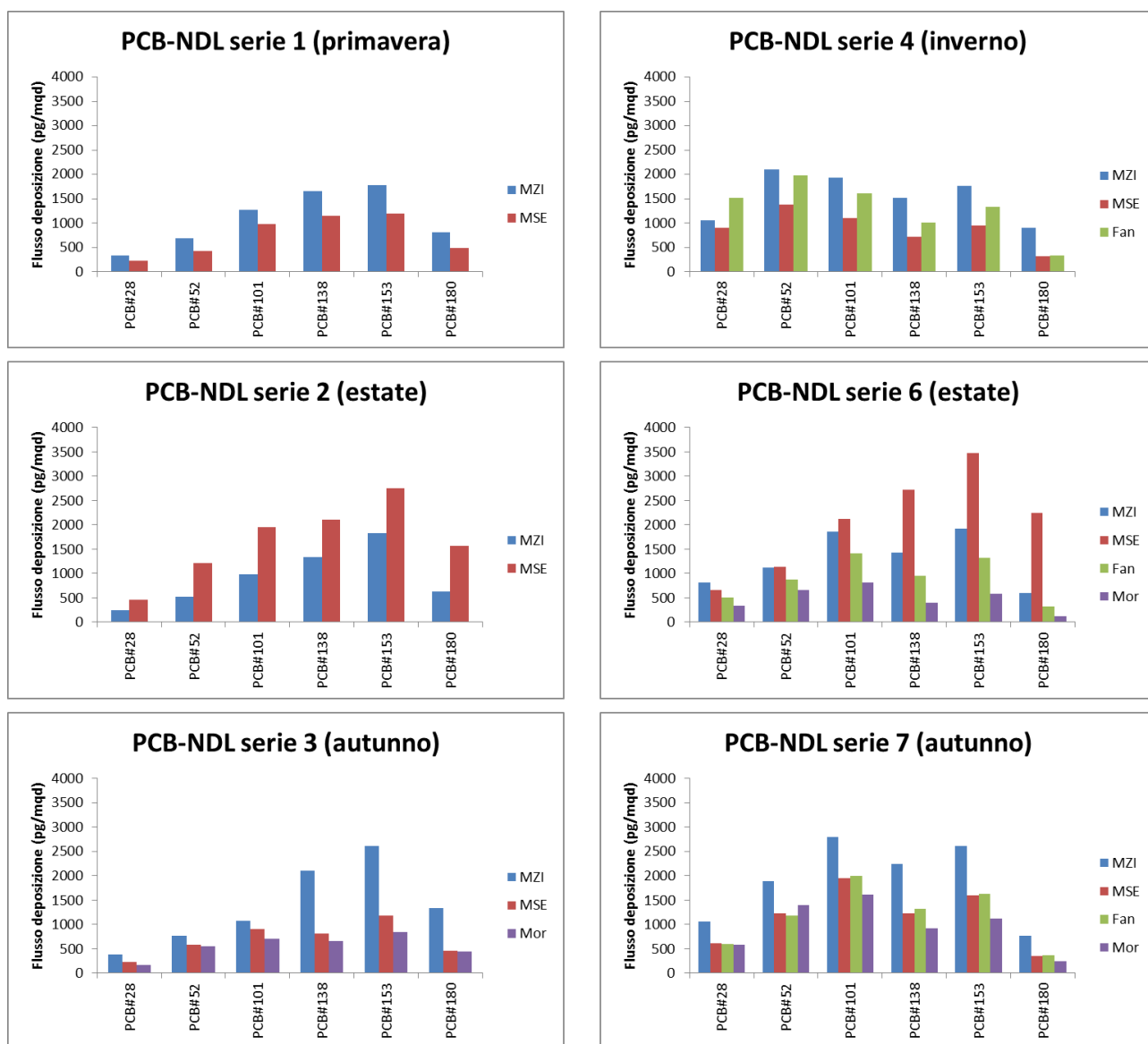


Figura 9: fingerprint di PCB-NDL riscontrati nei quattro siti nelle serie 1, 2, 3, 4, 6 e 7.

Analogamente a quanto fatto per i PCB-DL, si riportano in Figura 10 i grafici delle abbondanze relative dei PCB-NDL. Se si osserva la serie 7 (come suggerito nel caso dei PCB-DL) si può notare che nel sito di fondo (Morsano al T.to) si ha una preponderanza dei congeneri a minor peso molecolare (PCB#28, PCB#52, PCB#101) mentre negli altri tre siti, in maniera comunque piuttosto variabile, si osserva un incremento dell'abbondanza dei congeneri più clorurati (PCB#138, PCB#153, PCB#180).

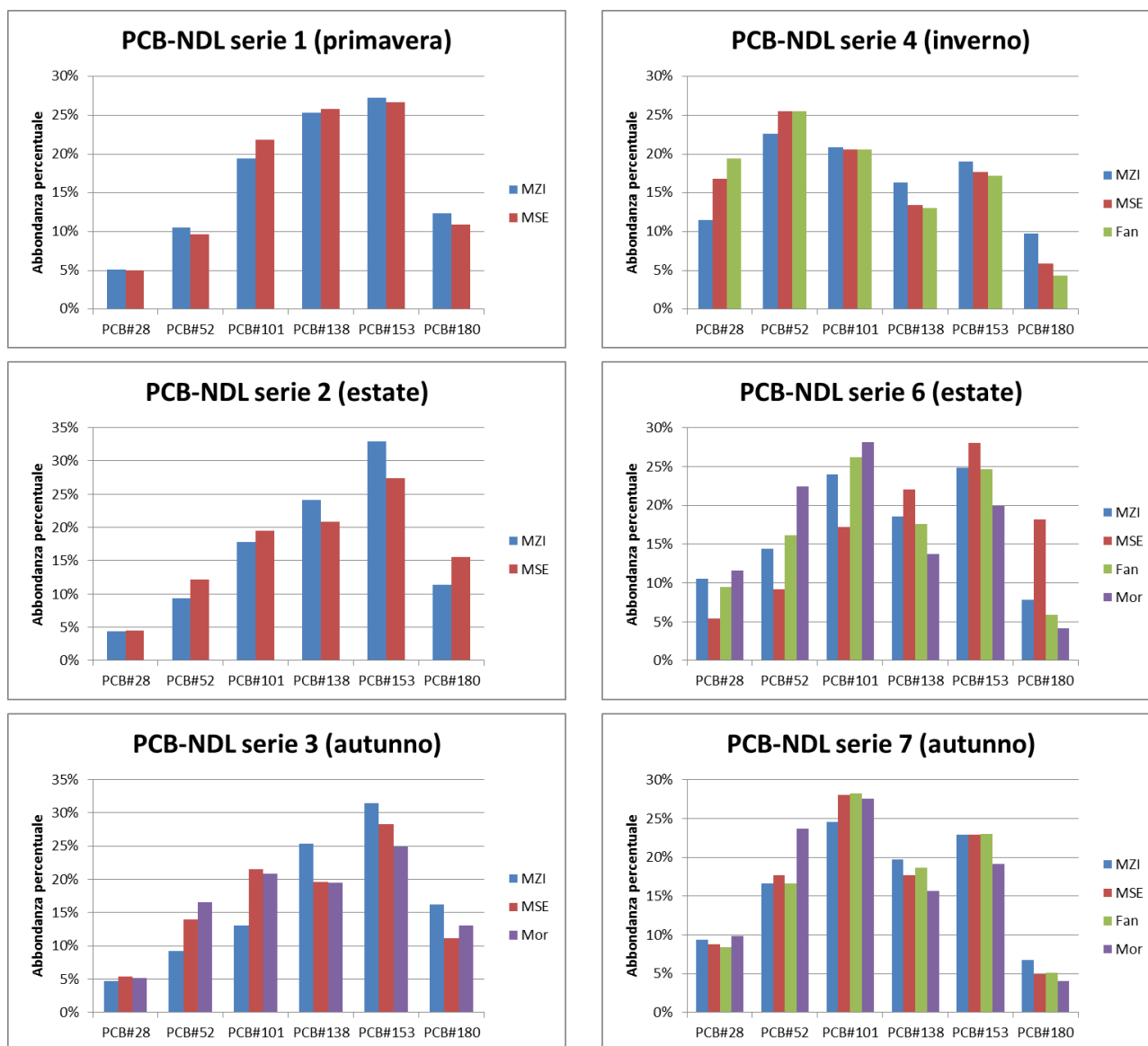


Figura 10: abbondanze relative percentuali dei vari congeneri PCB-NDL nei 4 siti per le 6 serie in esame.

Analogamente a quanto fatto con gli altri microinquinanti, anche per i PCB-NDL è stato possibile effettuare un confronto con gli esiti degli studi IZS e delle emissioni a camino (solo ArpaL) oltre che con il progetto Monarpop. Nei grafici in Figura 11 si osserva che il profilo mediano delle deposizioni si discosta rispetto agli altri a causa della presenza più marcata dei congeneri PCB#52 e PCB#101. Tali congeneri, come evidenziato nei grafici precedenti, si accentuano nelle serie deposimetriche 6 e 7 e per tutti i 4 siti indagati.

Fingerprint PCB-NDL:

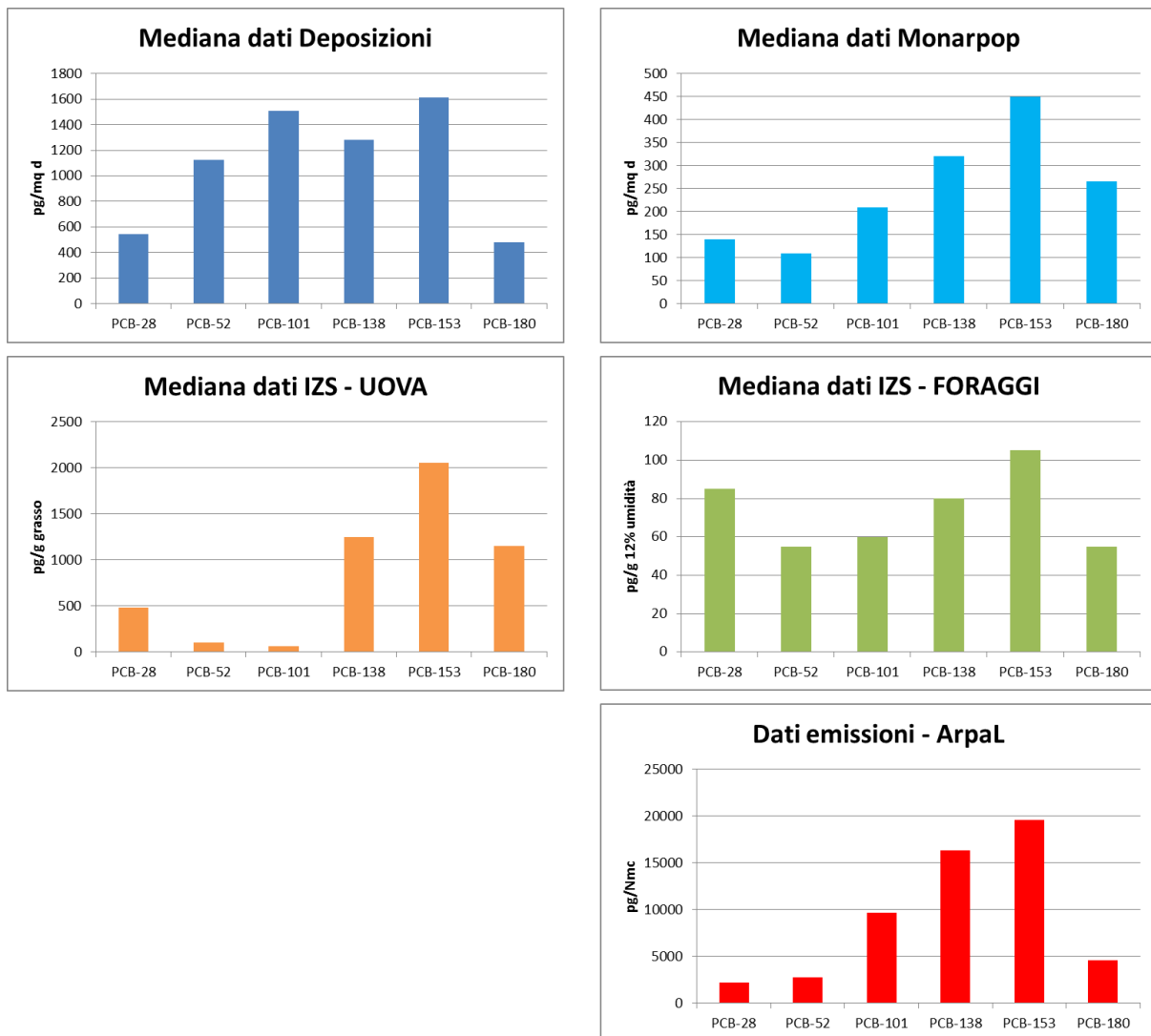


Figura 11: fingerprint di PCB-NDL nei vari casi di studio messi a confronto.

RIASSUNTO GRAFICO

Al fine di agevolare, ancorché in maniera qualitativa, il confronto tra i diversi fingerprint ottenuti nelle diverse matrici ambientali, biologiche e nelle diverse postazioni sono di seguito riportati gli spettri normalizzati delle mediane dei dati raccolti nei vari studi

Per quanto riguarda le PCDD e i PCDF, il confronto grafico di Figura 12 mostra come le deposizioni rilevate nel maniaghese siano caratterizzate da una maggior presenza delle HxCDD rispetto alle rilevazioni effettuate nelle uova, nei foraggi e nelle emissioni a camino del cementificio BUZZI.

Per quanto riguarda i PCB-DL, il loro spettro (fingerprint) risulta molto simile nelle deposizioni, nelle matrici biologiche (uova e foraggi), nelle rilevazioni a camino del cementificio BUZZI e nelle deposizioni rilevate durante il progetto Monarpop sull'arco alpino a riprova della presenza ubiquitaria di questo tipo di sostanze. Alcune piccole differenze si osservano nella percentuale dei PCB#77, PCB#105 e PCB#118 tra le emissioni a camino del cementificio BUZZI e nelle uova, mentre più simili sembrano gli spettri dei PCB-DL nelle deposizioni e nelle uova e foraggi.

Per quanto riguarda i PCB-NDL, il loro spettro (fingerprint) presenta una maggiore diversificazione tra le diverse tipologie di matrici (e.g., uova, foraggi, deposizioni) e punti di misurazione (e.g., postazioni di misura delle deposizioni, misure a camino). La quantità di misure a disposizione non è sufficiente a dare indicazioni chiare relativamente al trasferimento tra le diverse metrici (e.g., dalle deposizioni alle matrici biologiche) o tra emissioni e deposizioni, ma è tale da indicare l'opportunità di ampliare quanto più possibile il numero di congeneri dei PCB al fine di individuare possibili le possibili sorgenti di emissione/reimmissione di queste sostanze.

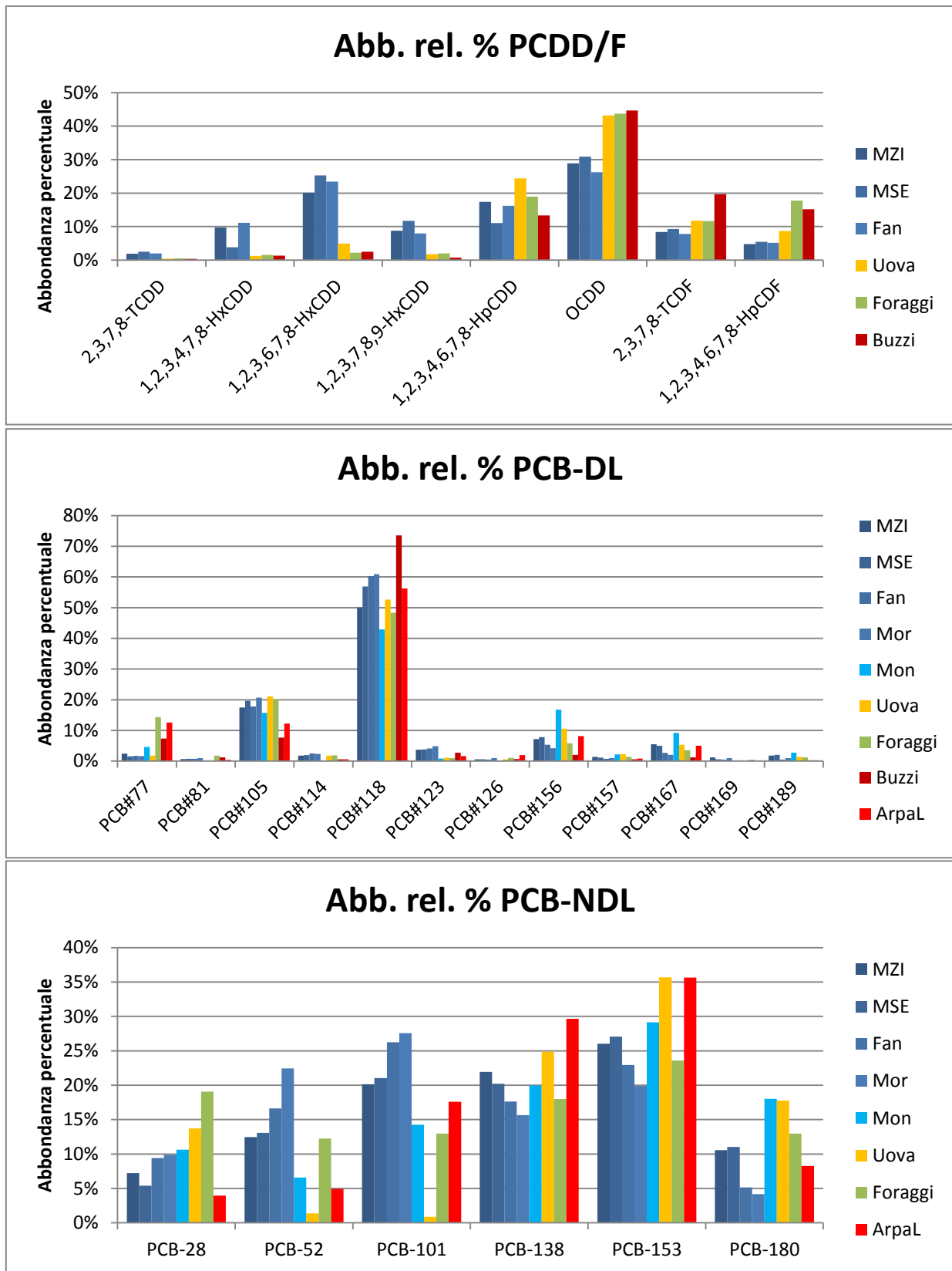


Figura 12: abbondanze relative percentuali dei vari congeneri PCDD/PCDF/PCB-DL e PCB-NDL nelle diverse matrici e nelle diverse campagne di monitoraggio e misura.

4. CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha consentito di mettere a punto una metodica e un pacchetto analitico adatto a poter ottenere informazioni ambientali tali da poter essere utilizzate sia a stimare il carico di deposizioni per le diverse tipologie di microinquinanti organici che per individuare i fingerprint delle diverse famiglie di microinquinanti nelle deposizioni in modo da poter individuare gli eventuali impatti derivanti da sorgenti locali.

Dal punto di vista delle evidenze sperimentali è emerso che le deposizioni maggiori di microinquinanti organici (intesi come la somma dei vari congeneri PCDD/PCDF e PCB) si sono registrate nei pressi della zona industriale di Maniago mentre le deposizioni minori si sono osservate a Morsano al Tagliamento (sito di fondo suburbano, distante più di 30 km dalla zona del maniaghese) dove, almeno relativamente alla somma dei PCB, si sono ottenuti valori medi pari a circa un quarto rispetto al dato della Zona Industriale di Maniago. I siti di Campagna e Fanna presentano valori intermedi tra questi due.

Analizzando la stagionalità è emerso che le deposizioni più cospicue si sono rilevate nei periodi freddi sia per PCDD/PCDF che per PCB. Questa evidenza è coerente con il fatto che le deposizioni sono fortemente dipendenti dalle precipitazioni (le deposizioni umide sono di due ordini di grandezza rispetto a quelle secche) che sono mediamente più presenti nel periodo freddo. Questa ipotesi viene anche avvalorata dall'osservazione del medesimo andamento stagionale osservato anche nel progetto EU Monarpop. In riferimento all'andamento stagionale, una peculiarità emersa è stata quella della maggior quantità di PCB osservati nel periodo estivo presso Campagna di Maniago.

Passando all'analisi dei fingerprint delle varie classi di composti sono emerse le evidenze riportate di seguito.

Per PCDD/PCDF i fingerprint sono poco definiti a seguito della relativamente bassa quantità di deposizioni di queste sostanze che le colloca nei pressi della rilevabilità strumentale. Nonostante ciò, si sono verificate delle particolarità riguardo alle diossine 1,2,3,6,7,8-HxCDD e 1,2,3,7,8,9-HxCDD. Esse sono risultate più abbondanti nel periodo estivo a differenza di quanto suggerito dalla letteratura, secondo cui le diossine provengono in buona parte dal riscaldamento domestico e quindi sono preponderanti in inverno. Queste diossine, inoltre, sono pressoché assenti sia nei fingerprint di uova e foraggi raccolti in zona (studio IZS) sia nei fingerprint delle emissioni a camino del cementificio Buzzi Unicem. Non è dunque ancora chiara la loro origine.

Per i PCB-DL i fingerprint espressi in abbondanza percentuale riguardo ai quattro siti esaminati (con particolare riferimento alla serie 7) non hanno evidenziato differenze tali da suggerire un impatto specifico presso i siti maniaghesi diverso da quello che si ha nel sito di fondo di Morsano. Lo stesso fingerprint evidenziato anche in uova, foraggi ed emissioni, porta a intendere questi inquinanti come ubiquitari su scala macroscopica.

Passando infine all'analisi dei fingerprint dei PCB-NDL, che sono stati i composti meno problematici dal punto di vista analitico, non presentando mai valori al di sotto del limite di quantificazione, sono emerse

ampie differenze da serie a serie e da postazione a postazione, a riprova dell'importanza di utilizzare un'ampia serie di congeneri PCB per individuare eventuali impatti derivanti da sorgenti locali..

In questo contesto, si sottolinea l'interesse ad indagare ulteriormente le deposizioni nel sito di Campagna di Maniago, nel quale sono state evidenziate deposizioni maggiori nel periodo estivo per molti PCB, soprattutto quelli a maggior peso molecolare (fra cui i PCB-DL #118, #156, #157, #167 e #189 e i PCB-NDL #138, #153 e #180).

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E SITOGRAFICI

Progetto EU Alpine Space Monarpop

<http://www.monarpop.at/>

Pubblicazione APAT su Diossine, Furani e PCB

<https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/quaderni/laboratorio/diossine-furani-e-pcb>

Zagolin L., Marson G., Patti S. (2018) Livelli di tossicità di diossine, furani e PCB dioxin like in aria ambiente nel Veneto, Ingegneria dell'ambiente, Vol 5 n. 3/2018, 187-198

APPENDICE 1

Concentrazioni di diossine, furani e PCB misurate a camino negli autocontrolli Buzzi di Febbraio, Luglio e Ottobre 2018 effettuato da ARPA FVG presso il cementificio Buzzi Unicem S.p.A. A fianco i dati ottenuti dalle misure effettuate in maggio 2019 da Arpa Lombardia.

Parametro	Conc. (pg/Nmc al 10% O ₂)			Conc. (pg/Nmc)
	Feb.'18	Lug.'18	Ott.'18	Mag.'19
2,3,7,8-TCDD	0.11	0.02	0.09	<0.04
1,2,3,7,8-PeCDD	0.27	0.02	0.06	<0.52
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.20	0.04	0.30	0.11
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.50	0.11	0.56	<0.05
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.26	0.04	0.14	<0.06
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.00	0.39	3.00	0.02
OCDD	6.67	0.03	13.33	0.49
2,3,7,8-TCDF	1.79	3.34	4.42	1.13
1,2,3,7,8-PeCDF	1.20	0.49	0.90	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	2.19	1.38	1.18	0.08
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.97	0.74	0.45	0.08
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.00	0.58	0.23	0.11
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.11	0.27	0.27	0.10
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.14	0.04	0.09	<0.11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.40	0.71	0.60	<1.10
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.00	0.06	0.10	<0.22
OCDF	13.33	0.03	1.33	<8.66
PCB#77	8.1	29.1	527.6	1559.7
PCB#81	2.1	4.8	121.2	51.9
PCB#105	14.8	31.5	48.8	1520.8
PCB#114	1.1	2.3	3.6	76.5
PCB#118	149.0	292.0	139.5	6968.8
PCB#123	5.3	16.4	21.2	206.1
PCB#126	2.0	2.5	3.4	239.9
PCB#156	5.2	8.2	10.4	1012.6
PCB#157	1.4	2.3	2.7	99.8
PCB#167	2.4	5.9	6.6	619.7
PCB#169	0.7	1.2	0.8	3.9
PCB#189	0.8	0.9	1.5	31.1
PCB#28	---	---	---	2171.7
PCB#52	---	---	---	2704.6
PCB#101	---	---	---	9677.3
PCB#138	---	---	---	16307.7
PCB#153	---	---	---	19597.0
PCB#180	---	---	---	4544.3

APPENDICE 2

Dati tratti dallo studio Monarpop. Si tratta di flussi deposimetrici espressi in pg/mq/d. A = spring summer 2005; B = summer 2005 late winter 2006; C = late winter summer 2006; D = summer autumn 2006; E = autumn 2006 late winter 2007; F = late winter spring 2007

	Weissfluhjoch						Zugspitze						Sonnblick					
	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
PCB_77	9.3	8	8.4	24	8.2		11	9.5	7.2	23	13		12	9.5	7.2	8.7	34	14
PCB_81	0.29						0.46						0.41					
PCB_105	42	33	27	68	33	62	37	34	22	78	55	28	31	34	22	75	68	50
PCB_114	1.5						1.7						1.3					
PCB_118	86	61	52	110	71	250	82	76	64	170	250	130	63	76	64	130	760	120
PCB_123	1.5	1.4	1.2		4.6		14		4.7	9.8			1.3		4.7		43	
PCB_126	2.6						2.6						2.1					
PCB_156	28	19	15	41	24	190	33	65	25	140	100	70	24	65	25	42	290	86
PCB_157	5.4	3	2.4	4.4		13	4.8	6.7	4.1	13	12	4.8	3.9	6.7	4.1		17	
PCB_167	14	8.6	7.1	15	11	68	17	28	17	52	76	21	12	28	17		240	41
PCB_169	0.37						0.43						0.38					
PCB_189	3.9	2.9	2.1	3.6	6.3	19	5.3	16	5.2	24	27	7.8	3.9	16	5.2			
PCB_28	81	110	84	210	160	220	140	260	110	100	140	98	120	170	130	240	210	160
PCB_52	63	59	54	160	99	200	94	130	76	240	300	120	70	80	65	160	350	130
PCB_101	160	91	94	240	200	760	190	220	200	650	1500	370	140	120	110	330	2300	430
PCB_138	230	160	100	350	290	980	250	420	270	1200	1100	470	200	230	150	430	3400	590
PCB_153	390	210	150	480	360	1700	420	540	400	1800	3900	580	280	270	200	700	12000	930
PCB_180	180	130	100	280	250	1300	230	560	230	1000	1200	440	180	200	140	390	4600	860



Copyright © ARPA FVG, maggio 2017. This work is released under the terms of the license Creative Commons Attribution NonCommercial / ShareAlike. Information on how to request permission may be found at: crma@arpa.fvg.it