



APAT

**Agenzia per la protezione
dell'ambiente e per i servizi tecnici**

Diossine Furani e PCB

Informazioni legali

L'Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici o le persone che agiscono per conto dell'Agenzia stessa non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

La pubblicazione è stata elaborata dal Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali, Settore Studi e Valutazione (APAT) e fa parte delle attività svolte da APAT nell'ambito del cosiddetto "Progetto DIossina" conseguente la Legge n. 268/2003, coordinato e diretto dall'ing. Roberto Mussapi.

Il documento finale è stato revisionato con la cortese collaborazione di:

- dr.ssa Loredana Musmeci, Direttore del Reparto Igiene del Suolo e Rifiuti, Istituto Superiore di Sanità;
- prof. Giuseppe Raspa, Università degli Studi "La Sapienza" di Roma, Dip.to di Ingegneria Chimica, dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia;
- prof. Antonio Di Guardo, Università dell'Insubria di Como, Department of Chemical and Environmental Sciences.

Si desidera ringraziare per l'interesse ed il supporto ricevuto il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio ed in particolare il Capo Gabinetto, prof. Paolo Togni.

Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici

Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma

Direzione

www.apat.it

Coordinamento tipografico e distribuzione

Olimpia Girolamo

ISBN 88-448-0173-6

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Impaginazione e stampa

I.G.E.R. srl - Viale C. T. Odescalchi, 67/A - 00147 Roma

Finito di stampare nel mese di febbraio 2006

INDICE

PREMESSA	3
1. DATI GENERALI	5
1.1 Bioaccumulo	8
1.2 Fattore di Tossicità Equivalente	8
1.3 Effetti sulla salute umana e sugli organismi	10
<i>Effetti sulla salute umana</i>	10
<i>Effetti sugli organismi</i>	11
2. COMPORTAMENTO E DISTRIBUZIONE AMBIENTALE	13
2.1 Ambiente atmosferico	13
2.2 Ambiente terrestre	14
2.3 Ambiente acquatico	14
2.4 Assorbimento e contaminazione nei vegetali	15
2.4.1 Assorbimento radicale	16
2.4.2 Volatilizzazione di diossine dal suolo	17
2.4.3 Deposizione atmosferica	17
2.5 Valori di fondo nei comparti ambientali	18
3. COME SI FORMANO LE DIOSSINE	19
3.1 Sorgenti primarie	23
3.1.1 Processi chimici-industriali	23
3.1.2 Processi di combustione	24
<i>Incenerimento di RSU</i>	25
<i>Incenerimento di fanghi di depurazione</i>	25
<i>Combustione nei motori (trasporti)</i>	25
<i>Combustione di legno</i>	25
3.1.3 Sorgenti di combustione incontrollate	26
<i>Incendi accidentali ed all'aperto</i>	26
<i>Incendi boschivi</i>	26
3.1.4 Processi di raffinazione e fusione dei metalli	26
3.1.5 Processi per la produzione di cemento	26
4. POLICLOROBIFENILI (PCB)	27
4.1 Dati generali	27

5. LE CONTAMINAZIONI E GLI INCIDENTI PIÙ RILEVANTI	
LEGATI ALLE DIOSSINE	31
5.1 Nitro, Virginia USA (1949)	32
5.2 Midland, USA (Anni '60)	32
5.3 VIETNAM (1963-1975)	34
5.4 Bolsover, INGHILTERRA (1968)	36
5.5 Times Beach, USA (1971)	36
5.6 Seveso, ITALIA (1976)	37
5.7 FRANCIA (1998)	40
5.8 BELGIO (1999)	40
 APPENDICE 1: STRUMENTI DI CONTROLLO NAZIONALI ED INTERNAZIONALI	 43
La politica e i programmi internazionali di controllo	43
La normativa Comunitaria	44
LE NORME E I LIMITI PER LE DIOSSINE	45
<i>Normativa in campo alimentare</i>	45
<i>Normativa e linee guida in campo ambientale</i>	47
Emissioni in atmosfera	47
Acque destinate al consumo umano	49
Acque superficiali	50
Acque sotterranee	50
Sedimenti	50
Suolo	51
Scarichi	52
Fanghi	52
Rifiuti	53
<i>Limiti di esposizione occupazionale</i>	53
<i>Imballaggio ed etichettatura</i>	54
LE NORME E I LIMITI PER I PCB	54
<i>Normativa in campo alimentare</i>	54
<i>Normativa e linee guida in campo ambientale</i>	56
Emissioni in atmosfera	56
Incenerimento di rifiuti	56
Acque destinate al consumo umano	57
Acque superficiali	57
Acque sotterranee	58
Sedimenti	58
Biota	59
Suolo	59
Scarichi	60
Fanghi	60
Rifiuti	61
<i>Restrizioni sulla commercializzazione e l'uso di sostanze chimiche</i>	63
<i>Limiti di esposizione occupazionale</i>	63
<i>Imballaggio ed etichettatura</i>	63
 BIBLIOGRAFIA	 65
 GLOSSARIO	 69

PREMESSA

Il presente opuscolo è stato redatto per raccogliere in modo unitario le informazioni di base di natura tecnica, scientifica e giuridica relative alle diossine, furani e policlorobifenili. Il lavoro non si rivolge esclusivamente a un pubblico specializzato e pertanto è stato redatto con un taglio divulgativo per facilitarne la comprensione ad un pubblico più vasto, pur rimanendo fedele alla sua funzione di strumento di studio o analisi per lettori del settore scientifico e per il personale delle Pubbliche amministrazioni e dei settori produttivi, che si trova a dover gestire le problematiche conseguenti la scoperta della presenza di tali inquinanti nell'ambiente o in taluni prodotti alimentari.

Diossine, furani e policlorobifenili costituiscono tre delle dodici classi di inquinanti organici persistenti riconosciute a livello internazionale: si tratta di prodotti particolarmente stabili e riconosciuti come tossici sia per l'ambiente che per l'uomo.

Le diossine sono sostanze che vengono immesse nell'ambiente da numerose sorgenti, presentano una certa mobilità nei confronti delle diverse matrici ambientali, hanno una struttura chimica stabile ed una considerevole vita media.

Le diossine possono determinare un inquinamento cronico, pressoché ubiquitario e possono dar luogo ad eventi che, con una nuova accezione del termine, potremmo definire "emergenze ambientali". Infatti, si possono verificare situazioni in cui vi siano particolari catene alimentari che, attraverso fenomeni di bioaccumulo e pratiche/abitudini antropiche, portino le concentrazioni a livelli pericolosi per l'ambiente e/o l'uomo anche a fronte di una presenza di inquinanti bassa, o addirittura bassissima, che non comporterebbe rischi immediati e chiaramente identificabili.

La gestione di queste situazioni richiede studi ambientali, anche complessi, che consentano di individuare particolari pratiche/abitudini antropiche e eventuali catene alimentari critiche per l'uomo, o gli animali, ed infine l'adozione di strumenti conoscitivi quali l'analisi di rischio per valutare la necessità e la tipologia delle possibili azioni mitigative o contenitive.

Nel primo capitolo si forniscono le informazioni essenziali su cosa siano le "*diossine*", intendendo con questo termine scritto in corsivo l'insieme delle diossine e dei furani, e si introducono concetti fondamentali quali quelli di "biodisponibilità",

“bioaccumulo” e “bioconcentrazione” che meglio consentono di capire come sorgano problemi per la salvaguardia dell’ambiente o per la difesa della salute.

Nel secondo capitolo si descrive il “destino ambientale” di questi inquinanti, ovvero come una volta prodotti ed immessi nell’ambiente si distribuiscano nelle diverse matrici ambientali (suolo, sedimenti, acque).

Nel terzo si descrive come questi inquinanti vengano prodotti e si introducono alcuni concetti essenziali quali quelli di “sorgenti primarie e secondarie”, “precursore” e “riserva ambientale”. A questo proposito è opportuno ribadire che le *diossine* non vengono mai prodotte deliberatamente e che si tratta invece di particolari sottoprodotti indesiderati di taluni processi chimici e/o di combustione.

Nel quarto capitolo vengono descritti i policlorobifenili che si presentano, in molti casi, con le stesse problematiche di tossicità per l’uomo e l’ambiente viste per le *diossine*. In tale contesto è opportuno segnalare quel particolare gruppo di congeneri individuati come “diossina simili” più volte appaiati alle *diossine* nelle analisi e valutazioni delle conseguenze ambientali.

Nel quinto capitolo vengono riportati gli eventi incidentali (e non) caratterizzati da rilevanti conseguenze sanitarie e ambientali che hanno concorso a favorire un processo conoscitivo e normativo su tali sostanze e un progressivo livello di controllo e salvaguardia per la protezione dell’ambiente e della salute umana.

In appendice si è tentato di organizzare una sinossi delle attuali normative, internazionali e nazionali, che consenta al lettore di avere immediati riferimenti giuridici sulle norme e sui limiti di concentrazione in campo alimentare e ambientale e, ove non esistenti in ambito nazionale, si sono riportati a titolo informativo normative estere, quali quella canadese e statunitense.

Alcune volte, nel testo, si incontreranno termini segnati da un asterisco: con ciò si intende un rinvio al glossario finale in cui si è tentato, per tutti quei concetti di non immediata comprensione ovvero per le unità di misura, di fornire una definizione chiara ed il più possibile orientata a supportare gli sforzi di comprensione dei non addetti ai lavori.

1. DATI GENERALI

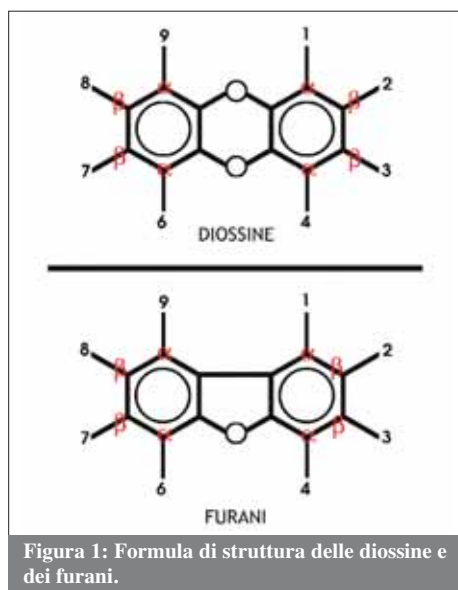
Con il termine generico di “*diossine*” si indica un gruppo di 210 composti chimici aromatici policlorurati, ossia formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro, divisi in due famiglie: dibenzo-p-diossine (PCDD o propriamente “diossine”) e dibenzo-p-furani (PCDF o “furani”). Si tratta di idrocarburi aromatici clorurati, per lo più di origine antropica, particolarmente stabili e persistenti nell’ambiente, tossici per l’uomo, gli animali e l’ambiente stesso; le diossine e i furani costituiscono

infatti due delle dodici classi di inquinanti organici persistenti¹ riconosciute a livello internazionale dall’UNEP².

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

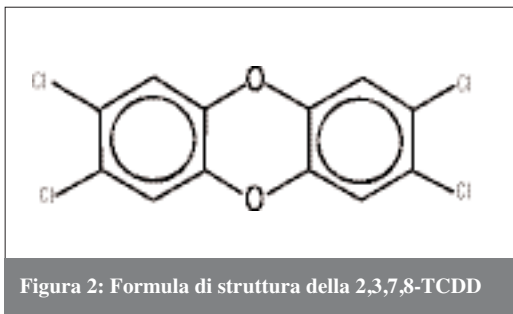
La tossicità* delle *diossine* dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro sull’anello aromatico, le più tossiche possiedono 4 atomi di cloro legati agli atomi di carbonio β dell’anello aromatico e pochi o nessun atomo di cloro legato agli atomi di carbonio α dell’anello aromatico (Figura 1).

Nella terminologia corrente il termine “diossina”, al singolare questa volta, è talora usato come sinonimo della 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD), ossia del congenere maggiormente tossico (unico riconosciuto possibile cancerogeno per l’uomo) che ha 4 atomi di cloro



¹ Persistent Organic Pollutants POPs*.

² United Nations Environment Programme.



nelle posizioni β e nessuno in α (Figura 2).

Di converso la diossina con maggior grado di clorurazione, vale a dire la ottaclorodibenzo-p-diossina (OCDD), presenta una tossicità bassa, comparata con quella degli altri congeneri, poiché gli atomi di cloro occupano tutte le posizioni α .

Le *diossine* sono sostanze semi-volatili, termostabili, scarsamente polari, insolubili in acqua, altamente liposolubili*, estremamente resistenti alla degradazione chimica* e biologica*. Nel suolo si legano alla frazione organica presente e, una volta adsorbite (ovvero “legate” e concentrate su una superficie, rappresentata, ad esempio, dalla fase solida del suolo), rimangono relativamente immobili: a causa della loro insolubilità in acqua non tendono a migrare in profondità. Pur essendo scarsamente idrosolubili, trovano nell’acqua un’ottima via di diffusione una volta adsorbite sulle particelle minerali ed organiche presenti in sospensione. Le caratteristiche chimico-fisiche sopra richiamate, fanno diventare tali sostanze facilmente trasportabili dalle correnti atmosferiche, e, in misura minore, dai fiumi e dalle correnti marine, rendendo così possibile la contaminazione di luoghi lontani dalle sorgenti di emissione. A causa della loro presenza ubiquitaria nell’ambiente, persistenza e liposolubilità, le *diossine* tendono, nel tempo, ad accumularsi negli organismi viventi, si accumulano cioè nei tessuti ed organi dell’uomo e degli animali. Inoltre, salendo nella catena trofica (alimentare), la concentrazione di tali sostanze può aumentare (biomagnificazione*), giungendo ad esporre a rischio maggiore il vertice di detta catena.

Modalità di ingresso di questi contaminanti nella catena alimentare

Sulla base delle conoscenze ad oggi disponibili, il meccanismo primario di ingresso delle *diossine* nella catena alimentare terrestre, sembrerebbe essere la deposizione atmosferica in fase di vapore sulle foglie delle piante e, parzialmente sul terreno, ingeriti successivamente dagli animali.

Le *diossine* sono sostanze che si accumulano nei tessuti grassi degli organismi, quindi se erba e suolo contaminati vengono ingeriti da erbivori si verifica un accumulo di queste sostanze nei grassi delle loro carni e nei grassi del latte prodotto. In generale, per aree non particolarmente interessate da emissioni a carattere industriale, la presenza di *diossine* nell’ambiente deriva, prevalentemente, non dalle emissioni attuali, ma dall’accumulo continuo e prolungato di quantità, anche piccole, di questi contaminanti nelle cosiddette “riserve ambientali”.

L’ingresso delle *diossine* nella catena alimentare acquatica avviene, soprattutto, ad opera del particolato* (deposizione secca ed umida, erosione, scarichi, ecc.) che viene trasferito nell’ambiente acquatico. La natura lipofila (affine ai grassi) delle *diossine* e la loro bassa solubilità in acqua fa sì che queste siano adsorbite ai composti organici e bioaccumulate negli organismi acquatici con diverse modalità di assunzione. L’assunzione di *diossine* da parte degli organismi acquatici avviene attraverso la bioconcentrazione* dall’acqua e il trasferimento nelle reti trofiche. La quantità di *diossine* bioaccumulate da tali organismi dipende fortemente, oltre che dalla concentrazione di *diossine* presenti nell’ambiente acquatico, dalla per-

centuale di contenuto in grasso dell'organismo.

Dalle considerazioni sopra esposte si può quindi concludere che le *diossine* sono contaminanti ubiquitari; in conseguenza di ciò tutti noi abbiamo accumulato una quantità di *diossine* più o meno significativa che varia in funzione delle abitudini alimentari, delle caratteristiche dell'ambiente che ci circonda, delle caratteristiche fisiche.

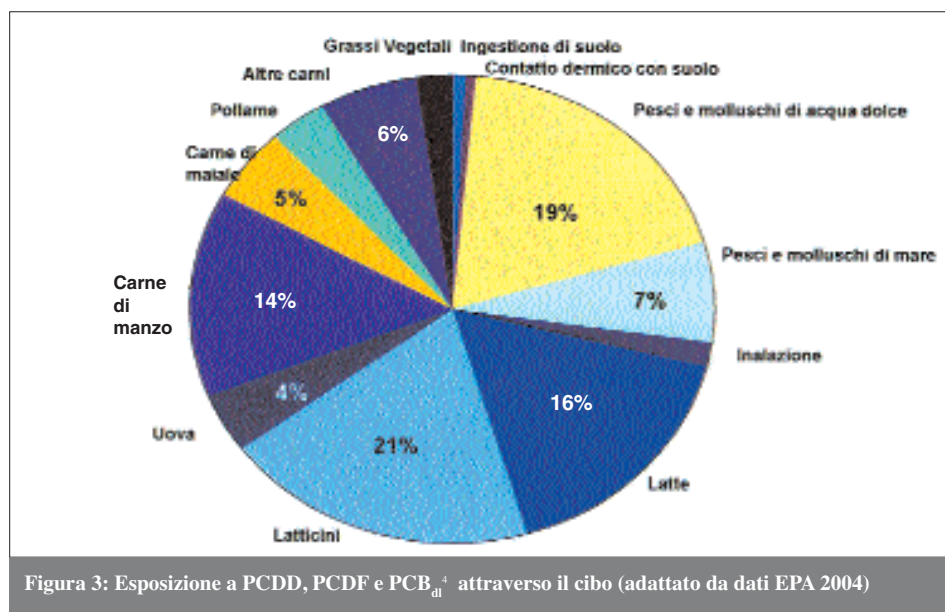
Occorre però ricordare che non tutte le *diossine* presenti nell'ambiente risultano essere "*biodisponibili*", ovvero essere in forma tale da "passare" nella catena alimentare e provocare un impatto sulla salute. La biodisponibilità dipende dalle caratteristiche ambientali (suolo, acque, sedimenti) e dalle caratteristiche del contaminante (le sostanze appartenenti alla categoria "diossine" hanno diverse caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche).

Valutazione dell'esposizione alle diossine

L'uomo può venire in contatto con le *diossine* attraverso tre principali fonti di esposizione: accidentale, occupazionale ed ambientale.

La prima riguarda contaminazioni dovute ad incidenti, argomento trattato nel quarto capitolo, la seconda riguarda gruppi ristretti di popolazione (professionalmente esposti), come nel caso di coloro che lavorano nella produzione di pesticidi o determinati prodotti chimici.

L'esposizione ambientale, infine, può interessare ampie fasce della popolazione e può avvenire, per lo più, attraverso l'alimentazione con cibo contaminato, anche se vi possono essere altre vie di esposizione quali l'inalazione di polvere o il contatto. Recenti studi hanno stimato che circa il 95% dell'esposizione alle *diossine* avviene attraverso cibi contaminati ed, in particolare, di grassi animali, come risulta dal grafico³ sottostante (Figura 3).



³ Adattato da dati dell'US EPA del 2004, riferiti, ovviamente, a consumi tipici di alimenti prodotti negli USA.

⁴ PCB_{dl}: PCB dioxin like, trattati nel successivo capitolo 4.

L'assunzione di latte e latticini contaminati rappresenta approssimativamente il 37% dell'esposizione, tuttavia una percentuale apprezzabile del totale deriva dall'assunzione di carni bovine, suine e di pesce. I prodotti di origine vegetale contribuiscono in piccola percentuale.

Il metodo migliore per ridurre l'esposizione⁵ a queste sostanze risulta essere, ad oggi, l'adozione di un regime alimentare povero di grassi animali.

1.1 Bioaccumulo

Con il termine **bioaccumulo*** si indica quel fenomeno di accumulo irreversibile di una sostanza nei tessuti degli organismi viventi: esso viene utilizzato, indirettamente, come parametro per la determinazione degli effetti tossici delle *diossine*, dal momento che fornisce una stima più precisa del reale livello di contaminazione degli organismi, rispetto al solo calcolo dell'esposizione continua dovuta all'assunzione giornaliera.

Il bioaccumulo delle sostanze tossiche può avvenire o direttamente dall'ambiente in cui l'organismo vive o attraverso l'ingestione lungo le catene trofiche oppure in entrambi i modi: nel primo caso il fenomeno viene definito **bioconcentrazione**, nel secondo caso **biomagnificazione**.

Nel caso della bioconcentrazione le concentrazioni della sostanza nei tessuti dell'organismo diventano progressivamente più alte di quelle presenti nell'ambiente da cui è stata assorbita. Il fattore di bioconcentrazione⁶ viene definito come il rapporto all'equilibrio tra la concentrazione di una sostanza tossica nell'organismo e quella nel mezzo circostante⁷. Naturalmente tale fattore varia, oltre che da sostanza a sostanza, anche da specie a specie: ad esempio nella *Daphnia magna* (specie di crostaceo cladocero) il fattore di bioconcentrazione per la TCDD è stato valutato pari a 2.000, mentre in esemplari di trota iridea è stato stimato pari a 20.131.

Valori di BCF maggiori di 1.000 misurati nei pesci suggeriscono che la bioconcentrazione negli organismi acquatici è molto elevata (dati HSDB⁸).

Bisogna sottolineare che elevati fattori di bioaccumulo sono responsabili del fenomeno di "amplificazione" delle concentrazioni, che portano quantità e concentrazioni nei comparti ambientali dai livelli di traccia a livelli tali da risultare potenzialmente preoccupanti.

1.2 Fattore di Tossicità Equivalente

Generalmente le *diossine* non vengono rilevate nelle diverse matrici come singoli composti, ma come miscele complesse dei diversi congeneri; si ribadisce, inoltre, che non tutti i congeneri sono tossici o lo sono alla stessa maniera.

Per riuscire a esprimere la tossicità dei singoli congeneri, è stato introdotto il concetto di fattore di tossicità equivalente⁹ (TEF*). I fattori di tossicità equivalente si

⁵ Il Dipartimento della Salute degli Stati Uniti (Department of Health and Human Services, HHS), congiuntamente al Dipartimento per l'Agricoltura (U.S. Department of Agriculture, USDA), pubblicano ogni 5 anni, a partire dal 1980, delle linee-guida contenenti indicazioni sulla dieta da seguire per ridurre l'esposizione a contaminanti tossici e/o cancerogeni (Dietary Guidelines for Americans, Gennaio 2005).

⁶ Bioconcentration Factor (BCF).

⁷ Per gli organismi acquatici il mezzo circostante corrisponde all'acqua, mentre per gli organismi terrestri esso corrisponde al cibo di cui si nutrono (Travis and Arms, 1988).

⁸ Hazardous Substances Data Bank.

⁹ Toxicity Equivalence Factor (TEF).

basano sulla considerazione che i PCDD e i PCDF sono composti strutturalmente simili che presentano il medesimo meccanismo strutturale di azione (attivazione del recettore Ah*) e producono effetti tossici simili: proprio il legame tra le *diossine* e il recettore Ah è il passo chiave per il successivo innescarsi degli effetti tossici. I TEF vengono calcolati confrontando l'affinità di legame dei vari composti organoclorurati con il recettore Ah, rispetto a quella della 2,3,7,8-TCDD, considerando l'affinità di questa molecola come il valore unitario di riferimento.

Per esprimere la concentrazione complessiva di *diossine* nelle diverse matrici si è introdotto il concetto di *tossicità equivalente* (TEQ*) che si ottiene sommando i prodotti tra i valori TEF dei singoli congeneri e le rispettive concentrazioni, espresse con l'unità di misura della matrice in cui vengono riscontrate¹⁰, ovvero:

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

Per i TEF sono stati proposti due schemi di classificazione: quello degli International TEFs¹¹ e quello del World Health Organization (WHO)¹² WHO-TEFs¹³ (Tabella 1):

Tabella 1: I fattori di tossicità equivalente secondo NATO e WHO

PCDD/F	I-TEFs (NATO/CCMS ¹⁴ , 1988)	WHO-TEFs (Van den Berg <i>et al</i> , 1998)
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001

(T = tetra, Pe = penta, Hx = hexa, Hp = hepta, O = octa)

¹⁰ Le unità di misura della concentrazione vengono espresse, generalmente in:
 suolo/sedimenti: mg/kg – µg/kg – ng*/kg;
 acque: mg/l – µg/l – ng/l;
 aria: mg/m³ – µg/m³ – ng/m³.

I fattori di emissione sono, invece espressi, in generale, su base oraria o giornaliera (vedi capitolo 5).

¹¹ NATO/CCMS, 1988.

¹² Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS).

¹³ Van den Berg *et al.*, 1998.

¹⁴ NATO/CCMS: North Atlantic Treaty Organization/Committee on the Challenges of Modern Society.

1.3 Effetti sulla salute umana e sugli organismi

Effetti sulla salute umana

L'uomo, in quanto vertice della catena trofica, risulta esposto alle conseguenze derivanti dalla presenza di *diossine* nell'ambiente anche a concentrazioni basse o addirittura bassissime. Qui di seguito si sintetizzano gli effetti maggiormente noti di tali contaminanti sull'organismo, evidenziando che si tratta prevalentemente di patologie conseguenti a esposizioni acute tipiche di eventi incidentali e/o esposizioni professionali. Occorre inoltre osservare che, in alcuni casi, la relazione causa-effetto tra esposizione alla contaminazione ed effetti sull'organismo non è stata pienamente accertata.

Si riportano qui di seguito i risultati¹⁵ di una ricerca bibliografica effettuata per sintetizzare le conclusioni degli studi sperimentali disponibili sui potenziali effetti biologici delle *diossine*.

La cloracne è stata storicamente la prima espressione clinica e patologica collegata all'esposizione alle *diossine*; essa fu infatti individuata per la prima volta nel 1897¹⁶. Fu segnalata come malattia occasionale tra i lavoratori addetti alla produzione dei primi pesticidi negli anni '30, e tra i lavoratori degli impianti per la sintesi dei policlorobifenili (PCB). La malattia si manifesta con eruzioni cutanee e pustole simili a quelle dell'acne giovanile, però con possibile localizzazione estesa all'intera superficie corporea e con manifestazioni protratte, nei casi più gravi, per diversi anni.

Studi condotti su animali e sull'uomo evidenziano le alterazioni a carico del sistema immunitario indotte da *diossine* anche a dosi molto limitate¹⁷. Tali alterazioni consistono nella riduzione e nel danneggiamento della popolazione dei linfociti (cellule che svolgono una funzione importante nelle difese dell'organismo e altri microrganismi infettivi).

Altri studi evidenziano come l'azione delle *diossine* 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.

Altri importanti effetti delle *diossine* si riscontrano a livello del sistema endocrino; tali contaminanti vengono infatti classificati tra i modulatori endocrini, termine che indica "un agente esogeno che interferisce con produzione, rilascio, trasporto, metabolizzazione, legame, azione o eliminazione di ormoni naturali del corpo, responsabili del mantenimento dell'omeostasi (situazione che consente di mantenere in uno stato di equilibrio biochimico dinamico le condizioni di vita dell'ambiente interno del nostro organismo) e della regolazione dei processi riproduttivi e di sviluppo"¹⁸.

Nei feti esposti a concentrazioni di *diossine* 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.

¹⁵ Le informazioni riportate sono quindi da intendersi come una sintesi dei dati disponibili e non come una validazione degli stessi da parte di APAT.

¹⁶ Herxheimer, 1899.

¹⁷ U.S. E.P.A., 1994.

¹⁸ European Commission, 1996.

La TCDD è stata riconosciuta quale agente cancerogeno per l'uomo (classificata gruppo 1) dall'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro¹⁹.

L'esposizione cronica subletale alla TCDD provoca un accumulo di porfirine nel fegato (porfiria²⁰) ed un incremento dell'escrezione urinaria di queste sostanze. Nei casi conclamati, l'accumulo di porfirine si estende anche alla milza ed ai reni. La TCDD è irritante per gli occhi, la cute e il tratto respiratorio. La sostanza può determinare effetti, anche in tempi ritardati rispetto all'esposizione, sul sistema cardiovascolare, sul tratto gastrointestinale, sul fegato, sul sistema nervoso e sul sistema endocrino. Contatti ripetuti o prolungati con la cute possono causare dermatiti.

Effetti sugli organismi

Oltre al bioaccumulo sono stati osservati effetti tossici, sia cronici che acuti, che consistono generalmente in una riduzione della fertilità, disturbi della crescita, immunotossicità e cancerogenità in esemplari della fauna selvatica esposti alle *diossine* nel proprio ambiente.

Tuttavia, fuori del laboratorio è spesso impossibile dimostrare chiaramente un rapporto causa/effetto tra l'esposizione alle *diossine* e i fenomeni osservati. Da studi effettuati sulle prime fasi di vita (uova, embrioni, fasi larvali) risulta che la maggior parte delle specie è sensibile alle *diossine*, poiché tali sostanze agiscono su diversi sistemi determinanti per la crescita e lo sviluppo, tra cui il metabolismo della vitamina A e degli ormoni sessuali²¹.

¹⁹ IARC, 1997, Volume 69.

²⁰ La porfiria è una malattia che provoca una serie di effetti tra i quali distruzione di globuli rossi e fotosensibilità.

²¹ Strategia comunitaria sulle diossine, 2001

2. COMPORTAMENTO E DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

Come visto in precedenza, le *diossine* vengono emesse in atmosfera, da una o più sorgenti, e possono essere trasportate per grandi distanze e successivamente depositarsi, ed essere ritrovate nell'acqua, nei suoli e nei sedimenti.

Le *diossine* possono quindi depositarsi sul suolo e sulle parti arboree dei pascoli e dei seminativi rendendosi così disponibili per l'ingestione da parte degli animali da pascolo e da allevamento; possono inoltre essere trasportate dalle acque superficiali e raccolte nei sedimenti e raggiungere quindi la fauna ittica (Figura 4).

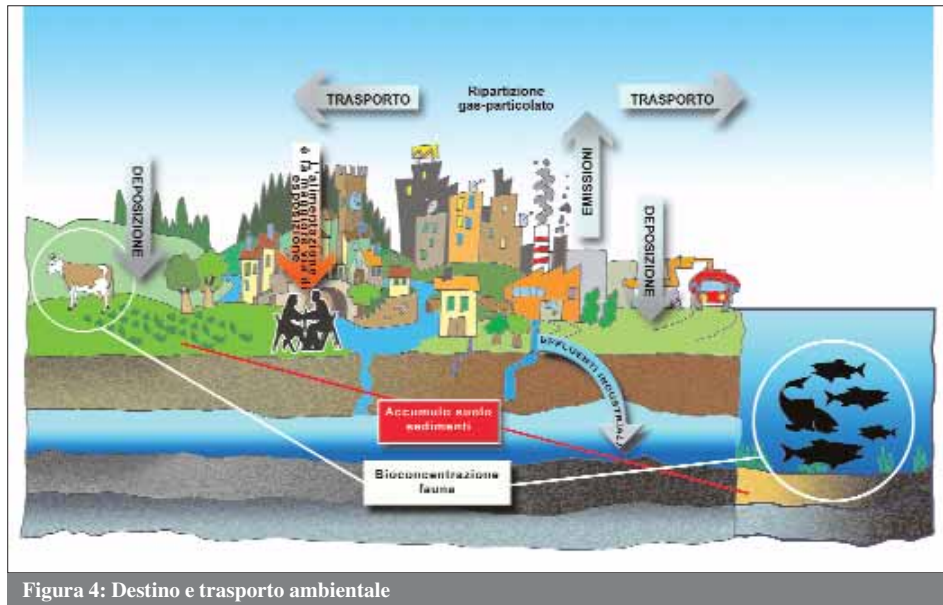


Figura 4: Destino e trasporto ambientale

2.1 Ambiente atmosferico

Per comprendere il comportamento di PCDD/F nei diversi comparti ambientali è necessario prima identificare le principali vie di trasporto ed i parametri che con-

trollano il trasferimento di queste sostanze nelle diverse matrici. Occorre quindi capire le leggi che regolano il movimento di PCDD/F nell'ambiente atmosferico, e quali caratteristiche chimico-fisiche devono essere considerate per individuare i possibili effetti sugli ecosistemi e il destino ambientale.

Le PCDD/F sono composti definibili "semivolatili" e, nell'atmosfera, sono presenti sia in fase vapore che come particolato.

Conoscere la forma (gas o particolato) in cui queste sostanze si trovano nell'atmosfera è importante in quanto da essa dipendono i fenomeni a cui PCDD/F sono sottoposti: quali il trasferimento in altre matrici ed i meccanismi di degradazione²².

La deposizione sul suolo, sulla vegetazione e sulle superfici acquatiche di questi contaminanti può avvenire attraverso meccanismi di "**deposizione secca e umida**". Nel caso di deposizione umida le *diossine* possono impattare suolo, corpi idrici e vegetazione in due modi: o si dissolvono nelle precipitazioni o sono associate al particolato rimosso dalle precipitazioni. La deposizione umida è il meccanismo primario attraverso il quale il particolato di piccole dimensioni viene rimosso dall'atmosfera.

In conclusione le *diossine* vengono rimosse²³ fisicamente dall'atmosfera per:

- deposizione umida (rimozione attraverso precipitazioni);
- deposizione secca di particolato (caduta gravitazionale delle particelle) ed infine deposizione secca della fase vapore (assorbimento di queste sostanze in fase vapore dalla vegetazione).

2.2 Ambiente terrestre

L'ambiente terrestre può ricevere gli inquinanti ambientali attraverso differenti vie; le più importanti sono:

- deposizione atmosferica;
- spandimento di fanghi e compost;
- spandimento di sedimenti provenienti da esondazioni;
- erosione da aree contaminate nelle vicinanze.

Nel suolo la TCDD, ad esempio, non presenta mobilità significativa in quanto è adsorbita dal carbonio organico del suolo stesso; una volta adsorbita, rimane relativamente immobile ed a causa della bassa solubilità in acqua non mostra tendenza alla migrazione in profondità. La via di fuga più probabile della TCDD presente sulla superficie del suolo umido è la volatilizzazione²⁴, l'adsorbimento può attenuare questo processo.

La persistenza di TCDD negli strati superficiali del suolo è stimata con un'emivita* pari a 9-15 anni, mentre l'emivita stimata per gli strati più profondi è di 25-100 anni (HSDB). I suoli costituiscono, quindi, dei recettori naturali per le *diossine* e, a causa della limitata rimozione e del lungo periodo di emivita, rappresentano una tipica matrice accumulatrice.

²² Degradazione della fase vapore a seguito di reazioni con i radicali idrossili prodotti fotochimicamente.

²³ Marklund *et al.*, 1990; Rippen e Wesp, 1993; Welsch-Pausch *et al.*, 1993.

²⁴ Sulla base della costante di Henry ($5.0 \cdot 10^{-5}$ atm m³/mole) è trascurabile

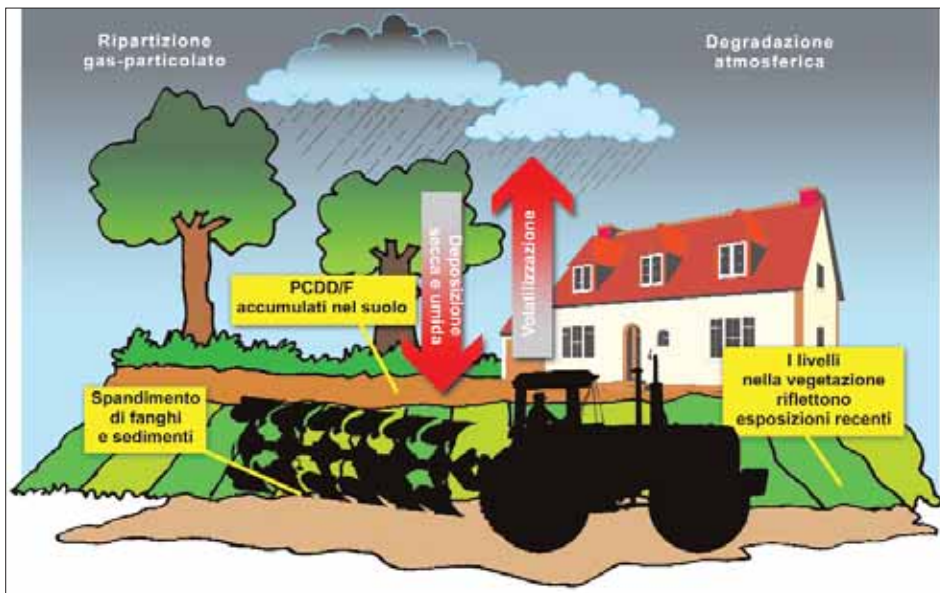


Figura 5: Destino e trasporto in ambiente terrestre

2.3 Ambiente acquatico

L'ambiente acquatico può ricevere le PCDD/F attraverso:

1. deposizione atmosferica,
2. immissione di reflui industriali,
3. dilavamento di suoli contaminati.

Una volta immesse nei corpi idrici le *diossine* possono volatilizzare e quindi rientrare in atmosfera, o adsorbirsi ai sedimenti o bioaccumularsi negli organismi. Le

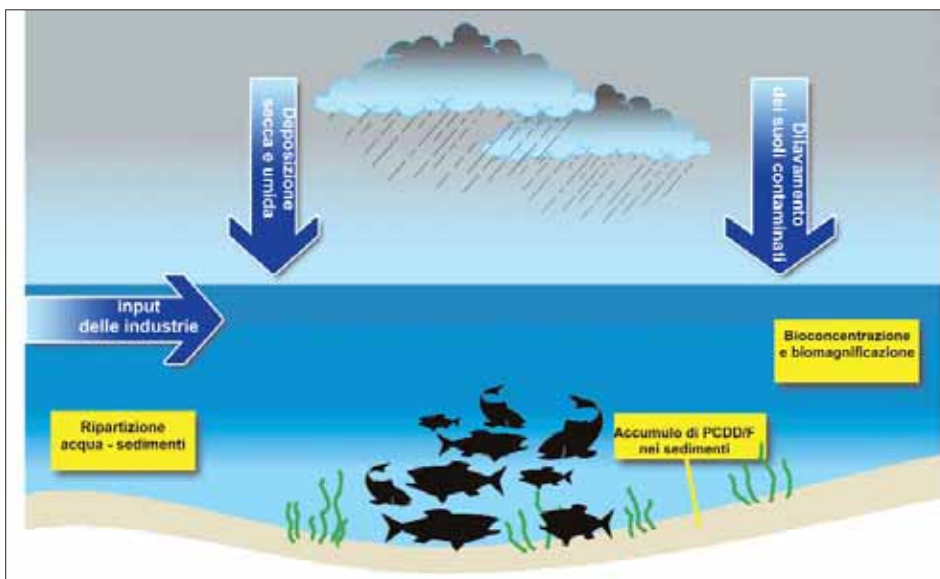


Figura 6: Destino e trasporto in ambiente acquatico

diossine sono molecole scarsamente idrosolubili, ma trovano nell'acqua un'ottima via di diffusione una volta adsorbite sulle particelle minerali ed organiche che si trovano in sospensione su di essa.

2.4 Assorbimento e contaminazione nei vegetali

L'assorbimento dei composti organici da parte delle piante è controllato da vari fattori:

- proprietà chimico-fisiche del composto (solubilità in acqua, pressione di vapore*, coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua²⁵, peso molecolare);
- fattori ambientali (temperatura, contenuto di carbonio organico nei terreni, contenuto di acqua nel suolo);
- caratteristiche delle piante²⁶.

I vegetali possono essere contaminati da sostanze inquinanti attraverso tre meccanismi:

1. assorbimento radicale (trasferimento dell'inquinante dal suolo alla parte alta della pianta attraverso l'assorbimento da parte delle radici);
2. volatilizzazione dal suolo;
3. deposizione atmosferica (direttamente sulle foglie).

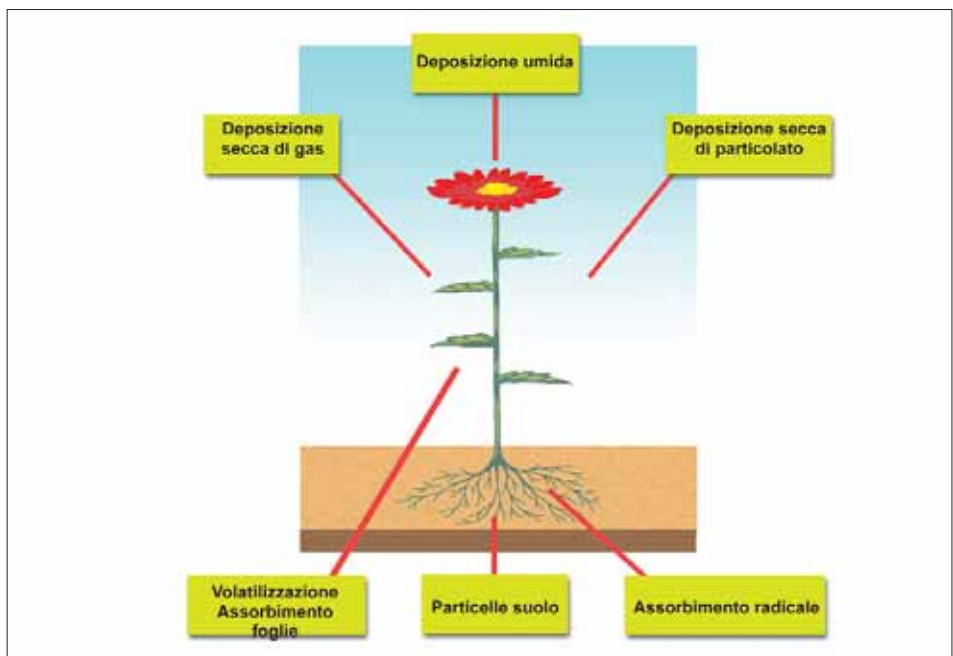


Figura 7: Vie di contaminazione delle piante

La concentrazione totale di contaminante presente nelle piante è calcolata come la somma di contaminante assunto attraverso tutti questi meccanismi.

²⁵ Misura la lipofilità del composto

²⁶ DETR (Department of the Environment, Transport and the Regions), 1999

2.4.1 Assorbimento radicale

L'assorbimento radicale di *diossine* da parte delle piante rappresenta una via di contaminazione poco significativa, poiché nel suolo sono fortemente adsorbite al carbonio organico e quindi risultano poco disponibili per le piante²⁷.

Una importante eccezione riguarda la famiglia delle cucurbitacee (zucchine, zucche, ecc.), le quali rilasciano particolari sostanze nel suolo (essudati radicali) che sono in grado di mobilitare le *diossine* in prossimità delle radici rendendole disponibili all'assorbimento radicale. Una volta assorbite, vengono trasportate, tramite i sistemi vascolari delle piante, dalle radici ai frutti²⁸. Per quanto riguarda i vegetali che crescono sottoterra, come patate e carote, essendo trascurabile l'assorbimento radicale, i bulbi sono interessati solo da un assorbimento superficiale dovuto al contatto diretto delle *diossine* presenti nel suolo e quindi la rimozione della buccia comporta l'eliminazione del contaminante²⁹.

2.4.2 Volatilizzazione di diossine dal suolo

Un'altra via attraverso la quale i vegetali possono essere contaminati è rappresentata dalla volatilizzazione di *diossine* dal suolo ed il conseguente assorbimento del vapore da parte delle foglie: tale meccanismo di contaminazione è rilevante solo se il suolo considerato presenta alte concentrazioni di *diossine*³⁰.

Nel rapporto finale sul campionamento delle zone inquinate di Seveso, oltre le zucchine, anche spinaci e mais presentavano alte concentrazioni di diossina (TCDD). Gli autori ritenevano che la contaminazione di questi vegetali, presenti nelle aree interessate dall'incidente ICMESA, fosse dovuta al fenomeno della volatilizzazione, date le elevate concentrazioni di diossina presenti nel suolo e dato che il contributo dovuto alla deposizione atmosferica non superava il 5%. La diossina, infatti, evaporando dal suolo, forma uno strato con alte concentrazioni in prossimità della superficie del terreno, determinando così un assorbimento diretto da parte delle vegetazione bassa³¹.

2.4.3 Deposizione atmosferica

La deposizione atmosferica può essere classificata secondo tre diverse tipologie:

- deposizione secca di gas;
- deposizione secca di particolato;
- deposizione umida.

L'incidenza di queste tre vie di contaminazione dipende dalla ripartizione gas/particolato di PCDD/F in atmosfera.

Il trasferimento sulla vegetazione di tutti i congeneri delle *diossine*, esclusi HpCDD/F e OCDD/F (presenti principalmente nel particolato atmosferico), avviene attraverso meccanismi di deposizione secca della fase vapore, mentre i congeneri epta e octa sostituiti contaminano suolo e vegetazione attraverso meccanismi di deposizione secca e umida di particolato³².

²⁷ Hulster and Marschner, 1993; Muller *et al.*, 1993; Schroll and Scheurnet, 1993; Mc Crady, 1994; ARPAG, 1995; Simonich and Hites, 1995; Welsch-Pausch *et al.*, 1995; McLachlan, 1997

²⁸ Hulster *et al.*, 1994; McCrady, 1994; Simonich and Hites, 1995; Lovett *et al.*, 1997; Barbieri *et al.*, 2000; Meneses *et al.*, 2002

²⁹ Facchetti and Balasso, 1986; Hulster and Marschner, 1993

³⁰ Bacci *et al.*, 1992; DETR, 1999.

³¹ Barbieri *et al.*, 2000.

³² Gaggi and Bacci, 1985; Bacci *et al.*, 1990; Rippen and Wesp, 1993; McLachlan *et al.*, 1995; Simonich and Hites, 1995; Welsh-Pausch *et al.*, 1995

Secondo i risultati degli studi condotti da Meneses *et al.* (2002) la via di contaminazione più significativa è rappresentata dall'assorbimento della fase vapore con un contributo di PCDD/F di circa il 66%, la deposizione secca di particolato presenta un contributo di circa il 13%, la deposizione umida di particolato è pari a circa il 21%, mentre l'assorbimento radicale di *diossine* è trascurabile.

In conclusione, la deposizione atmosferica di queste sostanze rappresenta una via di contaminazione molto significativa per i vegetali, poiché le *diossine* che si depositano sulla loro superficie, insieme ad altre particelle atmosferiche, vengono assorbite dalla cuticola cerosa presente sulla superficie fogliare.

Una volta che le *diossine* sono fissate sulla superficie delle foglie non presentano mobilità all'interno della pianta, in quanto non vi sono meccanismi in grado di trasportare queste sostanze all'interno dei tessuti dei vegetali.

I fattori principali che controllano la deposizione di *diossine* nella fase vapore sono la concentrazione in atmosfera di PCDD/F, la superficie di esposizione, la quantità e la qualità delle strutture cerosi ed altre caratteristiche delle piante: dati sperimentali indicano che, per un breve periodo di esposizione, maggiore è la superficie specifica di esposizione della foglia, maggiore è la quantità di *diossine* assorbita³³.

2.5 Valori di fondo nei comparti ambientali

Per effettuare una corretta valutazione dello stato della contaminazione di un territorio è opportuno conoscere i valori tipici che si possono trovare come valori di fondo nei vari comparti ambientali. Il valore di fondo rappresenta il livello stimato di un inquinante in assenza di fonti di contaminazione vicine e quindi questo parametro assume particolare rilievo nel caso delle *diossine* poiché, come già detto, a causa delle loro caratteristiche chimico-fisiche, esse si possono trovare anche in matrici/comparti ambientali distanti da sorgenti inquinanti.

A tal proposito si riportano in Tabella 2 i valori di fondo relativi a diverse località del Nord America presentati in un documento EPA. I dati di tale indagine si riferiscono a matrici ambientali che sono rappresentative di zone lontane da potenziali sorgenti di emissione ed i valori rappresentano la media aritmetica dei TEQ e la deviazione standard.

Tabella 2: Livelli di fondo di PCDD/F nelle matrici ambientali

Matrice ambientale	PCDD/PCDF (TEQ-WHO ₉₈)
Suolo urbano (ppt*)	9,3 ± 10,2 range = 2-21
Suolo rurale (ppt)	2,7 range = 0,1-6
Sedimenti (ppt)	5,3 ± 5,8 range = < 1 - 20
Aria urbana (pg*/m ³)	0,12 ± 0,094 range = 0,03 - 0,2
Aria rurale (pg*/m ³)	0,013 range = 0,004 - 0,02
Acqua (ppq) ³⁴	0,00056 ± 0,00079

³³ McCrady, 1994

³⁴ ppq*: parti per quadrilione (pg/kg)

3. COME SI FORMANO LE *DIOSSINE*

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

Esse possono originarsi dai processi chimici di sintesi relativi ai composti clorurati e dai processi di combustione non controllata che coinvolgono vari prodotti quali: materie plastiche, termoplastiche, termoindurenti, ecc., nonché reflui e rifiuti contenenti composti clorurati; per questo motivo tali processi vengono indicati come “**sorgenti primarie**”.

Una volta immesse nell’ambiente le *diossine*, come visto nel precedente capitolo, sono soggette a vari destini ambientali e danno origine a processi di accumulo in specifici comparti/matrici ambientali (suoli e sedimenti) e di bioaccumulo in specifici prodotti (latte e vegetali a foglia larga) ed organismi (fauna ittica ed erbivori) per divenire a loro volta “**sorgenti secondarie**”, ossia successive ed aggiuntive a quelle primarie.

Le sostanze che producono *diossine* a seguito della loro combustione vengono indicate come “**precursori**”, mentre quelle che presentano tracce/residui di *diossine* in conseguenza del loro processo di produzione³⁵ costituiscono delle “**riserve**” in grado di rilasciare *diossine* nell’ambiente con modalità dipendenti dal tipo di utilizzazione e gestione (pratiche e comportamenti antropici).

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

I processi di combustione si possono distinguere in:

- combustioni incontrollate, tra le quali:
 - incendi accidentali ed all’aperto (di materiali eterogenei, quali rifiuti urbani, pneumatici, ecc.), il cui contributo risulta di difficile quantificazione³⁶ e valutazione;

³⁵ Reflui e rifiuti provenienti dai processi di sintesi dei composti clorurati, diserbanti, pesticidi, ecc.

³⁶ A titolo meramente esemplificativo si evidenzia che da uno studio condotto da Alcock *et al.*, nel 2001, risulta che queste sorgenti possono contribuire in una misura che varia dal 13% al 70% al totale delle emissioni di PCDD/F.

- incendi boschivi in presenza di composti chimici clorurati per la combustione di lignina e cellulosa;
- eruzioni vulcaniche con meccanismo di produzione di *diossine* analogo agli incendi boschivi.
- combustioni controllate (volontarie) di:
 - rifiuti solidi urbani (incenerimento);
 - fanghi (incenerimento);
 - carburante/combustibili nei processi di fusione dei metalli ferrosi e non ferrosi;
 - carburante/combustibili nei processi di produzione del cemento.
- altre combustioni controllate per la produzione di energia:
 - trasporti (per l'utilizzo di combustibili che contengono composti clorurati);
 - combustione di legno trattato;
 - combustione di oli combustibili.

La figura 8 illustra in modo schematico le relazioni tra processi, sorgenti e ambiente.

Alla luce dello schema sopra esposto, si può effettuare una distinzione tra *responsabilità* del singolo processo (termico e chimico-industriale), e *corresponsabilità* di entrambi, nella produzione di *diossine*; in una tale ottica, infatti, gli *output* dei processi chimici, sovente, diventano l'*input* nei processi termici, generando così una vera e propria “*catena di approvvigionamento da diossine*”.

È importante, inoltre, evidenziare come siano soprattutto i *precursori* e le *riserve*, a costituire le sorgenti di *diossine* più difficilmente controllabili e localizzabili sul territorio.

Tra i **precursori** troviamo i PCP/PCP-Na (Pentaclorofenolo), i PCB (Policlorobifenili), le cloroparaffine negli oli usati, il cloro inorganico e le termoplastiche. Questi composti chimici vengono utilizzati per la produzione di conservanti del legno, di pesticidi, nell'industria del cuoio e della pelle in generale e nell'industria delle plastiche.

Le **riserve** sono costituite da composti clorofenossilici (come il vecchio diserbante 2,4,5-T o acido triclorofenossiacetico e il più attuale 2,4-D o acido diclorofenossiacetico), da composti intermedi di sintesi per i disinfettanti (esaclorofene) e da composti clorurati alifatici che contengono tracce/residui di PCDD/F come sottoprodotti indesiderati formati durante i processi produttivi. Altre importanti riserve sono costituite da differenti composti organici alogenati utilizzati nell'industria della plastica come il cloruro di vinile monomero (CVM), il polistirene (polistirolo) e il dicloroetilene che contengono anche essi tracce/residui di PCDD/F come sottoprodotti indesiderati formati durante i processi produttivi³⁷. Per fornire delle indicazioni generali riguardo le fonti di emissioni di *diossine* nel nostro Paese si riportano in Tabella 3 i dati, presentati nell'Annuario dei dati Ambientali³⁸, relativi le emissioni in atmosfera di questi inquinanti originati da varie attività e processi produttivi. Nella rilevazione e presentazione dei dati si utilizza la classificazione SNAP³⁹ 97, in base alla quale tutte le attività antropiche e naturali che possono dare origine a emissioni in atmosfera sono ripartite in macrosettori.

³⁷ Greenpeace, 1993; Stringer *et al.*, 1995

³⁸ APAT, 2005

³⁹ SNAP: Selected Nomenclature for Air Pollution

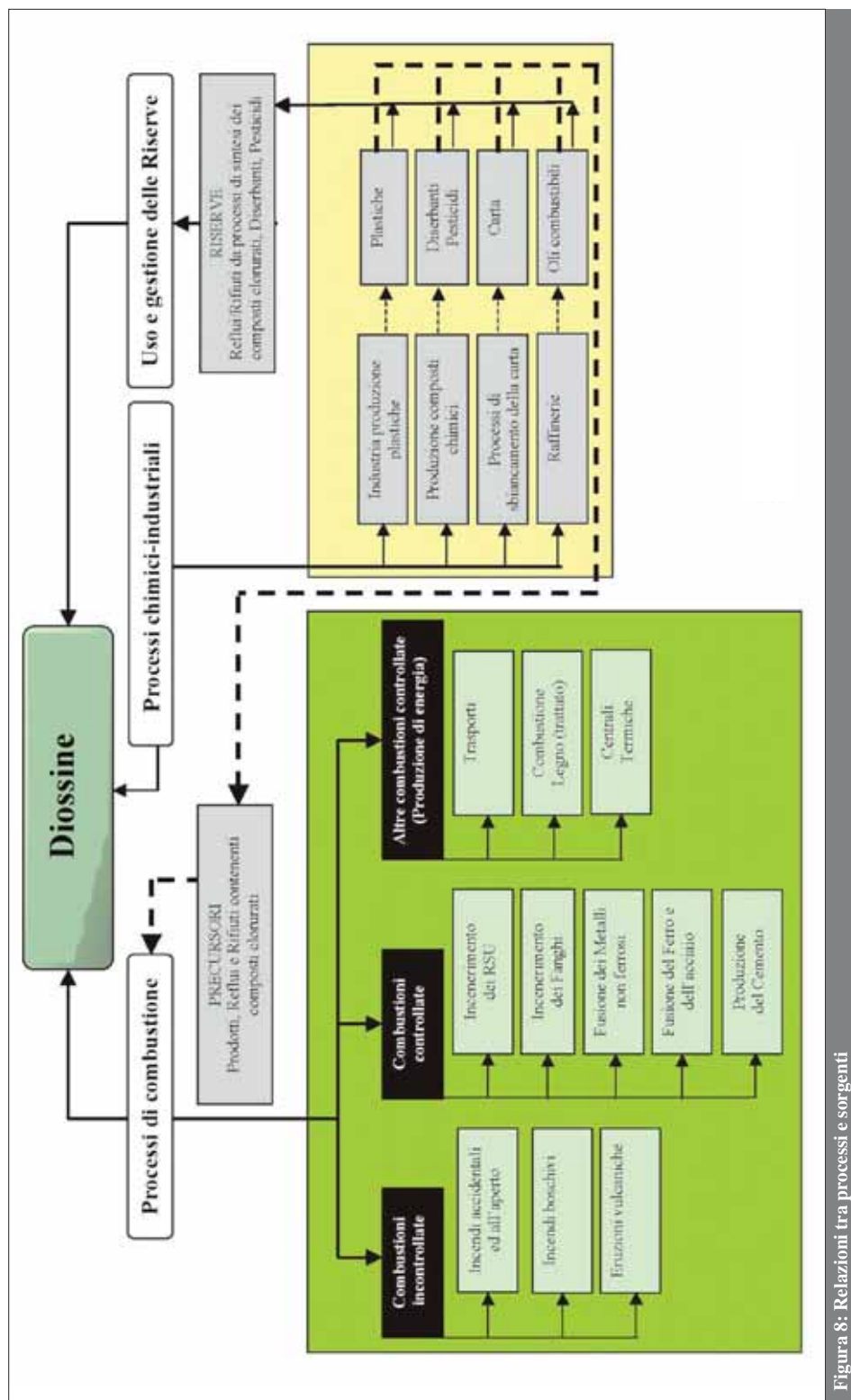


Figura 8: Relazioni tra processi e sorgenti

I dati analizzati riguardo le emissioni di diossine e furani in Italia sono relativi al periodo 1990/1995-2002 e sono riportati in grammi di equivalente tossico secondo la classificazione di tossicità I-Teq (g I-Teq/anno).

Tabella 3: Emissioni nazionali di diossine e furani per macrosettori SNAP 97

Diossine e Furani	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
g I-Teq/a									
A	24,73	28,42	27,27	26,59	25,02	21,94	21,97	20,77	22,63
B	24,59	27,48	26,63	28,97	28,79	32,47	33,30	33,99	29,44
C	117,47	121,20	110,07	121,75	121,44	119,97	130,14	124,49	119,63
D	67,20	71,68	62,68	66,51	67,92	63,41	71,08	73,89	74,67
G	7,41	7,48	7,03	6,35	5,57	4,91	4,19	3,80	3,27
I	199,11	193,16	148,95	132,84	126,19	110,13	57,39	37,12	36,06
M	2,15	0,45	0,24	0,72	0,95	0,61	0,93	0,73	0,33
Totale	442,67	449,87	382,87	383,71	375,88	353,43	319,00	294,80	286,03

Fonte: APAT, 2005

Legenda: **A:** Combustione Energia e Industria di Trasformazione; **B:** Combustione non Industriale; **C:** Combustione Industriale; **D:** Processi Produttivi; **G:** Trasporti Stradali; **I:** Trattamento Smaltimento Rifiuti; **M:** Altre sorgenti Emissione e Assorbimenti

La Tabella 3 evidenzia le emissioni di PCDD/F in atmosfera suddivise per 7 macrosettori SNAP. Nell'anno 2002 si nota che circa il 42% delle emissioni è da imputare al macrosetto "Combustione Industriale" che comprende le seguenti sottocategorie:

- combustione nelle caldaie, turbine e motori a combustione interna;
- forni di processo senza contatto;
- processi di combustione con contatto.

Circa il 26% delle emissioni è da imputare al macrosetto "Processi Produttivi" che comprende le seguenti sottocategorie:

- processi nell'industria petrolifera;
- processi nelle industrie del ferro e dell'acciaio e nelle miniere di carbone;
- processi nelle industrie di metalli non ferrosi;
- processi nelle industrie chimiche inorganiche;
- processi nelle industrie chimiche organiche;
- processi nell'industria del legno, pasta per la carta, alimenti, bevande e altro;
- produzione di idrocarburi alogenati ed esafluoruro di zolfo.

Circa il 13% delle emissioni è da imputare al macrosetto "Trattamento Smaltimento Rifiuti" che comprende le seguenti sottocategorie:

- incenerimento rifiuti;
- interrimento di rifiuti solidi;
- incenerimento di rifiuti agricoli ;
- cremazione;
- altri trattamenti di rifiuti.

Circa il 10% delle emissioni è da imputare al macrosetto "Combustione non industriale" che comprende le seguenti sottocategorie:

- impianti commerciali ed istituzionali;
- impianti residenziali;
- impianti in agricoltura, silvicoltura e acquicoltura.

Gli altri macrosettori contribuiscono con percentuali minori.
In conclusione i processi di combustione rappresentano le attività macrosettoriali maggiormente responsabili delle emissioni in atmosfera di diossine e furani.

Venendo ora ad un tema specifico si riporta in Tabella 4 una stima effettuata dall'Unione Europea sul rilascio di diossine e furani sulla matrice suolo, dalla quale risulta che l'apporto maggiore della contaminazione è attribuibile alla produzione di pesticidi e agli incendi incontrollati (accidentali/dolosi).

I valori riportati nella Tabella 4 si riferiscono alla stima della quantità di *diossine* presente nei rifiuti derivanti dalle sopra citate attività e conferiti direttamente sul suolo e quindi solo potenzialmente biodisponibile e si riferiscono all'anno 1994.

Tabella 4: Rilascio di diossine e furani sul suolo dovuti ad attività antropica e naturale (Fonte UE, 2001)

Sorgente	g I-TEQ/anno (1994)	% Totale
Produzione pesticidi	13000	34
Incendi accidentali	7950	21
Incenerimento di rifiuti solidi urbani	7200	19
Interramento di rifiuti solidi	4000	10
Uso di pesticidi	1600	4,2
Fusione secondaria del piombo	1200	3,2
Combustione di legno domestico	650	1,7
Fusione secondaria del rame (recupero)	390	1
Produzione acciaio (forno elettrico)	350	0,9
Fusione secondaria dell'alluminio (recupero)	310	0,8

3.1 Sorgenti primarie

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

3.1.1 Processi chimici-industriali

Nei processi chimici le reazioni avvengono generalmente allo stato liquido e il prodotto è trattenuto all'interno dell'impianto di reazione. I fattori che favoriscono la formazione di PCDD/F sono le alte temperature, un ambiente basico, la presenza di raggi UV⁴⁰ (ultravioletti) e la presenza di radicali nelle reazioni chimiche.

Nei processi chimici la propensione a generare PCDD/F durante la sintesi di composti decresce nel seguente ordine:

clorofenoli > clorobenzeni > composti clorurati alifatici > composti clorurati inorganici

Queste sostanze costituiscono *riserve* in quanto vengono prodotte e utilizzate con tracce/residuo di *diossine* le cui concentrazioni possono variare secondo diversi ordini di grandezza.

⁴⁰ Da considerare che i raggi ultravioletti tendono sia a degradare i PCDD/PCDF in presenza di idrogeno (ad esempio sulle foglie verdi delle piante) sia ad aiutare la formazione (Nazioni Unite, 1998).

In passato, la principale sorgente di PCDD/F era individuata nella produzione e nell'uso di prodotti chimici cloroorganici quali quelli utilizzati nell'industria della carta⁴¹; era stata inoltre rilevata una concentrazione rilevante di PCDD/F nei prodotti finali del processo (pasta di carta, carta) e nei fanghi derivanti dagli stessi.

L'utilizzo di nuove e migliori tecnologie accompagnato da una diversa utilizzazione delle diverse sostanze ha portato ad una progressiva riduzione delle concentrazioni di PCDD/F presenti nei prodotti finali e nei fanghi delle cartiere.

Tra gli altri prodotti contaminati dall'utilizzo di queste *sostanze - riserva* si trovano:

1. il legno,
2. i prodotti tessili,
3. i prodotti in pelle e i prodotti di sughero trattati con pentaclorofenolo (PCP),
4. i fluidi dielettrici che contengono policlorobifenili (PCB), e altri additivi clorurati.

Bisogna, infine, considerare che l'industria chimica contribuisce alla produzione di *diossine* anche attraverso la produzione di precursori: prodotti, reflui e rifiuti contenenti composti clorurati.

Tra i prodotti precursori particolare rilevanza assumono le materie plastiche, termoplastiche, e termoindurenti. Le plastiche termoindurenti, in particolare, per la loro caratteristica di essere lavorate ad alte temperature, in fase di produzione, e successivamente solidificate tramite raffreddamento, tendono ad inglobare le *diossine* e a liberarle nell'ambito di una successiva combustione del materiale, accanto a quelle prodotte *ex novo*.

3.1.2 Processi di combustione

Riguardo ai processi di combustione bisogna evidenziare che le emissioni sono da imputare alla presenza di precursori o di *diossine* nei prodotti/sostanze immesse nel processo che favorisce la loro decomposizione e trasformazione attraverso specifiche reazioni chimiche.

In tali processi le reazioni chimiche avvengono a temperature al di sopra dei 250°C e le *diossine* formatesi hanno una grande propensione ad essere rilasciate allo stato gassoso.

La Tabella 5 propone un quadro sinottico delle principali sorgenti termiche suddivise in **puntuali**, più facilmente misurabili e controllabili, e **diffuse**, difficilmente misurabili e controllabili.

Tabella 5: Sorgenti di PCDD/F da combustione

Sorgenti puntuali	
•	<u>Incenerimento rifiuti</u> : Rifiuti solidi urbani, ospedalieri, combustione di residui plastici generati da pratiche agricole, combustione di gomme o pneumatici, rifiuti incontrollati, fanghi da acque reflue
•	<u>Industria dell'acciaio</u> : Acciaierie, impianti di sintesi, produzione lastre d'acciaio
•	<u>Impianti di riciclaggio</u> : Metalli non ferrosi (fusione; Al, Cu, Pb, Zn, Sn)
•	<u>Produzione di energia</u> : Impianti alimentati con combustibili fossili, legno, biogas da discarica
Sorgenti diffuse	
•	<u>Traffico</u> : Automobili e mezzi pesanti
•	<u>Riscaldamento domestico</u> : Carbone, olio, gas, legno
•	<u>Casuali</u> : Combustione PCB, incendi negli edifici, incendi boschivi, incendi di materiali vari all'aperto, eruzioni vulcaniche

⁴¹ Da una stima dell'EPA le concentrazioni riscontrate di diossine e furani in aria e nel suolo, provocate dalle emissioni di stabilimenti industriali di carta e cartone, avevano un valore di 20 g I-TEQ l'anno.

Incenerimento di RSU

In passato, l'individuazione di elevate concentrazioni di PCDD/F nei gas combusti dei processi di incenerimento dei rifiuti, ha indotto le diverse autorità nazionali ad una maggiore cautela nei riguardi delle tecnologie adottate; tale fatto e l'individuazione ed adozione di nuove soluzioni tecnologiche ha progressivamente ridotto l'importanza di questa sorgente. Infatti misurazioni recenti sui livelli di *diossine* prodotte dagli inceneritori di RSU hanno confermato il trend positivo di abbattimento delle concentrazioni a seguito di processi di combustione. In particolare, dati UNEP dimostrano come a partire dagli anni '70 i livelli di concentrazione siano diminuiti del 99,8% grazie proprio al fatto che gli inceneritori di nuova concezione adottano delle metodologie di incenerimento più efficienti.

Incenerimento di fanghi di depurazione

Per quanto riguarda il contenuto di microinquinanti organoclorurati nei fanghi di depurazione, si ritiene che esso sia generalmente minore di quanto rilevato nei RSU, essendo presumibilmente presenti nei fanghi minori quantità di precursori come i policlorobifenili (PCB), polivinilcloruro (PVC), policloronaftaleni (PCN) ecc.⁴²

Con l'utilizzo di forni cosiddetti a piani, la camera di post-combustione ha il compito di riportare i fumi ad alta temperatura e di giungere alla completa combustione delle sostanze organiche presenti.

Combustione nei motori (trasporti)

La presenza di cloro nel carburante degli autoveicoli è causa della formazione di *diossine* nel processo di combustione. Secondo risultati comparativi fra diversi lavori mostrati in una review della UE⁴³ riguardo valutazioni delle emissioni di *diossine* relative ai trasporti su strada si conclude che il contributo è più alto per le automobili alimentate a benzina con piombo. Per i diesel e le auto alimentate a benzina senza piombo le emissioni sono molto più basse.

Nella Tabella 6 sono evidenziati i risultati relativi alle emissioni per quanto riguarda la categoria trasporti.

Tabella 6: Emissioni di aria PCDD/F - Categoria trasporti stradali

Sorgente di emissione	Emissioni (g I-TEQ/anno)
Veicoli alimentati con benzina con piombo	97,8
Veicoli alimentati con benzina senza piombo	7,8
Veicoli alimentati con gasolio	5,5

Combustione di legno

In presenza di donatori di cloro la combustione del legno produce *diossine* con concentrazioni che dipendono dal fatto che la combustione interessi legno naturale o legno trattato con pentaclorofenolo (PCP).

⁴² A seguito di uno studio sulla presenza di PCDD nei pozzetti delle fognature di Milano, sono stati rilevati livelli di concentrazione compresi tra alcuni ng/kg (ppt, parti per trillione) ed alcune centinaia di ng/kg.

⁴³ UE, 2001. European Dioxin Inventory- Stage II

3.1.3 Sorgenti di combustione incontrollate

Incendi accidentali ed all'aperto

A causa della molteplicità e varietà dei materiali che possono bruciare (carta, plastica, cibo, vestiti, metalli, ecc.) e della diversa natura degli incendi possibili (incendi di edifici, di automobili, rifiuti, ecc.) risulta molto difficile effettuare una stima precisa dei fattori di emissione specifici per questa categoria di sorgente.

Incendi boschivi

Molti ricercatori hanno cercato di individuare le modalità con cui gli incendi boschivi danno origine alle *diossine*. Da uno studio⁴⁴ svolto in Inghilterra risulta che la concentrazione di *diossine* nei gas derivanti dalla combustione naturale di una foresta sia dovuta alla presenza di composti clorurati (presenti in basse concentrazioni nell'ambiente) prima dell'evento di combustione.

3.1.4 Processi di raffinazione e fusione dei metalli

Le *diossine* prodotte da questo tipo di sorgenti sono dovute sia alla tipologia di combustibili bruciati nei forni per ottenere temperature sufficientemente alte da fondere i metalli che alle materie immesse nel forno metallurgico: la carica e il combustibile.

Quanto al combustibile, la responsabilità di possibili formazioni di *diossine* possono essere circoscritte in modo relativamente semplice individuando la presenza di frazioni aromatiche, residui pesanti suscettibili di cracking, ecc.

Per ciò che riguarda la carica, tutti i processi di rifusione di rottami non ferrosi e ferrosi possono potenzialmente dar luogo ad emissioni di *diossine* per la presenza di plastiche, oli, varie sostanze chimiche e PCB presenti nei componenti elettrici vecchi.

3.1.5 Processi per la produzione di cemento

La fase di cottura è il cuore della produzione cementiera. Nonostante i forni possano raggiungere temperature di 1450°C, è difficile ottenere una distribuzione uniforme della temperatura in ogni parte del forno, che può subire brusche variazioni a causa della grande quantità di materiali solidi presenti, ed un sufficiente apporto di ossigeno. Questi due fattori, tenuto anche conto del fatto che come combustibili alternativi possono essere utilizzati diverse tipologie di rifiuti, portano alla formazione di *diossine*.

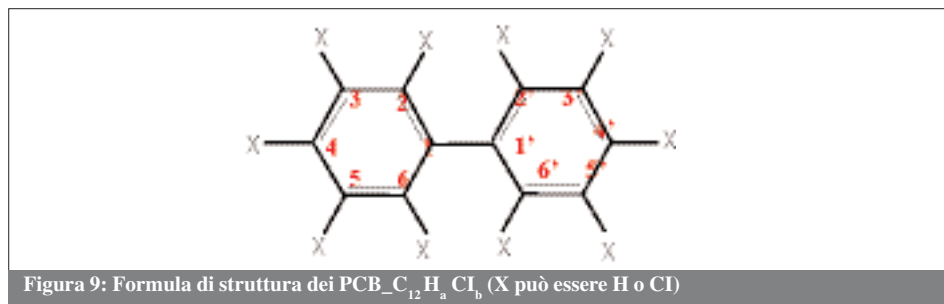
⁴⁴ Douben *et al.*, 1995

4. POLICLOROBIFENILI (PCB)

4.1 Dati generali

I policlorobifenili (PCB) sono una serie di composti aromatici biciclici costituiti da molecole di bifenile variamente clorate. Si tratta di molecole sintetizzate all'inizio del secolo scorso e prodotte commercialmente fin dal 1930, sebbene attualmente in buona parte banditi a causa della loro tossicità e della loro tendenza a bioaccumularsi. A differenza delle *diossine*, quindi, i PCB sono sostanze chimiche prodotte deliberatamente tramite processi industriali.

I PCB vengono ricavati a partire dal petrolio e dal catrame, dai quali si estrae il benzene, che viene poi trasformato in bifenile. Il bifenile viene successivamente clorurato a policlorobifenile, la cui formula è $C_{12}H_aCl_b$ (Figura 9).



In base alla posizione degli atomi di cloro nella molecola del bifenile si possono ottenere 209 congeneri: la nomenclatura IUPAC⁴⁵ assegna ad ogni congenere un numero tra 1 e 209. Le caratteristiche fisico-chimiche dei congeneri dei PCB variano notevolmente e questa variabilità ha dirette conseguenze su persistenza e bioaccumulo dei singoli congeneri. I congeneri dei PCB sono suddivisi in due gruppi in base alla diversa possibilità che hanno gli atomi di cloro di disporsi su un unico anello del bifenile o su entrambi.

⁴⁵ IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

I PCB sono composti chimici molto stabili, resistenti ad acidi ed alcali ed alla fotodegradazione, non sono ossidabili, non attaccano i metalli, sono poco solubili in acqua ma lo sono in olio e solventi organici quali alcol e acetone. Non sono infiammabili (quando la loro molecola contiene più di 4 atomi di cloro), evaporano ad oltre 800°C e si decompongono solo oltre i 1000°C. Sono poco volatili, si possono spandere su superfici formando sottili pellicole, hanno bassa costante dielettrica, densità maggiore dell'acqua, elevata lipoaffinità e sono scarsamente biodegradabili.

Prima che nel 1985 fossero vietati il commercio e l'uso, i PCB erano generalmente utilizzati in due tipologie d'applicazione (Tabella 7):

- nei sistemi chiusi come ad esempio fluidi dielettrici in apparecchiature elettriche (principalmente trasformatori); di questi usi le principali vie di contaminazione ambientale sono riconducibili a perdite, incendi, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato;
- nei sistemi aperti come additivi per antiparassitari, ritardanti di fiamma, isolanti, vernici, ecc.; tra questi usi le principali fonti di contaminazione ambientale sono le discariche, la migrazione di particelle e l'emissione in atmosfera a seguito di evaporazione.

Tabella 7 – Utilizzo dei PCB

Sistemi chiusi	Olio	Per trasformatori: centrali termoelettriche, navi, industrie, edifici, treni, metropolitane, tram, generatori, televisori, ecc.
		Per condensatori: centrali, industrie, forni elettrici, navi, motori, lampade a mercurio e fluorescenti, apparecchi telegrafici, lavatrici, frigoriferi, condizionatori d'aria, televisori, elaboratori elettronici, ecc.
	Altri usi	Cavi elettrici, trivelle, ecc.
Sistemi aperti	Conduttore di calore	Apparecchi per riscaldamento e raffreddamento
	Olio lubrificante	Apparecchiature operanti ad alta temperatura, alta pressione, sott'acqua, pompe ad olio, compressori
	Elasticizzante	Colle, vernici, grassi sintetici, asfalto, inchiostri per stampe
	Elasticizzante ed isolante	Guaine per conduttori di elettricità, nastri isolanti, altri usi in campo elettrotecnico
	Elasticizzante ed antinfiammante	Fibre sintetiche, plastiche, gomme.
	Carte	Carte autocopianti, carte carbone, carte per fotocopie
	Altri	Tinture per carte, tessuti, vernici per metalli, additivi per anticrittogamici, coloranti per vetro e ceramiche, antipolvere, antiossidanti per fusibili, additivi per petrolio, additivi per fertilizzanti

Altre fonti di contaminazione, relativamente meno importanti, sono l'incenerimento dei rifiuti, la concimazione dei terreni con fanghi provenienti dalla depurazione di acque di scarico, la combustione di oli usati, le riserve di PCB nei sedimenti marini, fluviali e nei fanghi di dragaggio dei porti.

E' stato stimato che all'inizio del secolo scorso sono state prodotte e commercializzate più di un milione di tonnellate di PCB (dati European Commission, 2000);

anche se tali sostanze non vengono più prodotte in molti paesi, tuttavia ne restano grossi quantitativi in apparecchiature elettriche, plastiche, edifici e nell’ambiente. Solo 12 dei 209 congeneri dei PCB, i cosiddetti coplanari, presentano caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche paragonabili alle diossine e ai furani: questi vengono definiti PCB *dioxin-like* (cioè simili alle diossine) e indicati con la sigla PCB_{dl}. Gli elementi più importanti nel determinare lo stesso meccanismo di azione della 2,3,7,8-TCDD risultano le dimensioni molecolari e la conformazione planare dei congeneri dei PCB. Queste caratteristiche strutturali dipendono dal numero di atomi di cloro e soprattutto dalle loro posizioni (orto, meta e para) nella molecola del bifenile. Ed è proprio questa somiglianza strutturale a far sì che i PCB coplanari agiscano, a livello cellulare, in maniera simile alla 2,3,7,8-TCDD, interazione che non è possibile per i congeneri non planari, detti *non diossina-simili*. Infatti, gli effetti dei PCB_{dl} sulla salute umana e sugli organismi sono analoghi a quelli evidenziati per le diossine (par. 1.3). Nella Tabella 8 vengono elencati i PCB_{dl} con i relativi fattori di tossicità equivalente (TEF) per esseri umani e mammiferi.

Tabella 8: PCB dioxin-like e relativi fattori di tossicità equivalente

PCB _{dl} (nome IUPAC)	PCB-TEF (Ahlborg et al., 1994)	WHO-TEF (Van den Berg et al, 1998)
3,3', 4,4'-TCB (77)	0,0005	0,0001
3,4,4', 5-TCB (81)	-	0,0001
3,3', 4,4', 5-PeCB (126)	0,1	0,1
3,3', 4,4', 5,5'-HxCB (169)	0,01	0,01
2,3,3', 4,4'-PeCB (105)	0,0001	0,0001
2,3,4,4', 5-PeCB (114)	0,0005	0,0005
2,3', 4,4', 5-PeCB (118)	0,0001	0,0001
2', 3,4,4', 5-PeCB (123)	0,0001	0,0001
2,3,3', 4,4', 5-HxCB (156)	0,0005	0,0005
2,3,3', 4,4', 5'-HxCB (157)	0,0005	0,0005
2,3', 4,4', 5,5'-HxCB (167)	0,00001	0,00001
2,3,3', 4,4', 5,5'-HpCB (189)	0,0001	0,0001

(T = tetra, Pe = penta, Hx = hexa, Hp = hepta)

Si riportano anche per i PCB_{dl} in Tabella 9 i valori di fondo relativi a diverse località del Nord America presentati in un documento EPA. I dati di tale indagine si riferiscono a matrici ambientali che sono rappresentative di zone lontane da potenziali sorgenti di emissione ed i valori rappresentano la media aritmetica dei TEQ e la deviazione standard.

Tabella 9: Livelli di fondo di PCB_{dl} nelle matrici ambientali

Matrice ambientale	PCB _{dl} (TEQ-WHO ₉₈)
Suolo urbano (ppt)	2,3
Suolo rurale (ppt)	0,59
Sedimenti (ppt)	0,53 ± 0,69
Aria urbana (pg/m³)	0,0009
Aria rurale (pg/m³)	0,00071
Acqua (ppq)	-

5. LE CONTAMINAZIONI E GLI INCIDENTI PIÙ RILEVANTI LEGATI ALLE DIOSSINE

Questo capitolo si propone di illustrare alcuni dei più rilevanti incidenti e contaminazioni conosciute con lo scopo di richiamare alla memoria tali eventi ed, in qualche modo, evidenziare le lezioni che se ne possono trarre sia a livello di conoscenze che di processi legislativi.

Si può, infatti, affermare che le attuali conoscenze tecniche e scientifiche in materia come del resto la legislazione vigente (si pensi alle Direttive comunitarie indicate con il nome *Seveso*), siano conseguenza di tali eventi ed abbiano seguito uno sviluppo suddivisibile, in prima approssimazione, in tre fasi.

La prima, cronologicamente situabile negli anni '50 e '60, dopo gli incidenti avvenuti nelle industrie produttrici di fenoli clorurati e acido triclorofenossiacetico⁴⁶, con rilasci di quantità tali di *diossine* da provocare cloracne ed altre patologie negli individui, e morte negli animali, avvia il processo conoscitivo di tali contaminanti e delle relative ricadute ambientali.

La seconda fase, cronologicamente situabile negli anni '70 e '80, è contrassegnata da incidenti e da contaminazioni di altro tipo (si pensi all'agente *orange* usato in Vietnam), che però, come nel primo periodo, hanno causato il rilascio di quantità rilevanti di *diossine* tali da provocare ugualmente effetti sull'uomo.

La terza fase del processo conoscitivo, tuttora in corso, è caratterizzata invece dalla individuazione di *diossine* in una varietà di emissioni e di matrici ambientali, a concentrazioni molto basse o, addirittura, bassissime. Tale fase non è contraddistinta apparentemente da pericoli tossicologici immediati e diretti per l'uomo; i livelli di contaminazione sono tali da richiedere studi ambientali, anche complessi, che consentano l'individuazione di eventuali catene trofiche critiche per l'uomo o gli animali ed infine l'adozione di strumenti di indagine quali l'analisi di rischio per valutare le possibili azioni mitigative o contenitive.

⁴⁶ I fenoli clorurati vengono sintetizzati in quanto rientrano nella sintesi dell'acido triclorofenossiacetico, usato come potente erbicida, fungicida e battericida, sebbene l'uso sia stato limitato a partire dagli anni ottanta

5.1 Nitro, Virginia USA (1949)

Il primo incidente industriale, ufficialmente registrato come causa di cloracne tra i lavoratori, risale al 1949, avvenne in un impianto chimico della Monsanto, a Nitro, West Virginia⁴⁷ (USA).

L'impianto produceva il 2,4,5-T (acido triclorofenossiacetico), un erbicida che costituiva circa il 50% del defoliante "Agent orange"⁴⁸, a partire dal 2,4,5-triclorofenolo. Nel 1949, un reattore pressurizzato dell'impianto esplose, determinando l'esposizione di centinaia di lavoratori.

Quasi immediatamente i lavoratori esposti iniziarono ad ammalarsi, presentando eruzioni cutanee (228 svilupparono cloracne), dolori articolari ed in altre parti del corpo, debolezza, irritabilità e nervosismo, perdita del desiderio sessuale, mal di testa e capogiri.

La causa della cloracne fu individuata⁴⁹ nelle *diossine* solo otto anni dopo l'incidente, nel 1957. Si scoprì, infatti, che le *diossine* si formavano come sottoprodotto della produzione del 2,4,5-T, che, di per se, presentava una tossicità moderata⁵⁰. Le *diossine* erano presenti nella forma 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD), quella in seguito considerata come la più tossica.

Oltre alla contaminazione di natura incidentale, all'epoca si determinò anche una contaminazione indiretta dovuta ad una incauta gestione dei rifiuti industriali. Grandi quantità di prodotti di scarto contaminati da *diossine* vennero, infatti, conferiti in varie discariche, tra cui quelle di Manila Creek e Heizer Creek, ancora oggi contaminate e, a loro volta, sorgenti secondarie di contaminazione.

Come conseguenza di decenni di dilavamento e erosione, i sedimenti dei fiumi delle aree circostanti (Manila e Heizer Creek) vennero a loro volta contaminati da *diossine*, che si trasferirono poi sui terreni adiacenti nel corso di esondazioni.

Sulla base degli esiti delle analisi condotte su campioni di tessuto di pesce raccolti nell'Ottobre 1985, lo Stato della West Virginia consigliò di non mangiare pesce pescato nel tratto del fiume Kanawha entro 40 miglia dall'impianto. In particolare consigliò di non mangiare carpe, pesce gatto, branzini ed altre specie grasse ai vertici della catena trofica. Allo stesso tempo pose il limite di un pasto al mese per tutte le altre specie ed emanò consigli su come pulire e cucinare i pesci in modo da ridurre l'esposizione ai contaminanti.

5.2 Midland, USA (Anni '60)

Nata nel 1897, la Dow Chemical è oggi la più grande industria chimica degli USA, leader nella produzione di plastiche e pesticidi. Sin dal 1948, la Dow produceva gli erbicidi 2,4-D (acido diclorofenossiacetico) e 2,4,5-T (acido triclorofenossiacetico), entrambi contaminati da *diossine*, che si originavano nel processo di produzione. Mescolando questi due erbicidi in parti uguali, la ditta produceva il cosiddetto *Agent Orange*.

⁴⁷ Ashe and Suskind, 1950

⁴⁸ L'altro componente era il 2,4-D (acido diclorofenossiacetico).

⁴⁹ Kimming and Schultz, 1957.

⁵⁰ A seconda del processo di produzione, l'erbicida 2,4,5-T conteneva diverse quantità di TCDD e di altre dibenzodiossine policlorurate. Nei campioni di 2,4,5-T degli anni '50 e '60, le concentrazioni di TCDD erano superiori a 1000 ppb*.

Prima del 1963-1964, la ditta otteneva il 2,4,5-triclorofenolo, necessario per la sintesi dei suoi erbicidi, dalla clorurazione diretta del fenolo. Tuttavia, la maggior richiesta di *Agent Orange*, in conseguenza del suo uso nella guerra in Vietnam, spinse la società a modificare l'impianto di produzione di triclorofenolo, utilizzando reazioni di idrolisi del tetraclorobenzene con soda caustica e metanolo, ad alta temperatura e pressione.

Secondo le informazioni reperite nel sito web di David Linhardt, ingegnere chimico che lavorò per la Dow Chemical dal 1963 al 1993, sembra che nel precedente processo di clorazione le *diossine* presenti fossero principalmente costituite da eppta e octaclorodiossine e la formazione di TCDD fosse praticamente nulla. Nel nuovo impianto invece, si formava TCDD in concentrazioni pari a 1.818 ppm* ed ogni stadio delle reazioni chimiche produceva TCDD.

L'impianto si trovò così ad essere pesantemente contaminato, giungendo a livelli pericolosi per la salute umana. Nel 1964 furono riportati 35 casi di cloracne (nel precedente impianto risultavano 1-2 casi all'anno). Esso venne allora chiuso per due anni, durante i quali fu riprogettato e decontaminato. Nel 1966, il nuovo impianto riprese a funzionare e la concentrazione di TCDD nei prodotti in uscita fu, mediamente, 0,5 ppm; tuttavia si registrarono 40 nuovi casi di cloracne. Nel 1970, si raggiunse il record di 90 nuovi casi di cloracne.

L'impianto di produzione di triclorofenoli fu successivamente smantellato e messo in sicurezza allorquando l'EPA bandì la vendita del 2,4,5-T.

Anche la gestione dei reflui industriali determinò conseguenze sull'ambiente. Gli scarichi nel fiume dell'impianto di trattamento biologico dei reflui fenolici furono considerati responsabili del sapore sgradevole del pesce. Oltre all'impianto di trattamento biologico, la fabbrica di Midland era dotata di inceneritori che bruciavano i reflui fenolici troppo concentrati, che il depuratore non era in grado di trattare. Fino al 1968, tali inceneritori non avevano adeguati sistemi di abbattimento del particolato carico di *diossine*, e si ritiene che la maggior parte di esse che tuttora contaminano l'area di Midland siano state emesse dai vecchi bruciatori. Nel 1968, fu installato un nuovo tipo di filtraggio che determinò una significativa riduzione delle emissioni.

Per studiare gli impatti di tali emissioni, a partire dall'anno 2000, il Dipartimento per la Qualità Ambientale del Michigan (DEQ) condusse delle indagini che mostravano alti livelli di *diossine* in suoli posti a valle rispetto allo stabilimento, frequentemente inondati dalle acque del fiume Tittabawassee. I livelli di *diossine* superavano il limite imposto dallo stato del Michigan pari a 90 ppt-TEQ.

In zone frequentemente inondate dal fiume, si raggiungevano valori pari a 5.660 ppt-TEQ. Anche in zone esterne alla piana alluvionale ma che avevano ricevuto, per vari motivi, materiale terroso di risulta, proveniente dalla piana, furono rilevati elevati livelli di *diossine*.

Nel mese di Maggio 2002, l'EPA ha pubblicato uno studio in cui si evidenzia che l'impianto sito nella città di Midland costituiva la più grande sorgente di *diossine* del Michigan: la quantità emessa superava la somma di tutte le altre industrie del Michigan.

Nel Maggio 2004, il DEQ ha pubblicato altre analisi che confermavano che svariate zone di Midland erano contaminate, fino a 6.100 ppt-TEQ.

Campioni di sedimento del fiume Tittabawassee mostravano la contaminazione di un tratto di 22 miglia, a valle rispetto al sito. In tali campioni, la concentrazione

di *diossine*⁵¹ raggiungeva i 16.000 ppt-TEQ. Nei campioni a monte rispetto al sito i livelli di *diossine* risultavano invece inferiori a 5 ppt⁵². La contaminazione includeva i cortili e i giardini delle abitazioni, parchi e scuole, ubicati in prossimità della piana alluvionale del fiume.

Alcuni campioni aventi concentrazioni di *diossine* pari a 721 ppt-TEQ furono scoperti anche in corrispondenza della confluenza del fiume Tittabawassee nel fiume Saginaw, che sfocia nella omonima baia, ed anche i sedimenti di questa baia risultarono contaminati.

Studi condotti nelle aree selvagge attorno al fiume Tittabawassee mostrano non solo alti livelli di *diossine*, ma anche un accentuato fenomeno di bioaccumulo lungo la catena trofica, e tali livelli di *diossine* caratterizzavano infatti pesci, anatre e uova di gallina.

A seguito della individuazione di elevate concentrazioni di *diossine* nei sedimenti e sulla piana alluvionale del Tittabawassee, il DEQ commissionò una valutazione di rischio ecologico. I risultati, pubblicati nel Dicembre 2003, hanno evidenziato che questa contaminazione diffusa ha esposto uccelli e mammiferi piscivori a rischi significativi nella riproduzione e nei primi stadi vitali. Infatti il rischio di mortalità degli embrioni e dei primi stadi di vita aumentava in maniera rilevante⁵³.

Più in particolare, carpe, pesci gatto, alose e branzini risultavano contaminati a livelli tali da provocare problemi riproduttivi a uccelli e mammiferi piscivori di cui costituiscono il nutrimento.

Lo Stato del Michigan consigliò la popolazione di usare varie precauzioni, come ad esempio indossare maschere durante la tosatura dell'erba e fare la doccia dopo lavori in giardini e cortili.

5.3 Vietnam (1963-1975)

“Agent Orange” (Agente Arancione) era il nome in codice di un erbicida sviluppato per scopi militari, adatto, principalmente, per applicazioni in territori con clima tropicale soprattutto per il fogliame largo, come quello che caratterizzava le giungle del sud-est asiatico. Il nome derivava dal colore della banda che avvolgeva le cisterne usate per contenere il prodotto. La sperimentazione di tale erbicida partì agli inizi degli anni '60, esso veniva utilizzato per defoliare le boscaglie, onde impedire che il nemico vi si potesse proteggere o nascondere. Esso fu intensamente utilizzato in Vietnam, ma anche in Cambogia e Laos.

L'Agente Arancione era, essenzialmente, una miscela, in parti uguali, di 2,4-D (acido diclorofenossiacetico) e 2,4,5-T (acido triclorofenossiacetico) ed era sparso tramite aerei e veicoli a terra, oppure direttamente a mano. Si stima che durante la guerra, in Vietnam, furono usati 72 milioni di litri di questo prodotto. L'Agente Arancione non fu l'unico pesticida usato dagli Americani in Vietnam, in Tabella 10 sono elencati gli altri prodotti (sia diserbanti che disseccanti) utiliz-

⁵¹ Amendola e Barna 1986

⁵² La distribuzione geografica dei contaminanti e lo spettro dei congeneri della diossina suggerivano che l'impianto della Dow sito a Midland fosse la sorgente più probabile dei livelli elevati di diossina trovati nel fiume Tittabawassee.

⁵³ Tuttavia, in questi tratti del fiume Tittabawassee e della baia di Saginaw vi sono altri impianti, e quindi altre possibili sorgenti di contaminazione, diverse dalla Dow.

zati. Ciò che emerge dai dati disponibili è che tutti questi prodotti erano contaminati da TCDD, conseguenza della reazione di condensazione tra due molecole di 2,4,5-triclorofenolo, usato per produrre 2,4,5-T.

Tabella 10: I diversi tipi di prodotti utilizzati in Vietnam

Descrizione	Quantità TCDD (ppm)	Periodo
Agente Arancione	1,77-40	1965-1970
Agente blu	32,8-45	1962-1964
Agente rosso	65,6	1962-1964
Agente bianco	65,6	1962-1964
2,4,5-T	<0,1	

Circa 11.250 km² di terreni coltivati del Vietnam del Sud furono defolciati (e lo rimasero per almeno trenta anni).

Secondo molti studi⁵⁴, l'esposizione all'Agente Arancione provocò, nella popolazione, nei soldati vietnamiti e nei soldati americani le seguenti malattie e disfunzioni di vari organi: cloracne, cancro al polmone, laringe, trachea e bronchi, prostata, spina bifida (nei figli dei militari).

Altri effetti minori registrati comprendevano: nausea, irritazioni agli occhi ed alla gola, mal di testa, vertigini e diarrea.

Già nel 1964, all'aumentare dell'utilizzo dell'Agente Arancione, iniziarono a circolare rapporti che documentavano un incremento di aborti e difetti di nascita, tra la popolazione umana ed animale esposta. Tuttavia, a causa della guerra ancora in corso, non era facile raccogliere dati ulteriori a sostegno di queste tesi.

Nel 1966 il governo americano diede il via ad una serie di studi sull'effetto teratogeno dell'Agente Arancione. I risultati, diffusi nel 1969, mostravano che i ratti e i topi, cui erano stati somministrati 21,5 mg/kg di campioni di Agente Arancione contaminati da TCDD, durante il primo periodo di gestazione, generavano prole morta o con gola lupina, priva di occhi, con fegato ingrossato e cisti renali.

Ulteriori studi condotti nel Toxicology Laboratory in Washington, usando campioni di sostanze chimiche impiegate nel Vietnam mostravano la formazione di cisti, necrosi epatiche, e deformità del becco dei polli da laboratorio.

A seguito dell'ulteriore conferma, da parte di altri laboratori, degli effetti teratogeni su animali, il 15 aprile 1970, l'uso di 2,4,5-T in Vietnam fu bandito.

Studi più recenti, condotti da Arnold Schecter⁵⁵, professore di Scienze Ambientali presso il Southwestern Medical Centre dell'Università del Texas, a Dallas, uno dei maggiori esperti mondiali sull'argomento, mostrano che, a circa trent'anni dalla fine della guerra in Vietnam, alcune popolazioni del Vietnam del Sud hanno ancora dei valori di *diossine* nel sangue di 100 volte superiore al normale definito come il livello di *diossine* nel sangue trovato in un campione di 100 residenti di Hanoi, dove non fu mai usato il prodotto.

Un altro aspetto importante che emerge da questi studi è che campioni di sangue di alcune persone recentemente trasferitesi nella regione o bambini nati dopo la fine degli spargimenti di Agente Arancione erano caratterizzati, anch'essi, da elevati valori di TCDD. Arnold Schecter afferma che la TCDD che è percolata nei suoli, e da qui nei

⁵⁴ E' da notare che si nutrono dubbi sull'attendibilità e rigore scientifico di tali studi.

⁵⁵ Schecter *et al.*, 2001

sedimenti fluviali, si sta concentrando nei pesci e nei crostacei, indicando che la diossina è entrata nella catena alimentare. È questa la più importante via di esposizione del presente e del passato. Le famiglie con i valori di TCDD più alti sono, infatti, quelle con regimi alimentari basati sul pesce.

5.4 Bolsover, INGHILTERRA (1968)

Nel 1991, studi condotti per il Ministry of Agriculture, Fishery and Food rivelarono elevate concentrazioni di *diossine* (40-42 ng TEQ/kg grasso) nel latte di mucca proveniente da tre fattorie, site nell'area di Bolsover, nel Derbyshire. Nelle aree circostanti, invece, i valori rientravano nell'intervallo 1,1 – 7,1 ng TEQ/kg di grasso. Il latte proveniente da queste fattorie fu ritirato dal mercato, fino a quando la concentrazione di *diossine* non tornò inferiore alla concentrazione massima ammissibile, pari a 17,5 ng TEQ/kg grasso⁵⁶.

La contaminazione fu attribuita all'impianto di Bolsover della Coalite Chemical Productions, che produceva fertilizzanti, pesticidi e coke. Già nel 1968, un incidente in tale impianto aveva esposto alle *diossine* circa 80 lavoratori che svilupparono cloracne⁵⁷.

Al centro delle indagini fu posto, in particolare, l'inceneritore di rifiuti chimici clorofenolici. Tali rifiuti risultarono contaminati da *diossine*, presenti in quantità mai registrate precedentemente negli UK. L'inceneritore fu chiuso alla fine del 1991⁵⁸. Gli studi effettuati suggerivano che le *diossine*, rilasciate da tale inceneritore per via aerea, finivano per contaminare il suolo; il bestiame, ingerendo quotidianamente grandi quantità di terra a causa dello sradicamento dell'erba, assimilava, poi, queste *diossine*.

Anche i reflui risultarono fortemente contaminati da *diossine*, a livelli 1.000 volte superiori ai limiti di sicurezza. Nel 1991, la National Rivers Authority trovò, nei sedimenti del fiume Doe Lea, nel Derbyshire, la più alta concentrazione di *diossine* mai registrata in sedimenti fluviali inglesi, e fu, tuttavia, deciso di non rimuoverla e di lasciarla disperdere con le correnti e contemporaneamente furono attivate una serie di attività di ricerca, tuttora in corso, volte a chiarire il ruolo delle esondazioni nel creare "hotspots" di alta concentrazione di *diossine* sui suoli alluvionali adiacenti.

5.5 Times Beach USA (1971)

Agli inizi degli anni '70, la città di Times Beach stava affrontando il problema delle polveri causate da 23 miglia di strade sterrate situate nelle sue immediate vicinanze. Poiché asfaltare tali sterrate risultava eccessivamente costoso, nel 1971, si diede incarico ad una ditta di trasporto rifiuti di nebulizzare olio sulle sterrate. Dal 1972 al 1976, la ditta sparse grandi quantità di olio esausto sulle strade, anche allo

⁵⁶ La concentrazione massima ammissibile fu derivata usando un TDI (Tolerable Daily Intake*) per la TCDD pari a 0,01 ng/kg peso corporeo al giorno, fissato dalla Organizzazione Mondiale della Sanità nel 1990 e accettato dal Regno Unito.

⁵⁷ Müller, 1997

⁵⁸ Nel febbraio del 1996, la Coalite fu incriminata per non aver utilizzato la *migliore tecnologia disponibile* per prevenire l'emissione in atmosfera di fumi contenenti sostanze tossiche e fu multata di 150.000 sterline. Tale multa si riferiva al periodo dal novembre 1989 al novembre 1991 (ENDS-Environmental Data Services-Report 253, pp 48-49).

scopo di contenere le polveri nelle stalle e nelle aree di equitazione. In conseguenza di ciò, centinaia di animali (uccelli, cani, gatti, cavalli e polli) furono trovati morti; vari bambini ed un adulto presentarono la tipica cloracne.

Nel momento in cui altre stalle furono colpite da morie di animali, i “Centers for Disease Control and Prevention” iniziarono ad investigare e rilevarono che l’olio esausto utilizzato dalla ditta era stato mischiato con acque reflue, contaminate da elevate quantità di *diossine* (i livelli della TCDD erano di oltre 300 ppm⁵⁹), provenienti dalle morchie dei reattori di un impianto per la produzione di erbicidi.

Tale impianto aveva un contratto con la società per lo smaltimento di 68.000 litri di morchie di fondo reattore, contenenti più di 20 kg di *diossine*.

L’EPA visitò Times Beach nel 1982, e la stampa iniziò allora a parlare della scoperta di *diossine* nella città. A seguito della diffusione di tale notizia, scoppiò il panico ed ogni malattia, aborto e moria di animali furono attribuite al fenomeno legato alle *diossine*.

Il 23 febbraio 1983, l’EPA ed il *Missouri Department of Natural Resources* annunciarono l’acquisto della città per 32 milioni di dollari e la rilocalizzazione permanente dei suoi cittadini, a causa della mancanza di tecnologie idonee alla bonifica, ed anche a causa della delicata posizione geografica della città, sita in terreno alluvionale. Nel 1985, tutta la città fu evacuata ed il sito fu messo in quarantena.

Circa 265.000 tonnellate di suolo contaminato furono incenerite dal marzo 1996 al giugno 1997, in un inceneritore costruito e gestito da una impresa che provvedeva anche allo scavo ed alla rimozione del terreno contaminato. Dopo la bonifica, l’inceneritore fu smantellato.

La scelta di un inceneritore come metodo per decontaminare il terreno contaminato non fu immediata. Fino ad allora non era permesso agli inceneritori di trattare rifiuti contenenti *diossine*. Tuttavia alcuni studi e test condotti dall’EPA mostrarono una efficienza di distruzione e rimozione della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina pari ad almeno il 99%, utilizzando inceneritori con forno mobile.

Le ricerche che furono svolte successivamente circa gli effetti delle *diossine* sugli uomini e sugli animali ingenerarono dubbi sulla reale necessità di evacuare la città. Ciò anche a seguito dell’incidente di Seveso (1976), dove sebbene i residenti furono esposti a livelli di *diossine* più elevati le bonifiche effettuate permisero la sopravvivenza della cittadina lombarda.

5.6 Seveso, ITALIA (1976)

Il giorno di sabato 10 luglio 1976, a Seveso, una nube tossica fuoriuscì da un reattore dell’impianto della azienda chimica ICMESA (Industrie Chimiche Meda Società) con 170 dipendenti e di proprietà della società Givaudan di Ginevra, a sua volta acquisita dal gruppo Hoffmann-La Roche.

L’impianto era situato nel comune di Meda, al confine con la cittadina di Seveso, circa 15 km a nord di Milano, e produceva intermedi per l’industria cosmetica e farmaceutica, tra i quali il 2,4,5-triclorofenolo (TCP), composto tossico non infiammabile utilizzato come base per la sintesi di erbicidi.

La nube tossica proveniva da un reattore di idrolisi alcalina, in glicole etilenico, di 1,2,3,4 tetraclorobenzene (TCB) a 2,4,5-triclorofenato di sodio, composto in-

⁵⁹ Needham *et al.*, 1991

termidio della preparazione di triclorofenolo. Causa diretta dell'emissione fu una sovrappressione anomala, causata da una reazione esotermica nella vasca del triclorofenolo, insorta nel reattore dopo qualche ora dalla sospensione delle operazioni. Tale sovrappressione provocò lo scoppio del disco di rottura nella valvola di sicurezza. La temperatura raggiunse i 250°C e la TCDD, assieme agli intermedi di reazione, triclorofenato di sodio, glicole etilenico e soda, fuoriuscì per molte ore dal camino sul tetto dello stabilimento disperdendosi nell'atmosfera.

La nube venne rapidamente propagata dal vento nel territorio circostante, densamente popolato, in direzione sud-est, per circa 6 km. Se da una parte l'elevata velocità del vento (anomala per quel periodo) favorì l'allargamento della fascia colpita, dall'altra favorì anche la dispersione della diossina e quindi un calo delle concentrazioni.

Nel reattore, al momento della sospensione delle operazioni, erano probabilmente presenti 2.030 kg di 2,4,5-triclorofenato di sodio (o altri prodotti di idrolisi del TCB), 540 kg di cloruro di sodio e circa 2.000 kg di prodotti organici. Al momento della successiva bonifica del reattore, vennero trovati 2.171 kg di sostanze chimiche. Pertanto, si può assumere che almeno 2.000 kg di inquinanti siano stati emessi in atmosfera. Per quanto riguarda la quantità di diossina presente nella nube tossica, la letteratura propone valori molto diversi tra di loro, compresi tra 300 g e 130 kg (1,3 kg secondo le stime della *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, un'agenzia dell'*U.S. Department of Health and Human Services*).

Già il 14 luglio gli effetti dell'esposizione alla nube cominciarono ad essere avvertiti dalla popolazione. Furono segnalati numerosi casi di intossicazione, ricoveri e moria di molti animali, e ad una settimana dall'incidente, si registrarono 200 casi di cloracne. Il 20 luglio, nei laboratori dello stabilimento Givaudan di Ginevra (gruppo Hoffmann-La Roche), si riuscì frattanto ad identificare la sostanza chimica fuoriuscita con l'incidente: era la TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina).

Il 24 luglio un'area di quindici ettari venne evacuata e cinta di reticolati, militarizzata e suddivisa in tre zone a seconda del grado di tossicità raggiunto. Il giorno successivo, settecento persone vennero fatte sfollare, e l'allarme si estese anche ad altri undici comuni limitrofi, tra cui Meda, Desio, Barlassina, Bovisio Masciago, Nova Milanese, Seregno, Lentate sul Severo e Cesano Maderno. Le analisi effettuate nei mesi successivi all'incidente permisero l'elaborazione di mappe di contaminazione, in base alle quali l'area contaminata venne suddivisa in tre parti: A, B ed R, a concentrazioni di diossina nel suolo decrescenti:

ZONE	Superficie [ha]	Abitanti	Concentrazione TCDD [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]
A	87,3	706	580,4-15,5
B	269,4	4.613	4,3-1,7
R	1430	30.774	1,4-0,9

La zona A venne ulteriormente suddivisa in 8 sottozone, a livelli di TCDD via via inferiori. In questa zona, i livelli di diossina riscontrati nel sangue di 19 residenti erano compresi tra 828 e 56.000 ppt⁶⁰.

Un'area di circa 1800 ettari fu quindi contaminata e monitorata con continuità per

⁶⁰ Mocalelli *et al.*, 1991

oltre 17 mesi. Le analisi dimostrarono che la TCDD presente nella parte superficiale del terreno, pari ad oltre il 90% della diossina misurata, nei primi cinque mesi si ridusse del 50%, a causa della fotodecomposizione, per poi tendere a stabilizzarsi. A causa di ciò, l'intero strato superficiale (max 40 cm) di terreno della zona A fu rimosso e lo stabilimento e le altre abitazioni furono demoliti. Il terreno contaminato, macerie degli edifici e le attrezzature usate per le operazioni di bonifica furono collocate in discariche speciali controllate, poste a poca distanza dal sito dell'incidente.

L'area identificata dalle subzone A1:A5 fu negli anni successivi convertita a parco, il "Bosco delle Querce".

Nelle zone A6 e A7, i primi 25 cm di terreno furono rimossi, eliminando dunque il 90% della TCDD e riducendo le concentrazioni entro i limiti di tollerabilità. Gli interni ed esterni degli edifici, i giardini, le aree agricole e zootecniche vennero ripuliti e scrostati, finché non si raggiunsero i limiti di tollerabilità. Solo allora le autorità sanitarie autorizzarono il reingresso della popolazione evacuata.

Nelle zone B ed R, la semplice aratura, effettuata a partire dal 1977 e continuata negli anni successivi, ridusse, nei primi 7 cm di terreno, i livelli di TCDD in maniera considerevole. L'aratura comportava, infatti, il trasferimento della diossina dagli strati più profondi a quelli superficiali, facilitando il processo di decomposizione fotochimica. L'aratura venne applicata anche a vaste aree di interesse agricolo.

Per quanto riguarda le acque superficiali e sotterranee e i sedimenti, le analisi fornirono costantemente risultati negativi.

Anche il pulviscolo volatile fu costantemente monitorato, soprattutto durante i lavori di recupero dei suoli contaminati. I valori, ovviamente, diminuivano all'aumentare della distanza dall'impianto.

Per quanto riguarda la vegetazione, immediatamente a seguito dell'incidente i valori di TCDD raggiungevano qualche mg/kg (ppm, parti per milione), mentre nella vegetazione nata negli anni seguenti i livelli diminuirono di alcuni ordini di grandezza.

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

Le misure di TCDD nel latte di mucca mostravano livelli più alti nelle fattorie vicine all'impianto. Come conseguenza di tutto ciò, il consumo di prodotti agricoli o zootecnici provenienti dalle aree A, B ed R fu vietato alla popolazione. Gli animali allevati in fattorie appartenenti a tali aree vennero tutti abbattuti.

Per quanto riguarda lo smaltimento delle scorie tossiche, la compagnia *Mannesmann Italiana* nel 1982, asportò, in condizioni di massima sicurezza, i rifiuti prodotti dal reattore, ponendoli in 41 fusti che furono successivamente trasportati al luogo di destinazione.

I materiali provenienti dalle operazioni di bonifica dei terreni e demolizione degli edifici furono raccolti in due vasche costruite nei comuni di Seveso e Meda.

5.7 FRANCIA (1998)

Nel marzo 1998 la Direzione dei servizi veterinari francesi riscontrò molti casi di contaminazione da *diossine* nel latte; livelli allarmanti di *diossine* furono inoltre riscontrati nel burro e in formaggi, quali il *brie* ed il *camembert*, nel nord della Francia. Diversi test effettuati sul latte non pastorizzato delle regioni di Seine-Maritime e Pas de Calais (che producono la maggior parte dei formaggi *brie* e *camembert*) rilevarono livelli di *diossine* tra 1,49 e 3,21 picogrammi per grammo di grasso⁶¹. A seguito di ciò, le prefetture proibirono la vendita di latte ad almeno 16 aziende agricole.

Gli inceneritori per rifiuti urbani furono ritenuti responsabili di tale contaminazione; si stabilì infatti che le sostanze inquinanti presenti nelle loro emissioni, ricadendo al suolo ed accumulandosi lungo la catena alimentare, avessero contaminato il latte prodotto nelle vicinanze. Il livello di *diossine* presente nel latte delle mucche che pascolavano nel raggio di un chilometro dall'inceneritore di rifiuti di Halluin superava di tre volte il livello massimo ammissibile. Gli inceneritori di Halluin, Wasquehal e Sequedin (nella zona di Lille) furono chiusi. L'inceneritore di rifiuti urbani di Mauberge, altra città del Nord della Francia, fu anch'esso chiuso perché le sue emissioni di *diossine* superavano di 1.000 volte i limiti previsti dalla normativa europea.

5.8 BELGIO (1999)

A seguito di eventi non ancora completamente chiariti, nel 1999 in Belgio si verificò una massiccia contaminazione da *diossine* degli allevamenti di pollame e anche dei prodotti secondari (alimenti di "seconda linea"), come le uova.

Nel mese di gennaio, in vari allevamenti di polli da riproduzione, fu rilevato un calo nella percentuale di schiusa delle uova, la metà delle quali si aprivano scoppiando. I pulcini sopravvissuti mostravano sintomi di intossicazioni e gravi disturbi del sistema nervoso. Il 26 aprile, test analitici dimostrarono elevati livelli di *diossine* negli alimenti degli animali e nel grasso di pollo.

Secondo gli esperti, tale contaminazione fu provocata dai mangimi destinati agli allevamenti avicoli. Dai dati disponibili, risultò che nei polli vi erano più di 550.000 picogrammi di *diossine*, una quantità 500 volte superiore a quella che l'Organizzazione Mondiale della Sanità indica come "tollerabile" dall'organismo umano.

L'origine del problema fu individuata in alcune società belghe che riciclavano grassi animali e vegetali e raccoglievano olio fritto e scarti di macelleria e di mattatoio per produrre mangimi. Negli stabilimenti di tali aziende furono trovati grassi animali ad alto contenuto di *diossine*, forse contaminati da residui di oli minerali usati per lubrificare i motori delle automobili o da residui di oli di origine industriale o, addirittura, da grassi fritti vegetali riciclati (prelevati dagli scarti dell'industria agro-alimentare, dai ristoranti e da varie comunità) e rifiuti degli inceneritori comunali.

Un'altra possibile fonte di contaminazione potrebbe essere stata la procedura utilizzata per liquefare i grassi, probabilmente basata su una grossa caldaia. A causa

⁶¹ Gli esperti della Comunità Europea raccomandano che il livello di *diossine* presente nei prodotti derivati dal latte non superi la quantità di 3 picogrammi per grammo di grassi.

dell'utilizzo di autobotti non lavate per il trasporto delle merci, la contaminazione si sarebbe trasferita da un produttore all'altro.

I prodotti contaminati furono venduti a 10 fabbriche di mangimi belghe, una olandese, una francese. I dieci mangimifici belgi rifornivano 416 allevamenti di pollame, 500 allevamenti di suini e 150 allevamenti di bovini; quello olandese provvedeva a 500 allevamenti di suini e 120 allevamenti di pollame; il mangimificio francese, infine, riforniva 70 allevamenti di pollame⁶².

In Italia, oltre al blocco delle importazioni dal Belgio, venne disposto il sequestro cautelare su tutto il territorio nazionale delle partite di volatili da cortile, delle loro carni e dei prodotti a base di carne, delle uova e dei prodotti a base di uova, introdotti dal Belgio. Successivamente, l'allarme venne esteso ai suini e ai prodotti alimentari di origine suina ed ai bovini, di cui venne disposto il sequestro non solo degli alimenti a base di carne ma anche del latte e suoi derivati.

L'emergenza dei "*polli alla diossina*" non è stata, tuttavia, un'esclusiva belga: nel 1997, circa 350 aziende statunitensi che allevavano pollame furono costrette dal governo federale a bloccare le vendite in quanto, nei loro prodotti, erano state trovate *diossine* in quantità superiore al livello di attenzione, pari ad un pg/g di grasso. Analogamente a quanto avvenuto in Belgio, si scoprì che le *diossine* arrivavano ai polli attraverso i mangimi. In particolare, risultò contaminato uno dei tanti additivi: la bentonite. Essa costituisce un materiale poroso che viene aggiunto ai mangimi per evitare che formino granuli. In questo caso si appurò che l'inquinante era presente nella cava dove il minerale era estratto.

La contaminazione osservata nei polli costringe ad una serie di riflessioni ma, in particolare, evidenzia che la caratteristica più rilevante di questi contaminanti è la loro progressiva concentrazione ad ogni passaggio di catena trofica ed il conseguente incremento di rischio (sanitario ma anche ambientale) dovuto ad un innaturale allungamento delle usuali catene trofiche con l'introduzione, nell'alimentazione degli animali di allevamento, di farine e mangimi contenenti grassi e proteine di origine animale nonché con l'introduzione di additivi (in questo caso la bentonite) non adeguatamente controllati.

⁶² Come si vede, le catene alimentari si sono allungate anche da un punto di vista "geografico", per cui è molto difficile trovare il punto di partenza, ovvero la sorgente, che ha innescato le situazioni di emergenza.

APPENDICE 1: STRUMENTI DI CONTROLLO NAZIONALI ED INTERNAZIONALI

La politica e i programmi internazionali di controllo

La serie degli incidenti e contaminazioni, sinteticamente riportata nel precedente capitolo, la risonanza nazionale ed internazionale per le conseguenze, sui lavoratori e sul pubblico, di taluni di questi (in particolare, quello di Seveso) ovvero l'impatto mediatico sugli esiti, anche di lungo periodo, per l'uso di defolianti quali l'*agent orange* in Vietnam hanno progressivamente sollecitato la comunità scientifica allo studio approfondito sulle conseguenze per l'ambiente e la salute umana di prodotti quali le *diossine* e i policlorobifenili.

L'ampliarsi delle conoscenze scientifiche ha inoltre reso possibile che le autorità nazionali, prima, e la comunità internazionale poi, sviluppassero una normativa, sempre più restrittiva, per la produzione, l'immissione sul mercato e lo smaltimento di prodotti commerciali contenenti tali contaminanti.

Tra le numerose iniziative internazionali di rilievo si possono menzionare le seguenti:

- la dichiarazione adottata nel 1990 dalla Conferenza del Mare del Nord che ha stabilito tra l'altro una riduzione del 70% delle emissioni di *diossine*;
- la revisione del Protocollo della Convenzione di Barcellona sulla salvaguardia del Mediterraneo dall'inquinamento prodotto da fonti situate a terra, che contiene un elenco di sostanze da limitare, tra cui anche le *diossine*;
- la Task force congiunta UNECE/WHO-ECEH⁶³ sugli aspetti sanitari dell'inquinamento atmosferico transfrontaliero a grande distanza ha organizzato una serie di riunioni per preparare una valutazione dei rischi per la salute connessi agli inquinanti organici persistenti (POP) dovuti all'inquinamento atmosferico transfrontaliero a grande distanza;
- all'inizio del 2001 si è verificato uno scambio di lettere tra la Commissione e l'OMS per rafforzare e ampliare la cooperazione. Durante un seminario

⁶³ UNECE/WHO-ECEH: Commissione Economica delle Nazioni Unite per l'Europa/Organizzazione Mondiale della Sanità-Centro Europeo per l'Ambiente e la Salute.

CE/OMS sulla cooperazione in materia di ambiente e questioni sanitarie, svoltesi a Bruxelles nel settembre 2000, i rappresentanti dell'OMS e della CE hanno discusso di un'eventuale futura collaborazione in riferimento alle *diossine* e ai policlorobifenili e hanno stabilito una serie di azioni concrete da avviare entro breve tempo.

In ambito internazionale sono state inoltre stipulate molte convenzioni che riguardano i PCDD/PCDF e i PCB tra le quali le più importanti sono:

- **La convenzione di Basilea** per il controllo dei movimenti transfrontalieri dei rifiuti pericolosi e del relativo smaltimento. In questa convenzione i policlorobifenili e le *diossine* sono classificati come rifiuti pericolosi.
- **La convenzione di OSPAR⁶⁴** per la protezione dell'ambiente marino dell'Atlantico nordorientale, stipulata nel 1998, allo scopo di eliminare le emissioni, gli scarichi e le perdite di sostanze pericolose entro il 2020 e raggiungere così concentrazioni "quasi zero" di composti come *diossine* e PCB nell'ambiente marino.
- **La convenzione sulla protezione dell'ambiente marino della zona del Mar Baltico** nella quale le Parti contraenti dichiarano di vietare, totalmente o parzialmente, l'uso di PCB nel Mar Baltico e nel suo bacino.
- **Il Protocollo UNECE sui POP_s** relativo alla convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a grande distanza, firmato dall'UE ad Aalborg nel giugno 1998, che intende controllare e ridurre le emissioni di una serie di POP per i quali si impone un intervento assolutamente urgente, tra cui le *diossine* ed i PCB.
- **La convenzione di Stoccolma.** Adottata il 23 maggio 2001 è un Trattato internazionale legalmente vincolante che vieta la produzione, l'uso ed il rilascio di sostanze chimiche pericolose conosciute come inquinanti organici persistenti (POP_s). Oltre 120 nazioni hanno firmato tale Convenzione. Il nuovo trattato segna una svolta per l'industria e per i programmi ambientali, dal momento che si riconosce, per la prima volta, che il rilascio degli inquinanti tossici non può essere controllato, ma deve essere impedito per proteggere la salute pubblica e l'ambiente. La Convenzione di Stoccolma oltre a prevedere l'eliminazione di dodici composti ritenuti prioritari, regola anche l'immissione sul mercato di nuovi composti chimici che abbiano caratteristiche di tossicità e persistenza tali da poterli classificare POP_s. Obiettivo del Trattato è eliminare tutti i POP_s, iniziando da una lista di 12, tra cui PCB, diossine e furani, nota come "la sporca dozzina". La "lista nera" comprende inoltre: DDT, aldrin, clordano, dieldrin, endrin, eptacloro, mirex, toxafene, esaclorobenzene. Si tratta di pesticidi agricoli, sostanze chimiche industriali e sottoprodotti della combustione praticamente ubiquitari.

La normativa Comunitaria

L'intervento Comunitario su queste tematiche è legittimato dall'art. 152 del trattato della Comunità europea che prevede: "*nella definizione e nell'attuazione di tutte le politiche ed attività della Comunità è garantito un livello elevato di protezione della salute umana*". L'articolo 174 inoltre stabilisce che la politica della Comunità in materia ambientale debba contribuire alla salvaguardia, alla prote-

⁶⁴ Convenzione di Oslo e Parigi.

zione e alla promozione della qualità dell'ambiente e della salute umana.

La Comunità europea, come già accennato, è parte contraente di molte convenzioni a livello internazionale al riguardo ed ha sottoscritto la Convenzione di Stoccolma sui POP^s.

In ambito comunitario sono state emanate numerose direttive ed altre misure relative a questo problema, si tratta in particolare della legislazione in materia di:

- incenerimento dei rifiuti: **Direttiva 2000/76/CE**; la Direttiva/testo unico, superando con effetto abrogativo dal 28 dicembre 2005 le precedenti 89/369/CEE sui nuovi inceneritori per rifiuti urbani, 89/429/CEE sugli inceneritori esistenti per i rifiuti urbani e 94/67/CEE sull'incenerimento dei rifiuti pericolosi - accorpa in forma compiuta tutte queste categorie di rifiuti;
- prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento (IPPC – **Direttiva 96/61/CE**);
- controllo dei pericoli legati agli incidenti rilevanti (**Direttiva 96/82/CE** che mira a prevenire i pericoli e limitare le conseguenze degli incidenti);
- tutela delle acque (**Direttiva 2000/60/CE**, direttiva quadro sull'acqua; **Direttiva 98/83/CE** relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano; **Direttive comunitarie 91/271/CE** sulle acque reflue urbane e **91/626/CE** sull'inquinamento da nitrati in agricoltura);
- restrizioni d'immissione sul mercato e di uso dei prodotti chimici (**Direttiva 85/467/CE** che proibisce l'immissione sul mercato e l'uso di PCB e PCT);
- trasferimento e smaltimento dei rifiuti che contengono PCB (**Direttiva 96/59/CE** relativa all'eliminazione dei rifiuti di PCB);
- alimenti (**Regolamento 466/2001/CE** sui tenori massimi per alcuni contaminanti nei prodotti alimentari; **Regolamento 2375/2001/CE**; **Direttiva 2002/69/CE** che stabilisce metodi di campionamento e d'analisi per il controllo di *diossine* nei prodotti alimentari);
- alimentazione e mangimi per animali (**Direttiva del Consiglio 1999/29/CE** sulle sostanze e prodotti indesiderabili nella nutrizione degli animali; **Regolamento 102/2001/CE**; **Direttiva 2005/7/CE** che stabilisce i requisiti per la determinazione dei livelli di *diossine* nei mangimi per animali).

LE NORME E I LIMITI PER LE DIOSSINE

Normativa in campo alimentare

Le *diossine* sono contaminanti che permangono inalterati nell'ambiente per molti anni e riescono, direttamente o a mezzo di catene trofiche, ad arrivare fino agli alimenti; infatti oltre il 90% dell'esposizione umana alle *diossine* è riconducibile agli alimenti. In tale contesto i prodotti della pesca ed altri prodotti di origine animale determinano oltre l'80% dell'esposizione totale.

Il comitato scientifico dell'alimentazione umana (SCF⁶⁵) dell'Unione Europea ha adottato in data 30 maggio 2001 un parere sulla valutazione dei rischi delle *diossine* e PCB_{dl} nei prodotti alimentari. Il comitato ha stabilito un valore cumulativo per la dose tollerabile settimanale (Tolerable Weekly Intake, TWI*) di *diossine*

⁶⁵ SCF: Scientific Committee on Food.

pari a 14 picogrammi (pg) di equivalente tossico (TEQ) per chilogrammo di peso corporeo.

Dati rappresentativi sull'assunzione settimanale indicano che i valori medi di *diossine* assunti con la dieta alimentare nell'Unione Europea sono compresi tra 8,4 e 21 pg di equivalente tossico (TEQ)/kg di peso corporeo/settimana, il che significa che una notevole parte della popolazione europea si troverebbe ancora al di sopra del limite della dose tollerabile settimanale⁶⁶.

Il Regolamento **CE 2375/2001** del Consiglio, del 29.11.01, definisce i tenori massimi di taluni contaminanti, tra cui le *diossine*, presenti nelle derrate alimentari. Per le *diossine* i livelli massimi sono fissati principalmente per prodotti alimentari di origine animale.

Prodotti	Livelli massimi di diossine (PCDD/PCDF) ⁽¹⁾ (pg WHO-PCDD/F-TEQ/g grasso o prodotto)
Carne e prodotti a base di carne di	
- ruminanti (bovini, ovini)	3 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾ ⁽³⁾
- pollame e selvaggina d'allevamento	2 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾ ⁽³⁾
- suini	1 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾ ⁽³⁾
Fegati e prodotti derivati	6 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾ ⁽³⁾
Muscolo di pesce e prodotti della pesca e loro derivati	4 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g peso fresco ⁽²⁾
Latte e prodotti lattiero-caseari, compreso grasso butirrico	3 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾ ⁽³⁾
Uova di gallina e ovoprodotti	3 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾ ⁽³⁾
Oli e grassi	
- Grasso animale	
- di ruminanti	3 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾
- di pollame e selvaggina	2 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾
- di suini	1 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾
- miscela di grassi animali	2 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾
- Olio vegetale	0,75 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾
- Olio di pesce destinato al consumo umano	2 pg WHO -PCDD/F-TEQ/g grasso ⁽²⁾

⁽¹⁾ Concentrazioni upper bound: le concentrazioni upper bound vengono calcolate ipotizzando che tutti i valori dei vari congeneri inferiori al limite di determinazione siano pari al limite di determinazione.

⁽²⁾ Questi livelli massimi verranno riesaminati alla luce di nuovi dati sulla presenza di diossine e PCB_{dl}, in particolare al fine di includere i PCB_{dl} nei livelli da stabilire e verranno ulteriormente riesaminati entro e non oltre il 31 dicembre 2006 al fine di ridurre notevolmente i livelli massimi.

⁽³⁾ I livelli massimi non sono applicabili ai prodotti alimentari con un tenore di grasso <1%.

Attualmente nessun livello massimo si applica ai cereali, alla frutta e agli ortaggi in quanto tali prodotti alimentari presentano generalmente bassi livelli di contaminazione e costituiscono un fattore che contribuisce solo marginalmente all'esposizione complessiva dell'uomo alle *diossine*.

Poiché la contaminazione di alimenti quali carne, latte e uova, è direttamente correlata alla contaminazione dei mangimi è stato ritenuto indispensabile definire non soltanto un livello massimo di tollerabilità di *diossine* negli alimenti animali ma anche misure volte a ridurre le emissioni nell'ambiente.

In Italia il D.Lgs. 10/5/2004 n.149 fissa i limiti massimi di sostanze e prodotti indesiderabili nell'alimentazione degli animali. Il decreto recepisce le Direttive co-

⁶⁶ Strategia comunitaria sulle diossine, 2001.

munitarie n. 2001/102/CE, n. 2002/32/CE, n. 2003/57/CE e n. 2003/100/CE. L'obiettivo della Direttiva 2001/102/CE è quello di realizzare una riduzione complessiva di almeno il 25% nell'esposizione umana alle *diossine* entro il 2006.

Diossine (somma di dibenzo-p-diossine (PCDD) e di dibenzofurani (PCDF) espressi in equivalenti di tossicità dell'Organizzazione mondiale della Sanità (O.M.S.)

Prodotti destinati all'alimentazione degli animali

	Contenuto massimo in ng WHO -PCDD/F-TEQ/kg di mangime al tasso di umidità del 12%
a) Tutti i componenti dei mangimi di origine vegetale compresi gli oli vegetali e sottoprodotti	0,73 (1, 2)
b) Minerali intesi conformemente all'allegato della direttiva 96/125/CE relativa alla circolazione ed all'utilizzo di materie prime per mangimi	1,0 (1, 2)
c) Argilla caolinica, solfato di calcio biidrato, vermiculite, natrolite-fonolite, alluminati di calcio sintetici, clinoptilolite di origine sedimentaria e perlite appartenente al gruppo degli agenti leganti, antiagglomeranti e coagulanti autorizzati in conformità alla direttiva 70/524/CE	0,75 (1, 2)
d) Grasso animale compresi i grassi del latte e delle uova	2,0 (1, 2)
e) Altri prodotti di animali terrestri compresi il latte ed i prodotti lattiero-caseari, nonché le uova e gli ovoprodotti	0,75 (1, 2)
f) Olio di pesce	6 (1, 2)
g) Pesce, altri animali marini, loro prodotti e sottoprodotti ad eccezione dell'olio di pesce e degli idrolisati proteici di pesci contenenti oltre il 20% di grasso (3)	1,25 (1, 2)
h) Mangimi composti, ad eccezione dei mangimi per animali da pelliccia, per animali da compagnia e per pesci	0,75 (1, 2)
i) Mangimi per pesci, animali da compagnia	2,25 (1, 2)
j) Idrolisati proteici di pesci contenenti oltre il 20% di grasso	2,25 (1, 2)

(1) Concentrazioni upperbound; le concentrazioni upperbound sono calcolate presupponendo che tutti i valori dei diversi congeneri inferiori al limite di quantificazione siano pari al limite di quantificazione.

(2) Questi limiti massimi saranno riveduti alla luce dei nuovi dati sulla presenza di diossine e PCB_{dl}, in particolare in vista dell'inclusione dei PCB_{dl} nei tenori da fissare, e saranno ulteriormente riveduti al più tardi entro il 31 dicembre 2006 al fine di ridurre in modo significativo i livelli massimi.

(3) Il pesce fresco consegnato direttamente e utilizzato senza trattamento intermedio per la produzione di mangimi destinati ad animali da pelliccia è esentato dal limite massimo e un tenore massimo di 4,0 ng OMS-PCDD/F-TEQ/kg di prodotto è applicabile al pesce fresco destinato ad essere direttamente somministrato ad animali da compagnia e ad animali da zoo o da circo. I prodotti, proteine animali lavorate, prodotte a partire da questi animali (animali da pelliccia, animali da compagnia, animali da zoo e da circo) non possono entrare nella catena alimentare e ne è pertanto vietata la somministrazione agli animali da allevamento tenuti, ingrassati o allevati per la produzione di alimenti.

Normativa e linee guida in campo ambientale

Emissioni in atmosfera

Il D.M. 12/07/1990, recante linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione, stabilisce valori di emissione per varie tipologie di sostanze inquinanti. Secondo tale decreto le emissioni delle PCDD (classificate come sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevate) devono essere limitate alla maggiore misura possibile dal punto di vista tecnico e dell'esercizio. I valori limite di emissione per PCDD/F sono di 0,01 mg/m³ se il flusso di massa è uguale o superiore a 0,02 g/h, dove per flusso di massa si intende una massa di sostanza inquinante emessa per unità di tempo (Allegato 1). L'allegato 2 di tale decreto fissa dei valori di emissione per specifiche tipologie di impianto, ad esempio per gli impianti di incenerimento di rifiuti il limite per PCDD/PCDF è 0,004 mg/Nm³.

Il D.M. 25/02/2000 n. 124, regolamento recante i valori di emissione e le norme tecniche riguardanti le caratteristiche e le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti pericolosi, in attuazione della Direttiva 94/67/CE del Consiglio del 16 dicembre 1994, fissa valori limite di emissione in atmosfera per varie sostanze. Tale decreto prevede che gli impianti di incenerimento siano progettati, equipaggiati e gestiti in modo che durante il periodo di effettivo funzionamento dell'impianto, comprese le fasi di avvio e di spegnimento dei forni ed esclusi i periodi di arresti o guasti, non vengano superati dei valori limite di emissione nell'effluente gassoso. In ogni caso il valore limite di emissione per policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani (PCDD/PCDF) non può essere superiore a $0,1 \text{ ng/m}^3$, come valore medio rilevato per un periodo di campionamento di 8 ore. Per la determinazione del valore medio, espresso come somma PCDD+PCDF, si deve effettuare la somma dei valori delle concentrazioni di massa di diossine e furani misurate nell'effluente gassoso, ciascuno previamente moltiplicato per il corrispondente fattore di tossicità equivalente (I-TEF).

Il D.M. 19/11/1997 n. 503, regolamento recante norme per l'attuazione delle Direttive 89/369/CEE e 89/429/CEE concernenti la prevenzione dell'inquinamento atmosferico provocato dagli impianti di incenerimento dei rifiuti urbani e la disciplina delle emissioni e delle condizioni di combustione degli impianti di incenerimento di rifiuti urbani, di rifiuti speciali non pericolosi, nonché di taluni rifiuti sanitari, fissa dei valori limite di emissione per gli impianti di incenerimento. Tale decreto fissa valori limite di emissione diversi per impianti di incenerimento la cui costruzione è stata autorizzata precedentemente o successivamente alla sua entrata in vigore. Agli impianti di incenerimento la cui costruzione viene autorizzata successivamente alla entrata in vigore del presente decreto si applicano le prescrizioni ed i valori limite di emissione indicati nell'Allegato 1; per PCDD/PCDF il valore è pari a $0,1 \text{ ng/m}^3$ come valore medio rilevato per un periodo di campionamento di 8 ore. Nel caso di impianti di incenerimento la cui costruzione è già autorizzata alla data di entrata in vigore del presente decreto sono tenuti al rispetto delle prescrizioni e dei valori limite di emissione indicati nell'Allegato 2, fatti salvi valori più restrittivi prescritti nelle autorizzazioni già concesse dall'autorità competente: per PCDD/PCDF il valore del limite di emissione è pari a $0,004 \text{ mg/m}^3$ (I-TEQ).

La **Direttiva 2000/76/CE** del Parlamento europeo e del Consiglio sull'incenerimento dei rifiuti prevede una serie di valori limite di emissioni per varie sostanze. Gli impianti di coincenerimento devono essere progettati, costruiti, attrezzati e fatti funzionare in maniera da non superare i valori limite di emissione per i gas di scarico. L'Allegato II prevede per diossine e furani i seguenti valori:

- disposizioni speciali relative ai forni per cemento che coinceneriscono rifiuti: $0,1 \text{ ng/m}^3$;
- disposizioni speciali per impianti di combustione che coinceneriscono rifiuti: $0,1 \text{ ng/Nm}^3$;
- disposizioni speciali per settori industriali che coinceneriscono rifiuti precedentemente non contemplati: $0,1 \text{ ng/Nm}^3$ (I-TEQ).

Tutti i valori medi sono misurati in un periodo minimo di campionamento di 6 ore e massimo di 8 ore.

Tale Direttiva fissa anche dei valori limite di emissione relativi agli scarichi di acque reflue derivanti dalla depurazione dei gas di scarico evacuate da un impianto di incenerimento o coincenerimento. Per PCDD/PCDF tale valore è pari a $0,3$

ng/l. Per la determinazione della concentrazione totale delle diossine e dei furani, le concentrazioni di massa devono essere moltiplicate per i rispettivi fattori di equivalenza, prima di eseguire la somma.

Il D.M. 5/02/1998, recante individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 D.Lgs. 5 febbraio 1997 n. 22, fissa dei valori limite per le emissioni, convogliate in atmosfera, conseguenti al recupero di materia dai rifiuti non pericolosi. Il suballegato 2 del decreto determina valori limite e prescrizioni per le emissioni in atmosfera delle attività di recupero energia da rifiuti non pericolosi, per PCDD/PCDF il limite è pari a 0,1 ng I-TEQ/m³. Il suballegato 3 fissa valori limite per le emissioni dovute al recupero di rifiuti come combustibile o altro mezzo per produrre energia tramite combustione mista di rifiuti e combustibili tradizionali, per PCDD/PCDF il limite è pari a 0,1 ng I-TEQ/m³.

Acque destinate al consumo umano

Il D. Lgs. 2/2/2001 n. 31, recante attuazione della Direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano, fissa per una serie di sostanze i valori massimi ammissibili. Nella lista di queste sostanze non c'è riferimento a PCDD/PCDF.

A titolo informativo si riporta che l'Agenzia per la protezione dell'ambiente statunitense (EPA) nel documento *Drinking Water Standards and Health Advisories* (edizione 2004), relativo alle acque destinate al consumo umano, fissa una serie di valori per la 2,3,7,8-TCDD. Nella Tabella 11 sono riportati i valori di cui sopra:

Tabella 11: Drinking Water Standards and Health Advisories (EPA 2004)

Standards	Health Advisories (HA) ⁶⁶						
	10 kg-Child						
	MCL ⁶⁷	MCLG ⁶⁸	One-day ⁶⁹	Ten-day ⁷⁰	RfD ⁷¹	DWEL ⁷²	mg/l at 10 ⁻⁴ Cancer Risk ⁷³
Sostanza	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/kg day)	(mg/l)	
2,3,7,8-TCDD	3E-08	0	1E-06	1E-07	1E-09	4E-08	2E-08

⁶⁶ HA (Health Advisory): sono delle linee guida e rappresentano una stima della concentrazione accettabile di una sostanza nelle acque potabili basata sulle informazioni degli effetti riscontrati sulla salute umana.

⁶⁷ MCL (Maximum Contaminant Level): concentrazione massima di una sostanza permessa nelle acque potabili. MCL viene fissato il più vicino possibile al MCLG usando le migliori tecnologie analitiche e di trattamento disponibili e tenendo conto dei costi. MCL sono valori standard imposti.

⁶⁸ MCLG (Maximum Contaminant Level Goal): obiettivo di concentrazione non imposto e che è fissato ad un valore per il quale non si conoscono o prevedono effetti avversi sulla salute umana e che consente un adeguato margine di sicurezza.

⁶⁹ One-day HA: concentrazione di una sostanza nell'acqua potabile che si suppone non causare alcun effetto avverso non cancerogeno per esposizione fino ad un giorno.

⁷⁰ Ten-day HA: concentrazione di una sostanza nell'acqua potabile che si suppone non causare alcun effetto avverso non cancerogeno per esposizione fino a 10 giorni.

⁷¹ RfD (Reference Dose): stima (con incertezza fino ad un ordine di grandezza) dell'esposizione giornaliera della popolazione umana (compresi i sottogruppi sensibili) che è probabile essere senza rischi apprezzabili di effetti avversi durante l'arco della vita.

⁷² DWEL (Drinking Water Equivalent Level): concentrazione di una sostanza alla quale, se esposti tutta la vita, protegge da effetti avversi non cancerogeni e assume che l'intera esposizione al contaminante derivi dall'acqua potabile.

⁷³ 10⁻⁴ Cancer Risk: concentrazione di una sostanza nell'acqua potabile che corrisponde ad un rischio stimato aggiuntivo di contrarre il cancro nel corso della vita di 1 su 10.000.

Acque superficiali

La normativa italiana non fornisce obiettivi di qualità per le acque superficiali.

In questo contesto va comunque segnalato che per la Laguna di Venezia, ambiente che necessita l'attivazione di misure di tutela poiché trattasi di ecosistema di rilevante importanza socio-economica ed ambientale, è stato emanato il D.M. 26/05/99. Tale decreto definisce le modalità di individuazione delle tecnologie da applicare agli impianti industriali ai sensi del punto 6 del D.M. 23/04/98 relativo ai requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia. Il decreto infatti riconosce la pericolosità di vari inquinanti, tra cui le diossine, furani e PCB, ed è finalizzato a ridurre le emissioni e l'impatto sull'ambiente nel suo complesso. Per quanto riguarda i limiti, gli obiettivi di qualità e le tecnologie previsti da tale decreto, relativamente alle *diossine*, si rimanda al testo del decreto vista la complessità dei temi trattati.

In campo internazionale, a titolo informativo, si riporta che l'Agenzia per la protezione dell'ambiente statunitense (EPA) raccomanda criteri di qualità nazionali per 158 inquinanti tra cui la 2,3,7,8-TCDD, criteri che sono stati sviluppati in conformità alla sezione 304(a) del Clean Water Act e che forniscono la guida ai vari Stati nell'adozione dei vari standard di qualità. Nella Tabella 12 sono riportati i criteri sopra citati:

Tabella 12: Criteri di qualità delle acque ambientali negli USA (EPA 2002)

Sostanza	Salute umana per il consumo di acqua + organismi ($\mu\text{g/l}$)	Salute umana per il consumo solamente di organismi ($\mu\text{g/l}$)
2,3,7,8-TCDD	$5 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$

Acque sotterranee

Il **D.M. 25/10/1999 n. 471**, regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del D.Lgs. 5-2-97 n. 22 e successive modifiche ed integrazioni, fissa dei valori di concentrazione limite accettabili nelle acque sotterranee; per diossine e furani tale valore è pari a 4 pg/l (conversione in TEQ).

Sedimenti

La TCDD, a causa delle sue caratteristiche chimico-fisiche mostra un'affinità molto elevata verso i sedimenti.

La normativa italiana e quella comunitaria non regolamentano i limiti di concentrazione nei sedimenti, infatti il **D.Lgs. 11/5/1999 n. 152**, recepimento della Direttiva 91/271/CEE e della Direttiva 91/676/CEE, recante disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento, stabilisce solo che le analisi sui sedimenti sono da considerarsi come analisi supplementari eseguite per avere, se necessario, ulteriori elementi conoscitivi utili a determinare le cause di degrado ambientale di un corso d'acqua ed inserisce le *diossine* tra i microinquinanti e le sostanze pericolose prioritarie da ricercare nei sedimenti.

Il **D.M. 6/11/2003 n. 367**, regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del D.Lgs. 152/99, fissa dei valori standard di qualità dei sedimenti di acque marine-costiere, lagune e stagni costieri per una serie di sostanze. Lo standard di qualità relativo a diossine e furani è di $1,5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg (conversione in TEQ).

A titolo informativo si riporta che il *Canadian Council of Ministers of the Environment*⁷⁴ raccomanda i seguenti valori guida nei sedimenti di acqua dolce e in quelli marini per diossine e furani:

Tabella 13 Valori guida nei sedimenti di acqua dolce (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2002)

Sostanza	ISQG	PEL
	(ng TEQ/kg peso secco)	(ng TEQ/kg peso secco)
PCCD/Fs	0,85	21,5

Tabella 14 Valori guida nei sedimenti marini (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2002)

Sostanza	ISQG	PEL
	(ng TEQ/kg peso secco)	(ng TEQ/kg peso secco)
PCCD/Fs	0,85	21,5

Il valore ISQG (Interim Sediment Quality Guideline) rappresenta la concentrazione al di sotto della quale raramente si dovrebbero verificare effetti biologici avversi. I valori ISQG sono ricavati, generalmente, da studi in campo e mettono in relazione la concentrazione del contaminante con gli effetti avversi che si osservano. Valori guida completi (SQG Sediment Quality Guideline) sono ottenibili solo nel caso in cui sia possibile mettere in relazione su base scientifica il tipo e le caratteristiche del sedimento (carbonio organico totale, distribuzione delle dimensioni delle particelle), le caratteristiche della colonna di acqua sovrastante (per es. pH, ossigeno disciolto) con il valore ISQG.

I valori guida costituiscono la base per la formulazione degli obiettivi di qualità da applicare allo specifico sito in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche (concentrazioni del fondo naturale, caratteristiche geochimiche) e biologiche del sito stesso. Gli obiettivi di qualità possono quindi essere più o meno restrittivi dei valori guida proprio in funzione del sito che si sta considerando. Il valore PEL definisce la concentrazione al di sopra della quale è probabile si verifichino effetti avversi.

Suolo

Il **D.M. 25/10/1999 n. 471** disciplina i limiti di accettabilità della contaminazione dei suoli e dei sottosuoli in relazione alle specifiche destinazioni d'uso dei siti. La **Tabella 1 del D.M. 471/99 dell'allegato 1** fissa per diossine e furani i seguenti valori di concentrazione limite accettabile:

Sostanza	Sito ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg/kg espressi come sostanza secca, conversione in TEQ)	Sito ad uso commerciale ed industriale (mg/kg espressi come sostanza secca, conversione in TEQ)
SPCDD/PCDF	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$

⁷⁴ Canadian Council of Ministers of the Environment: Consiglio dei Ministri Canadese dell'Ambiente

A titolo informativo si riporta che i valori guida stabiliti dal *Canadian Council of Ministers of the Environment* per diossine e furani, riportati nella Tabella 15 sottostante, comprendono oltre alle concentrazioni per siti di uso commerciale, industriale e residenziale anche quelle per siti destinati ad uso agricolo:

Tabella 15 -Valori guida nel suolo canadese (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2002)

Sostanza	Siti ad uso agricolo (ng TEQ/kg)	Siti ad uso residenziale (ng TEQ/kg)	Siti ad uso commerciale (ng TEQ/kg)	Siti ad uso industriale (ng TEQ/kg)
PCDD/PCDF	4	4	4	4

Scarichi

Il **D.Lgs. 152/99** disciplina gli scarichi in funzione del rispetto degli obiettivi di qualità dei corpi idrici. Per gli scarichi sul suolo e nel sottosuolo il decreto impone il divieto di scarico per alcune sostanze. Nella lista di queste sostanze non c'è esplicito riferimento alle *diossine* ma ai composti organo alogenati e alle sostanze che possono dare origine a tali composti.

Fanghi

Il **D.Lgs. 27/01/1992 n. 99**, attuazione della Direttiva 86/278/CE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura, non stabilisce valori limite di concentrazione per PCDD/PCDF nei fanghi di depurazione.

Attualmente in Europa si sta discutendo se sottoporre a riesame tutta la direttiva fanghi, la 86/278/CE, proprio alla luce di nuovi studi e relazioni ove si dimostra la presenza incomoda di tutta una serie di composti chimici, potenzialmente pericolosi per la salute dell'uomo a causa della temuta trasferibilità tramite catena alimentare come, appunto, le *diossine*.

In un rapporto dell'ottobre 2001 (*Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use*) si tenta una sintesi dei risultati di numerosi studi e ricerche riguardanti costi e benefici sull'utilizzo in agricoltura dei fanghi di depurazione a partire dalle principali categorie di contaminanti organici, la loro provenienza e formazione, le modalità di trasferimento attraverso le piante e gli animali all'organismo umano, la valutazione del rischio. Il rapporto trova motivo nella decisione della UE di rivedere la Direttiva 86/278/CE: l'ultima analisi svolta in seno UE con i c.d. documenti di lavoro arriva alla terza versione.

In questa terza versione risalente al 2000 le conclusioni circa i valori soglia da non superare per l'utilizzo descritto, per PCDD/PCDF, sono riportati nella Tabella 16 seguente:

Tabella 16: Proposta di valori limite di concentrazione delle diossine nel fango riutilizzato

Diossine	Valori limite (ng TEQ/kg SS)
PCDD	100
PCDF	100

L'Agenzia statunitense, EPA, ha effettuato una nuova valutazione del rischio riguar-

do al riutilizzo dei fanghi di depurazione in agricoltura e ha proposto nel 1999 un limite più alto, pari a 300 ng/kg sostanza secca. In Germania è stato fissato un valore massimo di 100 ng I-TEQ/kg per PCDD e PCDF nei fanghi destinati al terreno agricolo e un limite di applicazione di 5 t per ettaro di terreno per 3 anni. L'Austria ha stabilito un limite per le diossine nei fanghi di depurazione pari a 100 ng TEQ/kg sostanza secca. In Svizzera il Consiglio Federale ha annunciato l'abbandono completo dell'uso agricolo dei fanghi di depurazione a partire dal 2005.

Rifiuti

Il D.Lgs. 13/01/2003 n. 36, recante attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti, stabilisce requisiti operativi e tecnici per i rifiuti e le discariche, misure, procedure e orientamenti tesi a prevenire o a ridurre il più possibile le ripercussioni negative sull'ambiente, in particolare l'inquinamento delle acque superficiali, delle acque sotterranee, del suolo e dell'atmosfera, e sull'ambiente globale, compreso l'effetto serra, nonché i rischi per la salute umana risultanti dalle discariche di rifiuti, durante l'intero ciclo di vita della discarica. Secondo il decreto non sono ammessi in discarica rifiuti che contengono o sono contaminati da diossine e furani in quantità superiore a 10 ppb.

Limiti di esposizione occupazionale

In Italia non esistono valori limite di esposizione professionale* stabiliti per *diossine* negli ambienti di lavoro. A titolo indicativo si riportano i valori di riferimento previsti dai vari organismi internazionali. Nelle tabelle elaborate dall'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist)⁷⁵, le più conosciute ed utilizzate in tutto il mondo nel campo dell'igiene industriale, relative alle concentrazioni massime accettabili negli ambienti di lavoro non viene definito il TLV⁷⁶ per la TCDD. L'Agenzia americana NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)⁷⁷ raccomanda che l'esposizione occupazionale agli agenti cancerogeni, tra i quali è annoverata la TCDD, sia limitata alla più bassa concentrazione possibile.

In Germania, il limite di esposizione occupazionale ufficiale (MAK, Maximale Arbeitsplatzkonzentration, che è l'equivalente del TLV) per la TCDD è pari a 10^{-8} mg/m³; inoltre esiste una classificazione delle sostanze in funzione della loro evidenza di cancerogenicità ed altri effetti avversi, per la TCDD le classi previste sono:

- Categoria di cancerogenesi⁷⁸: 4;
- Gruppo di rischio di gravidanza⁷⁹: C

⁷⁵ ACGIH: Conferenza Americana degli Igienisti Industriali del Governo.

⁷⁶ TLV (Threshold Limit Value, valore limite di soglia): concentrazione ambientale di una sostanza per la quale si ritiene che quasi tutti i lavoratori possono essere esposti giorno dopo giorno per tutta la vita lavorativa senza effetti dannosi.

⁷⁷ NIOSH: Istituto Nazionale per la Sicurezza e la Salute nei luoghi di lavoro.

⁷⁸ Categoria di cancerogenesi: le sostanze della categoria 4 sono sostanze con potenziale cancerogeno per il quale la genotossicità (indica le malattie e le metamorfosi imputabili ad alterazioni genetiche derivanti da intossicazioni di varia natura) gioca nessuna o minima parte. Non è atteso alcun contributo a rischio di cancro nell'uomo purché il MAK venga rispettato.

⁷⁹ Gruppo di rischio di gravidanza: per le sostanze del gruppo C non c'è alcuna ragione di temere un rischio di danno all'embrione o al feto quando venga rispettato il MAK.

Imballaggio ed etichettatura

In Italia non esistono normative riguardanti disposizioni sulla classificazione, imballaggio ed etichettatura relative alle *diossine*. A titolo informativo si riporta la classificazione delle Nazioni Unite secondo la quale la TCDD appartiene alla classe di rischio 6.1. Le sostanze rientranti in questa classe sono ritenute tossiche, responsabili di causare morte, serie lesioni o di nuocere alla salute umana se ingerite, inalate o per contatto con la cute.

Inoltre, la TCDD rientra nel gruppo di imballaggio I, ossia rientra nel gruppo di sostanze che presentano un grande pericolo.

LE NORME E I LIMITI PER I PCB

Normativa in campo alimentare

Le stime dell'esposizione a *diossine* e PCB dioxin-like indicano che una parte considerevole della popolazione della Comunità Europea assume tali sostanze con gli alimenti.

Il 30 maggio 2001 il comitato scientifico per l'alimentazione umana (SCF) ha adottato un parere sulla valutazione del rischio delle *diossine* e dei PCB_{dl} negli alimenti, basato su nuove informazioni scientifiche. Il SCF ha fissato una dose settimanale ammissibile per le *diossine* e i PCB_{dl} pari a 14 pg (OMS) - equivalenti di tossicità (TEQ) /kg di peso corporeo.

Il Regolamento (CE) n. 2375/2001 del 29 novembre 2001, recante modifica del regolamento (CE) n. 466/2001 della Commissione, definisce i tenori massimi di taluni contaminanti, tra cui diossine e furani, presenti nelle derrate alimentari.

In tale regolamento esistono livelli massimi solo per le diossine e i furani e non per i PCB_{dl}, a causa della disponibilità di dati molto limitata. Tuttavia il monitoraggio continua, in particolare per quanto riguarda la presenza di PCB_{dl}, al fine di includere livelli massimi anche per queste sostanze. Secondo tale regolamento i livelli massimi verranno riesaminati alla luce di nuovi dati sulla presenza di diossine e PCB_{dl}, in particolare al fine di includere i PCB_{dl}, verranno ulteriormente riesaminati entro e non oltre il 31 dicembre 2006.

La Raccomandazione 2002/201/CE del 4 marzo 2002, relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti fa le seguenti considerazioni:

- al momento attuale i livelli accettabili di diossine nei mangimi e negli alimenti devono essere valutati alla luce degli attuali livelli di fondo. I livelli massimi, stabiliti per i mangimi dalla direttiva 1999/29/CE del Consiglio, del 22 aprile 1999⁸⁰, sono fissati a un livello rigoroso, ma fattibile, tenendo conto della contaminazione di fondo. Questi livelli massimi dovrebbero prevenire livelli di espo-

⁸⁰ Direttiva relativa alle sostanze ed ai prodotti indesiderabili nell'alimentazione degli animali, modificata da ultimo dalla direttiva 2001/102/CE e per i prodotti alimentari dal regolamento (CE) n. 466/2001 della Commissione, dell'8 marzo 2001, che definisce i tenori massimi di taluni contaminanti presenti nelle derrate alimentari, modificato dal regolamento (CE) n. 2375/2001 del Consiglio.

sizione inaccettabilmente elevati degli animali e della popolazione umana ed evitare la distribuzione di mangimi e alimenti aventi un'inaccettabile contaminazione elevata;

- sebbene da un punto di vista tossicologico, ogni livello vada applicato sia alle diossine, che ai furani, che ai PCB_{dl}, i livelli massimi stabiliti dalla direttiva 1999/29/CE e dal regolamento (CE) n. 466/2001 valgono soltanto per le diossine e i furani, ma non per i PCB_{dl}, a causa degli scarsi dati disponibili sulla diffusione di questi ultimi. Conformemente alle raccomandazioni del SCF, risulta quindi necessario produrre dati attendibili sulla presenza di PCB_{dl} in una gamma quanto più ampia possibile di componenti di mangimi, di mangimi e di alimenti, in modo da ottenere una valida banca dati in un periodo di tempo relativamente breve. Ciò dovrebbe consentire di rivedere i livelli massimi previsti dalla direttiva 1999/29/CE e dal regolamento (CE) n. 466/2001 e i livelli d'azione fissati dalla presente raccomandazione, al fine di inserire i PCB_{dl} nei livelli da definirsi;
- i livelli d'azione dovrebbero essere riveduti, non appena risulteranno disponibili dati sufficienti sulla presenza di PCB_{dl} nei componenti di mangimi, nei mangimi e negli alimenti;
- accanto alla revisione dei livelli d'azione per includervi i PCB_{dl}, si dovrebbe prevedere un adeguamento periodico di tali livelli per tener conto della flessione cui è soggetta la presenza di diossina, nonché dell'approccio attivo inteso a ridurre gradualmente la loro presenza nei mangimi e negli alimenti.

Raccomanda che:

- gli Stati membri, proporzionalmente alla loro produzione, al loro uso e consumo di componenti di mangimi, mangimi e alimenti, eseguano un monitoraggio aleatorio della presenza di diossina e PCB_{dl} nei componenti di mangimi, nei mangimi stessi e negli alimenti. Tale monitoraggio deve essere effettuato conformemente agli orientamenti e con le frequenze stabiliti dal comitato permanente degli alimenti per animali per quanto concerne i mangimi e dal comitato permanente per i prodotti alimentari per quanto concerne gli alimenti;
- in caso di mancato rispetto delle disposizioni della direttiva 1999/29/CE del regolamento (CE) n. 466/2001 e (fatto salvo il punto 3) qualora si riscontrino livelli di diossine eccedenti i livelli d'azione specificati negli allegati I e II, gli Stati membri, in collaborazione con gli operatori:
 - a) avviino indagini per individuare la fonte di contaminazione;
 - b) verifichino la presenza di PCB_{dl}.

Il D.Lgs. 10/05/2004 n. 149, attuazione della direttiva 2001/102/CE, della direttiva 2002/32/CE, della direttiva 2003/57/CE e della direttiva 2003/100/CE, relative alle sostanze ed ai prodotti indesiderabili nell'alimentazione degli animali, disciplina le sostanze indesiderabili nei prodotti destinati all'alimentazione degli animali e fissa i limiti massimi di sostanze e prodotti indesiderabili nell'alimentazione degli animali, tra cui diossine e furani ma non fissa limiti per i PCB_{dl}.

Secondo tale decreto i livelli massimi verranno riesaminati alla luce dei nuovi dati sulla presenza di diossine e PCB_{dl}, in particolare in vista dell'inclusione dei PCB_{dl} nei tenori da fissare, e saranno ulteriormente riveduti al più tardi entro il 31 dicembre 2006.

Normativa e linee guida in campo ambientale

Emissioni in atmosfera

Il **D.M. 12/07/1990**, recante linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione, stabilisce valori di emissione per varie tipologie di sostanze inquinanti. Secondo tale decreto le emissioni di PCB, PCT⁸¹ e PCN⁸² (classificate come sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevate) devono essere limitate alla maggiore misura possibile dal punto di vista tecnico e dell'esercizio. I valori limite di emissione per i PCB, PCT e PCN sono di 0,5 mg/m³ se il flusso di massa è uguale o superiore a 0,5 g/h, dove per flusso di massa si intende una massa di sostanza inquinante emessa per unità di tempo (Allegato 1). Per quanto riguarda i valori di emissione indicati, ai fini del calcolo del flusso di massa e di concentrazione, in caso di presenza di più sostanze della stessa classe le quantità delle stesse vanno sommate.

Tale decreto si applica agli impianti esistenti al 1988, per gli impianti costruiti successivamente le autorizzazioni devono stabilire i valori limite di emissione sulla base delle migliori tecniche disponibili.

Incenerimento di rifiuti

Il **D.M. 25/2/2000 n. 124**, regolamento recante i valori limite di emissione e le norme tecniche riguardanti le caratteristiche e le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti pericolosi, in attuazione della direttiva 94/67/CE del Consiglio del 16 dicembre 1994, e ai sensi dell'articolo 3, comma 2, del D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203, e dell'articolo 18, comma 2, lettera a), del D.Lgs. 5/02/1997 n. 22, stabilisce le misure e le procedure finalizzate a prevenire e ridurre per quanto possibile gli effetti negativi dell'incenerimento dei rifiuti pericolosi sull'ambiente.

Tale decreto (Allegato 3, suballegato 1) stabilisce norme tecniche e valori limite di emissione per il coincenerimento di oli usati e miscele oleose.

Per essere ammessi a coincenerimento, gli oli usati e le miscele oleose devono rispettare per i PCB i valori massimi indicati in Tabella 17:

Tabella 17 - Valori massimi per PCB

	Parametri	Valori
Oli usati	PCB/PCT	max 25 mg/kg
Miscele oleose	PCB/PCT	max 25 mg/kg

⁸¹ PCT Policlorotrifenili

⁸² PCN Policloronaftaleni

Inoltre, tale decreto prevede che gli impianti devono essere progettati, equipaggiati e gestiti in modo tale che durante il periodo di effettivo funzionamento dell'impianto, comprese le fasi di avvio e di spegnimento ed esclusi i periodi di arresti o guasti, non vengano superati i seguenti valori limite di emissione nell'effluente gassoso. Nel suballegato 2 (allegato 3) del decreto vengono indicati i valori limite di emissione in atmosfera, già stabiliti dal D.M.16 maggio 1996 n. 392, e requisiti impiantistici minimi per il coincenerimento degli oli usati; per i PCB i valori limite sono riportati in Tabella 18:

Tabella 18 - Valori limite di emissione in atmosfera per i PCB/PCT

Sostanza inquinante	Valore limite
PCB/PCT	0,1 mg/m ³

Acque destinate al consumo umano

Il **D. Lgs. 2/2/2001 n. 31**, recante attuazione della Direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano, fissa per una serie di sostanze i valori massimi ammissibili. Nella lista di queste sostanze non c'è alcun riferimento ai PCB.

A titolo informativo si riporta che l'Agenzia per la protezione dell'ambiente statunitense (EPA) nel documento *Drinking Water Standards and Health Advisories* (edizione 2004), relativo alle acque destinate al consumo umano, fissa una serie di valori per i PCB. Nella Tabella 19 sono riportati i valori di cui sopra.

Tabella 19: Drinking Water Standards and Health Advisories (EPA 2004)

Standards		Health ⁸³ Advisories	
sostanza	MCL ⁸⁴ (mg/l)	MCLG ⁸⁵ (mg/l)	mg/l at 10 ⁻⁴ Cancer Risk ⁸⁶
PCB totali	5 10 ⁻⁴	0	0,01

Acque superficiali

Il **D.M. 6/11/2003 n. 367**, regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del D.Lgs. 152/99, definisce per le sostanze pericolose, individuate a livello comunitario, standard di qualità per la matrice acquosa. Gli standard fissati in tabella 1 dell'allegato A sono finalizzati a garantire a breve termine la salute umana e a lungo termine la tutela dell'ecosistema acquatico.

⁸³ HA (Health Advisory): sono delle linee guida e rappresentano una stima della concentrazione accettabile di una sostanza nelle acque potabili basata sulle informazioni degli effetti riscontrati sulla salute umana.

⁸⁴ MCL (Maximum Contaminant Level): concentrazione massima di una sostanza permessa nelle acque potabili. MCL viene fissato il più vicino possibile al MCLG usando le migliori tecnologie analitiche e di trattamento disponibili e tenendo conto dei costi. MCL sono valori standard imposti.

⁸⁵ MCLG (Maximum Contaminant Level Goal): obiettivo di concentrazione non imposto e che è fissato ad un valore per il quale non si conoscono o prevedono effetti avversi sulla salute umana e che consente un adeguato margine di sicurezza.

⁸⁶ 10⁻⁴ Cancer Risk: concentrazione di una sostanza nell'acqua potabile che corrisponde ad un rischio stimato aggiuntivo di contrarre il cancro nel corso della vita di 1 su 10.000.

Lo standard di qualità relativo ai PCB totali è di $6 \cdot 10^{-5}$ µg/l, tale valore è riferito alla sommatoria di tutti i congeneri (la concentrazione fissata costituisce lo standard da rispettare nelle acque dolci superficiali, nelle lagune e nelle acque marine, che devono essere conformi entro il 31 dicembre 2008 allo standard fissato).

A titolo informativo si riporta che l'Agenzia per la protezione dell'ambiente statunitense (EPA) raccomanda criteri di qualità nazionali per 158 inquinanti tra cui i PCB, criteri che sono stati sviluppati in conformità alla sezione 304(a) del Clean Water Act e che forniscono la guida ai vari Stati nell'adozione dei vari standard di qualità. Nella Tabella 20 sono riportati i criteri sopra citati:

Tabella 20: Criteri di qualità delle acque ambientali negli USA (EPA 2002)

Sostanza	Acqua dolce CCC ⁸⁷ (µg/l)	Acqua di mare CCC (µg/l)	Salute umana per il consumo di acqua + organismi (µg/l)	Salute umana per il consumo solamente di organismi (µg/l)
PCB totali	0,014	0,03	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$

Acque sotterranee

Il **D.M. 25/10/99 n. 471**, regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del D.Lgs. 5-2-97 n. 22 e successive modifiche ed integrazioni, fissa dei valori di concentrazione limite accettabili nelle acque sotterranee; per i PCB tale valore è pari a 0,01 mg/l.

Sedimenti

La normativa italiana e quella comunitaria non regolamentano i limiti di concentrazione nei sedimenti, infatti il **D.Lgs. 11-05-1999 n. 152**, recepimento della Direttiva 91/271/CE e della Direttiva 91/676/CE, recante disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento, stabilisce solo che le analisi sui sedimenti sono da considerarsi come analisi supplementari eseguite per avere, se necessario, ulteriori elementi conoscitivi utili a determinare le cause di degrado ambientale di un corso d'acqua ed inserisce i PCB tra i microinquinanti e le sostanze pericolose prioritarie da ricercare nei sedimenti.

Il **D.M. 6/11/2003 n. 367**, regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del D.Lgs. 152/99, fissa dei valori standard di qualità dei sedimenti di acque marine-costiere, lagune e stagni costieri per una serie di sostanze. Lo standard di qualità relativo a diossine e furani e PCB_{dl} è di $1,5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg (conversione in TEQ), mentre lo standard di qualità relativo ai PCB totali è provvisorio⁸⁸ ed è pari a 4 mg/kg.

A titolo informativo si riporta che il *Canadian Council of Ministers of the*

⁸⁷ CCC (Criterion Continuous Concentration) è una stima della concentrazione più alta in acque di superficie alla quale una comunità acquatica può essere esposta per un periodo di tempo indeterminato senza incorrere in un effetto inaccettabile.

⁸⁸ Lo standard è riferito alla sommatoria di tutti i congeneri. L'autorità preposta al controllo deve specificare i singoli congeneri ricercati. Si segnalano, secondo tale decreto, i congeneri più significativi sotto il profilo sanitario ed ambientale: PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180.

Environment raccomanda i seguenti valori guida nei sedimenti di acqua dolce e in quelli marini per PCB (Tabelle 21 e 22):

Tabella 21: Valori guida nei sedimenti di acqua dolce (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2002)

Sostanza	ISQG (µg/kg)	PEL (µg/kg)
PCB totali	34,1	277

Tabella 22: Valori guida nei sedimenti marini (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2002)

Sostanza	ISQG (µg/kg)	PEL (µg/kg)
PCB totali	21,5	189

Il valore ISQG (Interim Sediment Quality Guideline) rappresenta la concentrazione al di sotto della quale raramente si dovrebbero verificare effetti biologici avversi. I valori ISQG sono ricavati, generalmente, da studi su campo e mettono in relazione la concentrazione del contaminante con gli effetti avversi che si osservano. Valori guida completi (SQG Sediment Quality Guideline) sono ottenibili solo nel caso in cui sia possibile mettere in relazione su base scientifica il tipo e le caratteristiche del sedimento (carbonio organico totale, distribuzione delle dimensioni delle particelle), le caratteristiche della colonna di acqua sovrastante (per es. pH, ossigeno disciolto) con il valore ISQG.

I valori guida costituiscono la base per la formulazione degli obiettivi di qualità da applicare allo specifico sito in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche (concentrazioni del fondo naturale, caratteristiche geochimiche) e biologiche del sito stesso. Gli obiettivi di qualità possono quindi essere più o meno restrittivi dei valori guida proprio in funzione del sito che si sta considerando. Il valore PEL definisce la concentrazione al di sopra della quale è probabile si verifichino effetti avversi.

Biota

Il **D.Lgs. 11/05/1999 n. 152**, per la caratterizzazione dello stato degli ecosistemi marini, anche ai fini della formulazione del giudizio di qualità ecologica ed ambientale delle acque marine costiere, afferma che dovranno essere eseguite indagini sulle biocenosi di maggior pregio ambientale (praterie di fanerogame, coralligeno, etc.) e su altri bioindicatori.

Allo scopo di individuare particolari situazioni di criticità dovute alla presenza di sostanze chimiche pericolose presenti in tracce nelle acque e di concorrere alla definizione del giudizio di qualità chimica, sul biota dovranno essere eseguite analisi di accumulo di metalli pesanti e composti organici, tra questi composti figurano anche i PCB.

Secondo tale decreto i PCB più rilevanti sotto il profilo ambientale consigliati anche in sede internazionale (EPA, UNEP) sono: PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB 169.

Suolo

Il **D.M. 25/10/1999 n. 471** disciplina i limiti di accettabilità della contaminazione dei suoli e dei sottosuoli in relazione alle specifiche destinazioni d'uso dei siti. La tabella 1 dell'allegato 1 del DM 471/99 fissa per i PCB i seguenti valori di concentrazione limite accettabile (Tabella 23):

Tabella 23 - Valori limite nel suolo per i PCB

Sostanza	Sito ad uso verde pubblico, privato e residenziale	Sito ad uso commerciale ed industriale
	(mg/kg espressi come sostanza secca)	(mg/kg espressi come sostanza secca)
PCB	$1 \cdot 10^{-3}$	5

A titolo informativo si riporta che i valori guida stabiliti dal *Canadian Council of Ministers of the Environment* per i PCB, riportati nella Tabella 24 sottostante, comprendono oltre alle concentrazioni per siti di uso commerciale, industriale e residenziale anche quelle per siti destinati ad uso agricolo.

Tabella 24 - Valori guida nel suolo canadese (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2002)

Sostanza	Siti ad uso agricolo	Siti ad uso residenziale	Siti ad uso commerciale	Siti ad uso industriale
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
PCB	0,5	1,3	33	33

Scarichi

Il **D.Lgs. 152/99** disciplina gli scarichi in funzione del rispetto degli obiettivi di qualità dei corpi idrici. Per gli scarichi sul suolo e nel sottosuolo il decreto impone il divieto di scarico per alcune sostanze. Nella lista di queste sostanze non c'è esplicito riferimento ai PCB ma ai composti organo alogenati e alle sostanze che possono dare origine a tali composti.

Fanghi

Il **D.Lgs. 27/01/1992 n. 99**, attuazione della Direttiva 86/278/CE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura, non stabilisce valori limite di concentrazione per PCB nei fanghi di depurazione.

Attualmente in Europa si sta discutendo se sottoporre a riesame tutta la direttiva fanghi, la 86/278/CE, proprio alla luce di nuovi studi e relazioni ove si dimostra la presenza incomoda di tutta una serie di composti chimici, potenzialmente pericolosi per la salute dell'uomo a causa della temuta trasferibilità tramite catena alimentare.

In un rapporto dell'ottobre 2001 (*Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use*) si tenta una sintesi dei risultati di numerosi studi e ricerche riguardanti costi e benefici sull'utilizzo in agricoltura dei fanghi di depurazione a partire dalle principali categorie di contaminanti organici, la loro provenienza e formazione, le modalità di trasferimento attraverso le piante e gli animali all'organismo umano, la valutazione del rischio. Il rapporto trova motivo nella decisione della UE di rivedere la Direttiva 86/278/CE: l'ultima analisi svolta in seno UE con i c.d. documenti di lavoro arriva alla terza versione.

In questa terza versione risalente al 2000 le conclusioni circa i valori soglia da non superare per l'utilizzo descritto, per i PCB, sono riportati nella Tabella 25 seguente:

Tabella 25: Proposta di valori limite di concentrazione di PCB nel fango riutilizzato

PCB	Valore limite (mg/kg)
(il valore si riferisce per ognuno dei congeneri: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180)	
	0,2

In Germania e Austria è stato fissato un valore massimo di 0,2 mg/kg per PCB nei fanghi destinati al terreno agricolo e un limite di applicazione di 5 t per ettaro di terreno per 3 anni.

Rifiuti

Il **D.Lgs. 5/02/1997 n. 22**, recante attuazione della direttiva 91/156/CE sui rifiuti, della direttiva 91/689/CE sui rifiuti pericolosi e della direttiva 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio, disciplina la gestione dei rifiuti, dei rifiuti pericolosi, degli imballaggi e dei rifiuti di imballaggi, fatte salve disposizioni specifiche particolari o complementari, conformi ai principi del presente decreto, adottate in attuazione di direttive comunitarie che disciplinano la gestione di determinate categorie di rifiuti. Ai fini del presente decreto si intende per rifiuto qualsiasi sostanza od oggetto che rientra nelle categorie riportate nell'allegato A e di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi; i PCB rientrano nella seguente categoria di rifiuti:

- Sostanze contaminate (ad esempio olio contaminato da PCB, ecc.)

Inoltre nell'allegato A viene presentato il catalogo europeo dei rifiuti, per i PCB le categorie CER⁸⁹ sono le seguenti:

- 13; categoria oli esauriti: oli isolanti e di trasmissione di calore esauriti ed altri liquidi contenenti PCB e PCT;
- 16; categoria rifiuti non specificati: trasformatori e condensatori contenenti PCB o PCT.

Nell'allegato D figurano vari tipi di rifiuti pericolosi ai sensi dell'art. 1, paragrafo 4 della direttiva 91/689/CE, tra cui sostanze contenenti PCB (oli esauriti).

Il **D.Lgs. 13/01/2003 n. 36**, recante attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti, stabilisce requisiti operativi e tecnici per i rifiuti e le discariche, misure, procedure e orientamenti tesi a prevenire o a ridurre il più possibile le ripercussioni negative sull'ambiente, in particolare l'inquinamento delle acque superficiali, delle acque sotterranee, del suolo e dell'atmosfera, e sull'ambiente globale, compreso l'effetto serra, nonché i rischi per la salute umana risultanti dalle discariche di rifiuti, durante l'intero ciclo di vita della discarica. Secondo il decreto non sono ammessi in discarica rifiuti che contengono o sono contaminati da PCB, come definiti dal D. Lgs. 22-5-99 n. 209, in quantità superiore a 50 ppm.

Il **D.Lgs. 22/05/1999 n. 209**, recante attuazione della direttiva 96/59/CE relativa allo smaltimento dei PCB e dei PCT, disciplina lo smaltimento di PCB usati e la de-

⁸⁹ Codice Europeo dei Rifiuti

contaminazione e lo smaltimento dei PCB e degli apparecchi contenenti PCB, ai fini della loro completa eliminazione. L'articolo 3 del citato decreto prevede che: coloro che detengono apparecchi contenenti PCB con volume superiore ai 5 dm³ sono tenuti ad effettuare una comunicazione biennale alle sezioni regionali o delle Province autonome del Catasto Nazionale Rifiuti. I detentori di apparecchi contenenti PCB in concentrazioni superiori allo 0,05% in peso devono riportare in tale comunicazione varie informazioni, tra le quali il quantitativo e la concentrazione di PCB detenuto. Per tale tipo di apparecchi, il decreto fissa alla data del 31.12.2010 il termine per la decontaminazione o lo smaltimento degli stessi. Inoltre, l'articolo 7 di tale decreto, individua l'incenerimento come la tecnica di smaltimento più idonea per gli apparecchi contenenti PCB.

Il D.Lgs. 22/5/1999 n. 209 definisce PCB:

- 1) i policlorodifenili;
- 2) i policlorotrifenili;
- 3) il monometiltetraclorodifenilmetano, il monometildiclorodifenilmetano, monometildibromodifenilmetano;
- 4) ogni miscela che presenti una concentrazione complessiva di qualsiasi delle suddette sostanze superiore allo 0,005% in peso.

Il D.Lgs. 27/01/1992 n. 95, attuazione delle direttive 75/439/CE e 87/101/CE relative alla eliminazione degli oli usati, stabilisce che la detenzione e l'attività di raccolta e di eliminazione degli oli usati siano organizzate e svolte secondo le modalità previste nel presente decreto in modo da evitare danni alla salute e all'ambiente e di consentire, ove compatibile, il recupero di materia e di energia. L'articolo 3, comma 4 del decreto prevede i seguenti obblighi e divieti:

- l'eliminazione dell'olio usato che contenga quantità e/o concentrazioni tali da farlo classificare come rifiuto tossico nocivo, inclusi i PCB ed i PCT e loro miscele, in misura eccedente 25 ppm, nonché dei residui dei processi di trattamento degli oli usati, è regolato dalle disposizioni vigenti in materia di rifiuti.

In particolare a oli contaminati da PCB e PCT si applicano le disposizioni del sopra citato D.Lgs. 209 del 1999.

Inoltre secondo l'articolo 9, comma 3 del decreto è vietata la combustione degli oli usati contenenti PCB e PCT in concentrazione superiore a 25 ppm.

Il Regolamento (CEE) n. 259/93 del 1 febbraio 1993, relativo alla sorveglianza e al controllo delle spedizioni di rifiuti all'interno della Comunità europea, nonché in entrata e in uscita dal suo territorio, riguarda l'applicazione, da parte degli Stati membri, di un sistema di autorizzazione preliminare per le spedizioni di rifiuti.

Il sistema istituito prevede una distinzione tra i rifiuti:

- destinati allo smaltimento definitivo (ammasso, incenerimento);
- destinati al recupero (riciclaggio).

Per quanto concerne i rifiuti che saranno oggetto di riciclaggio, il regolamento prevede una distinzione tra i rifiuti della lista "verde": ad esempio rifiuti di metalli e loro leghe (allegato II del regolamento), rifiuti della lista "ambra": rifiuti derivati dalla lavorazione del ferro e dell'acciaio (allegato III), rifiuti della lista "rossa": rifiuti contenenti PCB e PCT, ad un livello pari o superiore a 50 mg/kg (allegato IV) e, infine, rifiuti non ancora classificati in una lista.

Restrizioni sulla commercializzazione e l'uso di sostanze chimiche

Il **D.P.R. 24/05/1988 n. 216**, recante attuazione della direttiva CEE numero 85/467 recante sesta modifica (PCB/PCT) della direttiva CEE n. 76/769 concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alle restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso di talune sostanze e preparati pericolosi, ai sensi dell'art. 15 della legge 16 aprile 1987 n. 183, regola i divieti e le limitazioni in materia di immissione sul mercato e di uso nel territorio nazionale dei policlorobifenili e policlorotrifenili, nonché degli impianti ed apparecchi e fluidi che li contengono.

Tale decreto ha introdotto nel nostro ordinamento il divieto di immissione sul mercato di apparecchiature o sostanze contenenti PCB in concentrazioni superiori a 100 ppm (0,01%). L'uso degli impianti e delle apparecchiature, che superano questa percentuale di concentrazione, è consentito sino all'eliminazione o al termine della durata operativa, nel caso fossero già operanti o utilizzati prima dell'entrata in vigore del decreto stesso, purché siano sottoposti a controlli almeno annuali e rispondano alle norme tecniche adottate nel settore. Inoltre, tali apparecchiature e sostanze contenenti PCB in concentrazione superiore a 100 ppm devono essere denunciati all'autorità competente, come pure la cessazione d'uso, nonché le modalità di smaltimento.

Successivamente il D.M. 29 luglio 1994 ha modificato il D.P.R. 24 maggio 1988 abbassando il limite di concentrazione ammessa di PCB da 0,01% a 0,005%.

Limiti di esposizione occupazionale

In Italia non esistono valori limite di esposizione professionale stabiliti per PCB negli ambienti di lavoro.

Imballaggio ed etichettatura

In Italia il **D.Lgs. 22/05/1999** oltre a regolamentare lo smaltimento di PCB usati e la decontaminazione e lo smaltimento dei PCB e degli apparecchi contenenti PCB, definisce l'etichettatura da apporre sugli apparecchi contenenti PCB.

Secondo tale decreto, gli apparecchi contenenti PCB per un volume superiore a 5 dm³ devono essere contrassegnati da un'etichetta con su scritto "Apparato contenente PCB" accompagnata dai simboli di pericolo **Xn**⁹⁰, **N**⁹¹ e le frasi di rischio **R33**⁹², **R50**⁹³, **R53**⁹⁴, che fanno riferimento ai liquidi dell'apparecchio contenente PCB.

Gli apparecchi con un volume superiore a 5 dm³ contenenti PCB in concentrazione compresa fra lo 0,005% in peso e lo 0,05% in peso devono riportare una etichetta in cui oltre ai simboli suddetti deve essere presente la dicitura "Contaminazione da PCB inferiore a 0,05%".

⁹⁰ Xn: indica un preparato nocivo che in caso di inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo può essere letale oppure provocare lesioni acute o croniche.

⁹¹ N: indica che si tratta di sostanze che qualora si diffondano nell'ambiente presentano o possono presentare rischi immediati per una o più delle componenti ambientali.

⁹² R33: indica pericolo ed effetti collaterali cumulativi.

⁹³ R50: indica che si tratta di sostanze altamente tossiche per gli organismi acquatici.

⁹⁴ R53: indica sostanze che possono provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografia capitoli 1 e 2

- ARPAG (1995) Air Pollution Abatement Review Group. Report on the abatement of Toxic Organic Micropollutants from stationary Sources 1995. AEA Technology, NETCEN library, Culham, Oxon., OX14 3DB, UK.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (<http://www.atsdr.cdc.gov>)
- Bacci E., Cerejeira M.J., Gacci C., Chemello G., Calamari D and M. Vighi (1990) Bioconcentration of organic chemical vapours in plant leaves. *Chemosphere* 21 (4-5): 525-535.
- Bacci E. , M.J. Cerejeira, C. Gaggi, G. Chemello, D. Calamari and M. Vighi (1992). Chlorinated dioxins: volatilization from soils and bioconcentration in plant leaves. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 48, 401-408.
- Barbiere M., Umlauf G., and H. Skejo-Andresen. Campionamento analitico della zona B di Seveso e Comuni limitrofi per la ricerca della 2,3,7,8-TCDD residua (V fase) e accordo aggiuntivo per la zona A. Rapporto finale, maggio 2000.
- DETR, Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data. Task 3- Environmental Fate and Transport. European Commission DG Environment. UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR). Ottobre, 1999.
- European Commission, 1996. European workshop on the impact of endocrine disruptors on human health and wildlife. Wey Bridge, 24 Dec. 1996. Report EUR 17549 Environment and climate resource program DG XII European Commission.
- Facchetti S. and A. Balasso (1986). Studies on the absorption of TCDD by some plants species. *Chemosphere* 15, 1387-1388.
- Gaggi C. and E. Bacci (1985) Accumulation of chlorinated hydrocarbon vapours in pine needles. *Chemosphere* 14, 451-456.
- Herxheimer, K., (1899) Chloracne. *Munchener Med. Wochenschr.*, 46: 278.
- Hulster A. and H. Marschner (1993). Transfer of PCDD/F from contaminated soils to food and fodder crop plants. *Chemosphere* 27 (1-3): 439-446.

- Hulster A. J.F. Muller and H. Marschner (1994). Soil-Plant transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the Cucumber Family (*Cucurbitaceae*). *Environ. Technol.* 28, 1110-1115.
- HSDB Hazardous Substances Data Bank (on line). National Library of Medicine, Bethesda, MD. (www.toxnet.it)
- IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Vol. 69, p. 33 (1997).
- Lovett A., C.D. Foxall, C.S. Creasey and D. Chew. (1997). PCB and PCDD/F congeners in locally grown fruit and vegetable samples in Wales and England. *Chemosphere* 34, 1421-1436.
- Marklund S., Tysklind M., Andersson R., Ljung K. and C Rapp. (1990). Environmental deposition of PCDDs and PCDFs as determined by the analyses of snow samples from the north part of Sweden. *Organohalogen Compounds* 1: 437-440.
- Mc Crady J.K. (1994) Vapor-phase 2,3,7,8-TCDD sorption to plant foliage. A species comparison. *Chemosphere* 28 (1): 207-216.
- McLachlan M.S., K. Welsch-Pausch and J. Tolls (1995). Field validation of a model of the uptake of gaseous SOC in *Lolium multiflorum*. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1988-2004.
- McLachlan M.S. (1997) A simple model to predict accumulation of PCDD/Fs in an agricultural food chain. *Chemosphere* 34 (5-7): 1263-1276.
- Meneses M., M. Schuhmacher and J.L. Domingo (2002). A design of two simple models to predict PCDD/F concentrations in vegetation and soils. *Chemosphere* 46, 1393-1402.
- Muller J.F., Hulster A., Papke O., Ball M. and H. Marschner (1993). Transfer pathways of PCDD/F to fruits. *Chemosphere* 27 (1-3): 195-201.
- NATO/CCMS, 1988. International toxicity equivalency factors (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxin and related compounds, North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society, North Atlantic Treaty Organization, Brussels, Report no.176.
- Rippen G. and H. Wesp. (1993). Kale update of PCDD/F, PCB and PAH under field conditions: importance of gaseous dry deposition. *Organohalogen Compounds* 12: 111-114.
- Schroll R. and I. Scheunert (1993) Uptake Pathways of OCDD from soil by carrots. *Chemosphere* 26: 1631-1640.
- Simonich S.L. and Hites R.A. (1995) Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2905-2914.
- Strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati, Bruxelles 24.10.2001.
- Travis C. and A.D. Arms (1988). Bioconcentration of organics in beef, milk and vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 22, 271-274.
- U.S. E.P.A. Environmental Protection Agency (1994) Health assessment document for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. U.S. Environmental Protection Agency (EPA/600/BP-92/001a-c).
- Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunström B., Cook P., Feeley M., Giesy J., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X.R., Liem AKD, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Wærn F, Younes M. and T Zacharewski (1998). Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs,

PCDFs for humans and wildlife. Environmental Health Perspectives 106, 775-792.

Welsch-Pausch K., McLachlan M.S. and G. Umlauf. (1993). An investigation of the deposition pathways of atmospheric PCDD/F to a standardized grass culture. Organohalogen Compound 12: 99-102.

Welsch-Pausch K., McLachlan M.S. and G. Umlauf. (1995). Determination of the principal pathways of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass). Environ. Sci. Technol. 29: 1090-1098.

Bibliografia capitolo 3

Alcock, R.E., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2001. A congenerspecific PCDD/F emissions inventory for the UK: do current estimates account for measured atmospheric burden? Chemosphere 43, 183–194.

APAT (2005) Annuario dei dati ambientali, edizione 2004, maggio 2005, ISBN 88-448-0147-7

Douben, P.E.T.; Eduljee, G.H.; Dyke, P. (1995). A review of potential PCDD and PCDF emission sources in the UK. Organohalogen Compounds 24:131-136.

Greenpeace, 1993. Dioxin factories: a study of the creation and discharge of dioxins and other organochlorines from the production of PVC. Amsterdam, The Netherlands: Greenpeace.

Stringer, R.L., Costner, P. & Johnston, P.A., 1995. PVC manufacture as a source of PCDD/Fs. Dioxin '95, Organohalogen Compounds, 24:119-123.

UE (2001) The European Dioxin Emission Inventory Stage II Volume 1 Report prepared for European Commission, Directorate General for Environment (DG ENV), Contract No.: 96/771/3040/DEB/E1, Contract period: 01.01.1998 – 31.12. 2000, Release date: December 2000

Bibliografia capitolo 4

Ahlborg U.G., Becking G.C., Birnbaum L.S., Brouwer A., Derks H.J.G.M., Feeley M., Golor G., Hanberg A., Larsen J.C., Liem A.K.D., Safe S.H., Schlatter C., Waern F., Younes M., and E. Yrjanheikki, 1994. Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. Report on a WHO-ECEH and IPCS Consultation, December 1993. Chemosphere, 28, 1049-1067.

European Commission, 2000. Opinion of the SCF on the Risk Assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food. Adopted on 22 November 2000.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunström B., Cook P., Feeley M., Giesy J., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X.R., Liem AKD, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Wærn F, Younes M. and T Zacharewski (1998). Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environmental Health Perspectives 106, 775-792.

Bibliografia capitolo 5

- Amendola G.A. and Barna, D.R. DOW chemical wastewater characterization study. Tittabawasee river sediments and native fish, 1986. USEPA, Region 5, Environmental services division, Westlake, Ohio.
- Ashe W.F., Suskind R.R. (1950) Reports on chloracne cases, Monsanto Chemical Co., Nitro, West Virginia, October 1949 and April 1950. Cincinnati, OH: Department of Environmental Health, College of Medicine, University of Cincinnati.
- Kimming J., Schultz K. (1957) Chlorinated aromatic cyclic ethers as the cause of so-called chloracne. *Naturwissenschaften* 44:337-338
- Kimming J., Schultz K. (1957) Occupational acne due to chlorinated aromatic cyclic esters. *Dermatologica* 115: 540-546
- Mocarelli P., Needham LL, Marocchi A et al (1991) Serum concentrations of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and test results from selected residents of Seveso, Italy. *J.Toxicol.Environ.Health* 322:357-366.
- Müller H.E. (1997) The Risks of Dioxin to Human Health. In *What Risk?*, by Roger Bate (ed), Butterworth-Heinemann 1997
- Needham L.L., Patterson D.G. Jr, Houk V.N. 1991. Levels of TCDD in selected human populations and their relevance to human risk assessment. Banbury Report 35: Biological basis for risk assessment of dioxins and related compounds. Cold Spring Harbor Press, 229-247.
- Schecter A., Dai L.C., Pöpke O., Prange J., Constable J.D., Matsuda M., Thao V.D., Piskac A.L. (2001) Recent dioxin contamination from Agent Orange in residents of a Southern Vietnam city. *Journal of Occupational Medicine* 43:5, pp 435-443

Bibliografia appendice 1

- Canadian Environmental Quality Guidelines, Summary Table, Update 2002. (http://www.ccme.ca/assets/pdf/e1_062.pdf)
- EPA, 2002. National Recommended Water Quality Criteria: 2002, EPA 822-R-02-047, Office of Water U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, Summer 2002.
- EPA, 2004. Edition of the Drinking Water Standard and Health Advisories, EPA 822-R-04-005, Office of Water U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, Winter 2004.
- Strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati, Bruxelles 24.10.2001.

GLOSSARIO

Bioaccumulo: capacità di una sostanza di accumularsi all'interno di un organismo (a seguito di una esposizione ad essa attraverso l'ambiente circostante e/o attraverso la catena alimentare). Le sostanze ad elevato potere di bioaccumulo sono quelle con elevata solubilità nei grassi.

Bioconcentrazione: processo che porta ad una maggiore concentrazione di una sostanza in un organismo rispetto a quella presente nell'ambiente.

Biomagnificazione o magnificazione biologica: processo nel quale un composto chimico si accumula in modo seriale attraverso la catena alimentare passando da concentrazioni più basse nelle specie preda a concentrazioni più alte nelle specie predatrici.

Congeneri: membro di una famiglia di sostanze chimiche che differiscono fra loro solo per il numero e la posizione del medesimo sostituito.

Degradazione biologica: processo di demolizione della struttura molecolare delle sostanze organiche ad opera di diverse specie di microrganismo con formazione di sostanze minerali semplici quali ad esempio acqua, anidride carbonica, ammoniaca, ecc.

Degradazione chimica: nella chimica organica indica il passaggio di un composto ad un altro contenente un diverso gruppo funzionale ed un numero più piccolo di atomi di carbonio.

Emivita: indica il tempo richiesto perché la concentrazione di una sostanza chimica si riduca della metà.

Limite di esposizione professionale: livello di esposizione al quale si ritiene che la maggior parte dei lavoratori possa essere esposta senza effetti negativi per la salute.

Liposolubilità: tendenza di una sostanza a dissolversi nei grassi.

Nanogrammo (ng): unità di misura pari ad un milionesimo di milligrammo.

Particolato: il materiale particolato presente nell'aria è costituito da una miscela di particelle solide e liquide di piccole dimensioni.

Picogrammo (pg): unità di misura pari ad un miliardesimo di milligrammo.

POPs (Persistent Organic Pollutants): composti organici persistenti, per lo più di origine antropica.

ppb: parti per bilione (1 bilione = 1 miliardo)

ppm: parti per milione.

ppq: parti per quadrilione

ppt: parti per trilione (1 trilione = 1000 miliardi)

Pressione di vapore: la pressione di vapore descrive la tendenza di una sostanza a trasferirsi da e verso la fase gassosa ed è, per definizione, la pressione di vapore saturo di un composto chimico all'equilibrio (dinamico) con la sua fase condensata sia essa liquida o solida.

Recettore biologico: proteina localizzata sulla superficie o all'interno delle cellule in grado di riconoscere e legare in maniera selettiva una determinata sostanza chiamata legante (per esempio un ormone, un antigene, uno zucchero). Il legame tra il recettore biologico ed il legante può essere visto come quello che occorre tra una serratura ed una chiave, dove il recettore rappresenta la serratura ed il legante la chiave. Il legame di una sostanza al proprio recettore provoca una cascata di reazioni che culminano in una precisa risposta della cellula alla sostanza legata, che agisce da segnale.

Recettore Ah: o recettore degli idrocarburi aromatici (Ah, aromatic hydrocarbon) presente nelle cellule degli organismi viventi. I composti aromatici, come le diossine e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), vi combaciano perfettamente, come una chiave in una serratura. Il complesso formato dalla molecola (legante) e dal recettore è in grado di attraversare le membrane cellulari avviando così l'azione tossica.

Tossicità: capacità di una sostanza di provocare effetti dannosi sugli organismi viventi quando supera un certo livello di concentrazione. E' strettamente legata alla sua possibilità di assorbimento, trasporto, metabolismo ed escrezione nell'organismo vivente. Si parla di tossicità acuta per risposte che si manifestano in tempi brevi e di tossicità cronica per risposte che si rendono palesi dopo tempi prolungati.

TDI (Tolerable Daily Intake): dose tollerabile giornaliera, è una stima della quantità di un contaminante nel cibo o nell'acqua potabile che può essere ingerita gior-

nalmente nell'arco della vita senza causare rischi apprezzabili alla salute.

TEF (Toxicity Equivalence Factor): Fattore di Equivalenza Tossica. Permette di confrontare il livello di tossicità dei diversi congeneri, appartenenti alla famiglia delle diossine, in relazione alla 2,3,7,8 TCDD.

TEQ: quantità totale di tossicità che si genera sommando la tossicità relativa di ogni singolo congenere.

TWI (Tolerable Weekly Intake): dose tollerabile settimanale, è una stima della quantità di un contaminante nel cibo o nell'acqua potabile che può essere ingerita settimanalmente nell'arco della vita senza causare rischi apprezzabili alla salute.

