

# INQUINAMENTO E PROTEZIONE AMBIENTALE

## 3° gruppo di lezioni

Stefano Dumontet/Vincenzo Pasquale

[stefano.dumontet@uniparthenope.it](mailto:stefano.dumontet@uniparthenope.it)

# Avvertenza

I materiali presenti in queste diapositive sono frutto sia di lavoro personale che di ricerche effettuate sul web, su libri e su articoli scientifici e divulgativi.

Ove possibile, sono state riportate le fonti da cui si è desunto il materiale.

La rivoluzione industriale e, in particolare, il grande sviluppo dell'industria chimica a partire dal secondo dopoguerra hanno condotto alla produzione e all'utilizzo su larga scala di prodotti chimici di sintesi quali materie plastiche, fertilizzanti, combustibili e solventi.

Tali composti tendono ad accumularsi nell'ambiente sia per l'enorme quantità prodotta, sia perché molti di essi contengono elementi strutturali generalmente non presenti nei composti di origine naturale e per questo non riconoscibili dagli enzimi degradatori (Stenuit et al., 2005).

**Ci sono più di 70000 prodotti chimici organici di sintesi di uso quotidiano:**

- **Solventi**
- **Detergenti**
- **Pigmenti e vernici**
- **Polimeri**
- **Additivi per plastiche e prodotti tessili**
- **Prodotti chimici usati nelle costruzioni**
- **Erbicidi, insetticidi, fungicidi**
- **Prodotti antivegetativi**

# Definizione di rifiuto

I rifiuti sono definiti dalla [direttiva 2008/98/CE](#) (articolo 3, paragrafo 1) come "**qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'intenzione o l'obbligo di disfarsi**"

# «WASTE LEGACY»

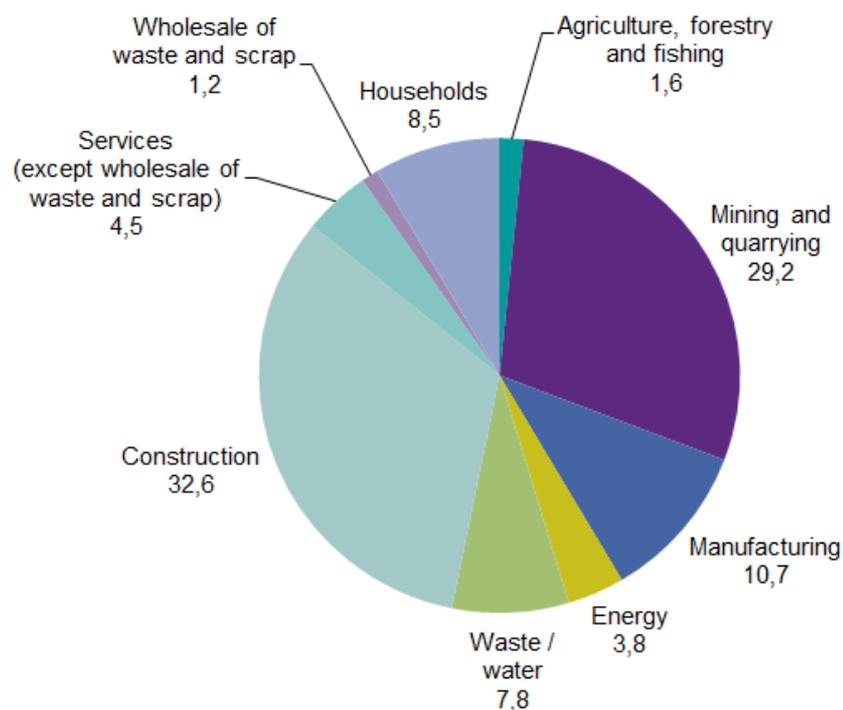
Nell'Unione Europea produciamo 16 t/anno pro capite di materiali di varia natura, di cui 6 t/anno diventano rifiuti.

Nel 2010 la produzione totale di rifiuti ammontava a 2,5 miliardi di tonnellate, di cui solo il 36% è stato riciclato mentre il resto è stato bruciato o smaltito in discarica.

**Environment**  
**Waste statistics**

**Figure 1: Waste generation by economic activities and households, EU-28, 2012**  
(%)

	(%)	(thousand tonnes)
Agriculture, forestry and fishing	1,6	40.410
Mining and quarrying	29,2	733.980
Manufacturing	10,7	269.690
Energy	3,8	96.480
Waste / water	7,8	197.150
Construction	32,6	821.160
Services (except wholesale of waste and scrap)	4,5	113.490
Wholesale of waste and scrap	1,2	29.330
Households	8,5	213.410



Source: Eurostat (online data code: env\_wasgen)



Toxic Europe, l'inchiesta

from DailyBlog.it

# TOXIC EUROPE

a film by Wasteemergency



28:03

HD :: vimeo

<https://www.irpi.eu/it-toxic-europe/>

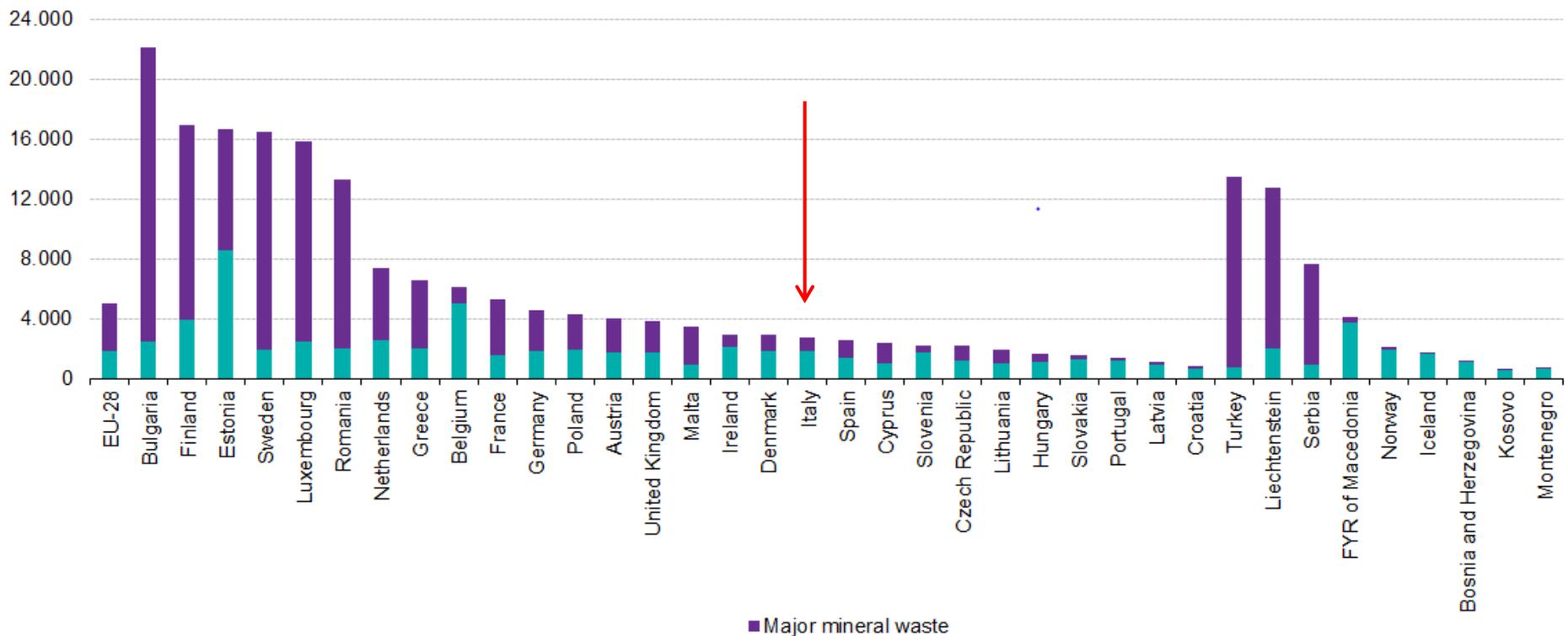
# **Video sull'inquinamento del petrolchimico di Marghera**

[https://www.youtube.com/watch?v=RZW9Pqsnpj  
o&nohtml5=False](https://www.youtube.com/watch?v=RZW9Pqsnpj<br/>o&nohtml5=False)

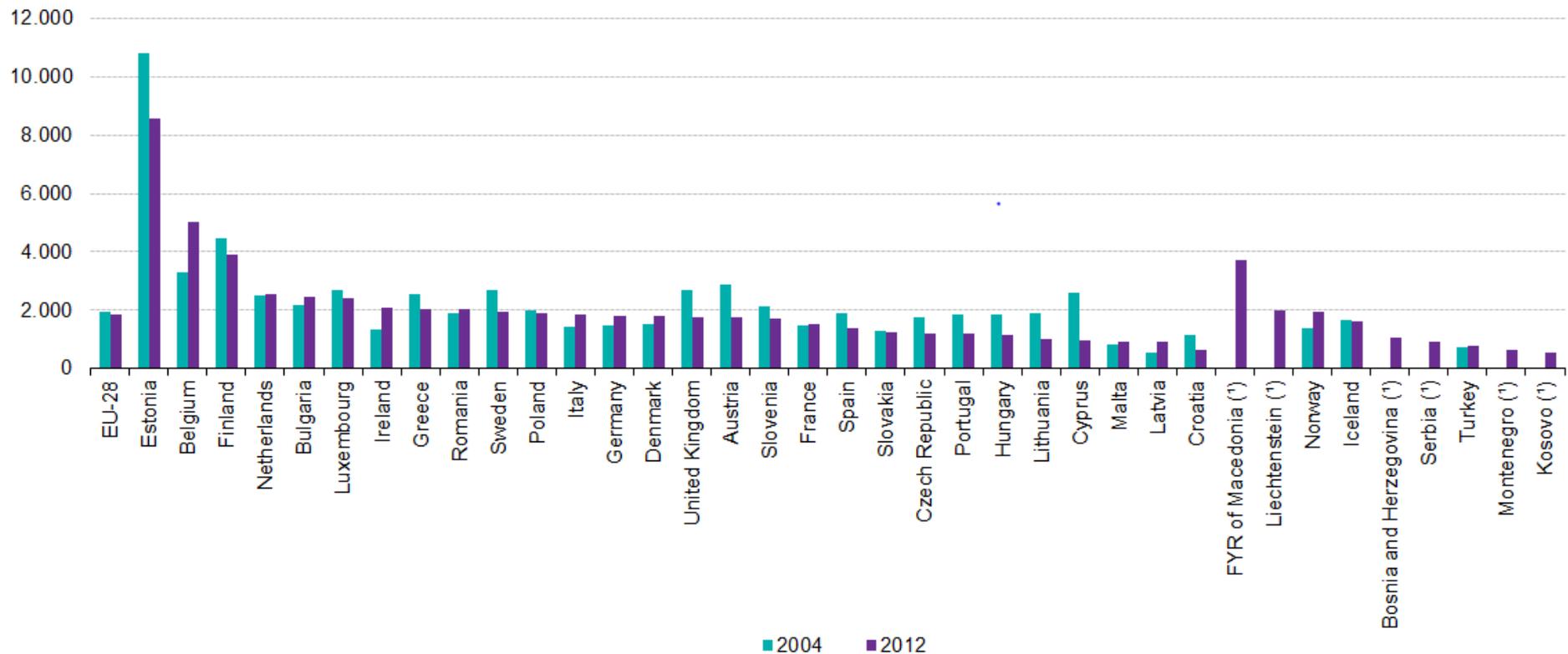
# La discarica di Bussi

<https://www.youtube.com/watch?v=DAD22MWrd-E>

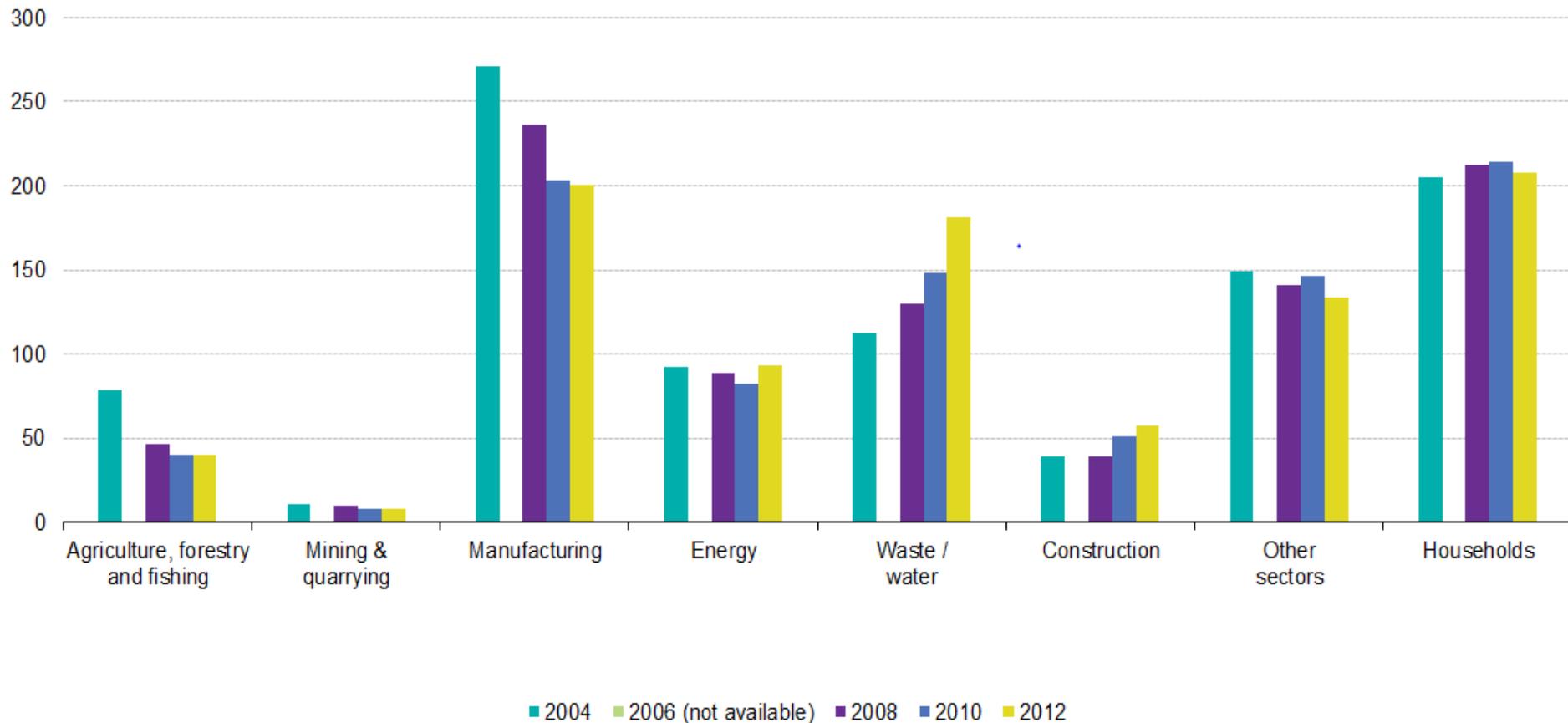
# Produzione di rifiuti in Europa 2012 in kg per abitante



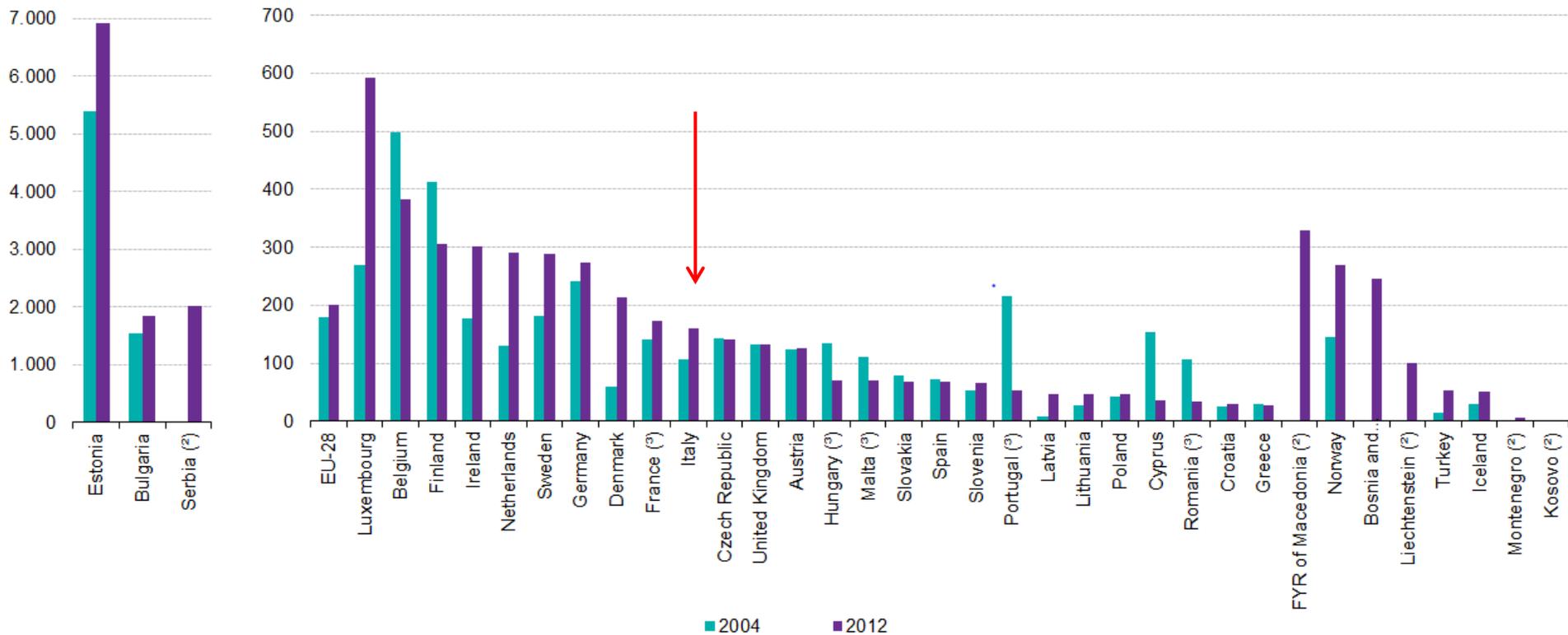
# Produzione di rifiuti organici in Europa 2012 in kg per abitante



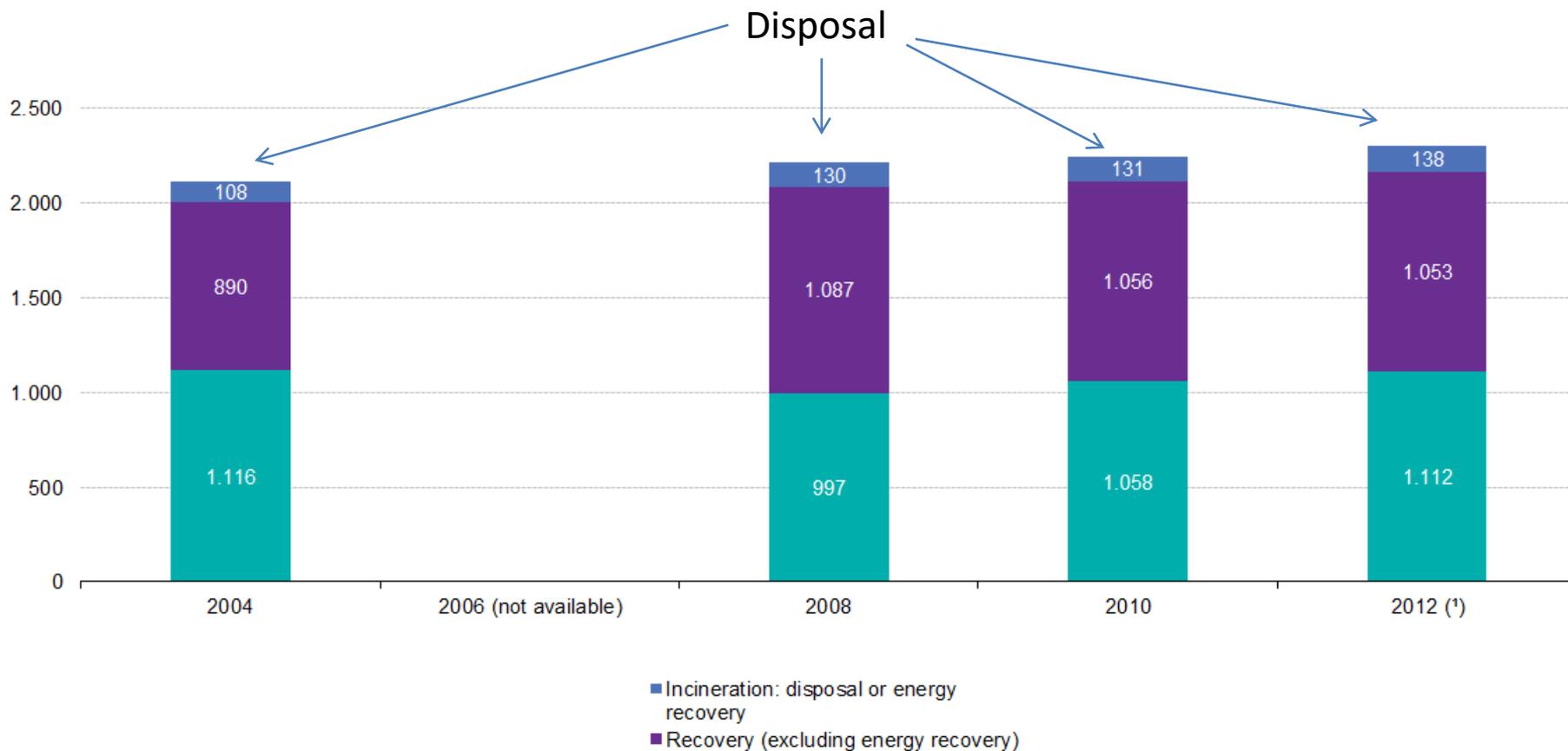
# Waste generation, excluding major mineral wastes, EU-28, 2004–12 (million tonnes)



# Hazardous waste generation, 2004 and 2012 in Europe (kg per inhabitant)



# Development of waste treatment in the EU-28, 2004–12 (million of tonnes)



Journal of Environmental and Public Health  
Volume 2013 (2013), Article ID 158764, 11 pages  
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/158764>

## **Review Article**

# **Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network**

[Panos Panagos](#), [Marc Van Liedekerke](#), [Yusuf Yigini](#), and [Luca Montanarella](#)

European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Via E. Fermi 2749, 21027 Ispra, Italy

# **Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network**

Under the European Union (EU) Thematic Strategy for Soil Protection, the European Commission has identified soil contamination as a priority for the collection of policy-relevant soil data at European scale. In order to support EU soil management policies, soil-related indicators need to be developed which requires appropriate data collection and establishment of harmonized datasets for the EU Member States. In 2011-12, the European Soil Data Centre of the European Commission conducted a project to collect data on contaminated sites from national institutions in Europe using the European Environment Information and Observation Network for soil (EIONET-SOIL). This paper presents the results obtained from analysing the soil contaminated sites data submitted by participating countries. According to the received data, the number of estimated potential contaminated sites is more than 2.5 million and the identified contaminated sites around 342 thousand. Municipal and industrial wastes contribute most to soil contamination (38%), followed by the industrial/commercial sector (34%). Mineral oil and heavy metals are the main contaminants contributing around 60% to soil contamination. In terms of budget, the management of contaminated sites is estimated to cost around 6 billion Euros (€) annually.

PCS = potential contaminated sites

CS = contaminated sites

**Table 1: Estimated and identified PCS and CS.**

	<b>Identified PCS and CS (a)</b>	<b>Estimated PCS (b)</b>	<b>Estimated CS (c)</b>	<b>Total (d)</b>
Countries	33	12	11	38
Surveyed population	487,152,449	177,412,672	57,568,148	612,117,243
Surveyed surface area (km <sup>2</sup> )	4,460,305	1,552,984	833,188	5,772,075
Surveyed of total population	79.6%	29.0%	9.4%	
Surveyed of total area	77.3%	26.9%	14.4%	
PCS	1,169,649	739,968		2,553,000*
PCS/1000 capita	2.4	4.2		
CS	127,475		32,601	342,000*
CS/10,000 capita	2.62		5.7	
Remediated sites (RSs)	58,336			
RS/10,000 capita	1.20			

\*Based on extrapolated data.

# Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network

- (i) “Contaminated site” (CS) refers to a well-defined area where the presence of soil contamination has been confirmed and this presents a potential risk to humans, water, ecosystems, or other receptors. Risk management measures (e.g., remediation) may be needed depending on the severity of the risk of adverse impacts to receptors under the current or planned use of the site.
- (ii) “Potentially contaminated site” (PCS) refers to sites where unacceptable soil contamination is suspected but not verified, and detailed investigations need to be carried out to verify whether there is unacceptable risk of adverse impacts on receptors.
- (iii) “Management of contaminated sites” aims to assess and, where necessary, reduce to an acceptable level the risk of adverse impacts on receptors (remediate). The progress in management of CS is traced in 4 management steps starting with preliminary study, continuing with preliminary investigation, followed by site investigation, and concluding with implementation of site remediation (reduction of risk).

# Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network

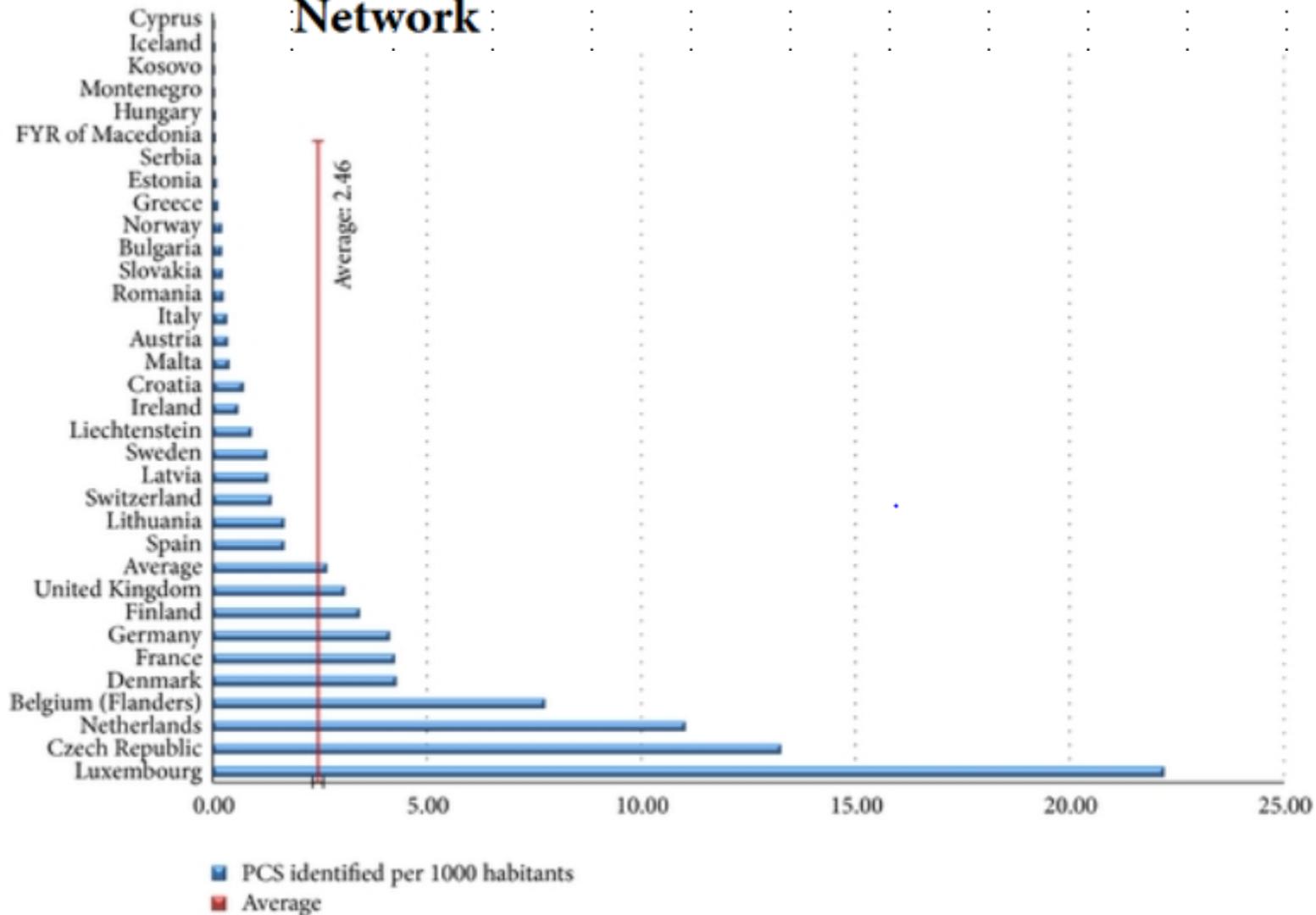
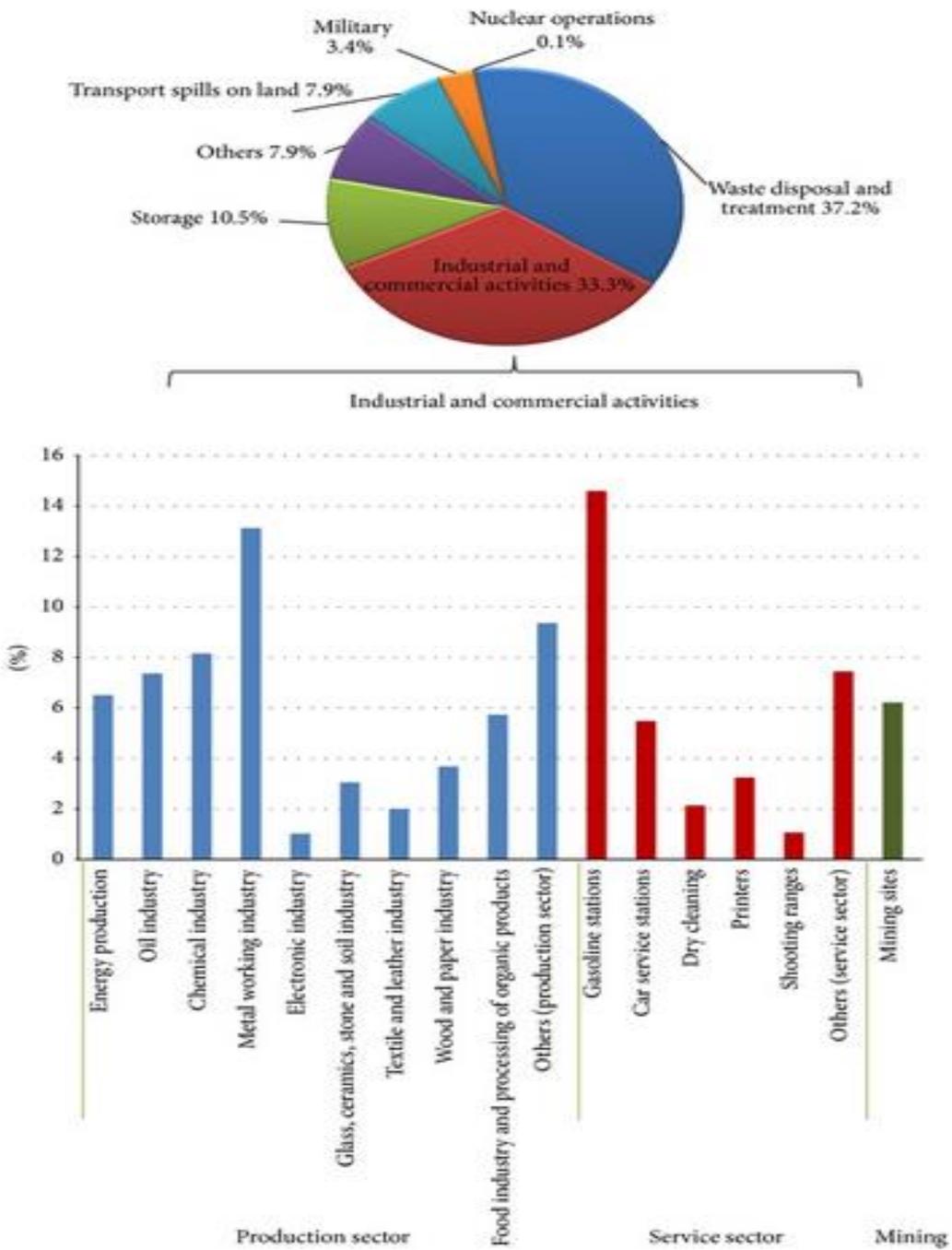


Figure 2: Density (identified PCS/1,000 capita) in 33 countries.



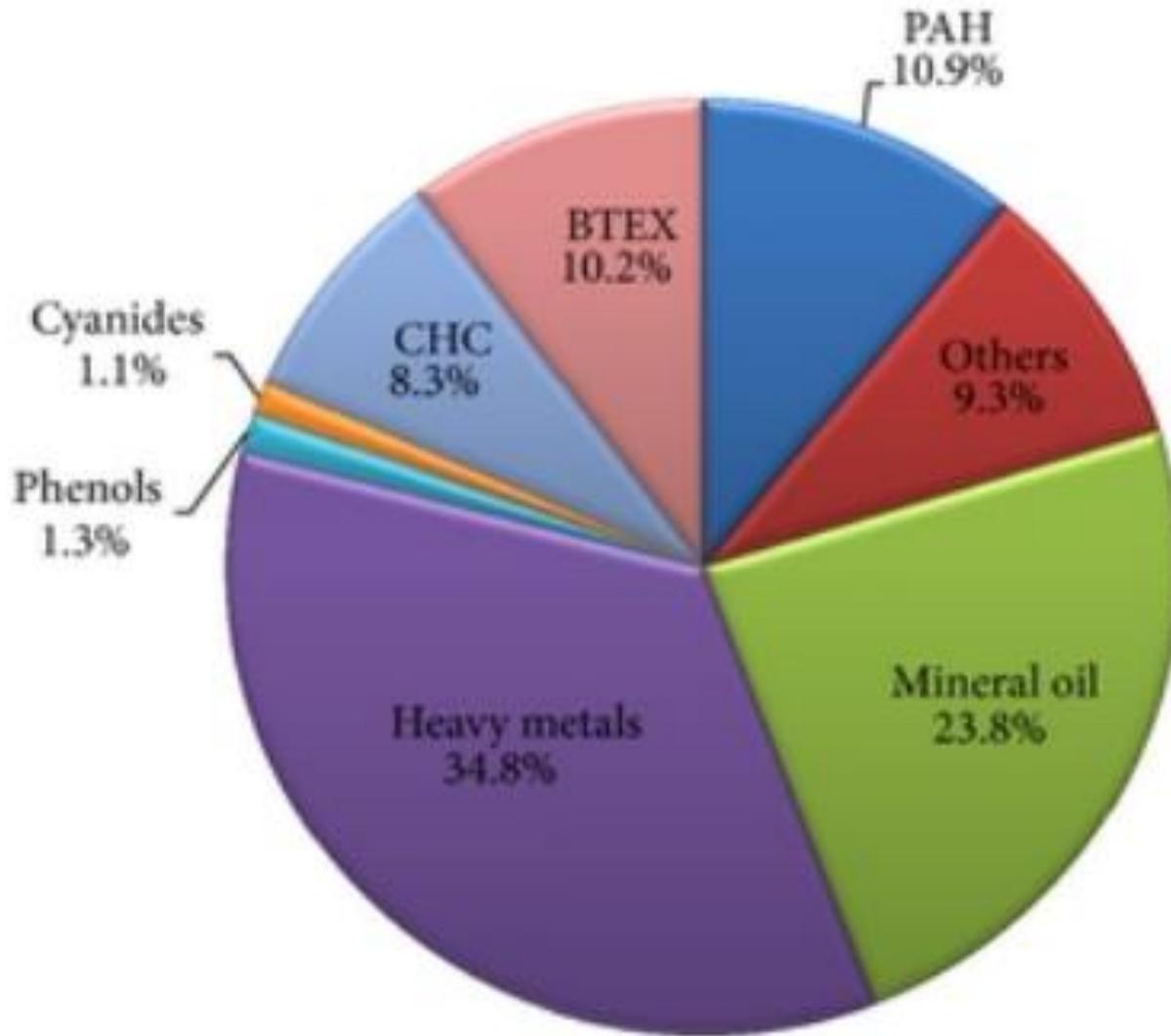
**Distribution of sectors contributing to soil contamination in Europe with special focus to industrial/commercial activities.**

# Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network

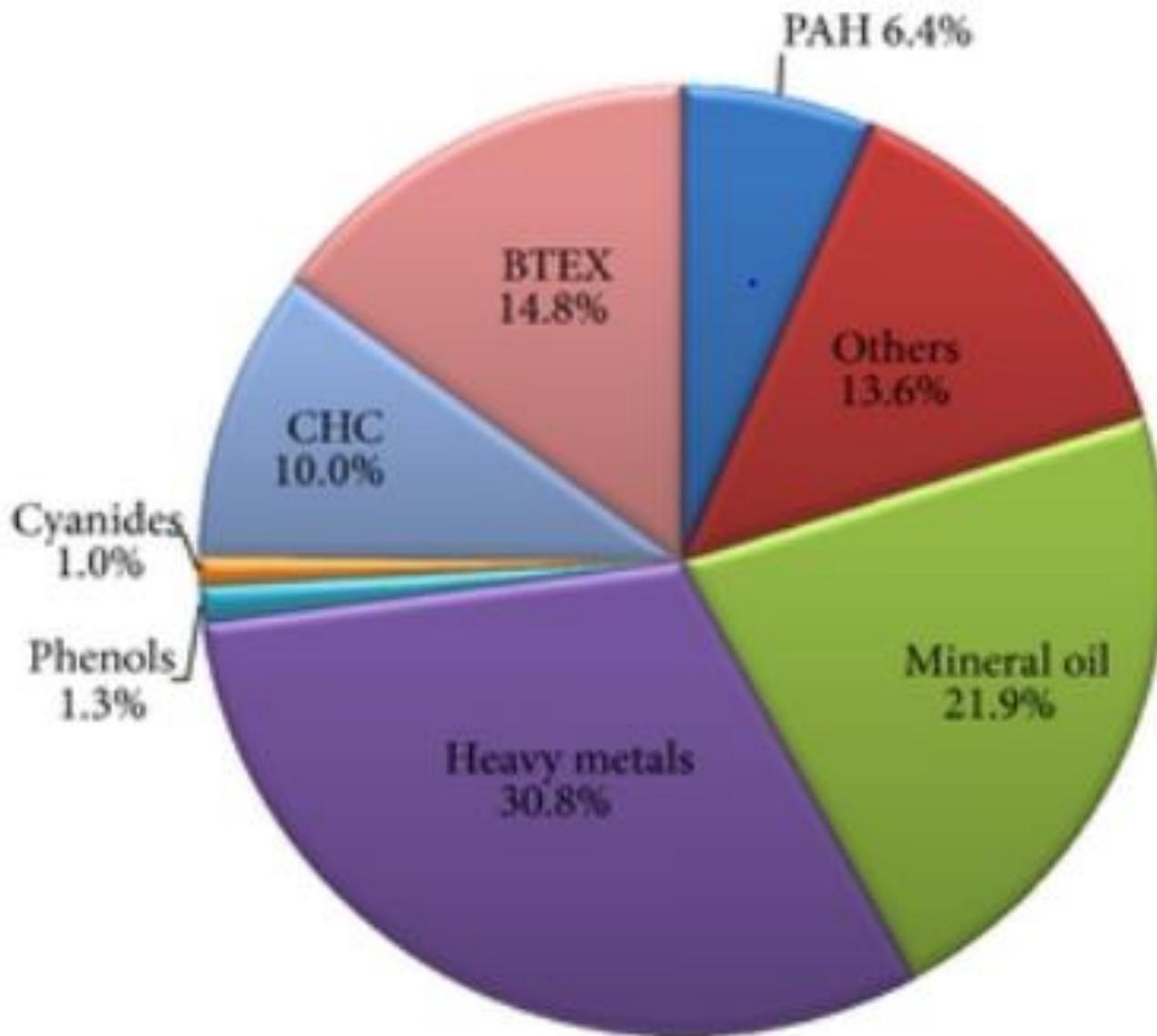
The countries were asked to allocate a percentage for the proposed contaminant categories based on the occurrence of soil contamination. Distinctions were made between contaminants affecting the solid matrix (soil, sludge, and sediments) and the liquid matrix (groundwater, surface waters, and leachate). The following eight categories of contaminants were proposed both for solid and liquid matrices:

- (i) chlorinated hydrocarbons (CHCs).
- (ii) mineral oil.
- (iii) polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
- (iv) heavy metals.
- (v) phenols.
- (vi) cyanides.
- (vii) aromatic hydrocarbons (BTEX: benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene).
- (viii) others.

### Overview of contaminants affecting soil



## Overview of contaminants affecting groundwater



# **Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network**

According to the responses of 11 countries covering 23% of the total population (139 million out of the 612 million inhabitants for the total area), 1,483.2 million euros (€) were spent annually for the management of CS in these countries. In absolute terms, this is around 10.7€ per capita or 0.041% of the gross domestic product (GDP) for the 11 countries. The reported data show a small decrease in expenditure for management of CS compared to 2006 (12€ per capita).

I principali inquinanti

Le sostanze chimiche presenti nell'ambiente possono essere suddivise principalmente in due categorie:

- 1. Composti biogeni:** sono prodotti da organismi viventi o si formano in seguito a fenomeni naturali. Essendo tali composti presenti naturalmente nell'ambiente i microrganismi sono in grado di utilizzarli quali fonti di carbonio e di energia
- 2. Composti xenobiotici:** con questo termine si indicano i composti estranei (dal greco "xenos") alla biosfera (dal greco "bios"). Possono essere composti chimici prodotti dall'uomo e poi sversati nell'ambiente, oppure composti di origine naturale che vengono a trovarsi in comparti ambientali diversi da quelli in cui si sono formati, come nel caso degli sversamenti accidentali di petrolio in mare. Non tutti questi prodotti possono entrare nel ciclo del detrito, sia per le loro caratteristiche chimiche, sia per le enormi quantità sversate nell'ambiente

# Quali sono i contaminanti ambientali?

- **Inquinanti**
  - Composti naturali presenti in concentrazioni innaturalmente elevate
  - **Esempi:**
    - petrolio
    - fosfati
    - Metalli pesanti
- **Xenobiotici**
  - composti di sintesi che non esistono in natura.
  - **Esempi:**
    - pesticidi
    - erbicidi
    - plastiche

**I composti xenobiotici vengono considerati inquinanti solo se portano ad una alterazione delle caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche di aria, acqua e suolo, provocando effetti negativi misurabili, come deterioramento delle risorse naturali, danni alla biosfera e danni alla salute umana.**

**La gravità degli effetti dipende da molteplici fattori: oltre alla tossicità della sostanza stessa, è fondamentale anche la sua capacità di permanere nella matrice ambientale o di diffondere attraverso di essa propagandosi. Queste sostanze risultano spesso non biodegradabili: i microrganismi non sono in grado di utilizzarle come fonte di carbonio, azoto, fosforo, zolfo e come fonte di energia e si determina pertanto un'interruzione del riciclo continuo degli elementi con conseguente accumulo di sostanze nell'ambiente (Alexander, 1994).**

# I principali inquinanti

- Idrocarburi
- Idrocarburi policiclici aromatici
- Idrocarburi clorurati
- Idrocarburi aromatici
- Olii minerali
- Metalli pesanti
- Fenoli
- Cianidi
- Diossine e furani
- Radionuclidi
- Esplosivi

# ORIGINE DEGLI INQUINANTI

## **Sorgenti umane**

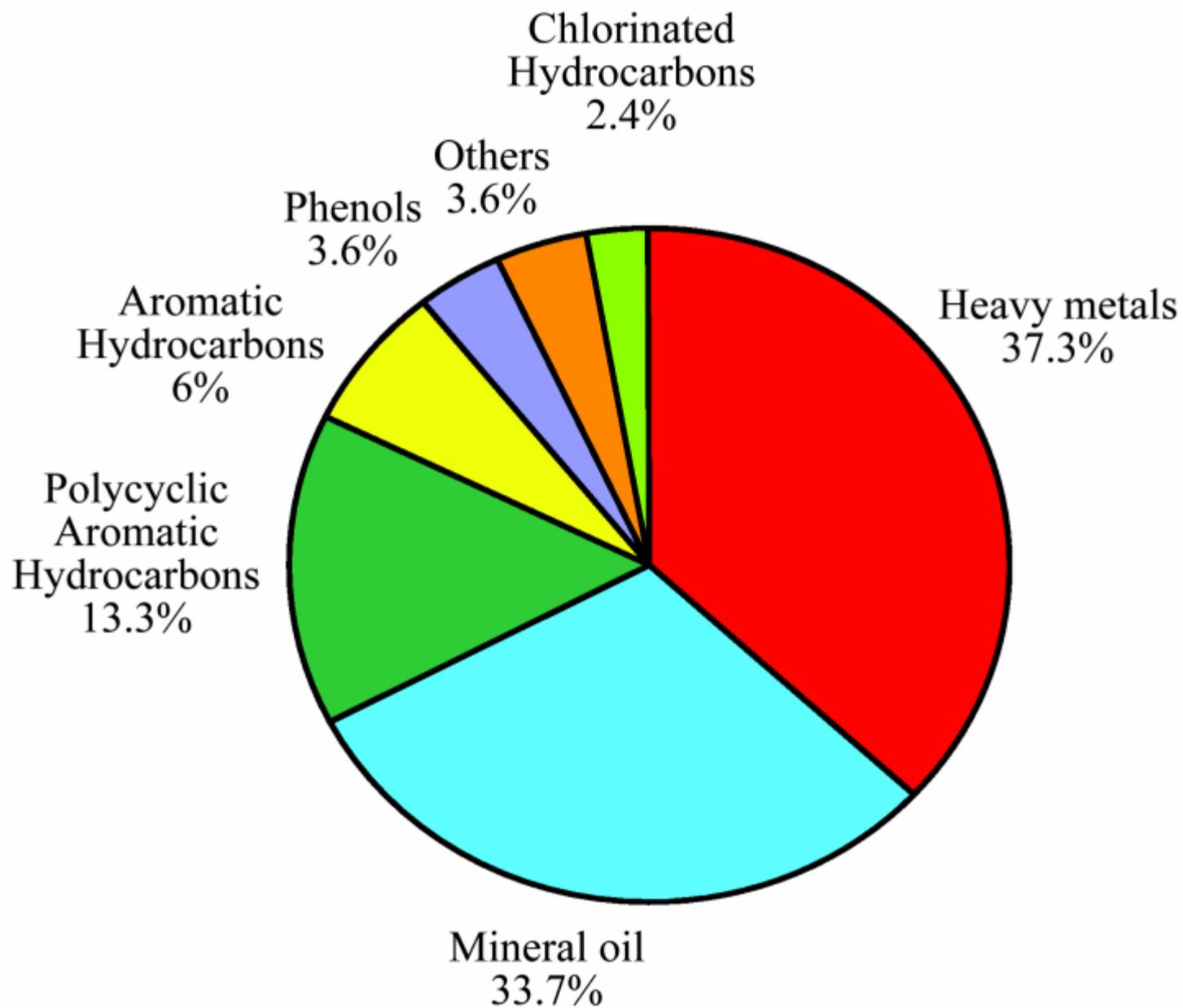
- Rifiuti solidi
- Rifiuti liquidi

## **Sorgenti agricole**

- Residui vegetali
- Rifiuti degli allevamenti
- Fertilizzanti
- Pesticidi
- Aerosol

## **Sorgenti industriali**

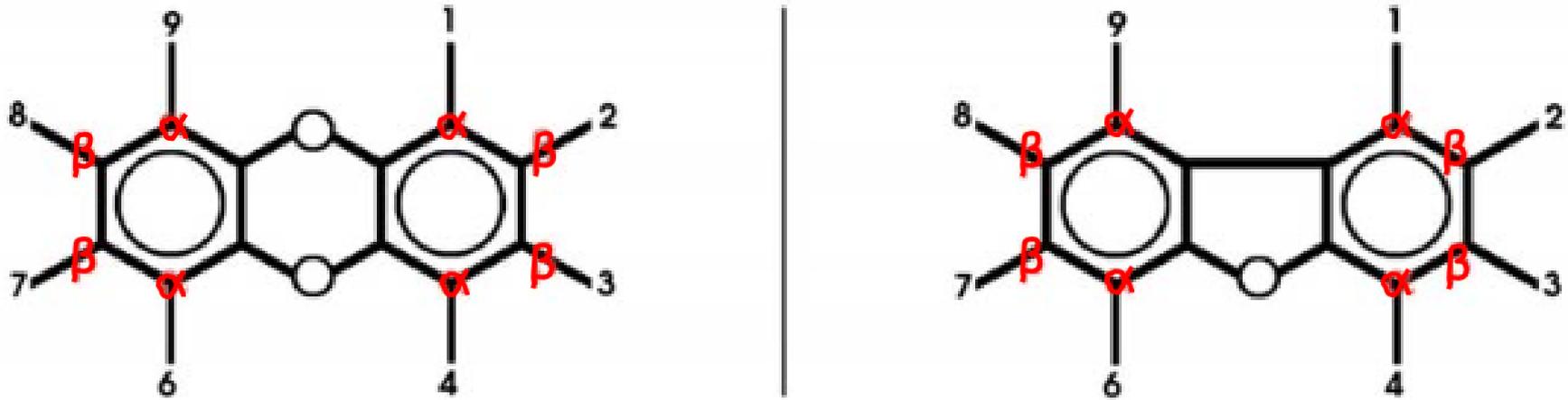
- Rifiuti solidi
- Rifiuti liquidi
- Rifiuti radioattivi
- Gas



# **Diossine e furani**

# Diossine e furani

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 persistenti riconosciute a livello internazionale dall’UNEP.



*Figura 2.1: Formula di struttura delle diossine (sinistra) e dei furani (destra). I numeri indicano i possibili sostituenti clorurati*

In totale, si distinguono 75 congeneri delle PCDD e 135 dei PCDF. A causa della loro rilevante tossicità solo sette congeneri delle PCDD e dieci dei PCDF hanno interesse nella valutazione e gestione del rischio ambientale e ai fini della protezione sanitaria.

I diciassette congeneri d'interesse sono caratterizzati da marcata persistenza ambientale, bassissima solubilità in acqua ( $7,40 \times 10^{-8}$  –  $2,36 \times 10^{-4}$  mg/L), elevata lipofilia (log Kow, 6,1 – 8,2), elevata tendenza alla bioconcentrazione (fattore di bioconcentrazione, log BCF 3,90 – 5,27) e alla biomagnificazione nelle catene alimentari e tendenza al trasporto transfrontaliero aereo anche a lunghe distanze. Per tali caratteristiche questi composti sono stati inclusi nella Convenzione di Stoccolma sui Contaminanti Organici Persistenti (POP) e nel Protocollo sui POP all'interno della Convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero. Si osserva come i composti in questione abbiano anche un'emivita metabolica dell'ordine degli anni nell'essere umano.

È importante sottolineare che le PCDD ed i PCDF, essendo composti chimici formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro [cfr. § 2.1], non possono essere in alcun modo generate in assenza di cloro, qualunque sia il processo e la temperatura di formazione. 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 non controllata o mal controllata che coinvolgono composti clorurati quali materie plastiche, termoplastiche, termoindurenti, nonché reflui e rifiuti contenenti cloro; questi processi, nel loro insieme, vengono indicati come "sorgenti primarie".

Una volta immesse nell'ambiente, le diossine danno origine a processi di accumulo in determinati comparti/matrici ambientali e di bioaccumulo in specifici prodotti ed organismi (ad esempio vegetazione, fauna ittica, erbivori, latte e prodotti caseari) che rappresentano a loro volta "sorgenti secondarie", ossia successive ed aggiuntive a quelle primarie.

Le sostanze che possono generare diossine a seguito della loro combustione (nelle sorgenti primarie) sono denominate "precursori", mentre quelle che contengono tracce/residui di diossine in conseguenza del loro processo di produzione costituiscono delle "riserve" in grado di rilasciare diossine nell'ambiente con modalità dipendenti dal tipo di utilizzazione e gestione (pratiche e comportamenti antropici).

# Processi chimico-industriali

Le diossine (PCDD e PCDF) non vengono prodotte deliberatamente, ma possono essere formate nel processo di sintesi di diversi composti clorurati, nei quali sono presenti come impurezze.

Nei processi chimici la propensione a generare PCDD/PCDF decresce nel seguente ordine: clorofenoli > clorobenzeni > composti clorurati alifatici > composti clorurati inorganici.

Tali composti costituiscono pertanto riserve di diossine, che potranno potenzialmente essere emesse durante il ciclo di vita o a fine vita del prodotto, in funzione dell'impiego e delle modalità di smaltimento.

In passato, la principale sorgente di PCDD/PCDF era costituita dai prodotti cloroorganici, quali quelli utilizzati nell'industria della carta, in quanto i prodotti finali (pasta di carta e carta) ed i fanghi derivanti dal processo li contenevano in una concentrazione rilevante.

L'utilizzo di nuove e migliori tecnologie accompagnato da una diversa scelta e trattamento dei reagenti ha portato ad una progressiva riduzione delle concentrazioni di PCDD/PCDF presenti nei prodotti finali e nei fanghi delle cartiere.

# Processi chimico-industriali

Tra gli altri prodotti contaminati da queste sostanze-riserva si segnalano:

- il legno (frequentemente trattato con sostanze conservanti quali il pentaclorofenolo o PCP)
- i prodotti tessili,
- i prodotti in pelle e i prodotti di sughero trattati con (PCP),
- i fluidi dielettrici che contengono policlorobifenili (PCB),
- altri additivi clorurati.

L'industria chimica contribuisce alla produzione di diossine anche attraverso la produzione di precursori: prodotti, reflui e rifiuti contenenti composti clorurati. Tra questi, maggiore rilevanza assumono le materie plastiche, termoplastiche, e termoindurenti. Le plastiche termoindurenti, in particolare, per la loro caratteristica di essere lavorate ad alte temperature e successivamente solidificate tramite raffreddamento, tendono ad inglobare le diossine nel corso del processo di produzione e a liberarle nell'ambito di una successiva eventuale combustione del materiale.

# Sorgenti di PCDD/PCDF da combustione

## Sorgenti puntuali:

**Incenerimento rifiuti:** Rifiuti solidi urbani, opedalieri, combustione di residui plastici generati da pratiche agricole, combustione di gomme o pneumatici, rifiuti incontrollati, ganghi da acque reflue.

**Industria dell'acciaio:** Acciaierie, impianti di sintesi, produzione lastre d'acciaio.

**Impianti di riciclaggio:** Metalli non ferrosi (fusione; Al, Cu, Pb, Zn, Sn).

**Produzione di energia:** Impianti alimentati con combustibile fossili, legno, biogas da discarica.

## Sorgenti diffuse:

**Traffico:** Automobili e mezzi pesanti.

**Riscaldamento domestico:** Carbone, olio, gas, legno.

**Casuali:** Combustione PCB, incendi negli edifici, incendi boschivi, incendi di materiali vari all'aperto, eruzioni vulcaniche.

# Diossine

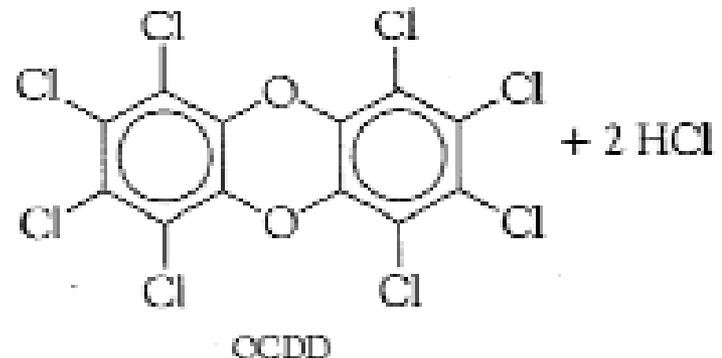
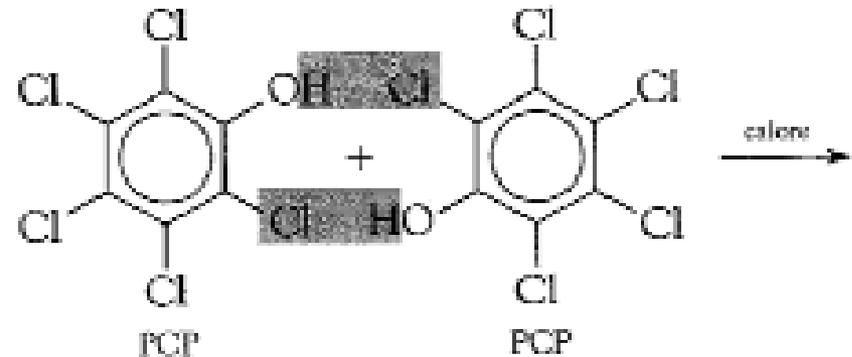
Inceneritori per rifiuti urbani (26%)  
Fonderie (18%)  
Inceneritori rifiuti ospedalieri (14%)  
Attività metallurgiche diverse dal ferro (4%)

Il restante 38% è attribuito a:

Impianti riscaldamento domestico a  
legna (legna trattata)

incendi

Traffico



# Diossine nell'atmosfera

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 degradazione<sup>22</sup>.

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 rimosse<sup>23</sup> 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).

# Diossine nell'atmosfera

**Tabella 14. Concentrazione di PCDD/F nell'aria atmosferica in area urbana (Roma) e in area remota (Parco dei Monti Simbruini)**

Congenere	Concentrazione ( $fg/m^3$ )	
	<i>area urbana</i>	<i>Area remota</i>
Somma PCDD (2,3,7,8 sostituiti)	144-470	20,0-77,5
Somma PCDF (2,3,7,8 sostituiti)	120-350	17,2-87,2
Somma PCDD+PCDF (2,3,7,8 sostituiti)	276-820	41,1-160
<b>PCDD+PCDF (fg I-TEQ/m<sup>3</sup>)</b>	<b>11,4-38,4</b>	<b>1,89-6,31</b>

# Diossine nell'atmosfera

**Tabella 16. Concentrazione di PCDD/F espressa in fg I-TEQ/m<sup>3</sup> rilevata in aria nei pressi di un impianto di incenerimento di RSU ad Oporto (Portogallo)**

<b>Tipologia del sito</b>	<b>Valore minimo</b>	<b>Valore massimo</b>	<b>Valore medio</b>
Urbano (distanza circa 500 metri dall'impianto)	35,9	490,3	181,1
Sub-urbano (distanza circa 1000 metri dall'impianto)	46,4	306,1	116,3

# Diossine nell'atmosfera

**Tabella 15. Concentrazione media di PCDD/F rilevata in alcuni Paesi della UE in materiale particolare sospeso e nella deposizione atmosferica totale**

Paese	Materiale particolare sospeso (fg I-TEQ/m <sup>3</sup> )		Deposizione atmosferica totale (pg I-TEQ/m <sup>2</sup> d)	
	<i>siti urbani</i>	<i>siti rurali</i>	<i>siti urbani</i>	<i>siti rurali</i>
Austria	–	–	–	–
Belgio	68-129	70-125	0,9-12	0,7-3,1
Germania	–	–	0,5-464	–
Italia	47-277	–	–	–
Lussemburgo	54-77	30-64	–	–
Olanda	–	9-63	–	–
Svizzera	0.2-54	–	–	–
Regno Unito	17-103	6-12	0,4-312	nv-517

# Diossine nel suolo

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 volatilizzazione<sup>24</sup>, 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.

# Diossine nel suolo

**Tabella 20. Concentrazione media di PCDD/F espressa in ng I-TEQ/kg ss rilevata in suoli a diversa destinazione, per alcuni Paesi della UE**

<b>Paese</b>	<b>Foresta</b>	<b>Pascolo</b>	<b>Arato</b>	<b>Rurale</b>	<b>Contaminato</b>
Austria	0,01-64	1,6-14	–	–	332
Belgio	–	–	–	2,1-2,7	–
Finlandia	–	–	–	–	85000
Germania	10-30	0,004-30	0,03-25	1	30000
Grecia	–	–	–	–	1144
Irlanda	4,8	0,8-13	–	–	–
Italia	–	0,1-43	1,9-3,1	–	–
Lussemburgo	6,0	–	–	1,4	–
Olanda	–	–	–	2,2-17	98000
Spagna	–	–	–	0,1-8,4	–
Svezia	–	–	–	0,11	11446
Inghilterra	–	–	–	0,78-20	1585

# Diossine nel suolo

**Tabella 22. Concentrazione media di PCDD/F espressa in ppt-ng/kg rilevata nei suoli nei pressi della zona industriale di Porto Marghera**

<b>Tipologia di sito</b>	<b>Media</b>	<b>Deviazione standard</b>
Di riferimento (4 siti)	0,14	0,06
Urbano (5 siti)	3,6	2,6
Rurale non coltivato (5 siti)	20	16
200-1600 m dall'area industriale	13	11
2-15 km dall'area industriale	2,3	1,4

Ripartizione  
gas/particolato

Degradazione  
atmosfera

PCDD/F  
Accumulati nel suolo

Spandimento  
di fanghi  
e sedimenti

Deposizione  
secca e umida

Volatilizzazione

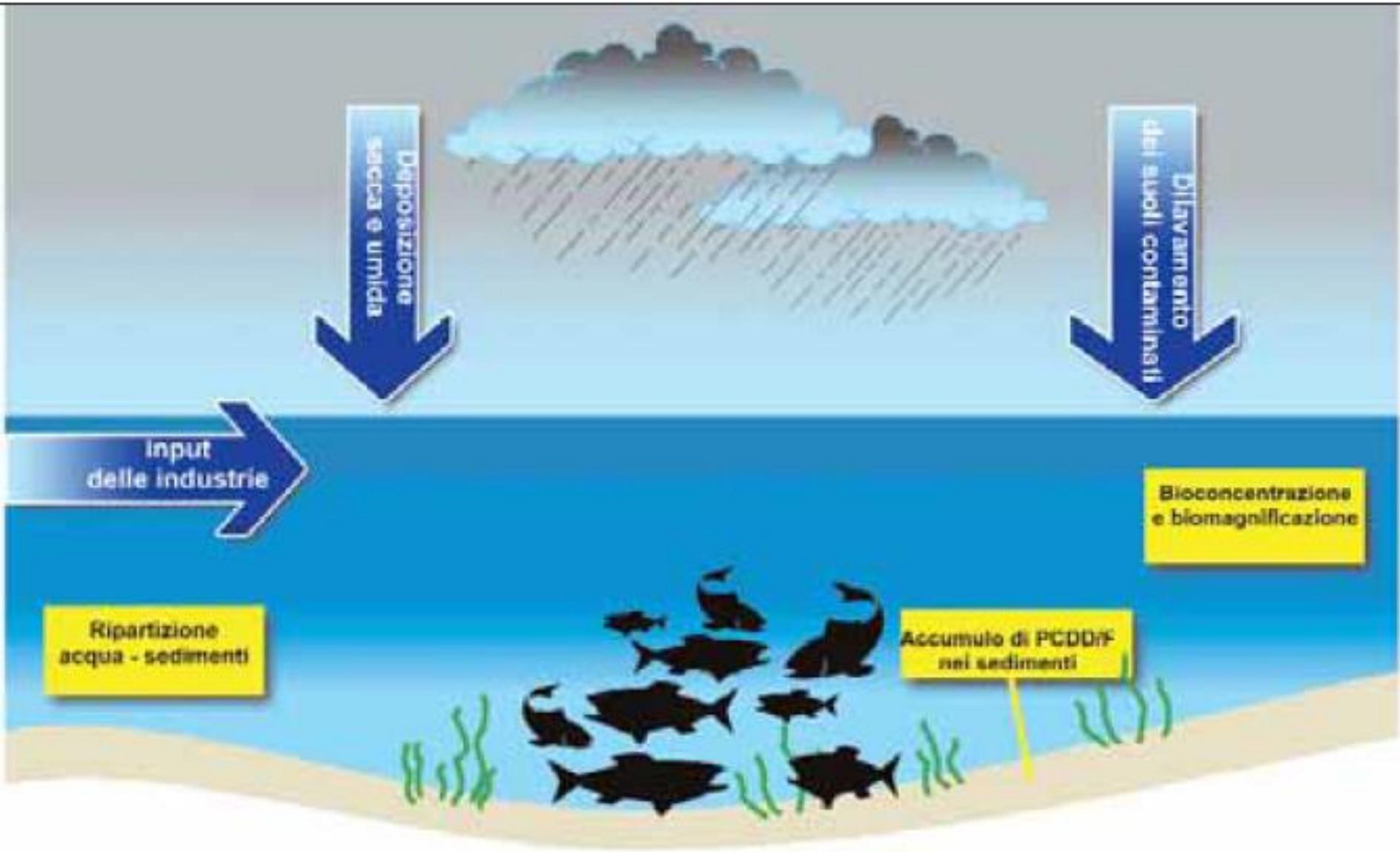
I livelli  
nella vegetazione  
riflettono  
esposizione recenti

# Diossine nelle acque

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 *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.



**Tabella 23. Concentrazione media di PCDD/F espressa in ng/kg I-TEQ/kg ss rilevata in sedimenti di diversi Paesi della UE**

<b>Paese</b>	<b>Sito di riferimento</b>	<b>Sito urbano</b>	<b>Sito contaminato</b>
Finlandia	0,7-100	–	80000
Germania	1,2-19	12-73	>1500
Italia	0,07-10	0,5-23	570
Lussemburgo	–	2,4-16	–
Olanda	1-10	–	4000
Spagna	–	0,2-57	–
Svezia	0,8-207	–	1692
Inghilterra	–	2-123	7410

# Valori medi di diossine nei comparti ambientali

Matrice ambientale	PCDD/PCDF (TEQ-WHO <sub>98</sub> )
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 <sup>3</sup> )	0,12 ± 0,094 range = 0,03 – 0,2
Aria rurale (pg*/m <sup>3</sup> )	0,013 range = 0,004 – 0,02
Acqua (ppq) <sup>34</sup>	0,00056 ± 0,00079

# TOSSICITA'

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  $\beta$  dell'anello aromatico e pochi o nessun atomo di cloro legato agli atomi di carbonio  $\alpha$  dell'anello aromatico

# EQUIVALENZA DELLA TOSSICITA' (TEQ) PER DIOSSINE E FURANI

È stato introdotto un fattore di equivalenza della tossicità rapportato a quella del 2,3,7,8 TCDD.

Diossina o furano	Fattore di equivalenza della tossicità al TCDD
2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -diossina	1
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo- <i>p</i> -diossina	0,5
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzo- <i>p</i> -diossina	
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzo- <i>p</i> -diossina	0,1
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzo- <i>p</i> -diossina	
1,2,3,4,6,7,8-eptaclorodibenzo- <i>p</i> -diossina	0,01
Ottaclorodibenzo- <i>p</i> -diossina	0,001
2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano	0,1
2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano	0,5
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzofurano	0,05
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzofurano	
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzofurano	
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzofurano	0,1
2,3,4,6,7,8-esaclorodibenzofurano	
1,2,3,4,6,7,8-eptaclorodibenzofurano	
1,2,3,4,7,8,9-eptaclorodibenzofurano	0,01
Ottaclorodibenzofurano	0,001

I dati di TEQ sono forniti dal *Canadian Environmental Protection Act Priority Substance List, Assessment Report N. 1, 1990.*

---

# Fonti di esposizione alle Diossine

L'esposizione professionale si realizza per gli addetti alla produzione di triclorofenolo e dei suoi derivati, al trattamento di materiali di scarico contaminati da TCDD, o alle operazioni di pulizia e decontaminazione di apparecchiature industriali e chimiche contenenti idrocarburi aromatici policlorurati. In passato una importante fonte di esposizione erano gli erbicidi contenenti 2,4,5-triclorofenolo

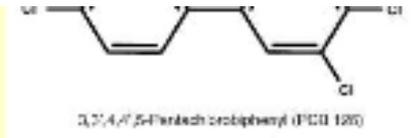
Esposizione Extraprofessionale: la fonte di esposizione principale sono i cibi e l'acqua contaminati per da diossine liberate nell'ambiente (aria acqua suolo) per effetto di processi di combustione di inceneritori sia urbani che industriali nonché in piccola parte dal contenuto in diossine degli scarichi autoveicolari.

## CARATTERISTICHE:

sostanze persistenti, lipofile , termostabili,  
soggette a bioconcentrazione e biomagnificazione,

Tempi di dimezzamento: TCDD: uomo 7- 11 anni, sottosuolo fino a 100 anni

Unità di misura: picogrammo (pg) miliardesimo di mg



## LIMITI DI ASSUNZIONE :

2001 UE: soglia di assunzione di 2 pg/kg/die

2012: E.P.A. soglia di assunzione di 0,7 pg/kg

## TAPPE SALIENTI :

1997: la TCDD cancerogeno certo per l'uomo IARC 1 ad azione multiorgano

2001: Convenzione di Stoccolma vieta produzione e rilascio di diossine e PCB

2013: anche i PCB riconosciuti cancerogeni certi per l'uomo (IARC 1) come la TCDD

## **Tossicità delle diossine**

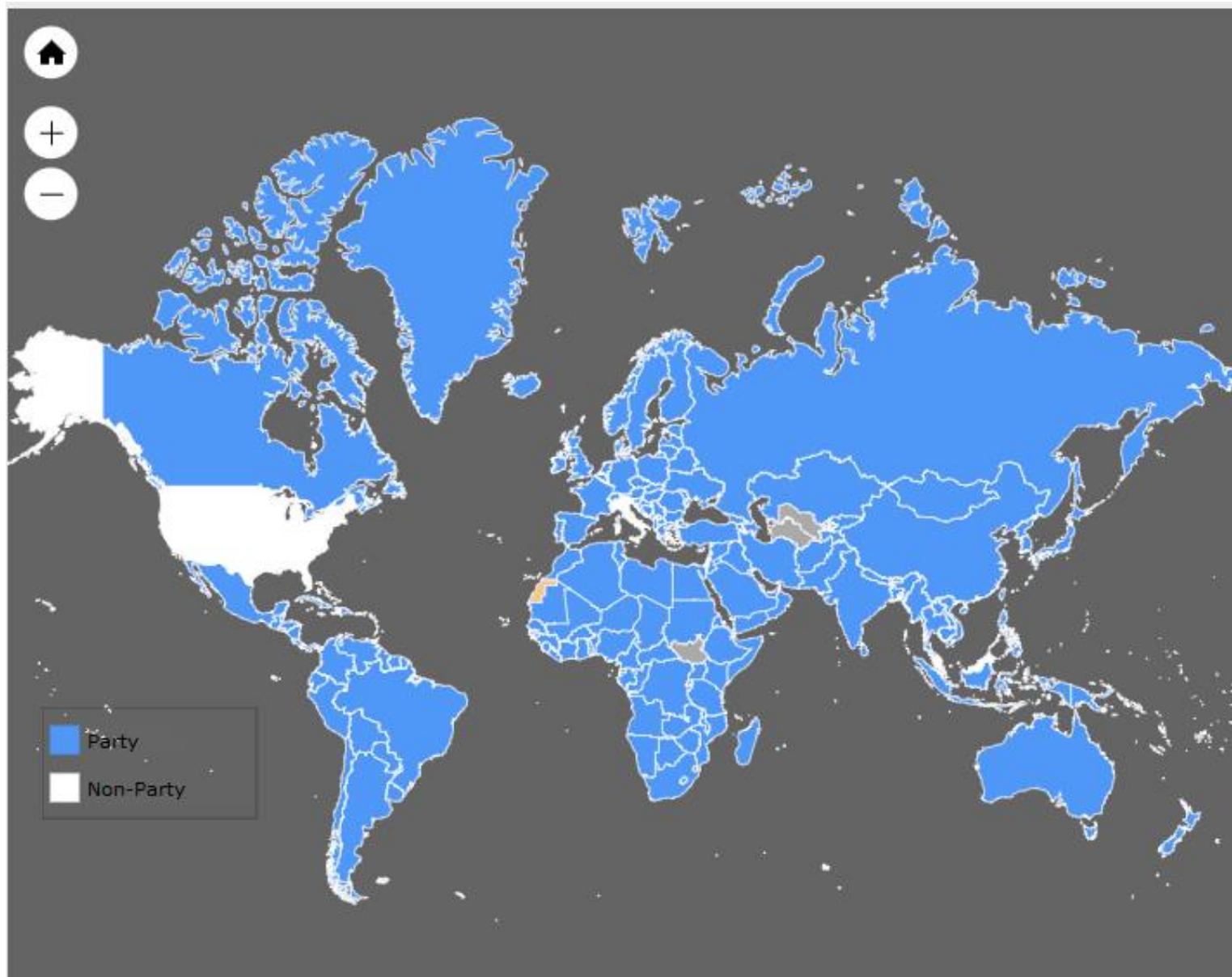
Le diossine sono tossiche a dosi infinitesimali, dell'ordine dei picogrammi (pg), ossia miliardesimi di milligrammo. La più nota e studiata tra le diossine, la "diossina" per antonomasia, è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-para-diossina (TCDD), considerata la più tossica fra tutte. Nel 1997 la TCDD è stata inserita nell'elenco delle sostanze cancerogene per l'uomo da parte dell'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC).

La tossicità della TCDD è presa come livello di riferimento (= 1) e la tossicità delle altre diossine è misurata in TEQ (= equivalenti di tossicità). La tossicità delle altre diossine è inferiore rispetto a quella della TCDD, potendo variare da 0.5 a 0.1, a 0.01, fino a 0,001.

L'Unione Europea ha stabilito un limite settimanale di assunzione tollerabile di diossine per l'uomo pari a 14 pg TEQ/Kg di peso corporeo. In realtà i dati reali indicano un'assunzione media con l'alimentazione nella popolazione europea che oscilla tra 8,4 e 21 pg TEQ/kg di peso corporeo a settimana: ciò significa che parte della popolazione europea assume settimanalmente una quantità di diossine superiore al limite massimo di tollerabilità.

[http://alimentazione.fimmg.org/approfondimenti\\_mese/2009/gennaio/effetti\\_diossine.htm](http://alimentazione.fimmg.org/approfondimenti_mese/2009/gennaio/effetti_diossine.htm)

# RATIFICA CONVENZIONE STOCCOLMA SUI POPs

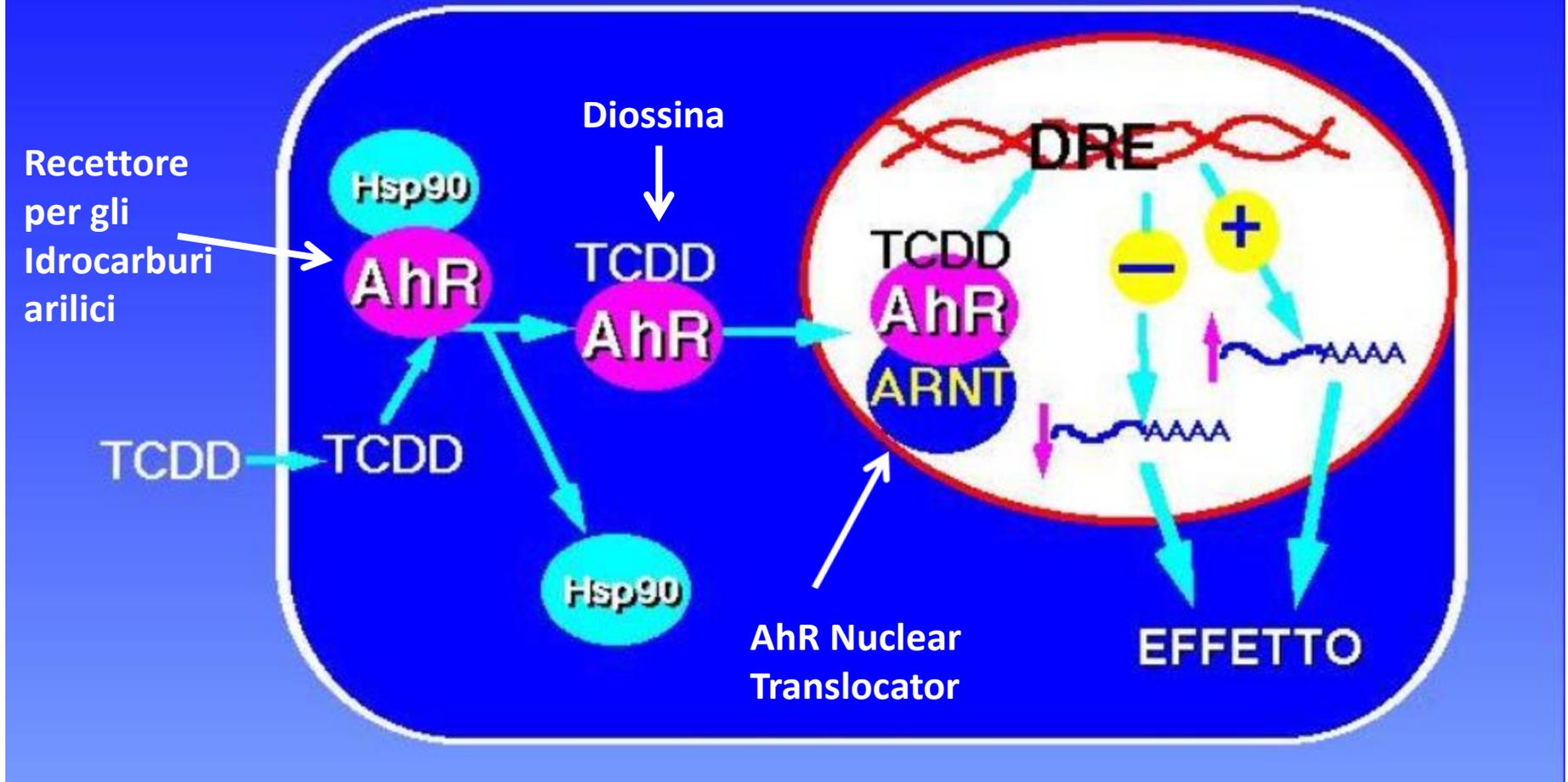


<http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatoires/tabid/4500/Default.aspx>

## **TOSSICITA'**

- **disfunzioni ormonali (specie alla tiroide) e metaboliche**
- **sviluppo puberale precoce**
- **diminuzione fertilità/abortività spontanea, endometriosi, gravidanza extrauterina, parto pre termine**
- **disturbi autoimmuni/depressione immunitaria**
- **aumentato rischio di criptorchidismo e ipospadia**
- **diabete/alcune forme di obesità**
- **elevato rischio di tumori/aumentata risposta ai cancerogeni**
- **deficit cognitivi/disturbi dell'apprendimento/disturbi comportamentali/patologie neurodegenerative**
- **danni transgenerazionali**
- **perdita di peso/inibizione della crescita/sindrome da deperimento/letargia**
- **disturbi degli annessi cutanei (alopecia, discheratosi, perdita delle unghie)**
- **epatomegalia**
- **aumento suscettibilità alle infezioni**
- **embritossicità e teratogenesi**

# MECCANISMO D'AZIONE DELLA TCDD



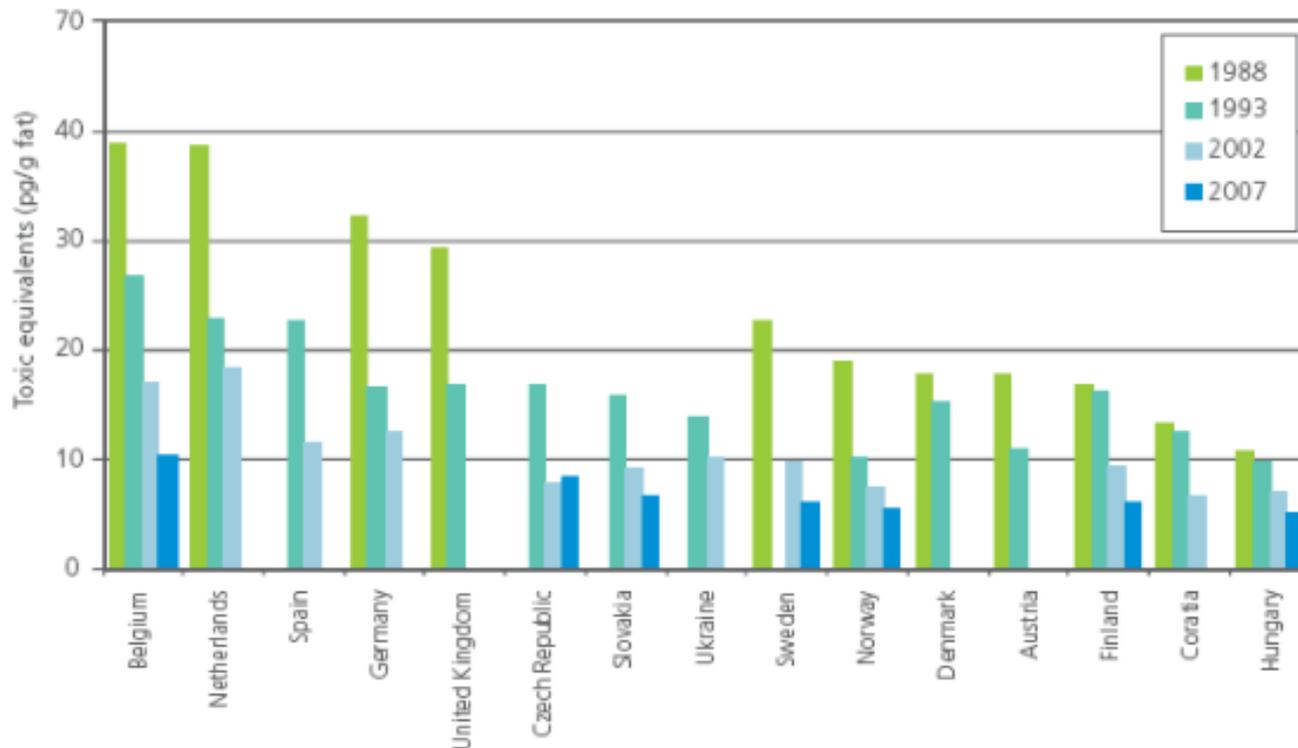
# Bioaccumulo delle diossine

- Le diossine si accumulano nel tessuto adiposo.
- Considerando la contaminazione media dell'aria e del latte, con un litro di latte di vaccino assumiamo la stessa dose di diossina che assumeremmo respirando aria per OTTO MESI (Connett and Webster, 1987).
- Durante i 9 mesi di gravidanza molta della diossina accumulata in 20-30 anni nel grasso della madre viene trasferita al feto

# Livelli di diossine nel latte materno in alcuni paesi europei 1988-2007 *dove è l'Italia?*



Fig. 47. Dioxin levels in human milk in selected countries, 1988-2007



7. Persistent organic pollutants in human milk. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 2009 (ENHIS Fact Sheet 4.3).

## PCDD/F e PCB pgTEQ/g di grasso in LATTE MATERNO IN ITALIA

N° SAMPLES (pool)	RESULTS pg WHO-TEQ/g of fat range (arithmetic mean)	REFERENCE
Giugliano (Campania) Milano Piacenza	8.65 11 9.94	Ulaszeweska MM et al. <i>Chemosphere</i> ( 2011)
Caserta, Napoli  Roma	10 - 14.2 ( 10.1)  14.2	Sebiorec study 2010 <a href="http://speciali.espresso.repubblica.it/pdf/sebiorec2010.pdf">http://speciali.espresso.repubblica.it/pdf/sebiorec2010.pdf</a>
1 (single case) Brescia	<span style="border: 2px solid red; border-radius: 50%; padding: 5px;">147</span>	Baldassarri L. T. et al. <i>Chemosphere</i> (2008)
Roma Venezia Campioni raccolti fra 1998-2001	20.4 25 - 33 - 34.2	Abballe A et al. <i>Chemosphere</i> (2008)
Milano	16.4- 21.3 ( 18,6)	Weiss et al. <i>Acta Paediatrica</i> (2003)

# Diossine e bioaccumulo

*(campioni di latte a confronto)*

	Diossine nel latte (picogrammi/grammo di grasso)
Mucche tedesche	0.7
Mucche belghe	0,6
Mucche belghe con inceneritore	4.5
<i>Mamme svedesi</i>	18
<i>Mamme tedesche</i> <i>(in zone industriali)</i>	41



[http://www.isde.it/sitovecchio/Archivio/ISDE/iniziative/2008/12\\_2008-Genova/giorno-11/Relazione%20Tamino.pdf](http://www.isde.it/sitovecchio/Archivio/ISDE/iniziative/2008/12_2008-Genova/giorno-11/Relazione%20Tamino.pdf)



## Cosa significano questi livelli?

Un neonato alimentato al seno viene ad assumere, invece dei 2 pg/Kg/giorno di diossine identificati dall'U.E ( o di 0,7 pg/Kg/giorno seconda E.P.A):

40 pg/kg in Norvegia o Finlandia

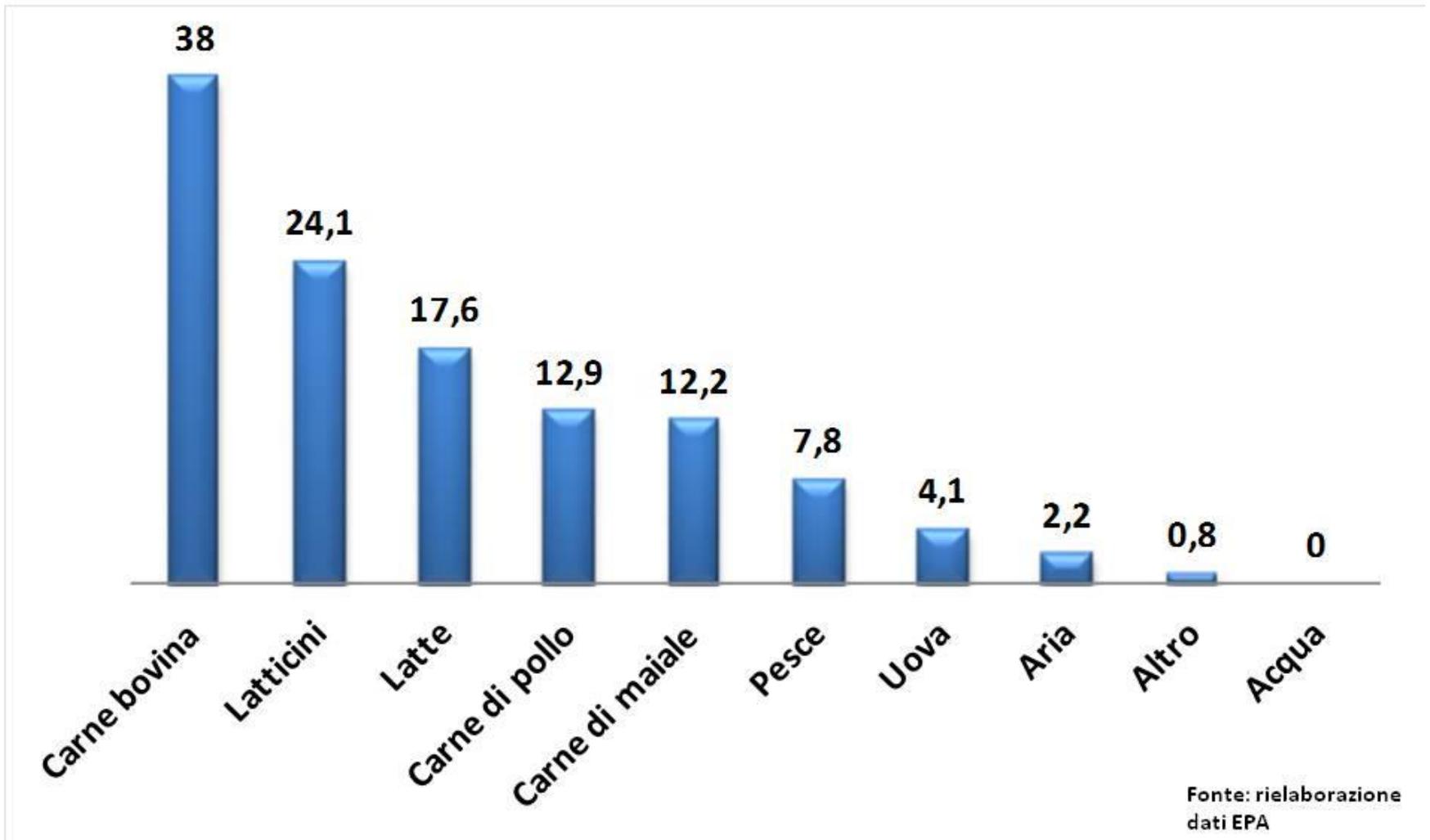
80 pg/kg in Montale, Milan, Piacenza, Forlì ....

100 to 320 pg/kg (media 200 pg/kg) a Taranto

1200 pg/kg in Brescia (sito Caffaro)

***Possiamo considerarli “accettabili”?***

# Livelli di diossine assunte giornalmente nella dieta di un americano medio per tipologia di alimento (pg /giorno di TEQ, ovvero in termini del 2,3,7,8-TCDD)





**Le uova di Desio:  
39% diossina ICMESA  
61% diossina "sconosciuta"**

52,43 pg  
TEQ/g



**Ora vogliamo sapere da dove viene!**

# **Più del 90% dell'esposizione umana alla diossina e ai PCB diossina-simili deriva dagli alimenti.**

Ai prodotti alimentari di origine animale è riconducibile l'80% circa dell'esposizione complessiva. La concentrazione di diossina e di PCB diossina-simili presente negli animali è dovuta principalmente ai mangimi.

Per tale motivo i mangimi, e in alcuni casi il terreno, suscitano preoccupazione in quanto fonti potenziali di diossine e PCB diossina-simili.

**Il Comitato Scientifico per l'Alimentazione Animale ha individuato nelle farine di pesce e nell'olio di pesce i materiali componenti dei mangimi più pesantemente contaminati. I grassi animali costituiscono il secondo materiale più contaminato;** tutti gli altri materiali componenti di mangimi di origine animale e vegetale presentano livelli relativamente bassi di contaminazione da diossina.

La Tabella che segue ci può aiutare a dare un significato a questa quantità. Infatti, nella Tabella VII sono riportati la quantità massima di picogrammi a cui giornalmente un adulto di 70 chili può essere esposto in base ai parametri proposti dall'Unione Europea, la quantità massima di diossine ammessa in un litro di latte in base alla normativa francese ed, infine, quanti picogrammi di diossine sono immessi nell'ambiente dai gas di scarico di un'auto catalizzata, per ogni litro di benzina consumato [36], ovvero quanto si consuma per un normale percorso urbano.

**TABELLA VII. Quantità di diossine presenti in diverse situazioni**

	Picogrammi TEQ
Dose massima giornaliera di un adulto	140
Dose massima in un litro di latte	175
Emissione auto catalizzata (1 litro benzina)	7.2

In base a questi dati, si può facilmente calcolare che la quantità di diossine (504 milioni di picogrammi) prodotta giornalmente da un moderno inceneritore che rispetta l'attuale limite alle emissioni, fissato dalla Comunità Europea) equivalgono a :

- Dose massima giornaliera di 3.600.000 adulti
- 2.400.000 litri di latte contaminato a livelli che lo rendono non commerciabile
- Emissione giornaliera di 70 milioni di auto catalizzate dopo aver percorso ciascuna, circa 10 chilometri.

<http://www.casnigosaluteterritorio.it/sito/le-diossine>

# Seveso 1976

Esplosione dalla fabbrica Icmesa (Hoffmann la Roche) che produceva l'erbicida acido triclorofenossiacetico

Da una reazione esotermica ha portato alla produzione del TCDD, che superata la valvola di sicurezza ha sparso sul terreno 3.000 kg di materiale contaminato da TCDD

Nei primi giorni è avvenuta una moria di piccoli animali (polli, conigli, gatti) e di piante, seguita da sintomi cutanei tra bambini e acne tra adulti.

L'evacuazione è avvenuta solo due settimane dopo...

Il risanamento ha comportato la rimozione di uno strato del terreno

La popolazione è ancora seguita

L'incidente ha portato la legge "Seveso", e molta sensibilità ambientale

## 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.

<https://www.youtube.com/watch?v=G35CGMrCoTQ>



### 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.

Le diossine si formano come sottoprodotto della produzione del 2,4,5-T, nella forma 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD), quella in seguito considerata come la più tossica. La TCDD che è percolata nei suoli, e da qui nei sedimenti fluviali, si concentra 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.

**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 km<sup>2</sup> di terreni coltivati del Vietnam del Sud furono defolciati (e lo rimasero per almeno trenta anni).

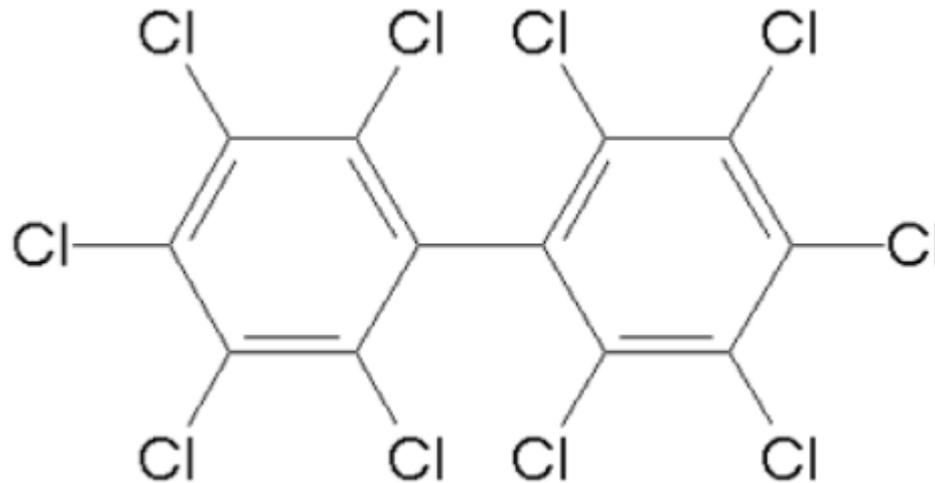
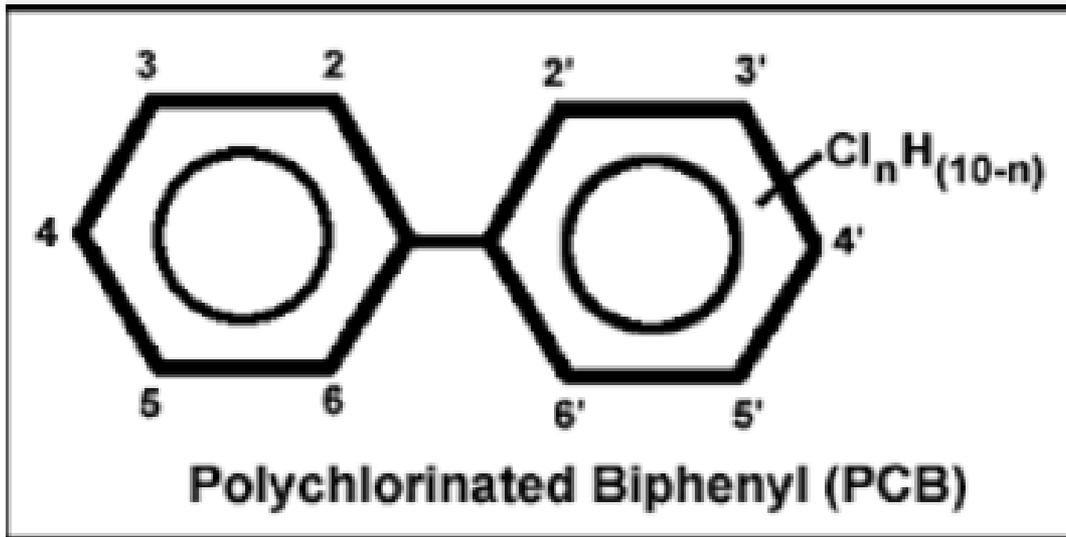
Secondo molti studi<sup>54</sup>, l'esposizione all'Agente Arancione provocò, nella popolazione, nei soldati vietnamiti e nei soldati americani le seguenti malattie e disfunzioni di vari organi: cloracne, cancro al polmone, laringe, trachea e bronchi, prostata, spina bifida (nei figli dei militari).

Studi più recenti, condotti da Arnold Schechter<sup>55</sup>, 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.

# **Policloro-bifenili (PCB)**

# POLICLOROBIFENILI (PCB)

I policlorobifenili (PCB) sono una serie di composti aromatici biciclici costituiti da molecole di bifenile variamente clorurate. 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  $C_{12} H_a Cl_b$



# POLICLOROBIFENILI (PCB)

In base alla posizione degli atomi di cloro nella molecola del bifenile si possono ottenere 209 congeneri: la nomenclatura IUPAC assegna ad ogni congenero 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.

# POLICLOROBIFENILI (PCB)

In generale, maggiore è la clorurazione della molecola, maggiore è la tendenza a persistere nell'ambiente per lunghi periodi e ad accumularsi nella catena alimentare. Questa stabilità chimica è una proprietà essenziale per gli usi commerciali. I PCB hanno una bassa infiammabilità, si riduce solo a temperature più elevate e può servire anche per isolare i sistemi elettrici.

I PCB sono stati utilizzati in centinaia di applicazioni industriali e commerciali, tra cui l'isolamento elettrico, il trasferimento di calore, in applicazioni idrauliche, come plastificanti in vernici, additivi in materie plastiche e prodotti in gomma, nei pigmenti e coloranti, carta autocopiante e molte altre applicazioni. Negli Stati Uniti ne sono state prodotte circa 700 milioni di tonnellate prima della cessazione della produzione nel 1977.

# POLICLOROBIFENILI (PCB)

Le PCB hanno visto la loro produzione aumentare sino agli anni '60 del secolo scorso, quando lo svedese Jensen sollevò per primo la questione della contaminazione ambientale da PCB. Si stima che a livello globale, sino all'inizio degli anni '80 quando fu ufficialmente vietata, la produzione di PCB sia stata complessivamente dell'ordine di 1.3 miliardi di tonnellate, quasi la metà delle quali negli USA e un terzo in Europa. In Italia la produzione di PCB, concentrata nell'area di Brescia, fu bandita nel 1983, anno di chiusura dell'unica azienda produttrice (Caffaro). Tuttavia, le notevoli quantità di PCB prodotte sino ad allora ne causarono la dispersione nelle zone circostanti alla fabbrica e l'accumulo nel suolo (con valori sino a 6 mg/kg, circa un milione di volte più elevati dei livelli di fondo) e nella catena alimentare. A causa della loro persistenza, quantità notevoli di PCB sono tuttora presenti nell'ambiente. Studi effettuati tra il 2001 e il 2003 hanno accertato che cibi ricchi di grassi (soprattutto latticini, uova, pollame) provenienti dall'area contaminata di Brescia contenevano livelli elevati di PCB. Nel sangue di alcuni agricoltori della zona furono trovati livelli di PCB sino a quasi 500 ng/ml. Sulla scorta di questi dati, tutte le attività agricole nell'area individuata sono state e sono tutt'ora bandite.

<b>Sistemi chiusi</b>	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.
<b>Sistemi aperti</b>	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

**Tabella 9:** Livelli di fondo di PCB<sub>d1</sub> nelle matrici ambientali

Matrice ambientale	PCB <sub>d1</sub> (TEQ-WHO <sub>98</sub> )
Suolo urbano (ppt)	2,3
Suolo rurale (ppt)	0,59
Sedimenti (ppt)	0,53 ± 0,69
Aria urbana (pg/m <sup>3</sup> )	0,0009
Aria rurale (pg/m <sup>3</sup> )	0,00071
Acqua (ppq)	-

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);



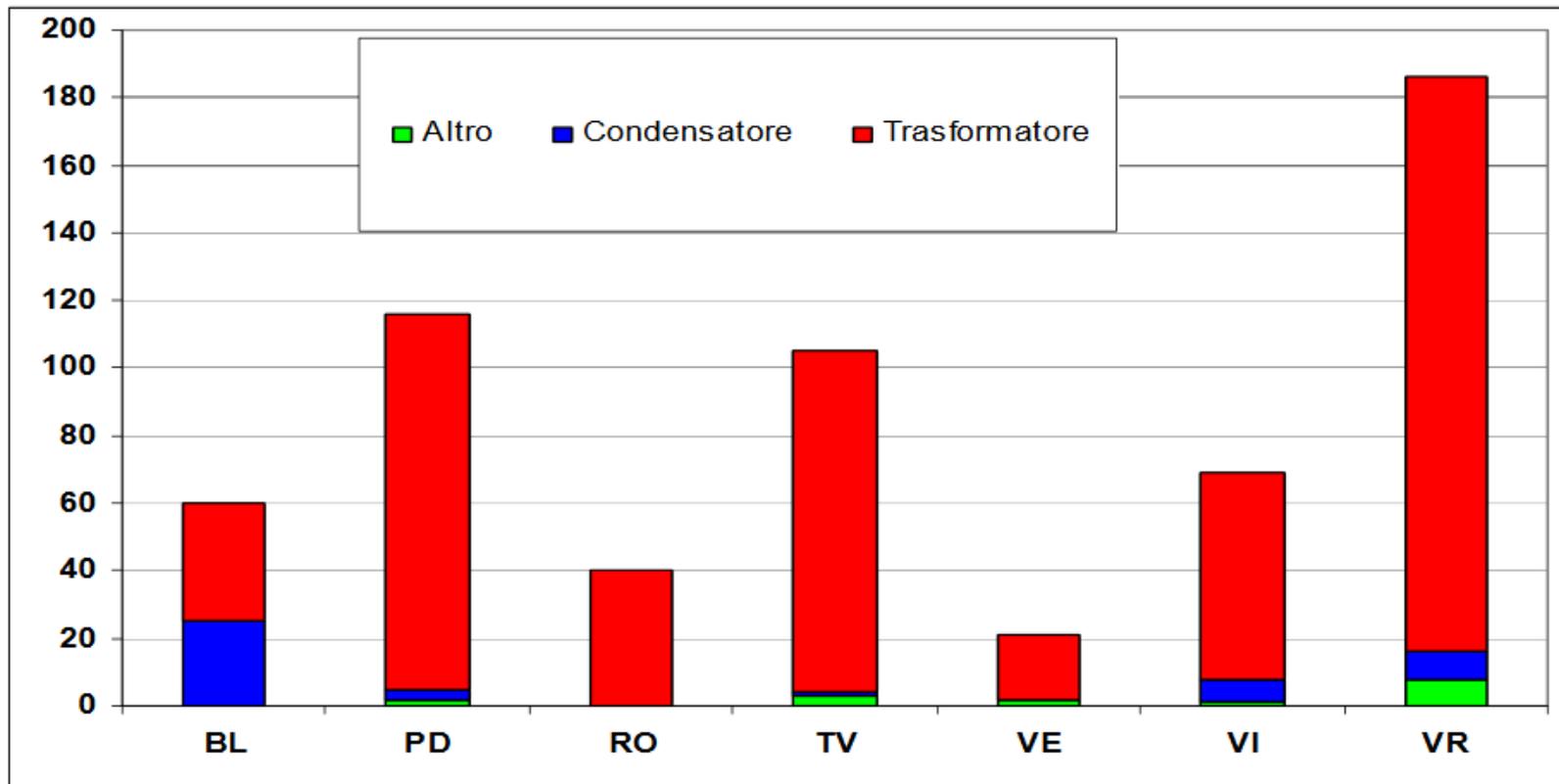
Condensatori



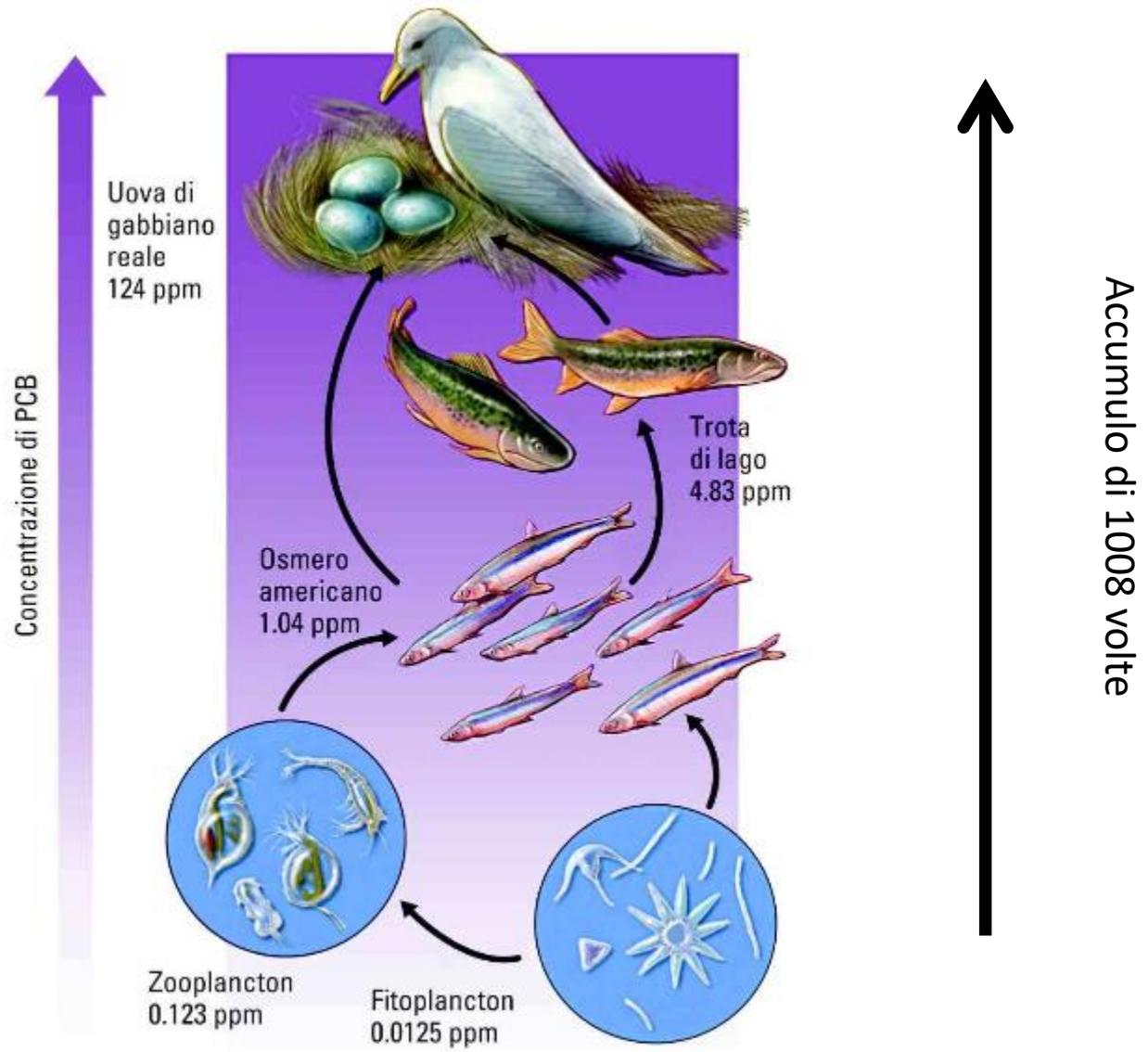
Trasformatori

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/96/CP-SLOPE-wb-gantry-power-supply-transformer-wiki.JPG>

# Apparecchi contenenti PCB in Veneto



*Si riportano di seguito il confronto della distribuzione degli apparecchi contenenti PCB nel biennio 2006 e 2008*



*Tabella 2.12: Confronto tra valori limite previsti da norme differenti.*

	D.Lgs. 152/06 suolo residenziale	D.Lgs. 152/06 suolo industriale	D.M.56/09 sedimenti corpi idrici marino-costieri	Sedimenti marini SIN Campania [ICRAM 2006]	Regi Lagni [ICRAM 2004]
Sommatoria PCDD, PCDF (mg/kg s.s. conversione TEQ)	$1 \times 10^{-5}$ (10 ng/ kg s.s.)	$1 \times 10^{-4}$ (100 ng/ kg s.s.)	n.d.		n.d.
PCB ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.s.)	0,06 (60 ng/ kg s.s.)	5 (5.000 ng/ kg s.s.)	8 (8.000 ng/ kg s.s.)	190 (190.000 ng/kg s.s.)	100 (100.000 ng/kg)
Sommatoria PCDD, PCDF, DL-PCB ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.s. conversione TEQ)	n.d.	n.d.	$2 \times 10^{-3}$ (2 ng/ kg s.s.)	$30 \times 10^{-3}$ (30 ng/kg)	$15 \times 10^{-3}$ (15 g/kg)

Non esiste uno standard di riferimento ambientale inerente al tenore di PCDD/PCDF e PCB nell'aria ambiente.

Per le emissioni industriali si deve fare riferimento al D.Lgs 152/06 "norme in materia ambientale", in particolare alla "Parte quinta - Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera". Nell'allegato 1 (valori di emissione e prescrizioni) alla parte quinta del decreto legislativo si fissano i valori di emissione minimi e massimi per le sostanze inquinanti. Nel capitolo 1.2. di tale allegato "sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevate (Tabella A2)", si afferma che le emissioni devono essere limitate nella maggiore misura possibile dal punto di vista tecnico e dell'esercizio. I valori d'emissione, che rappresentano valori minimi e massimi coincidenti, sono riportati nella tabella che segue.

Tabella 2.13: Valori di emissione

	Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa)	Valore di emissione (espresso come concentrazione)
Classe I (PCDD/PCDF)	0,02 g/h	0,01 mg/Nm <sup>3</sup>
Classe II (PCB, PCT e policloronaftaleni)	0,5 g/h	0,5 mg/Nm <sup>3</sup>

Nel piano regionale di risanamento e mantenimento della qualità dell'aria, approvato, con emendamenti, dal Consiglio Regionale della Campania nella seduta del 27 giugno 2007, non sono previste misure per PCDD, PCDF e PCB.



## **Global Assessment of Organic Contaminants in Farmed Salmon**

Ronald A. Hites et al.

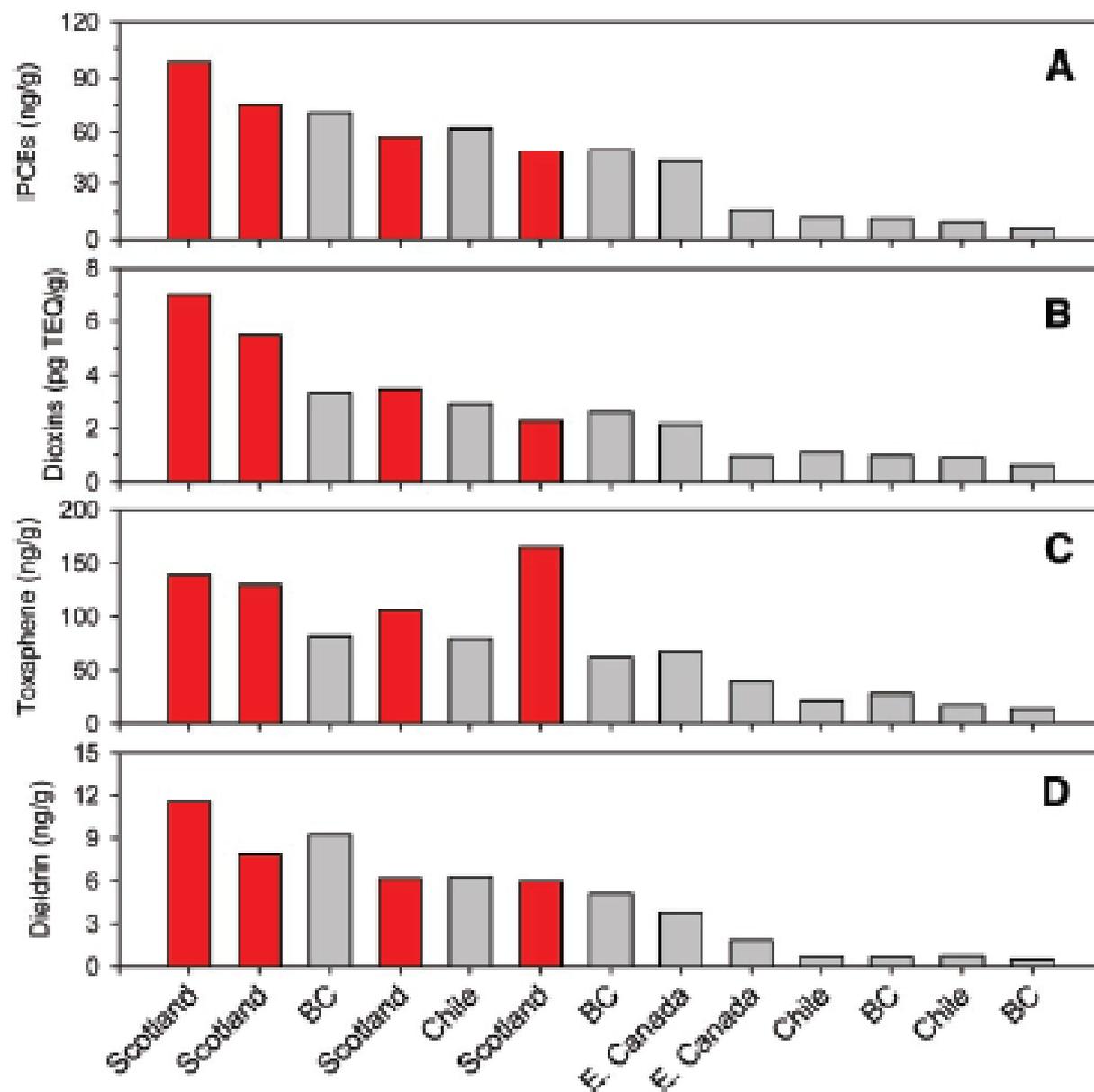
Science **303**, 226 (2004);

DOI: 10.1126/science.1091447

The annual global production of farmed salmon has increased by a factor of 40 during the past two decades. Salmon from farms in northern Europe, North America, and Chile are now available widely year-round at relatively low prices. Salmon farms have been criticized for their ecological effects, but the potential human health risks of farmed salmon consumption have not been examined rigorously. Having analyzed over 2 metric tons of farmed and wild salmon from around the world for organochlorine contaminants, we show that concentrations of these contaminants are significantly higher in farmed salmon than in wild. European-raised salmon have significantly greater contaminant loads than those raised in North and South America, indicating the need for further investigation into the sources of contamination. Risk analysis indicates that consumption of farmed Atlantic salmon may pose health risks that detract from the beneficial effects of fish consumption.



Fig. 3. Concentrations of (A) PCBs in ng/g wet weight, (B) dioxins (for detail, see Fig. 1) in pg of WHO-TEQ/g wet weight, (C) toxaphene in ng/g wet weight, and (D) dieldrin in ng/g wet weight in commercial fish feed purchased at facilities in various countries at various times of the year. Each bar represents the analysis of one sample of fish feed, and the country from which it was obtained is indicated. The concentrations are given as functions of the locations where the fish feed was purchased. Fish feed purchased in Europe is indicated by red, and fish feed purchased in North or South America is indicated by gray. The locations are sequenced by average contaminant rank.



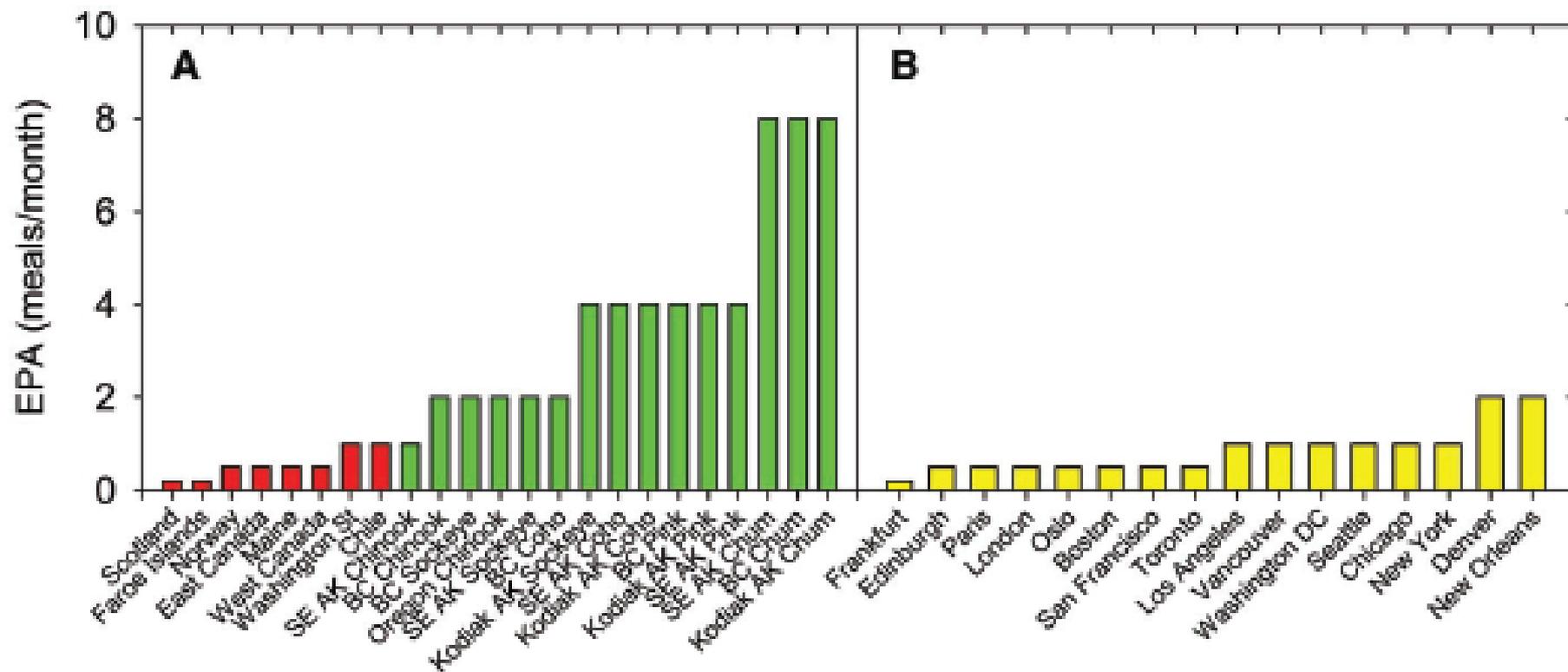
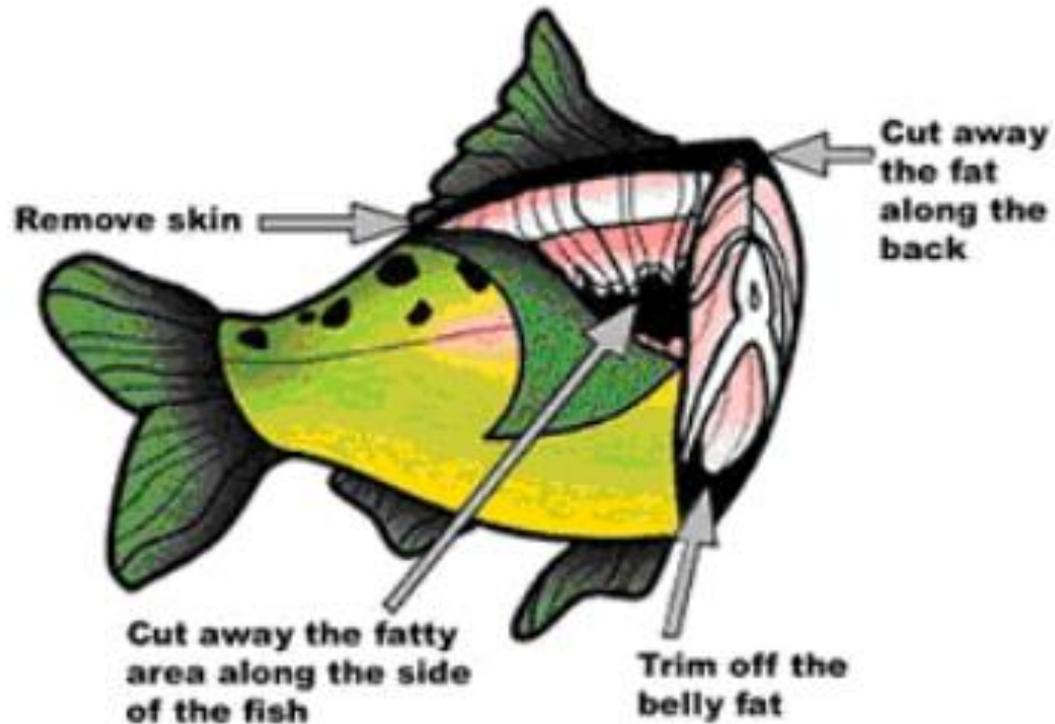


Fig. 4. Consumption advisories (in meals per month) based on U.S. EPA cumulative risk assessment methods for PCBs, toxaphene, and dieldrin for (A) farmed (red) and wild (green) salmon and for (B) supermarket salmon (yellow). The country in which the salmon was produced or the city from which it was purchased is indicated.

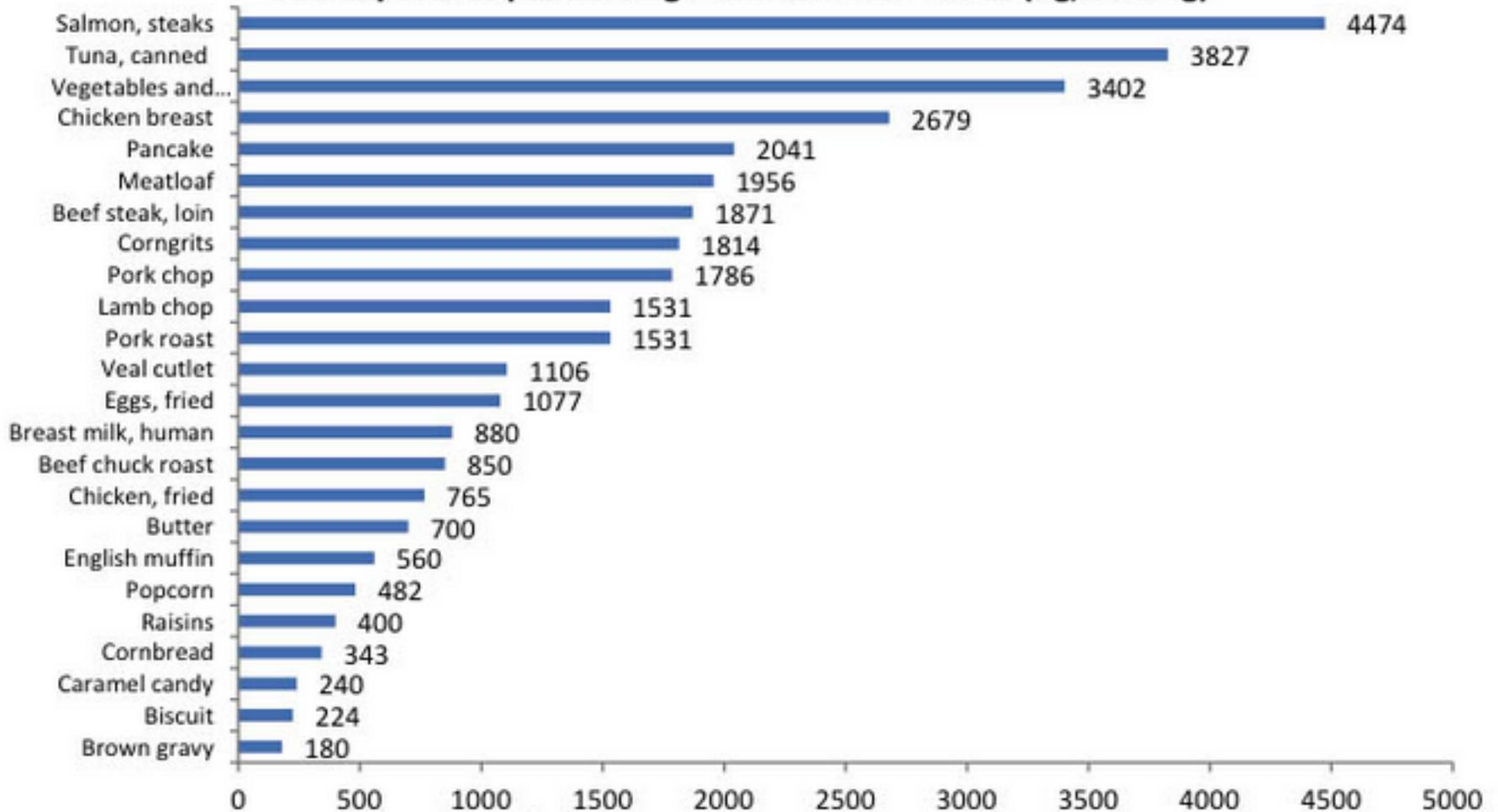
# Come ridurre l'esposizione ai PCB



<https://www.uic.edu/sph/glakes/pcb/exposure.htm>

Our data indicate that farmed salmon have significantly higher contaminant burdens than wild salmon and that farmed salmon from Europe are significantly more contaminated than farmed salmon from South and North America. Fish that is not contaminated is a healthy food, high in nutrients, such as omega-3 polyunsaturated fatty acids, that are known to have a variety of beneficial human health effects (3, 4). However, this study suggests that consumption of farmed salmon may result in exposure to a variety of persistent bioaccumulative contaminants with the potential for an elevation in attendant health risks. Although the risk/benefit computation is complicated, consumption of farmed Atlantic salmon may pose risks that detract from the beneficial effects of fish consumption. This study also demonstrates the importance of labeling salmon as farmed and identifying the country of origin. Further studies of contaminant sources, particularly in feeds used for farmed carnivorous species such as salmon, are needed.

### PCB Exposures per Serving from Common Foods (ng/serving)<sup>3</sup>



PCB concentration data from FDA Total Diet Study, 2003. Serving sizes estimated by RACC values where available, or by common commercial products.

https://salmonfarmscience.com/2012/04/11/dear-harriet-sugar-miller-please-do-more-research/

NEWS, PRIMARY SOURCES

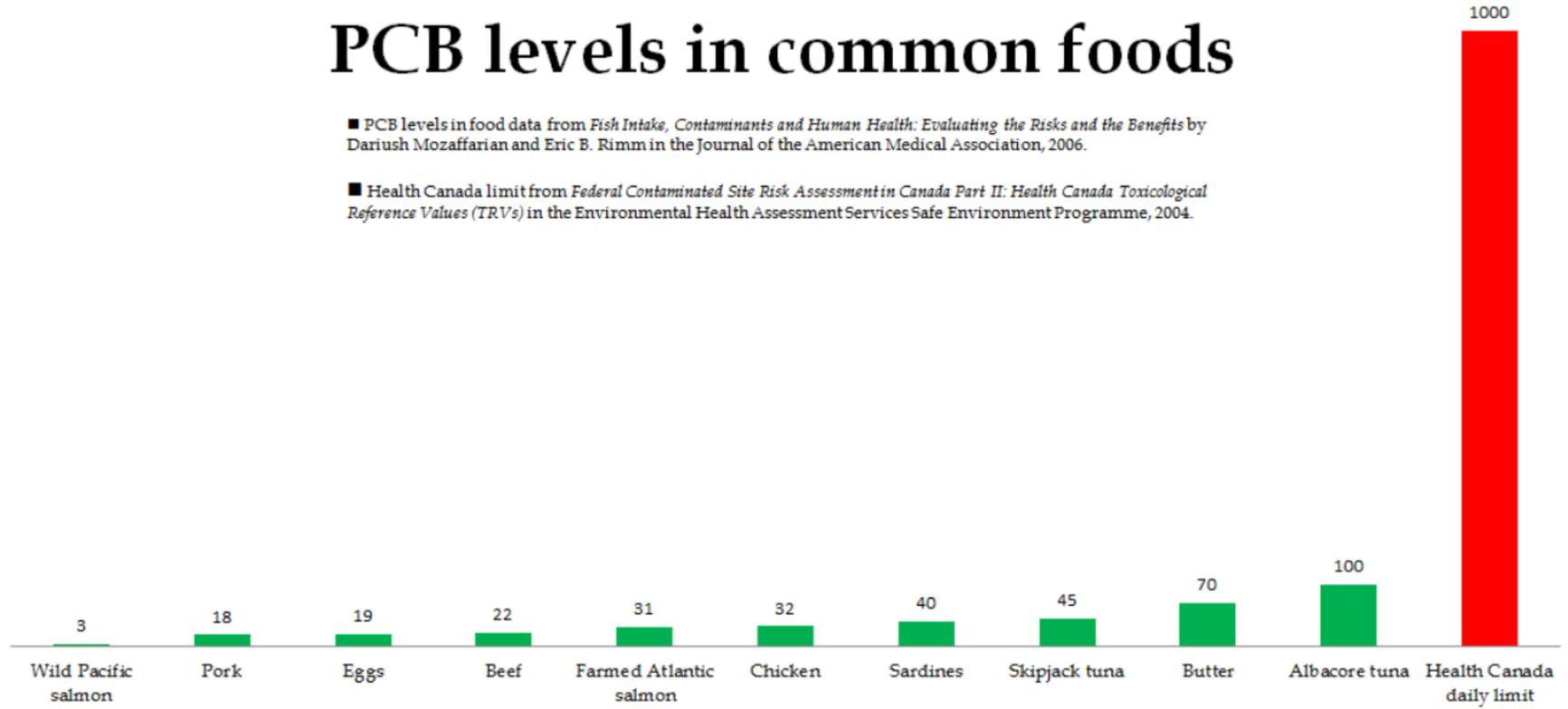
# DEAR HARRIET SUGAR MILLER: PLEASE DO MORE RESEARCH

🕒 2012/04/11   👤 SALMONFARMSCIENCE   💬 3 COMMENTS

## PCB levels in common foods

■ PCB levels in food data from *Fish Intake, Contaminants and Human Health: Evaluating the Risks and the Benefits* by Dariush Mozaffarian and Eric B. Rimm in the Journal of the American Medical Association, 2006.

■ Health Canada limit from *Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada Part II: Health Canada Toxicological Reference Values (TRVs)* in the Environmental Health Assessment Services Safe Environment Programme, 2004.



That's because [as we pointed out in February, there is no need to worry about PCBs and dioxins in salmon.](#) The levels of PCBs and dioxins in salmon are so low that you would have to eat an entire 12-pound salmon all by yourself in one sitting to even come close to any levels of concern.

Here in Canada the action limit is lower, but still, there is really nothing to worry about. Here's a graph we put together, we've seen the original circulating around somewhere but couldn't find it so we built our own. It helps put things in context.

<https://salmonfarmscience.com/2012/04/11/dear-harriet-sugar-miller-please-do-more-research/>

**Table 13:** Mean contribution of the single ND-L-PCBs to the sum for each food and feed group (upper bound). Basis for expression of results as presented in Table 5.

Food/feed group	Sum		PCB-28		PCB-52		PCB-101		PCB-138		PCB-153		PCB-180	
	µg/kg		µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%
Meat and meat products ruminants	4.64		0.37	8	0.32	7	0.36	8	1	22	1.75	38	0.83	18
Meat and meat products poultry	2.88		0.31	11	0.21	7	0.25	9	0.79	27	0.87	30	0.44	15
Meat and meat products pigs	3.69		0.3	8	0.2	5	0.25	7	0.92	25	1.22	33	0.78	21
Liver and products terrestrial animals	2.1		0.17	8	0.13	6	0.09	4	0.52	25	0.92	44	0.27	13
Muscle meat fish and fish products excluding eel	23.4		0.5	2	2.17	9	4.49	19	5.49	23	6.92	30	3.8	16
Muscle meat eel	223		2.71	1	13.6	6	24.9	11	64.1	29	85.7	38	32.1	14
Raw milk and dairy products incl. butter	9.2		1.27	14	0.05	1	0.78	8	2.51	27	3.17	34	1.42	15
Hen eggs and egg products	16.7		1.6	10	1.53	9	1.61	10	4.08	24	4.54	27	3.35	20
Fat ruminants	8.71		0.78	9	0.76	9	0.82	9	1.98	23	2.86	33	1.51	17
Fat poultry	2.85		0.47	16	0.2	7	0.32	11	0.83	29	0.71	25	0.32	11
Fat pigs	1.04		0.07	7	0.06	6	0.1	10	0.29	28	0.37	36	0.14	13
Vegetable oils and fats	3.21		0.2	6	0.21	7	0.39	12	1.03	32	0.95	30	0.42	13
Marine oils	117		0.53	0	2.34	2	7.79	7	29.0	25	46.4	40	31.2	27
Fish liver	163		2.92	2	9.26	6	24.6	15	46.2	28	61.9	38	18.1	11
Other products	21.1		3.59	17	2.47	12	3.4	16	4.04	19	4.82	23	2.82	13
Fruits, vegetables and cereals	0.08		0.01	13	0.01	13	0.01	13	0.02	25	0.02	25	0.01	13
Infant and baby food	5.65		0.42	7	0.54	10	0.95	17	1.32	23	1.86	33	0.56	10
Feed materials of plant origin excl. oils	0.52		0.1	19	0.08	15	0.08	15	0.1	19	0.1	19	0.06	12
Vegetable oils and their by-products	0.8		0.12	15	0.1	13	0.1	13	0.16	20	0.21	26	0.1	13
Feed materials of mineral origin	0.62		0.1	16	0.09	15	0.08	13	0.13	21	0.14	23	0.07	11
Animal fat, including milk fat and egg fat	2.51		0.2	8	0.2	8	0.26	10	0.62	25	0.85	34	0.37	15
Other land animal products including milk, eggs and their products	0.93		0.18	19	0.13	14	0.1	11	0.17	18	0.21	23	0.12	13
Fish oil	58.7		2.04	3	5.6	10	10.7	18	17.4	30	18.1	31	4.93	8
Aquatic animals excl. fish oil and protein	5.47		0.31	6	0.47	9	0.87	16	1.59	29	1.8	33	0.43	8
Additives binders and anti-caking agents	0.56		0.09	16	0.09	16	0.09	16	0.1	18	0.09	16	0.09	16
Additives compounds of trace elements	0.51		0.1	20	0.08	16	0.07	14	0.09	18	0.1	20	0.07	14
Premixtures	0.43		0.07	16	0.05	12	0.05	12	0.08	19	0.1	23	0.07	16
Compound feed, excl. fur animals, pets and fish	0.46		0.07	18	0.07	15	0.07	16	0.08	18	0.09	18	0.07	14
Feed for fur animals, pets and fish	11.1		0.36	6	0.91	10	1.9	17	3.4	28	3.5	30	0.8	9
<i>Mean ± SD (calculated from individual data)</i>				12±10		6±8		11±8		25±8		31±12		15±7

Marine oils = fish, krill, and algae oils

# A Closer Look at Fish Oil Contaminants

## Heavy Metals

While metals are found naturally in the environment, industrialization has increased the levels present in the ocean. Research has shown that mercury levels in the oceans have tripled with the burning of fossil fuels since the rise of industrialization.<sup>2</sup> The four most common and highly toxic metals found in our fish supply include:

- **Mercury** converts to the toxic MeHg through aquatic bacteria. This bacteria is then eaten by larger microorganisms which are then eaten by fish. The bacteria becomes more toxic with each ascent in the food chain, reaching peak toxicity by the time it ends up on our plates.<sup>3</sup>
- **Lead** is a naturally occurring toxin found in nature and more concentrated in water.<sup>10</sup>
- **Cadmium** is a toxic carcinogen and is used in steel, plastic, and batteries. The biggest source of cadmium exposure—aside from direct handling—is through food. For example, shellfish are especially high in cadmium.<sup>11</sup>
- **Arsenic** can be found in contaminated waters and is concentrated near China, Mexico, Peru, and Germany.<sup>12</sup>





## Toxins

Pollution has contributed to many of the chemicals now persistent in our ocean and soil. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins, and furans have all been found in the fatty tissues of aquatic sealife.

- **PCBs** were used in paint and electrical equipment until the 1980s when they were banned because of their harmful effects on the environment.<sup>5</sup> PCB levels are highest in waters near polluted areas.<sup>6</sup>
- **Dioxins** are a group of 75 man-made chemicals also known as polychlorinated dibenzodioxins (PCDD) that occur almost everywhere in our environment. <sup>4</sup>
- **Furans**, a group of heterocyclic compounds similar to dioxins and generated from chlorine materials, pose several health risks like infertility, cancer, birth defects, and lung problems.<sup>8</sup>

## Farmed Fish

Because of their overcrowded, pesticide-prone environment, farmed fish often require heavy antibiotics and growth hormones.<sup>7</sup> Also, the most prevalent danger of PCB exposure for human beings is through the consumption of farm raised salmon. Farmed salmon are given fish feed high in Fish Oil, and PCBs exist primarily in the fatty tissues the oil is taken from. <sup>9</sup>

# Concentrazioni di diossine e PCB nei pesci dei fiumi della Campania

Tabella 12.4: Somma delle concentrazioni di PCDD+PCDF e DL-PCB espresse in pgWHO98-TEQ/g<sub>(peso fresco)</sub>, e NDL-PCB ( $\Sigma_{30}$ DL-PCB, e  $\Sigma_6$ NDL-PCB indicatori) espressi in ng/g<sub>(peso fresco)</sub>, rilevate nel tessuto muscolare di pesce.

DL-PCB =  
Dioxin-like PCB

NDL-PCB =  
Non dioxin-like PCB

n°	pesce	corpo idrico	località	PCDD+PCDF	DL-PCB	$\Sigma$ TE	$\Sigma_{30}$ NDL-PCB	$\Sigma_6$ NDL-PCB ind
A	Cefalo ♂	L.Patria		0,27	0,60	0,87	5,20	2,55
B	Anguille (4)	L. Patria		1,02	4,18	5,20	37,30	21,30
C	Trote (4)	Sabato	A.S.I. (AV)	0,11	0,11	0,22	3,30	1,30
1	Cefalo ♂	Volturno	foce	0,19	1,87	2,67	57,60	26,80
2	Barbo ♀	Volturno	S.Angelo C.	0,36	<b>5,48</b>	5,84	167,0	75,10
3	Carassio	Garigliano	foce	0,13	1,50	1,63	40,40	17,20
4	Cavedano ♂	Garigliano	foce	0,28	2,34	2,62	54,00	24,40
5	Cavedano ♀	Garigliano	foce	0,32	0,98	1,29	25,80	11,00
6	Carassio	Ausente	Garigliano	0,23	1,10	1,33	33,60	15,40
7	Anguille (3) ♀	Ausente	Garigliano	0,20	1,99	2,19	48,90	22,00
8	Anguilla ♀	Sarno	oltre la foce	0,66	<b>10,8</b>	11,4	514,0	195,0
9	Trota i. ♂	Sarno	sorgente	0,11	0,81	0,91	12,80	5,77
10	Anguilla ♀	Sele	foce	0,16	0,75	0,91	21,10	8,97
11	Anguilla ♀	Sele	foce	0,32	2,01	2,33	29,40	13,10
12	P. gatto (10)	Sele	foce	0,11	0,52	0,62	12,10	4,94
13	Carpa ♀	Sele	Persano	0,18	1,16	1,34	27,10	11,00
14	Carpa ♂	Sele	Persano	0,12	1,06	1,18	28,00	10,90
15	Anguille (5)	Sele	Persano	0,12	4,01	4,13	79,30	39,20
16	Barbi (2)	Sele	Persano	0,06	0,67	0,73	14,20	5,81
17	Cavedano	Sele	Persano	0,04	0,36	0,40	8,13	3,72
18	Carassio	Sele	Diga	0,03	0,34	0,37	9,27	3,89
19	Anguilla	Sele	Diga	0,09	1,88	1,96	43,30	22,50
19b	Anguille (2)	Sele	Diga	0,05	1,02	1,07	24,70	12,00
20	Anguille (3)	Volturno	foce	0,98	<b>6,91</b>	7,89	226,0	100,0
21	Cavedano	Volturno	Capua	0,06	0,51	0,57	19,20	9,04
22	Cavedani (2)	Volturno	sup. Calore	0,05	1,59	1,64	41,00	21,30
23	Carpa	Volturno	Capua	0,21	1,53	1,74	54,90	22,10
24	Cavedano	Volturno	Capua	0,04	0,37	0,41	12,20	5,70

*Tabella 12.5: Somma delle concentrazioni di diossine e furani (PCDD+PCDF), e DL-PCB espresse in pgWHO98-TEQ/g, e NDL-PCB ( $\Sigma_{30}$ DL-PCB, e  $\Sigma_6$ NDL-PCB indicatori), espresse in ng/g, presenti nel fegato.*

n°	pesce	corpo idrico	località	PCDD+PCDF	DL-PCB	$\Sigma$ TE	$\Sigma_{30}$ NDL-PCB	$\Sigma_6$ NDL-PCB ind
1	Cefalo ♂	Volturno	foce	1,73	20,70	22,4	711,00	343,00
2	Barbo ♀	Volturno	S.Angelo C.	2,37	40,50	<b>42,90</b>	1282,00	607,00
4+5	Cavedano ♀	Garigliano	foce	2,26	16,70	19,00	423,00	196,00
7	Anguille (3)	Ausente	Garigliano	0,86	1,98	2,84	23,20	11,90
8	Anguilla ♀	Sarno	oltre la foce	0,19	1,32	1,51	58,90	22,17
9	Trota i. ♂	Sarno	sorgente	0,05	0,10	0,15	1,77	0,68
10+11	Anguilla ♀	Sele	foce	0,26	0,91	1,17	16,30	7,08
12	P. gatto (10)	Sele	foce	0,21	0,61	0,82	16,20	6,24
13+14	Carpa ♀	Sele	Persano	0,20	0,72	0,92	17,60	7,12
15	Anguille (5)	Sele	Persano	0,09	0,77	0,86	35,60	7,59
17	Cavedani (3)	Sele	Persano	0,09	0,58	0,67	14,20	5,72
19b	Anguille (3)	Sele	Diga	0,17	2,42	2,59	116,00	37,90
23	Carpa	Volturno	Capua	0,89	3,88	4,76	118,00	50,60

# Tossicità dei PCB

## GLI EFFETTI TOSSICI

Gli effetti tossici dei PCB sono in larga parte legati alla somiglianza di tali molecole con la diossina (2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina), molecola dotata di assai elevata tossicità nei confronti dell'uomo e degli animali. Per alcuni PCB, vale a dire quelli appartenenti alla categoria dei "complanari" (es. PCB 126, 169, 77, 81) e a quella dei "monoorto sostituiti" (PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 e 189) tale somiglianza è notevole. Ciò ha spinto l'Organizzazione Mondiale della Sanità a stimare la tossicità per l'uomo dei PCB rispetto a quella della diossina attraverso la definizione del concetto di *Fattore di Tossicità Equivalente* (TEF). Il PCB considerato più tossico, vale a dire il PCB 126, ha un TEF pari a 0.1, vale a dire una tossicità corrispondente a un decimo di quella della diossina. Valori inferiori di TEF sono stati calcolati per gli altri PCM complanari (PCB 169, 0.03; PCB 81, 0.0003; PCB 77, 0.0001) e per tutti i PCB monoorto sostituiti (TEF 0.00003).

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<sub>dl</sub>. 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<sub>dl</sub> sulla salute umana e sugli organismi sono analoghi a quelli evidenziati per le diossine (par. 1.3).

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

PCB <sub>dl</sub> (nome IUPAC)	PCB-TEF (Ahlborg et al., 1994)	WHO-TEF (Van den Berg <i>et al</i> , 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)

---

## GLI EFFETTI TOSSICI

Molti sono i dati raccolti sulla tossicità dei PCB negli animali e, attraverso i casi di elevata esposizione accidentale o professionale che si sono verificati nel passato, sull'uomo. Tuttavia, i rischi dell'esposizione a PCB, soprattutto quelli conseguenti ad un'esposizione a lungo termine attraverso l'alimentazione, sono ancora oggi assai poco conosciuti.

Uno degli effetti più immediati dell'esposizione a dosi elevate di PCB è una particolare forma di acne, la *cloracne*. Essa compare nell'arco di pochi mesi successivi all'esposizione e, nei casi più gravi, i suoi effetti (tra cui la formazione di eruzioni cutanee e pustole dietro le orecchie, attorno agli occhi, sulla schiena, sui genitali) possono persistere anche dopo anni. La cloracne può essere accompagnata ad effetti sul sistema nervoso e sul fegato.

## GLI EFFETTI TOSSICI

I PCB possono produrre effetti nocivi sul sistema immunitario e sul sistema endocrino. Le evidenze di effetti dei PCB sul sistema immunitario si sono accumulate nel tempo: riduzione e danni a carico della popolazione dei linfociti, atrofia del timo, soppressione immunitaria. I PCB sono in grado di inibire la produzione dell'ormone T4 da parte della tiroide e di produrre significative alterazioni morfologiche a carico di questa ghiandola. L'ipotiroidismo conseguente all'esposizione a PCB durante lo sviluppo può causare un ritardo nella crescita, riduzione del peso, deficit cognitivi e di apprendimento, la ritardata apertura degli occhi e deficit auditivi nei roditori. Modificazioni neurocomportamentali e deficit di apprendimento sono stati osservati in bambini esposti a PCB durante la gestazione. Alcuni PCB, e soprattutto i congeneri meno somiglianti alla diossina, vale a dire quelli sino a pochi anni fa considerati meno tossici, sono in grado di esercitare una debole azione estrogenica o antiestrogenica. Molti studi si sono concentrati sulla possibilità che l'esposizione pre- e post-natale a PCB, in virtù di questo effetto simil-estrogenico, alteri lo sviluppo e la maturazione dell'apparato genitale, anche se a tale riguardo i risultati non sono conclusivi.

Tuttavia, in casi di esposizione accidentale a PCB e policlorodibenzofurani durante la gestazione sono state osservate oltre ad un aumento dei nati morti, a malformazioni, a deficit cognitivi e comportamentali, anche alterazioni riproduttive nei maschi.

## PCB E TUMORI

Numerosi sono i riscontri di un'associazione tra esposizione a PCB e insorgenza di tumori. Nel 2013 l'Agencia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha raggiunto la conclusione che vi sono evidenze sufficienti di un rapporto causale tra esposizione a PCB e melanoma nell'uomo e ha pertanto inserito i PCB nel gruppo delle sostanze "sicuramente cancerogene per l'uomo". Associazioni positive e biologicamente plausibili sono state osservate anche per il linfoma non-Hodgkin e per il tumore al seno, anche se in tali casi la IARC considera le evidenze sperimentali ancora non sufficienti. Vi sono inoltre evidenze sicure della carcinogenicit  dei PCB sugli animali: tumori a carico del fegato, dei polmoni, della mucosa orale.

# **Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)**

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) sono una classe di oltre 200 composti organici costituiti da due o più anelli aromatici condensati. Essi sono caratterizzati da un basso grado di solubilità in acqua, un'elevata persistenza e capacità di aderire al materiale organico, una buona solubilità nei lipidi e in molti solventi organici, ed una bassa volatilità, ad eccezione dei composti più leggeri.

La distribuzione degli IPA nell'ambiente dipende strettamente dalle loro caratteristiche chimico-fisiche. Tutti gli IPA a temperatura ambiente sono presenti allo stato solido. Hanno una bassa tensione di vapore che è inversamente proporzionale al numero di anelli aromatici e ciò influenza le differenti percentuali con cui i singoli IPA sono assorbiti sul particolato atmosferico.

# Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

---

**Ogni volta che l'uomo brucia materiale organico, per esempio accendendosi una sigaretta, guidando un veicolo a motore o persino grigliando una fetta di carne, possono sprigionarsi idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Gli IPA sono presenti nell'ambiente anche come prodotti secondari indesiderati della raffinazione del petrolio. Alcuni idrocarburi sono cancerogeni. Diverse leggi impongono che la quantità di IPA venga ridotta a un minimo tecnicamente inevitabile; tale residuo non eliminabile non costituisce un pericolo per la salute umana.**

## **Determinanti del trasporto e della distribuzione degli IPA nell'ambiente**

Il trasporto e la distribuzione di IPA nell'ambiente sono il risultato delle seguenti caratteristiche chimico-fisiche:

- *Solubilità in acqua*: Gli IPA sono composti idrofobici con una solubilità molto bassa in acqua in condizioni ambientali: la massima solubilità a  $T_{amb}$  è quella del naftalene (32 mg/l), la minima quella del coronene (0.14  $\mu\text{g/l}$ ).
- *Tensione di vapore*: La tensione di vapore degli IPA in condizioni ambientali è molto bassa (ma molto variabile nella classe): il massimo si trova per il naftalene (10.4 Pa a  $T_{amb}$ ) e il minimo (calcolato) per il dibenzo[*a,i*]pirene ( $3 \times 10^{-12}$  Pa).
- *Coefficiente di partizione n-Ottanolo:acqua (log Kow)*: L'affinità degli IPA per le fasi organiche è molto maggiore che per l'acqua. I valori di log Kow variano da 3.4 (naftalene) a 7.3 (dibenzo [*a,i*]pirene), per cui il potenziale di bioaccumulo è alto.
- *Coefficiente di partizione tra carbonio organico e acqua (log Koc)*: I valori alti riscontrati per questo parametro mostrano che gli IPA si adsorbono fortemente a queste frazioni. Possono essere processi molto lenti e variare molto tra i diversi IPA.

Il coefficiente di ripartizione tra acqua e ottanolo ( $K_{O/W}$ ) è un importante parametro che descrive la solubilità di un composto in un solvente organico che mima la sostanza organica. Questo parametro è definito come

$$K_{O/W} = C_O / C_W$$

con  $C_O$  = solubilità del composto in ottanolo e  $C_W$  = solubilità in acqua.

Essendo  $K_{O/W}$  molto elevato, si esprime come il suo logaritmo e pertanto  $K_{OM}$  può essere calcolato mediante l'espressione

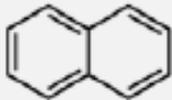
$$K_{OM} = \log K_{O/W}$$

## Molecole costituite da due o più anelli

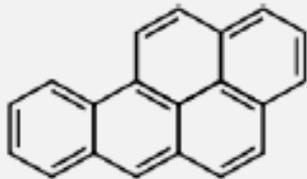
Come dice il nome, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA o PAH, dall'inglese Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) sono composti da almeno due anelli benzenici uniti tra loro (figura 1). Il benzene consiste in un anello con sei atomi di carbonio.



Benzene, il composto base degli IPA



Naftalina, l'IPA più semplice



Benzo(a)pirene, un IPA cancerogeno

Figura 1 Struttura del benzene e di alcuni idrocarburi policiclici aromatici

# Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

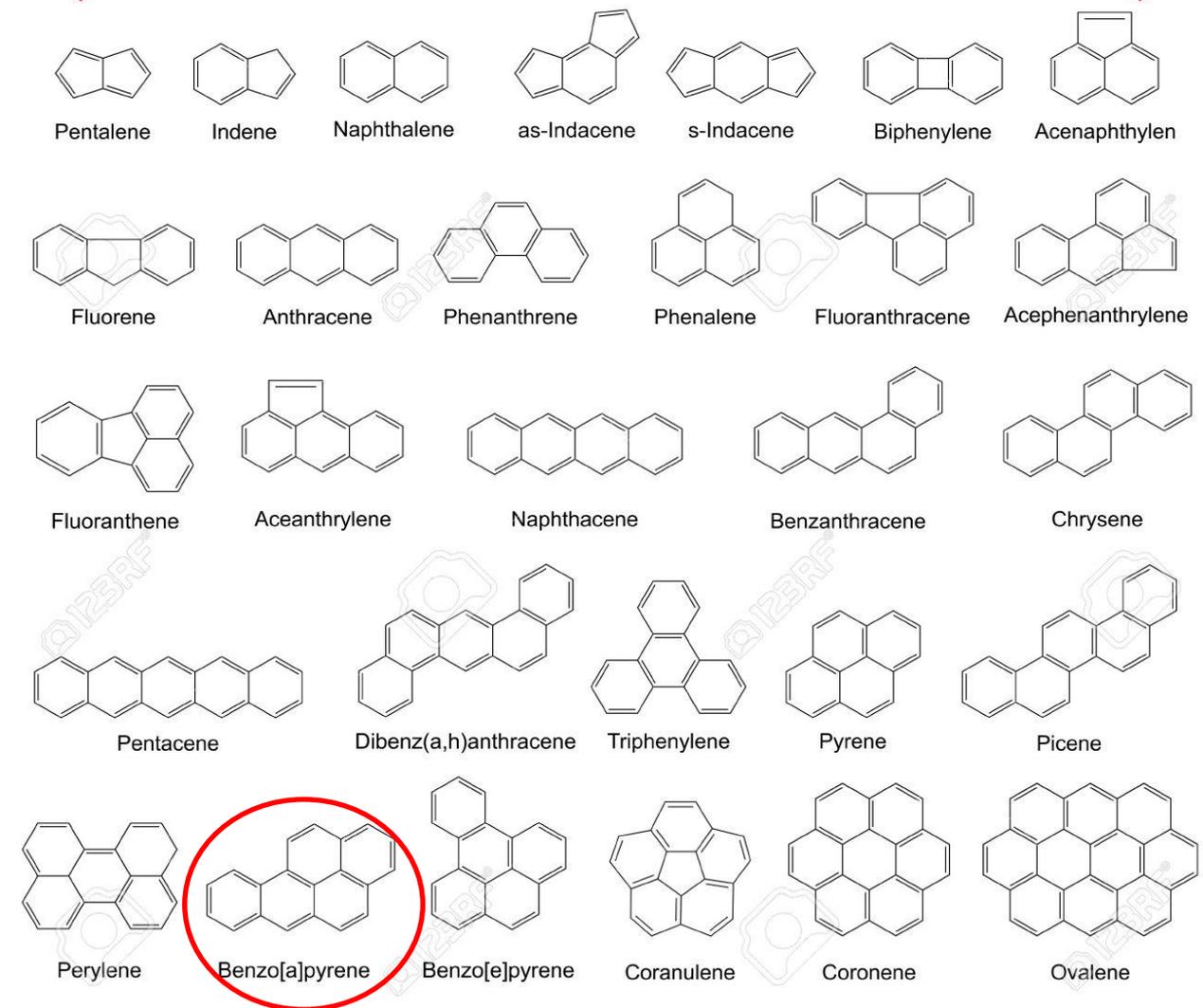
Gli IPA sono presenti nell'ambiente sotto forma di miscele complesse contenenti oltre un centinaio di differenti composti. A causa di questa estrema varietà in genere è possibile identificarne analiticamente solo alcuni. Negli anni 1980 l'Agenzia federale statunitense dell'ambiente (EPA) ha incluso 16 di questi composti nell'elenco dei principali inquinanti ambientali (priority pollutants - tabella 1). Da allora, spesso vengono analizzati questi 16 IPA in rappresentanza di tutta la classe di sostanze, oppure ci si limita a misurare solo il benzo(a)pirene come sostanza indicatrice. La sua proporzione in una miscela di IPA si attesta con relativa costanza intorno al 10 %, perciò dal suo tenore si può risalire alla concentrazione complessiva della miscela. A seconda dell'obiettivo, vengono determinati analiticamente anche altri sottogruppi rilevanti di IPA.

Tabella 1 Principali IPA e loro caratteristiche

Nome	EPA Priority Pollutants	Cancerogeno per l'uomo (IARC, 2010)	Cancerogeno negli alimenti (EFSA, 2008)	Cancerogeno secondo l'allegato VI dell'ordinanza nr. 1272/2008
Benzo(a)pirene	X	2A	X	X
Ciclopenta(c,d)pirene		3		
Dibenzo(a,h)antracene	X	2A	X	X
Dibenzo(a,l)pirene		2B		
Benzo(j)aceantrilene		-		
Benzo(a)antracene	X	2A	X	X
Benzo(b)fluorantene	X	2B	X	X
Benzo(j)fluorantene		2B		X
Benzo(k)fluorantene	X	2B	X	X
Benzo(c)fenantrene		3		
Benzo(e)pirene				X
Crisene	X	2B	X	X
Dibenzo(a,h)pirene		2B		
Dibenzo(a,i)pirene		2B		
Indeno(1,2,3,c,d)pirene	X	2B	X	
5-metilcrisene		2B		
Benzo(g,h,i)perilene	X	3	X	
Antracene	X	3		
Acenaftene	X	-		
Acenaftilene	X	-		
Fluorantene	X	3		
Fuorene	X	3		
Naftalina	X	-		
Fenantrene	X	3		
Pirene	X	3		

- 1 Cancerogeno dimostrato per l'uomo
- 2A Cancerogeno probabile per l'uomo
- 2B Cancerogeno possibile per l'uomo
- 3 Non cancerogeno per l'uomo

# Polycyclic aromatic hydrocarbons



## **Gli IPA vengono prodotti dai processi di combustione**

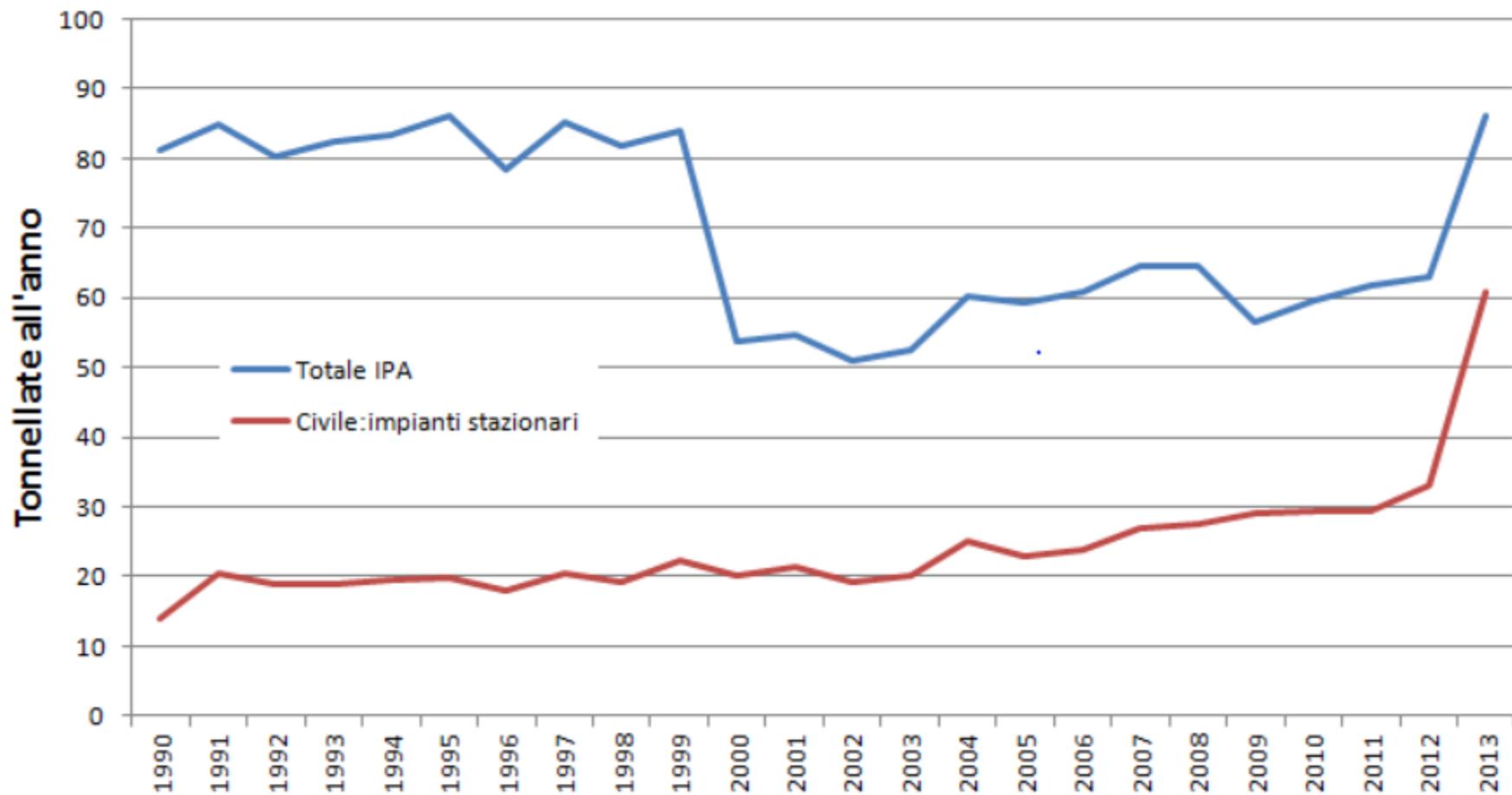
Gli IPA sono generati dalla combustione incompleta di materiale organico (p. es. carbone, olio da riscaldamento, carburante, legno o tabacco) e si diffondono nell'aria legati alle particelle di fuliggine. Gran parte degli IPA presenti nell'aria provengono da questi processi di combustione, ma le fuliggini vengono aggiunte anche alle mescole di gomma per migliorarne le proprietà elastiche o ammortizzanti. Quindi, gli IPA finiscono anche nelle impugnature degli utensili o nelle guaine dei cavi. Anche gli alimenti possono accumulare quantità considerevoli di IPA generati da combustione, per esempio nella preparazione di prodotti cereali o di oli vegetali, nell'affumicatura di carni e pesci oppure se vengono grigliati sulla fiamma aperta.

Gli IPA sono pure componenti naturali del carbone e del petrolio, che nel processo di raffinazione del petrolio si accumulano nel bitume. I prodotti trattati con bitume e catrame di carbon fossile, come l'asfalto, il cartone catramato o i coloranti di catrame ne contengono quindi un tenore elevato. Negli anni 1960 erano ancora in uso colle contenenti catrame per incollare il parquet, e fino agli anni 1990 si impregnava il legno (per esempio le traversine ferroviarie o i pali) con olio di catrame per proteggerlo dagli agenti atmosferici. Gli IPA di origine fossile sono contenuti anche nei cosiddetti oli diluenti, impiegati nella fabbricazione di prodotti di gomma come gli pneumatici per migliorarne la scorrevolezza.

	<b>Solubilità in acqua mmol/l</b>	<b>Pressione di vapore Pa, 25 °C</b>	<b>logK<sub>O/W</sub> 25 °C</b>
Naftalene	$2.4 \times 10^{-1}$	10.9	-
Antracene	$3.7 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-4}$	4.54
Fenantrene	$7.2 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-2}$	4.57
Acenaftene	$2.9 \times 10^{-2}$	$5.96 \times 10^{-1}$	3.92
Acenaftilene	-	-	-
Fluorene	$1.2 \times 10^{-2}$	$8.86 \times 10^{-2}$	4.18
Fluorantene	$1.3 \times 10^{-3}$	$2.54 \times 10^{-1}$	-
Crisene	$1.3 \times 10^{-5}$	$5.7 \times 10^{-7}$	5.86
Pirene	$7.2 \times 10^{-4}$	$8.86 \times 10^{-4}$	5.18
Benzo[a]antracene	$1.3 \times 10^{-5}$	$7.3 \times 10^{-6}$	5.91
Benzo[a]pirene	$1.5 \times 10^{-5}$	$8.4 \times 10^{-7}$	6.04
Dibenzo[a,h]antracene	$1.8 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{-10}$	6.75
Benzo[k]fluorantene	-	-	-
Benzo[b]fluorantene	-	-	-
Indeno[1,2,3cd]pirene	-	-	-
Benzo[g,h,l]perilene	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-8}$	6.58

**Tabella 1.1** - Alcuni parametri chimico-fisici dei 16 IPA prioritari secondo l'EPA.

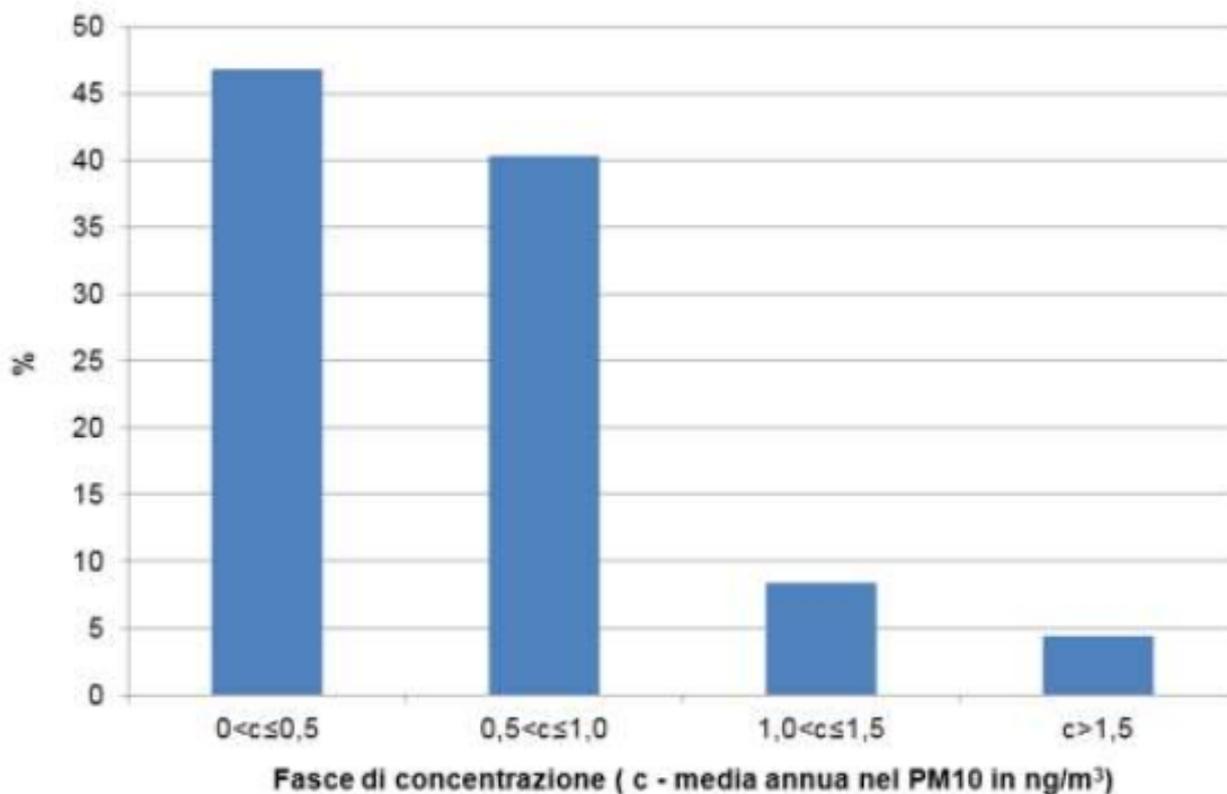
## Italia: Emissioni IPA



## Percentuale di popolazione esposta a B(a)P nel PM10 per fasce di concentrazione media annua

Il Benzo(a)pirene è un Idrocarburo Policiclico Aromatico (IPA) presente nel particolato atmosferico.

Il Benzo(a)pirene è l'unico IPA al momento normato (valore obiettivo di 1 ng/m<sup>3</sup> – media annuale) ed è una sostanza cancerogena, ritenuto anche causa di mutazioni genetiche, infertilità e disturbi dello sviluppo.



Fonte: Elaborazione ISPRA su dati ARPA/ APPA e ISTAT

Figura 5: percentuale di popolazione italiana esposta alle varie fasce di concentrazione annua di benzo(a)pirene.

## Tossici per uomini e animali

A causa della speciale conformazione della loro struttura ad anelli, alcuni IPA vengono trasformati nel corpo in composti estremamente reattivi, chiamati epossidi, che hanno una spiccata tendenza ad interagire con le molecole del DNA, alterando il patrimonio genetico delle cellule con il rischio di provocare tumori. Inoltre, alcuni IPA compromettono la capacità riproduttiva o lo sviluppo del feto. Questi effetti sono stati dimostrati in esperimenti con animali, ma questo rischio sussiste anche per l'essere umano. Particolarmente pericoloso è il benzo(a)pirene, che si è dimostrato cancerogeno nell'essere umano ed è ritenuto causa di mutazioni genetiche, infertilità e disturbi dello sviluppo. La IARC (International Agency for Research on Cancer) nel 2006 ha eseguito una nuova valutazione degli IPA, dichiarandone 12 cancerogeni dimostrati, probabili o possibili per l'essere umano (IARC, 2010; tabella 1). Vi sono indizi di mutagenicità o cancerogenicità anche per altri IPA, tuttavia non sufficienti per attribuire una categoria di rischio di cancro nell'essere umano. L'Autorità europea per la sicurezza alimentare (EFSA) ritiene che 8 IPA siano cancerogeni per l'uomo quando vengono assunti con gli alimenti (EFSA, 2008; tabella 1).

L'ordinanza CLP (Nr.1272/2008, Allegato VI, tabella 1) classifica e riconosce 8 composti IPA come cancerogeni e tali sostanze o il loro utilizzo in preparati deve essere contrassegnato come cancerogeno secondo i criteri dell'ordinanza REACH (Nr. 1907/2006, Allegato XVII). Nel caso in cui la concentrazione di uno di questi 8 IPA si dovesse trovare al di sopra del livello soglia tale prodotto non può essere commercializzata al pubblico.

## Molte vie conducono al corpo

Gli IPA sono relativamente poco solubili in acqua e poco volatili. Quindi tendono a non diffondersi evaporando, ma in genere finiscono nell'ambiente legati alle particelle che si liberano dall'usura dei materiali. L'uomo può assumere gli IPA in tre modi: consumando alimenti, inalando pulviscolo, o venendo in contatto con materiali che li contengono.

La fonte di IPA più importante è l'alimentazione quotidiana (figura 2). In particolare i prodotti a base di carne o pesce affumicati o grigliati sulla fiamma, gli oli e grassi vegetali, il tè e il caffè contengono un elevato tenore di IPA. Nei Paesi dell'UE i consumatori assumono IPA soprattutto attraverso i prodotti ittici e cereali; questi ultimi hanno un tenore moderato di idrocarburi policiclici aromatici, ma vengono consumati in grandi quantità. Una persona che segue un'alimentazione equilibrata assimila ogni giorno circa 235 nanogrammi (ng) di benzo(a)pirene. Chi consuma quantità superiori alla media di cereali e pesce ne ingerisce circa il doppio. Per contro, l'acqua che si beve genera un apporto quotidiano di 2 ng al giorno, del tutto irrilevante (EFSA, 2008).

La maggior parte degli IPA inalati proviene dal fumo di tabacco (figura 2). Chi fuma 20 sigarette al giorno assume in media 105 ng di benzo(a)pirene al giorno, un fumatore passivo circa 40 ng (EFSA, 2008). Anche le stufe a cattivo tiraggio possono immettere IPA nell'aria dell'abitazione, come pure, anche se in minima quantità, i rivestimenti dei cavi o le vecchie colle da parquet. Gli IPA nell'aria esterna provengono principalmente dai gas di scarico delle automobili e in misura minore dall'abrasione degli pneumatici. Anche il granulato di gomma dell'erba sintetica, prodotto con pneumatici usati, può liberare minime quantità di IPA nell'aria dei centri sportivi. Eccetto il fumo, queste fonti nel loro insieme determinano l'assunzione quotidiana di circa 20 ng di benzo(a)pirene al giorno per via aerea, una quantità relativamente modesta in confronto agli altri fattori.

Il contatto con legno impregnato di olio di catrame può costituire un carico aggiuntivo di IPA per l'organismo. Anche la manipolazione di oggetti d'uso contenenti IPA, come impugnature di utensili o scarpe di gomma, potrebbe portare all'assorbimento di questi composti. Tuttavia, finora non sono stati pubblicati dati su questo tipo di esposizione.

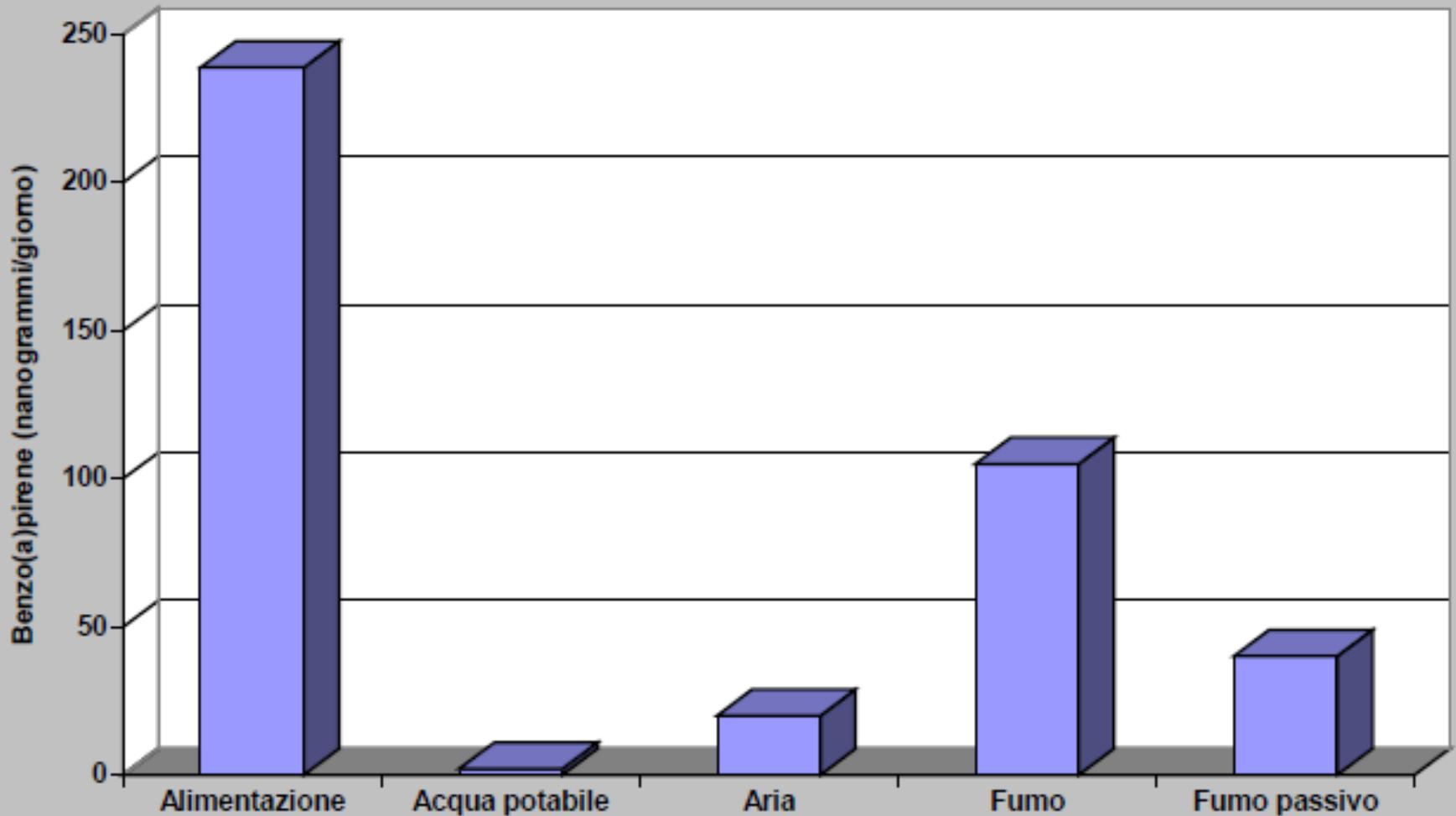


Figura 2 Assunzione quotidiana media di benzo(a)pirene da varie fonti

Le prescrizioni legali limitano efficacemente le concentrazioni di IPA in alcuni prodotti di consumo, negli alimenti e nell'ambiente: i residui non comportano alcun rischio per l'utente medio. Le persone con abitudini alimentari normali possono contare su un ampio margine di sicurezza (MOE, Margin Of Exposure) tra le dosi di IPA che assumono con il cibo e quelle rivelatesi cancerogene negli esperimenti con animali, per cui si può escludere un rischio per la salute da parte degli IPA alimentari. Solo le persone che consumano grandi quantità di cereali e prodotti affumicati raggiungono il livello critico di MOE: in questi casi si raccomanda di modificare le abitudini nutritive. L'assunzione di IPA con l'acqua potabile è insignificante e non costituisce alcun rischio per la salute.

In primo luogo è il fumo di tabacco che aumenta significativamente il tenore degli IPA nell'aria e in secondo luogo sono i gas di scarico. Infatti, esiste una correlazione epidemica accertata tra queste due fonti e la frequenza delle malattie tumorali. Per contro, i gas di scarico, l'abrasione degli pneumatici, le guaine dei cavi elettrici o le colle al catrame per parquet aumentano solo in misura irrilevante il carico individuale di IPA, per cui queste fonti non costituiscono un rischio per la salute.

Attualmente sono in corso ricerche per chiarire se il contatto cutaneo con oggetti contenenti IPA possa risultare nocivo per la salute, quindi per ora non si possono fornire giudizi conclusivi (BfR, 2009).

L'unione europea non prevede leggi atte a determinare i valori di tollerabilità dei composti IPA riscontrabili nei prodotti di consumo tranne nel caso degli olii diluenti. Al fine di regolarne tollerabilità e utilizzo la Germania ha elaborato un dossier in cui sono riportati i valori soglia secondo i criteri dell'ordinanza europea sui composti chimici (REACH) e nel quale vengono proposte limitazioni di utilizzo dei prodotti contenenti composti IPA inoltrandolo alla commissione europea nel 2010.

# Gli idrocarburi policiclici aromatici nell'ambiente

## **IPA nell'ambiente: sono ubiquitari**

Nell'aria: alcuni ng/m<sup>3</sup>, ma fino a 10 volte tanto e oltre in ambienti inquinanti.

Rappresentano in massa (solo) lo 0.1 % del particolato atmosferico, ma sono un grande problema per i loro effetti sulla salute

Le fonti principali per le città sono legate al traffico veicolare (motori diesel specialmente).

I livelli di IPA sono particolarmente elevati nei pressi di zone interessate da incendi.

Nell'aria (*quelli in fase gas*) sono degradati da processi radicalici (nel giro di 24 ore).

Sono anche importanti inquinanti dell'**acqua**. Vi sono pochi ng/l di IPA nell'acqua potabile (fonte generalmente considerata trascurabile). Arrivano nell'acqua in seguito ad inquinamento da petrolio (petroliere, raffinerie, siti di trivellazione).

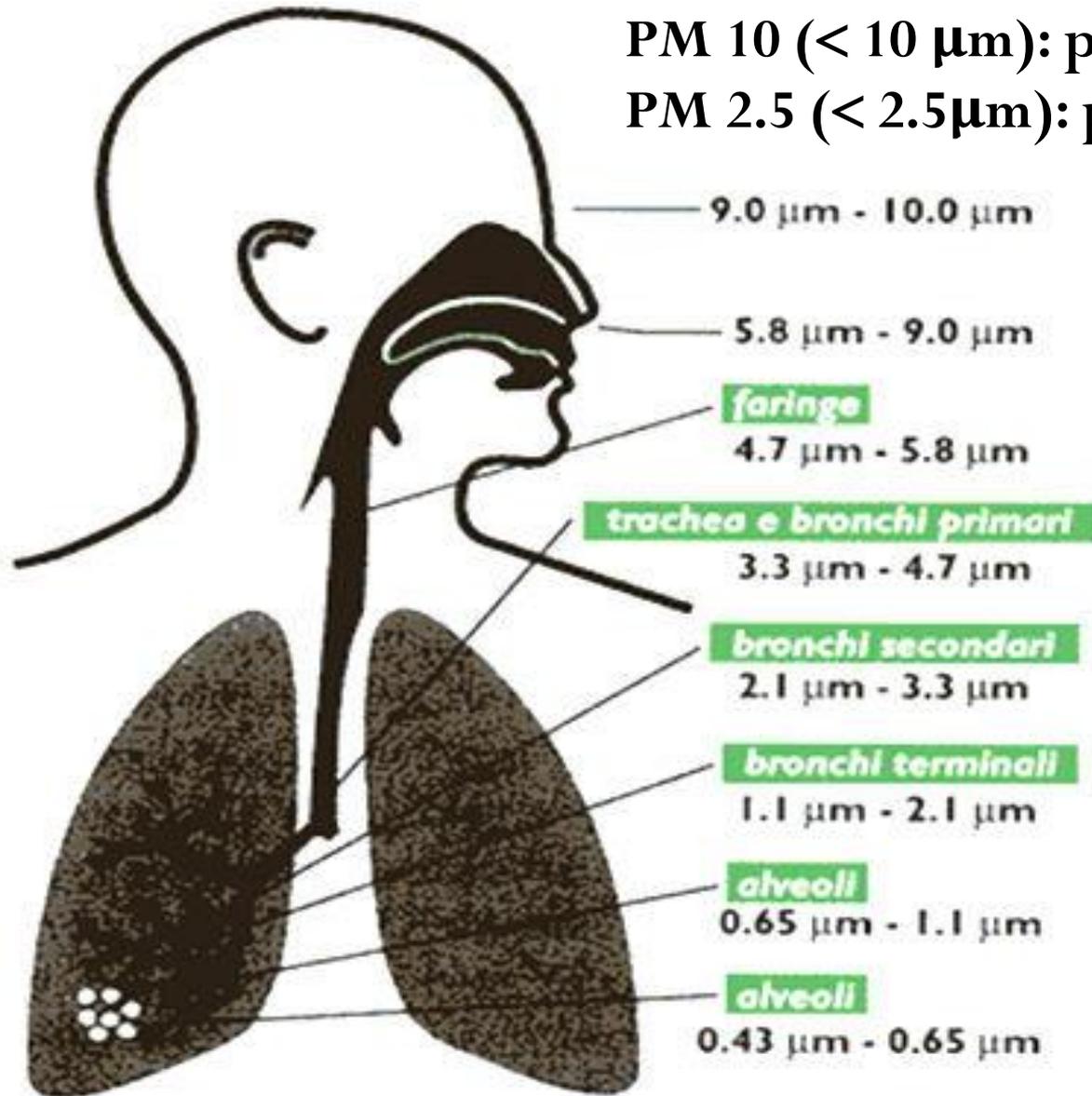
Si accumulano nei tessuti adiposi: dall'acqua passano agli organismi marini comportando problemi anche per questi (e per chi è sopra di loro nella catena alimentare)

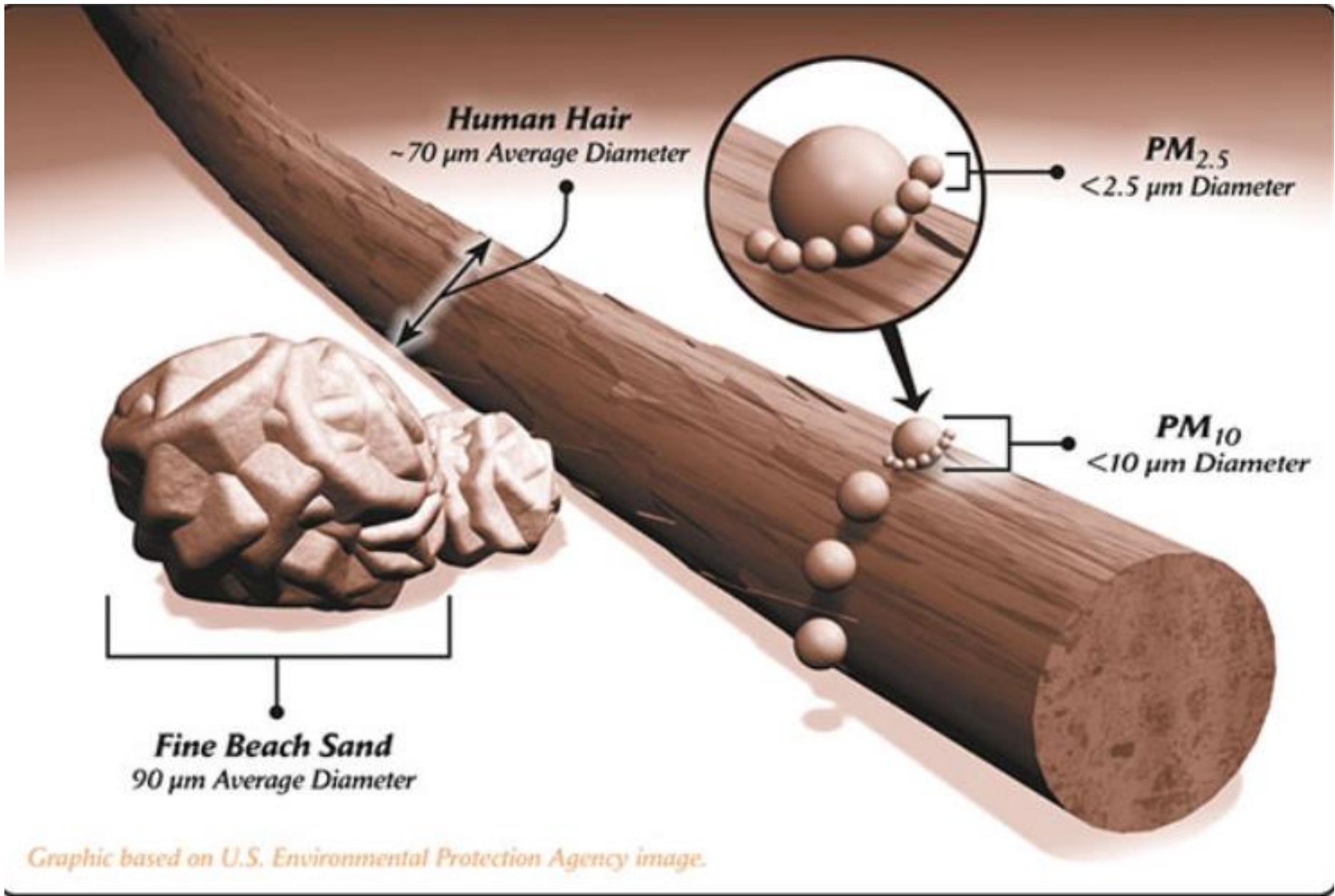
# Gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria

# Dimensioni del particolato atmosferico e sistema respiratorio

**PM 10 ( $< 10 \mu\text{m}$ ):** polveri inalabili

**PM 2.5 ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ):** polveri respirabili





## Gli IPA e derivati come inquinanti atmosferici

I gas ed il particolato emessi dagli scarichi degli autoveicoli a motore diesel, che recentemente sono stati indicati come “probabili cancerogeni per l’uomo” contengono non solo IPA, ma anche alcuni composti derivati che presentano il nitro-gruppo, NO<sub>2</sub>, come sostituente. Questi composti sono ancora più cancerogeni degli IPA corrispondenti.

Due esempi sono rappresentati di seguito. Questi si formano nei motori per reazione dell’IPA corrispondente con i radicali NO<sub>2</sub> ed N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. E’ stato inoltre dimostrato che gli IPA si possono combinare con l’acido nitrico dello smog fotochimico.



Gli IPA sono degradati per fotodegradazione e biodegradazione (*aerobica*) da parte dei microrganismi. Gli IPA sono generalmente considerati stabili non avendo gruppi funzionali (non idrolizzano). Sono foto-ossidati in aria e acqua anche grazie a radicali (OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>). *Il tempo di emivita è circa un giorno (in esperimenti di laboratorio). L’adsorbimento su particelle stabilizza i composti e li rende persistenti nell’ambiente.*

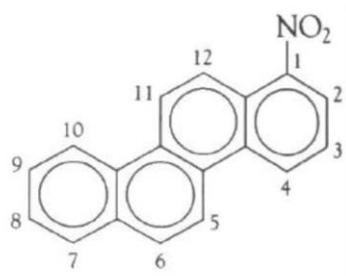


Fig. 2 - 1\_Nitropirene.

## **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)**

<b>Caratteristiche</b>	Sono costituiti da due o più anelli aromatici condensati e derivano dalla combustione incompleta di numerose sostanze organiche.
<b>Zone di più probabile accumulo</b>	Sono presenti ovunque in atmosfera; vengono prodotti dalla combustione incompleta di materiale organico e derivano dall'uso di olio combustibile, gas, carbone e legno nella produzione di energia.
<b>Periodicità critiche</b>	Nel periodo invernale, quando sono più frequenti le condizioni di ristagno degli inquinanti atmosferici.
<b>Fonti di emissione (attività antropiche)</b>	La fonte più importante di origine antropica è rappresentata dalle emissioni veicolari seguita dagli impianti termici, dalle centrali termoelettriche e dagli inceneritori.
<b>Effetti sulla salute</b>	Gli idrocarburi policiclici aromatici sono molto spesso associati alle polveri sospese. In questo caso la dimensione delle particelle del particolato aerodisperso rappresenta il parametro principale che condiziona l'ingresso e la deposizione nell'apparato respiratorio e quindi la relativa tossicità. Presenti nell'aerosol urbano sono generalmente associati alle particelle con diametro aerodinamico minore di 2 micron e quindi in grado di raggiungere facilmente la regione alveolare del polmone e da qui il sangue e quindi i tessuti. Oltre ad essere degli irritanti di naso, gola ed occhi sono riconosciuti per le proprietà mutagene e cancerogene. E' accertato il potere cancerogeno di tutti gli IPA a carico delle cellule del polmone, e tra questi anche del benzo(a)pirene (BaP) (gli IPA sono stati inseriti nel gruppo 1 della classificazione IARC). Poiché è stato evidenziato che la relazione tra BaP e gli altri IPA, detto profilo IPA, è relativamente stabile nell'aria delle diverse città, la concentrazione di BaP viene spesso utilizzata come indice del potenziale cancerogeno degli IPA totali.

**Table 22:** Estimated non-occupational mean daily intake of different PAHs via air and drinking water for an adult non-smoker (ng/person). Modified from EC (2002).

PAH	Air <sup>a</sup>	Drinking water <sup>b</sup>
Anthracene	20	
Phenanthrene	400	
Fluoranthene	100	2-200
Pyrene	100	0.2-200
Benz[a]anthracene	20	0.2-10
Chrysene	20	200 <sup>c</sup>
Benzo[b]fluoranthene	20	0.1-2
Benzo[j]fluoranthene		0.02-0.2
Benzo[k]fluoranthene	20	0.02-2
Benzo[a]pyrene	20	0.2-2
Benzo[e]pyrene	20	
Benzo[ghi]perylene	20	0.2-2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	20	0.2-2
Dibenz[a,h]anthracene	2	

<sup>a</sup> Assuming a ventilation rate of 20 m<sup>3</sup>/day.

<sup>b</sup> Assuming an ingestion of 2 L/day.

<sup>c</sup> Chrysene + triphenylene.

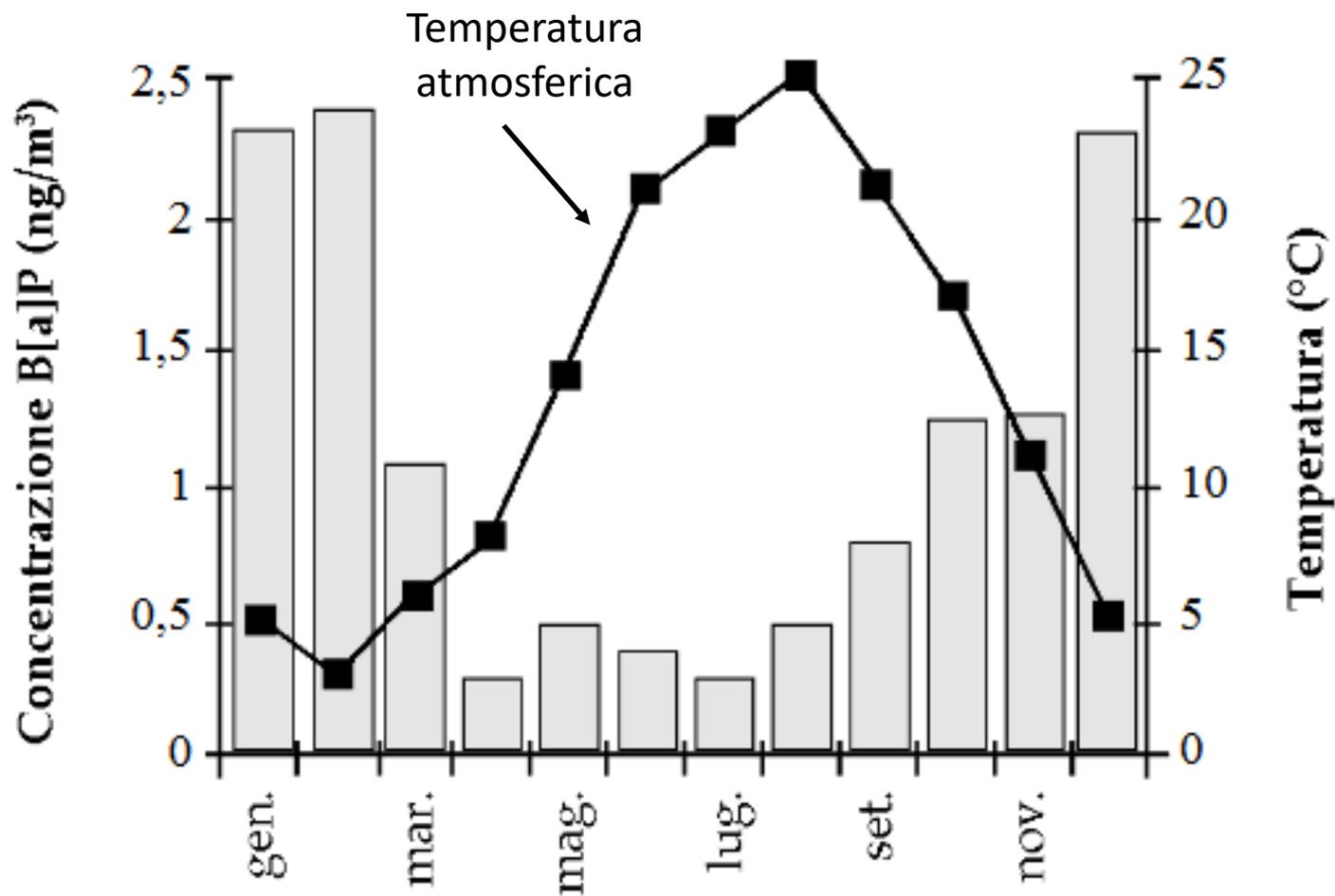


Figura 1.4 - *Fluttazione annuale del B[a]P in relazione ai valori medi di temperatura (Londra).*

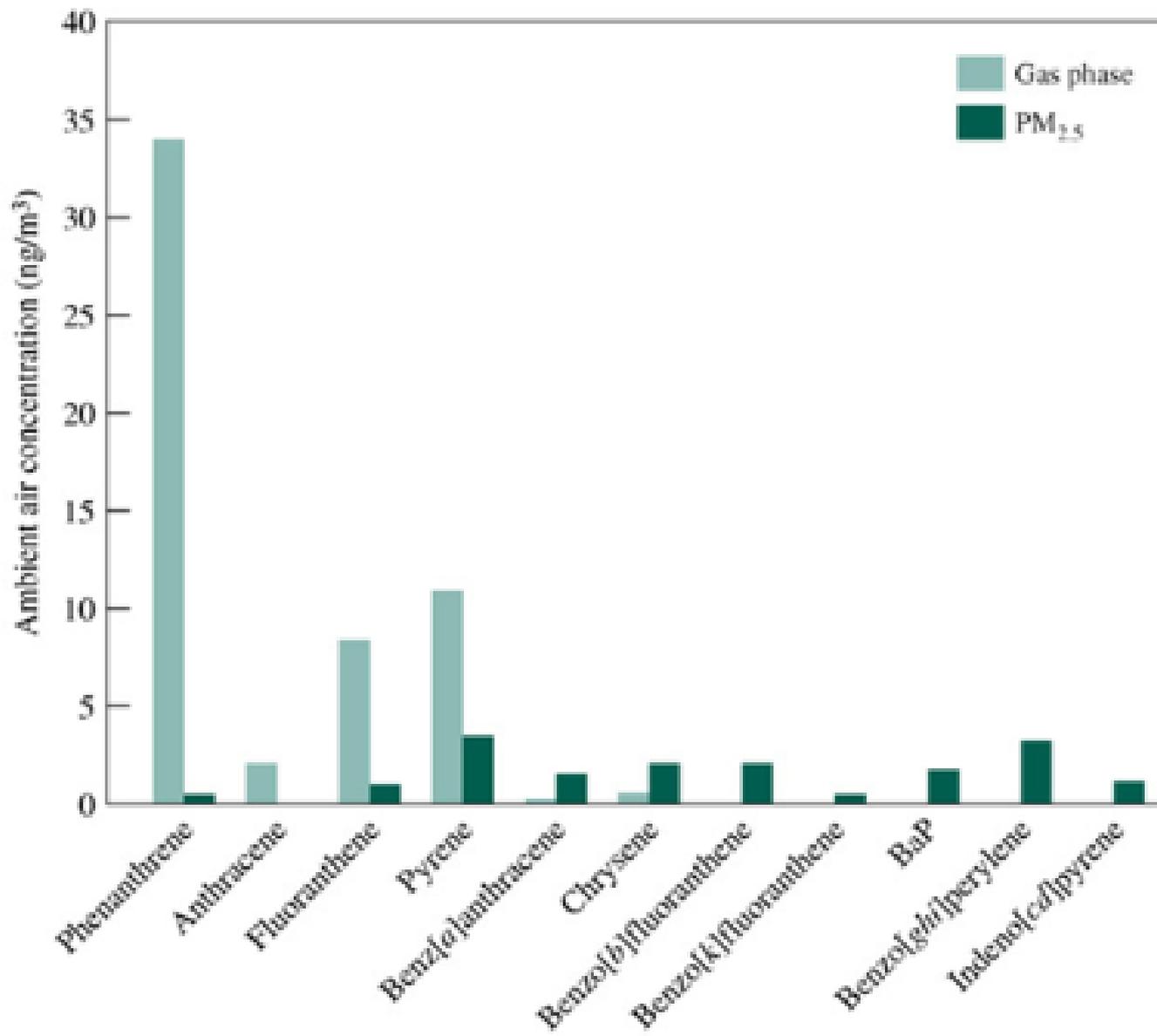
Composti	Concentrazione (ng/m <sup>3</sup> )	
	Inverno	Estate
naftalene	13,2	1,87
acenaftilene	15,4	2,72
fluorene	13,6	7,00
acenaftene	13,4	4,23
fenantrene	24,1	3,84
antracene	4,49	0,610
fluorantene	12,4	2,11
pirene	38,1	3,33
benz[a]antracene	5,59	0,340
crisene	6,49	0,610
benzo[b]fluorantene	1,32	0,330
benzo[k]fluorantene	2,15	0,380
benzo[a]pirene	1,20	0,160
dibenzo[ah]antracene	0,810	0,250

Tabella 1.7 - Concentrazione di IPA a Birmingham in estate e in inverno.

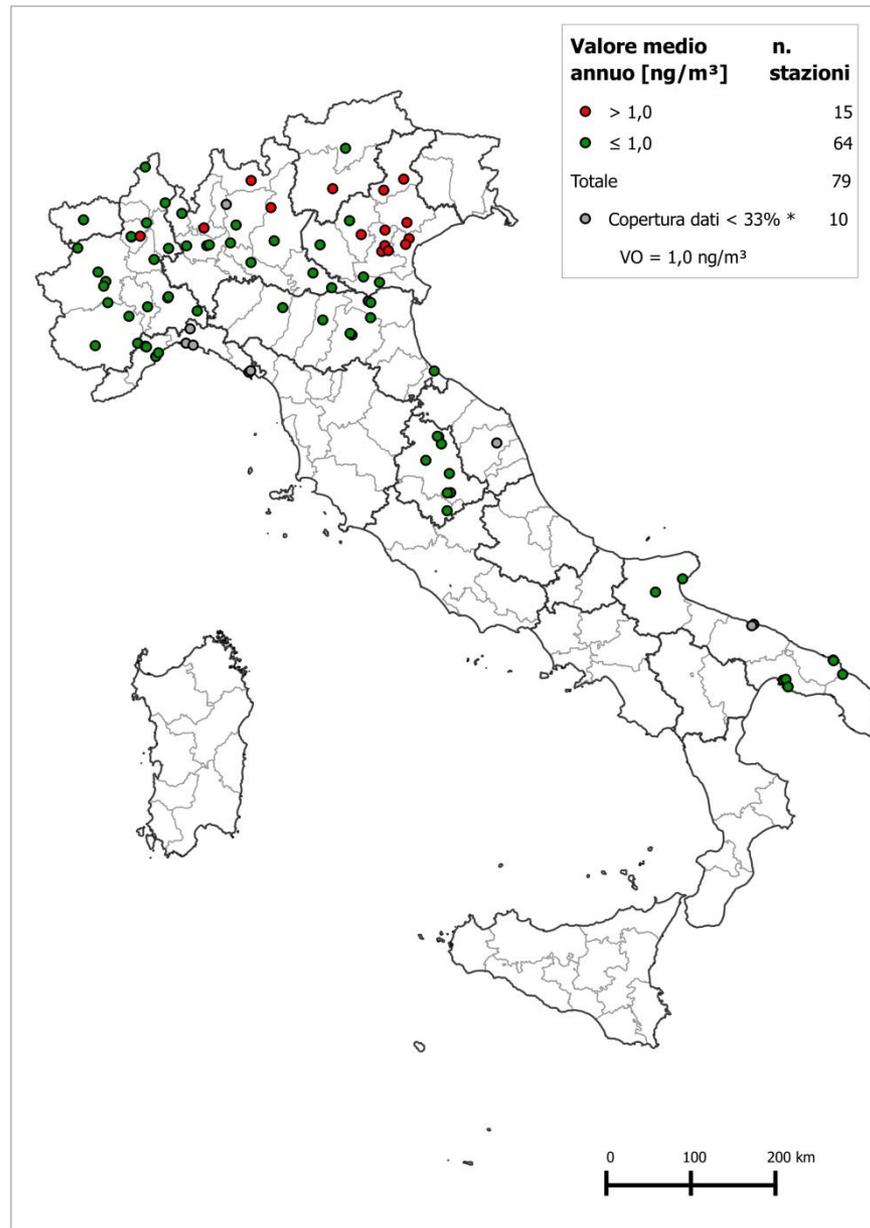
Durante i mesi estivi, solo gli IPA con alto peso molecolare subiscono una forte riduzione, mentre le concentrazioni dei composti più leggeri associati alla fase vapore rimangono pressoché costanti durante il corso dell'anno.

La variabilità stagionale di quei composti associati alla fase particolata è stata messa in relazione con l'aumento di temperatura, tipico dei mesi estivi, che favorisce la fotodegradazione dei composti organici, con una conseguente minore concentrazione in atmosfera.

Un'ulteriore causa della variabilità stagionale degli IPA è dovuta all'assenza nella stagione estiva delle emissioni degli impianti di riscaldamento, tipici emettitori di composti aromatici nel comparto aria.

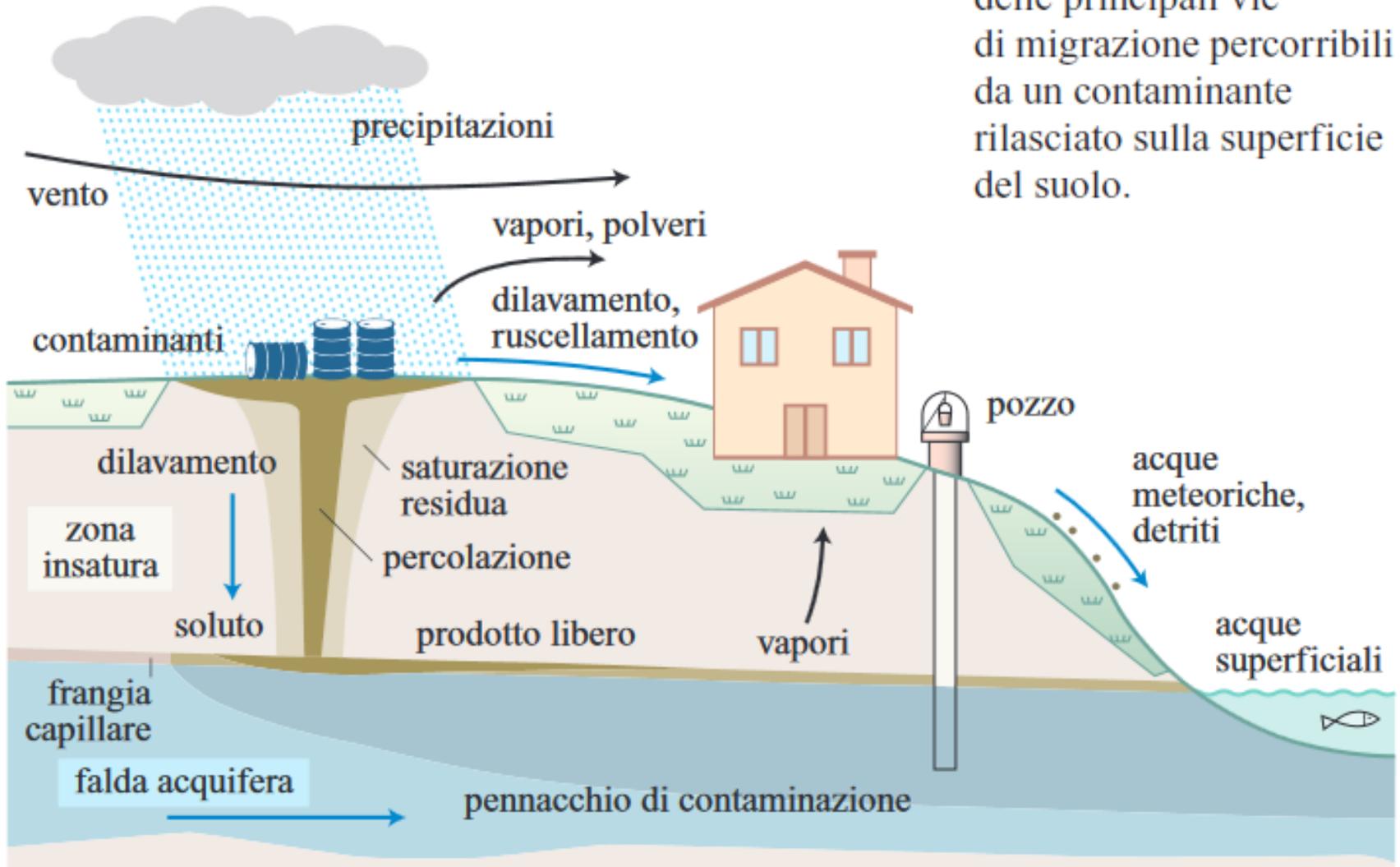


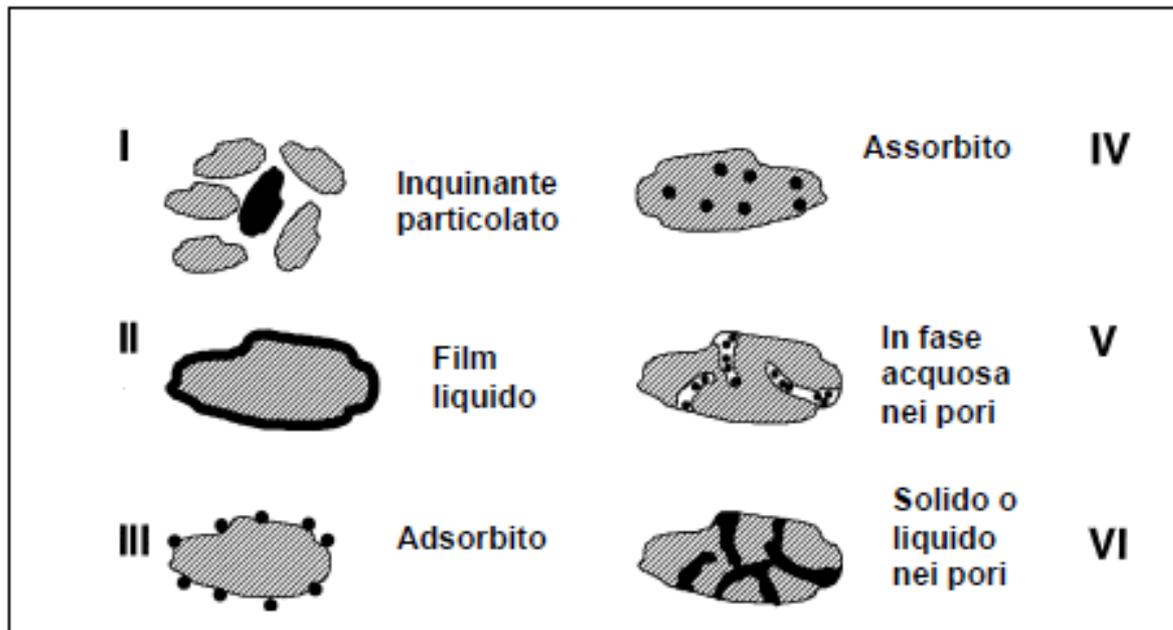
# QUALITÀ DELL'ARIA AMBIENTE: BENZO(A)PIRENE NEL PM<sub>10</sub>



# Gli idrocarburi policiclici aromatici nei suoli

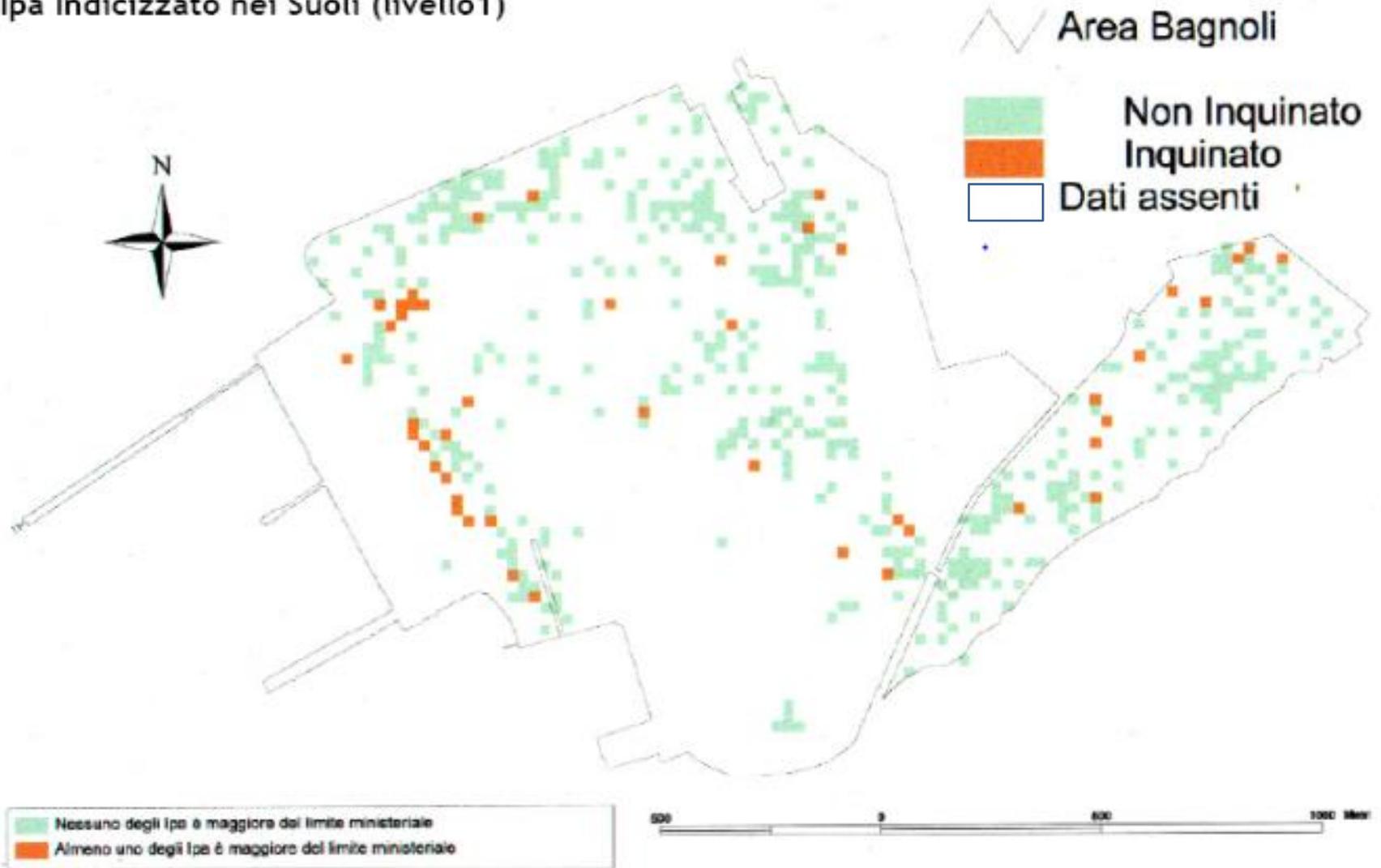
**fig. 1.** Schema delle principali vie di migrazione percorribili da un contaminante rilasciato sulla superficie del suolo.



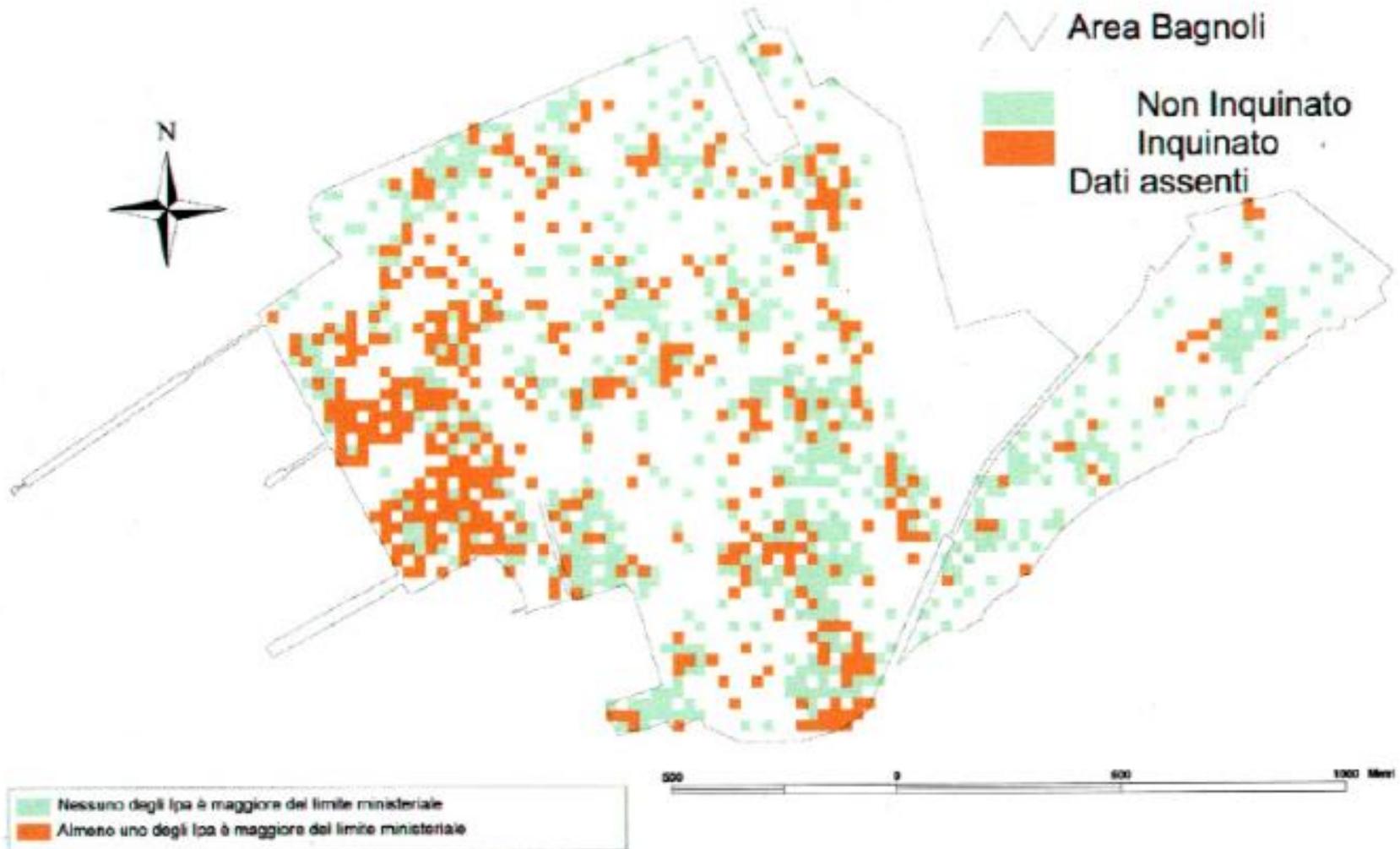


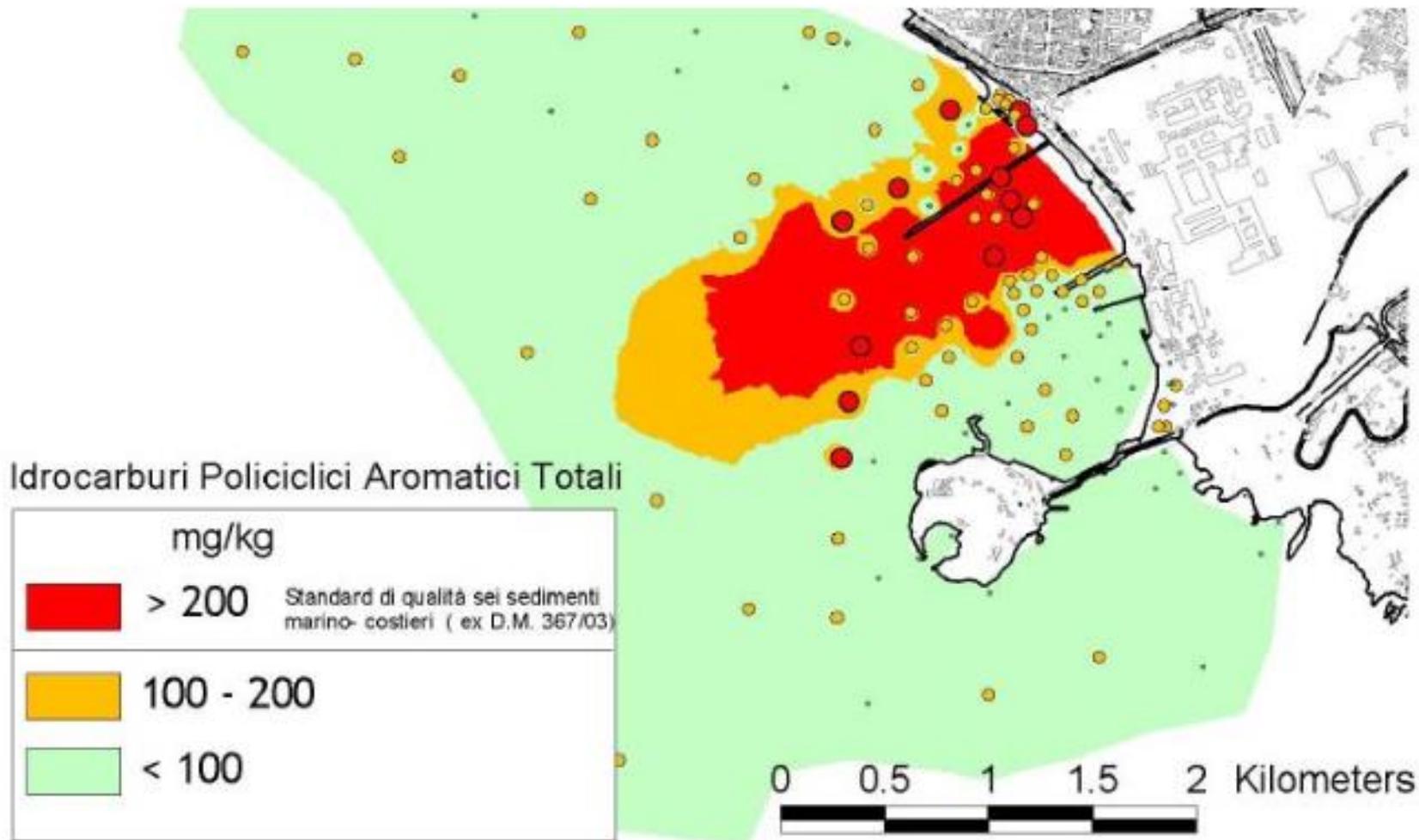
**Figura 1.1** Diverse forme fisiche di inquinanti organici nel suolo: I: particelle solide; II: film liquido; III: adsorbimento esterno alle particelle di suolo; IV: assorbimento all'interno delle particelle di suolo; V: in macropori del suolo; VI: in micropori del suolo (Volkering *et al.*, 1998).

# Carta delle Concentrazioni Limite Ipa Indicizzato nei Suoli (livello1)



# Carta delle Concentrazioni Limite Ipa Indicizzato nei Riporti





*Valori di concentrazioni limite ammissibili nel suolo e nel sottosuolo (D.M. 471/1999)*

Parametri	D.M.471/99 Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg/Kg)	D.M.471/99 Siti ad uso commercial and industrial (mg/Kg)	Valori di fondo naturale (background) (mg/Kg)
Pirene	5	50	
Benzo(a)antracene	0,5	10	
Crisene	5	50	
Benzo(b)fluorantene	0,5	10	
Benzo(a)pirene	0,1	10	
Dibenzo(a,h)antracene	0,1	10	
Benzo(g,h,i)perilene	0,1	10	
Indeno(1,2,3 cd)pirene	0,5		
Dibenzo(a,i)pirene	0,1	10	
Sommatoria I.P.A.	10	100	
Policlorobifenili	0,001	5	

# GLI Idrocarburi policiclici aromatici negli alimenti

# Alimenti

Negli alimenti non sottoposti a trasformazione, la presenza degli IPA è essenzialmente dovuta a contaminazione ambientale: deposizione di materiale particolato atmosferico (es. su grano, frutti e verdure), assorbimento da suolo contaminato (es. per le patate), assorbimento da acque di fiume e di mare contaminate (es. per mitili, pesci e crostacei). Sorgenti comuni negli alimenti trasformati o lavorati sono i trattamenti termici (in particolare: la cottura alla griglia, arrosto e al forno, e la frittura) e i processi di lavorazione. Questi ultimi riguardano specialmente i processi di essiccazione attraverso i fumi di combustione, ad esempio nel caso degli oli vegetali, e i processi di affumicatura con i metodi tradizionali.

I livelli degli IPA variano generalmente da meno di 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ad alcuni  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Occasionalmente, essi sono nell'ordine delle decine, e talvolta delle centinaia, di  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . I livelli più alti di IPA sono stati riscontrati negli alimenti grigliati, nel pesce affumicato, nei mitili provenienti da acque inquinate, nei vegetali a foglia larga coltivati in aree fortemente esposte ad inquinamento atmosferico. I crostacei e i molluschi bivalvi non metabolizzano apprezzabilmente gli IPA e possono dunque accumulare elevate quantità di IPA.

# Alimenti affumicati

Vi sono considerevoli variazioni nel contenuto di IPA negli alimenti affumicati, anche nell'ambito dello stesso tipo di alimento. Ciò è dovuto alla variabilità nelle condizioni di formazione del fumo, che comprendono: la temperatura di produzione del fumo, il tipo di generatore, il tempo di affumicatura, il tipo e lo sminuzzamento del materiale legnoso che dà origine al fumo, il contenuto di grasso nell'alimento. In generale, più alta è la temperatura, maggiori quantità di IPA si formano.

Livelli elevati di singoli IPA, e del BaP in particolare, sono stati riscontrati nei pesci affumicati (BaP: nell'ordine dei 10 µg/kg; McGill *et al.*, 1982); questa contaminazione può dunque risultare di interesse sanitario particolarmente elevato a livello locale, per le popolazioni che fanno largo consumo di tali prodotti.

Quantità considerevoli di IPA sono state riscontrate nella carne affumicata con metodi casalinghi (fino a 23 µg BaP/kg, per la maggior parte presente negli strati superficiali della carne; Fazio e Howard, 1983; IPCS, 1998) e nel formaggio affumicato (0,01-1,62 e 1,3 µg BaP/kg, rispettivamente, nel Regno Unito e in campioni di provola affumicata in Italia; IPCS, 1998; Lintas *et al.*, 1979; McGill *et al.*, 1982). Le concentrazioni più alte di BaP sono state trovate in campioni di cereali affumicati (fino a 160 µg/kg; Tuominen *et al.*, 1988) e di tè affumicato (fino a 110 µg/kg; IPCS, 1998).

# Carne e prodotti carnei

La quantità di IPA formata durante la cottura dipende fortemente dai metodi e dalle condizioni di cottura. In particolare, la formazione di IPA durante la cottura alla griglia sul carbone (carbone di legna, noto anche come “carbonella”) dipende dal contenuto in grasso della carne, dal tempo di cottura e dalla temperatura (Lijinsky e Shubik, 1964).

La formazione può essere dovuta a varie cause: la combustione incompleta del carbone, la trasformazione di alcuni componenti dell’alimento quali trigliceridi e colesterolo, oppure (ed è la causa più frequente degli alti livelli di IPA) il grasso fuso della carne. Durante la grigliatura su carbone ad alte temperature, infatti, le gocce di grasso colano sul carbone rovente dando luogo a reazioni di pirolisi, con produzione di IPA che volatilizzano e si depositano sulla superficie della carne (IPCS, 1998).

Una ricerca sull’effetto di diversi metodi di cottura (cottura in forno elettrico e a gas, cottura alla griglia su carbone, cottura alla griglia su carbone in un tegame che evita lo sgocciolamento) ha mostrato che la formazione di IPA può essere minimizzata con alcuni accorgimenti: evitare il contatto diretto dell’alimento con la fiamma, cucinare la carne a temperature più basse per periodi più lunghi, usare carne a basso contenuto di grasso (IPCS, 1998).

La concentrazione totale di sei IPA cancerogeni in salsiccia di carne d’agnello aumentava da 1,9 µg/kg, quando era grigliata su carbone in condizioni standard di *barbecue* (distanza tra la fiamma e la carne: 10 cm; temperatura della superficie della carne: 200-250°C), fino a 13,2 µg/kg quando era grigliata “fortemente” per un tempo prolungato (Mottier *et al.*, 2000).

## Pesci e prodotti ittici

La lavorazione e la cottura possono aumentare i livelli di IPA attraverso le stesse vie descritte per la carne. I livelli più alti di BaP e degli altri IPA vengono generalmente riscontrati nei pesci affumicati e specialmente nella pelle affumicata. In uno studio sulle aringhe, il BaP è stato trovato a livelli di circa 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in un campione affumicato e ad un livello di circa 400  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in un campione cotto alla griglia (tra i più alti livelli di contaminazione da BaP riportati in letteratura per qualunque alimento) (Jävenpää *et al.*, 1996). Elevate concentrazioni sono state riscontrate anche in prodotti ittici provenienti da mari contaminati (Al-Yakoob *et al.*, 1993; DouAbul *et al.*, 1997; IPCS, 1998).

# Vegetali

Le differenze nel contenuto di IPA possono essere dovute a variazioni nel rapporto tra superficie e peso, all'ubicazione (in area rurale o industrializzata) o anche alla stagione di produzione.

I vegetali a foglia larga possono presentare livelli particolarmente alti di IPA in seguito a deposizione del materiale particolato atmosferico. L'importanza della contaminazione atmosferica è stata evidenziata da uno studio su campioni di lattuga cresciuta vicino ad autostrade, con livelli che aumentano al diminuire della distanza dalla strada (Larsson, 1985). Il profilo degli IPA nella lattuga è stato trovato simile a quello nell'aria ambiente, confermando come la deposizione di materiale particolato atmosferico sia la maggiore fonte di contaminazione (Wickström *et al.*, 1986). In una ricerca fatta vicino ad un impianto di produzione di carbone, nei vegetali a foglia larga e ruvida (spinaci e lattuga) sono stati trovati livelli di IPA 10 volte più alti rispetto a quelli riscontrati in altri vegetali (carote e fagioli), verosimilmente a causa della deposizione atmosferica (IPCS, 1998).

# Cereali ed alimenti essiccati

I cereali (frumento, granturco, avena, orzo) coltivati in aree industrializzate mostrano livelli di IPA più alti rispetto a quelli cresciuti in aree remote (IPCS, 1998). In campioni di grano coltivato vicino ad una autostrada con elevato traffico, è stata misurata una riduzione della presenza di IPA a basso peso molecolare (approssimativamente contenuta entro il 50%) con l'aumentare della distanza dalla strada da 7 m a 25 m; il BaP e altri IPA ad alto peso molecolare sono risultati non rivelabili ( $<0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) (Larsson, 1985).

In un esperimento su cereali, l'essiccazione tramite fumi di combustione ha comportato incrementi di IPA compresi tra 3 e 10 volte (IPCS, 1998).

# Oli

La presenza di IPA negli oli vegetali è dovuta ad una contaminazione da processi tecnologici (quali l'essiccazione dei semi oleosi tramite fumo o l'estrazione con solventi contaminati) o ad una contaminazione ambientale (per esempio, da emissioni veicolari o industriali).

Il BaP negli oli di oliva è comunemente entro il livello di 1 µg/kg; livelli più alti possono essere presenti in oli che derivano da piante esposte ad emissioni industriali (Corradetti *et al.*, 1990).

La raffinazione degli oli di oliva (specialmente la fase di deodorazione) ha l'effetto di ridurre marcatamente gli IPA leggeri ma non i pesanti. Questi ultimi possono essere ridotti per trattamento con carbone attivo (Moret *et al.*, 1997; Dennis *et al.*, 1991).

Alti livelli di IPA possono essere riscontrati negli oli di semi (Speer *et al.*, 1988; Speer *et al.*, 1990). Essi sono normalmente dovuti al processo di essiccazione diretta dei semi, usando legna o olio come combustibile. BaP a livelli fino a 26 µg/kg è stato riscontrato nell'olio di mais (Welling e Kaandorp, 1986). Il contenuto di IPA negli oli di semi viene drasticamente ridotto con la raffinazione, in particolare con il passaggio su carbone attivo (Larsson *et al.*, 1987). Attualmente, questo è un metodo di raffinazione largamente utilizzato (Dennis *et al.*, 1991).

### **Assunzione degli IPA nell'uomo**

Un apporto importante avviene attraverso l'atmosfera.

Un contributo significativo deriva dalla dieta.

Questi composti, infatti, si formano anche durante la cottura dei cibi a temperature troppo elevate (cibi grigliati, affumicati).

Cucina cinese >> cucina occidentale > cucina giapponese

In Cina, il tasso di cancro polmonare è più elevato nelle donne che non negli uomini.

I vegetali a foglia larga, come lattuga e spinaci, possono rappresentare una fonte ancora più rilevante di IPA cancerogeni, per la deposizione di tali sostanze, trasportate con l'aria sulle foglie durante la crescita.

Contribuiscono significativamente anche i cereali consumati allo stato grezzo.

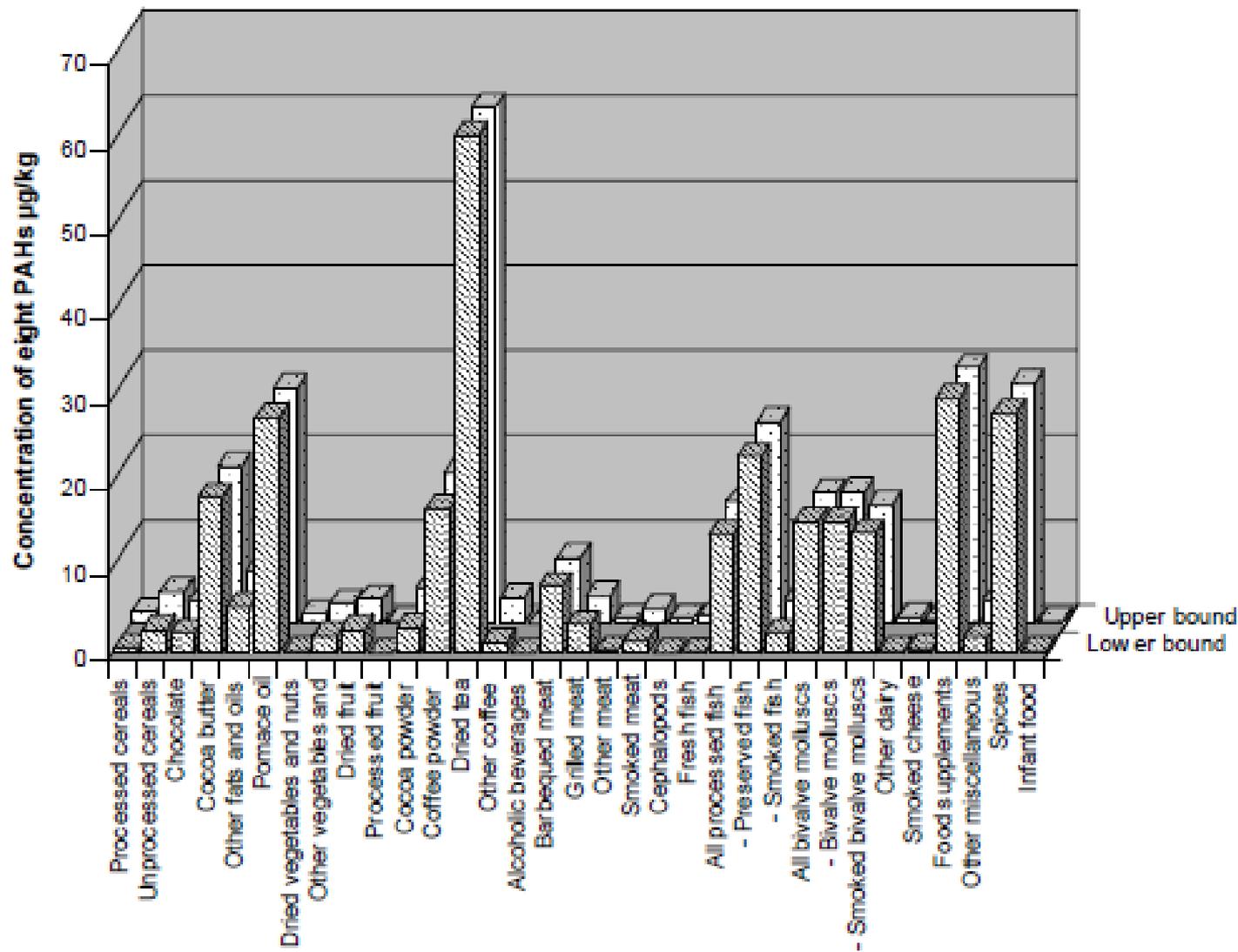


Figure 6: Lower and upper bounds for the mean of the sum of the eight PAHs in 4,065 samples split across 33 food categories/subcategories (note grouping of fish and bivalve molluscs).

**Table 11:** Lower (LB) and upper (UB) bound concentrations in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for the respective PAH and PAH combinations. Sample and group means are calculated for all samples or subgroups, respectively, for 1,375 sample results.

Subgroup	N	BaP		PAH2		PAH4		PAH8		PAH15	
		LB	UB	LB	UB	LB	UB	LB	UB	LB	UB
Processed cereal	5	0.06	0.06	0.19	0.20	0.32	0.33	0.43	0.51	0.49	0.99
Chocolate	17	0.17	0.17	0.67	0.67	1.13	1.13	1.45	1.49	1.75	2.19
Other fats and oils	121	0.39	0.39	2.72	2.73	3.62	3.65	4.58	4.69	6.93	10.05
Dried vegetables	20	0.06	0.14	0.17	0.33	0.23	0.58	0.26	1.03	0.27	1.83
Other vegetables	11	0.02	0.04	0.18	0.28	0.29	0.42	0.33	0.59	0.36	1.01
Dried fruit	67	0.06	0.11	0.62	0.71	0.96	1.14	1.06	1.44	1.17	2.19
Barbequed meat	31	2.27	2.27	3.02	3.04	5.80	5.86	8.91	9.02	12.18	12.48
Grilled meat	21	1.12	1.14	1.96	1.99	3.23	3.27	5.25	5.34	11.27	11.77
Other meat	49	0.09	0.11	0.28	0.30	0.45	0.50	0.60	0.70	0.96	1.43
Smoked meat	167	0.23	0.24	0.98	1.00	1.84	1.88	2.13	2.23	2.97	3.61
Fresh fish	6	0.00	0.18	0.10	0.42	0.12	0.77	0.12	1.50	0.19	2.82
Molluscs	167	1.50	1.50	5.72	5.72	11.91	11.92	17.31	17.36	19.57	20.14
Processed fish	29	2.20	2.27	8.52	8.70	16.11	16.42	18.71	19.51	31.90	33.86
Smoked fish	153	0.33	0.34	1.35	1.37	2.32	2.34	2.78	2.86	3.51	4.03
Smoked molluscs	11	1.43	1.43	6.24	6.24	11.52	11.52	15.70	15.73	18.23	18.65
Other dairy	17	0.01	0.09	0.01	0.18	0.04	0.37	0.04	0.71	0.04	1.42
Smoked cheese	11	0.04	0.04	0.06	0.07	0.19	0.20	0.27	0.31	0.27	2.10
Food supplements	232	2.16	2.19	11.65	11.69	19.55	19.62	24.85	25.03	28.00	28.63
Infant food	213	0.03	0.04	0.13	0.15	0.20	0.23	0.25	0.33	0.33	0.79
Spices	7	0.71	0.71	1.19	1.23	5.80	5.85	7.44	7.55	8.64	10.29
Sample mean	1375	0.79	0.81	3.58	3.62	6.32	6.38	8.26	8.42	9.97	10.86
Group mean		0.57	0.60	2.09	2.14	3.91	4.01	5.09	5.32	6.64	7.63

N: Number of samples

**Table 19:** Consumer exposure to benzo[*a*]pyrene (BaP), PAH2, PAH4 and PAH8 for each food category for which occurrence data are available. The median value of the mean consumption reported by the Member States for consumers only was calculated.

Category	Consumption		Exposure		
	Median g/day	BaP ng/day	PAH2 ng/day	PAH4 ng/day	PAH8 ng/day
Cereals and cereal products	257	67	129	257	393
Sugar and sugar products including chocolate	43	5	13	25	39
Fats (vegetable and animal)	38	26	112	177	239
Vegetables, nuts and pulses	194	50	124	221	378
Fruits	153	5	40	75	87
Coffee, tea, cocoa (expressed as liquid)	601	21	55	106	156
Alcoholic beverages	413	4	12	25	74
Meat and meat products and substitutes	132	42	107	195	279
Seafood and seafood products	27	36	140	289	421
Fish and fishery products	41	21	84	170	210
Cheese	42	6	12	20	30

## Gli IPA sono nella lista dei 15 principali composti cancerogeni che si ritrovano nell'acqua potabile

TABLE 12-1 Top Organic Carcinogens in U.S. Drinking Water*		
Chemical	MCL in ppb	Cancer Risk per 100,000 People
Ethylene dibromide	0.05	12.5
Toxaphene	3	9.6
Vinyl chloride	2	8.4
Heptachlor	0.4	5.2
Heptachlor epoxide	0.2	5.2
Hexachlorobenzene	1	4.6
Benz[a]pyrene	0.2	4.2
Chlordane	2	2.0
Carbon tetrachloride	5	1.9
1,2-Dichloroethane	5	1.3
PCBs	0.5	0.5
Pentachlorophenol	1	0.3
Di(2-ethylhexyl) phthalate	6	0.2
Dichloromethane (methylene dichloride)	5	0.1

Source: A. H. Smith et al., "Arsenic Epidemiology and Drinking Water Standards," *Science* 296 (2002): 2146.

\*Chemicals ordered by their cancer risk, were they to be consumed at their MCL (maximum contaminant level).

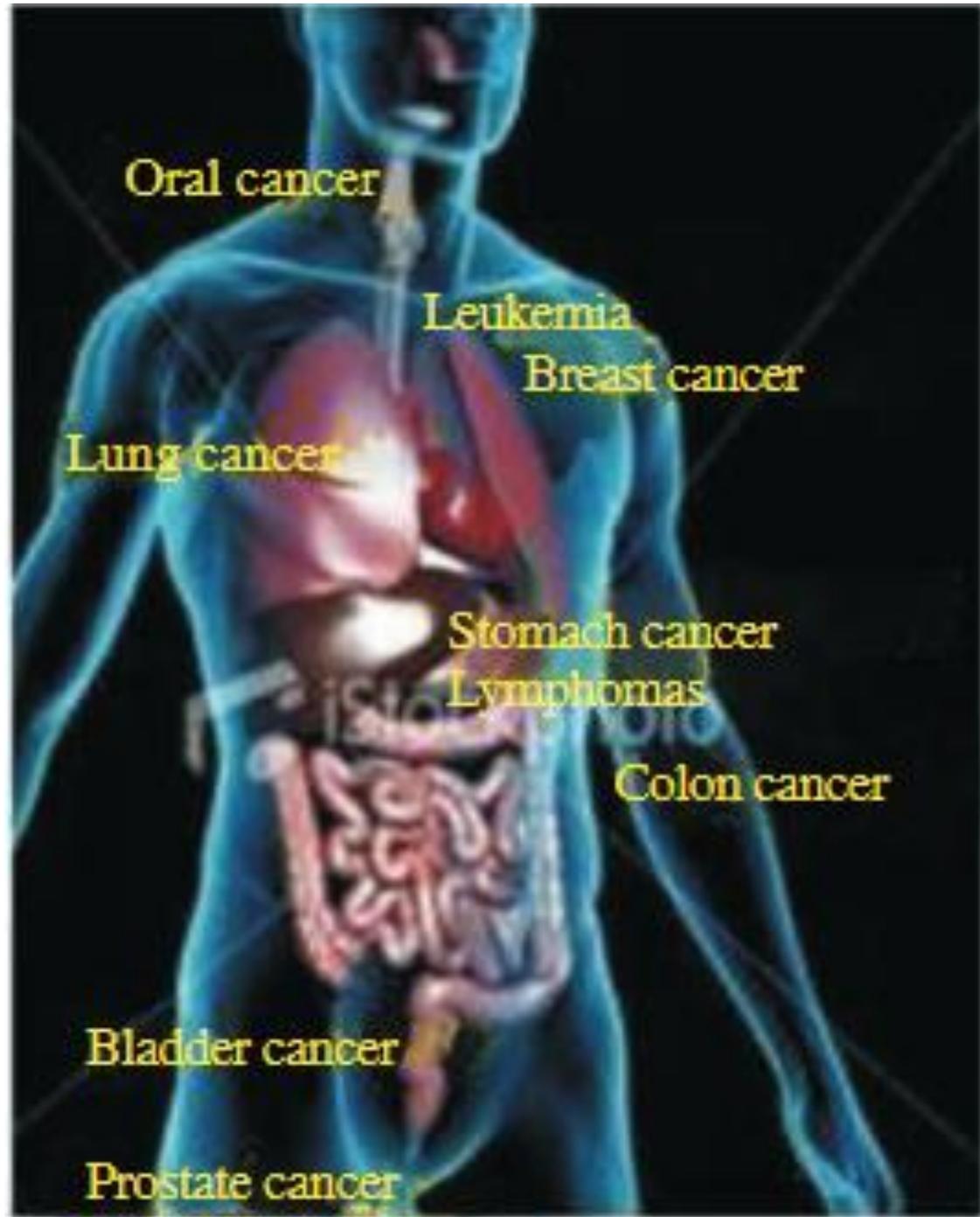
**MCL=Maximum Contaminant Level**

ppb=parti per miliardo, ad es.:

0.002 mg/l= 2 ppb

# TOSSICITA' DEGLI IPA

- **alcuni metaboliti degli IPA interagiscono con il DNA causando tumori maligni e danni genetici ereditari**
- **gli IPA nell'Uomo sono associati con il tumore del polmone, della cute e probabilmente con il tumore del tratto gastrointestinale, laringeo-faringeo e del tratto genitourinario**



Oral cancer

Leukemia

Breast cancer

Lung cancer

Stomach cancer

Lymphomas

Colon cancer

Bladder cancer

Prostate cancer

La frazione di IPA più implicata nello sviluppo del tumore è quella caratterizzata da 3 a 7 anelli aromatici. Sembra che gli IPA, di per sé, non siano tossici; una volta nel corpo vengono però attivati in vari processi mediati da alcuni sistemi enzimatici presenti nei tessuti bersaglio. Questa biotrasformazione comporta la formazione di intermedi reattivi (carcinogeni genotossici) in grado di legarsi covalentemente a macromolecole come il DNA e l'RNA. Il materiale genetico viene così danneggiato e questo comporterebbe l'insorgenza dei tumori.

In ogni caso, non vi è praticamente niente di certo sull'azione tumorigenica dei singoli IPA presenti all'interno di miscele complesse. Gli studi inerenti hanno dimostrato che gli idrocarburi policiclici aromatici interagiscono metabolicamente in un'enormità di modi determinando di volta in volta effetti sinergici, additivi o addirittura antagonisti.

<http://www.nonsoloaria.com/ipaeu.htm>

# Toxicity of PAHs

The toxicity of PAHs varies across this large group of compounds

:

- Some PAHs are carcinogenic and some are even mutagenic
- Some seem to have no toxic effects at all

A large percentage are not even studied

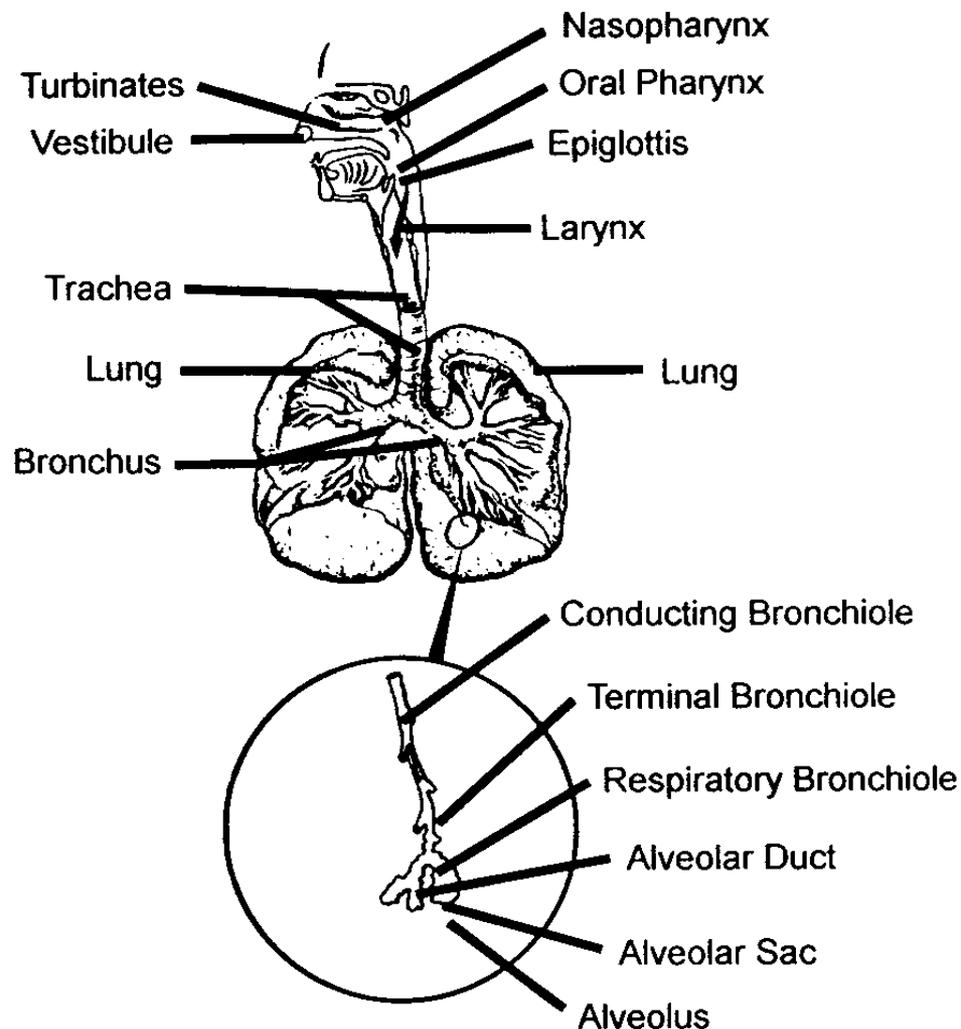
Toxicity depends on whether the compound is inhaled as a gas, inhaled as a particle or adsorbed onto or absorbed into preexisting particles

# Health Effects of PAHs

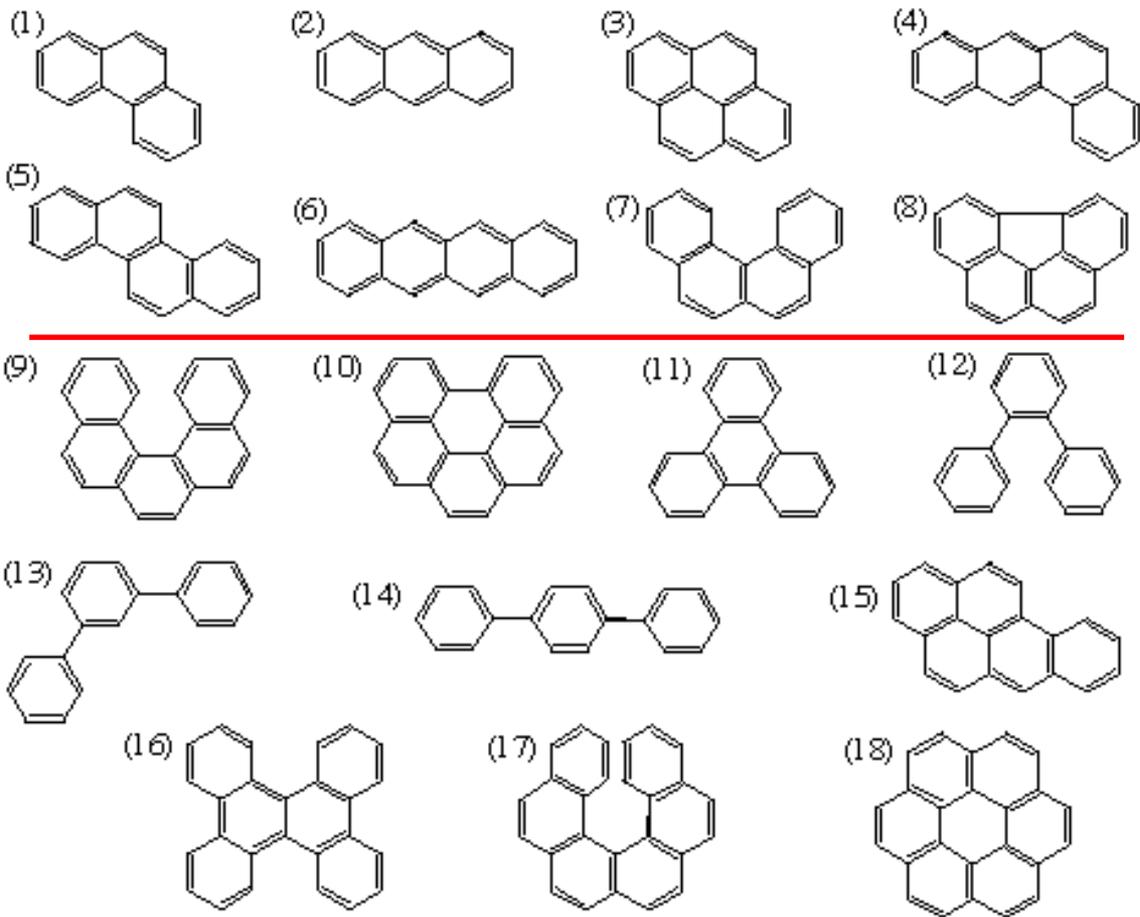
Once released into the atmosphere, airborne PAHs can be inhaled into the body on “carrier” particles

These particles have a diameter  $< 2.5 \mu\text{m}$  and can be inhaled into the lungs

The particles are too small to be removed by the upper respiratory tract



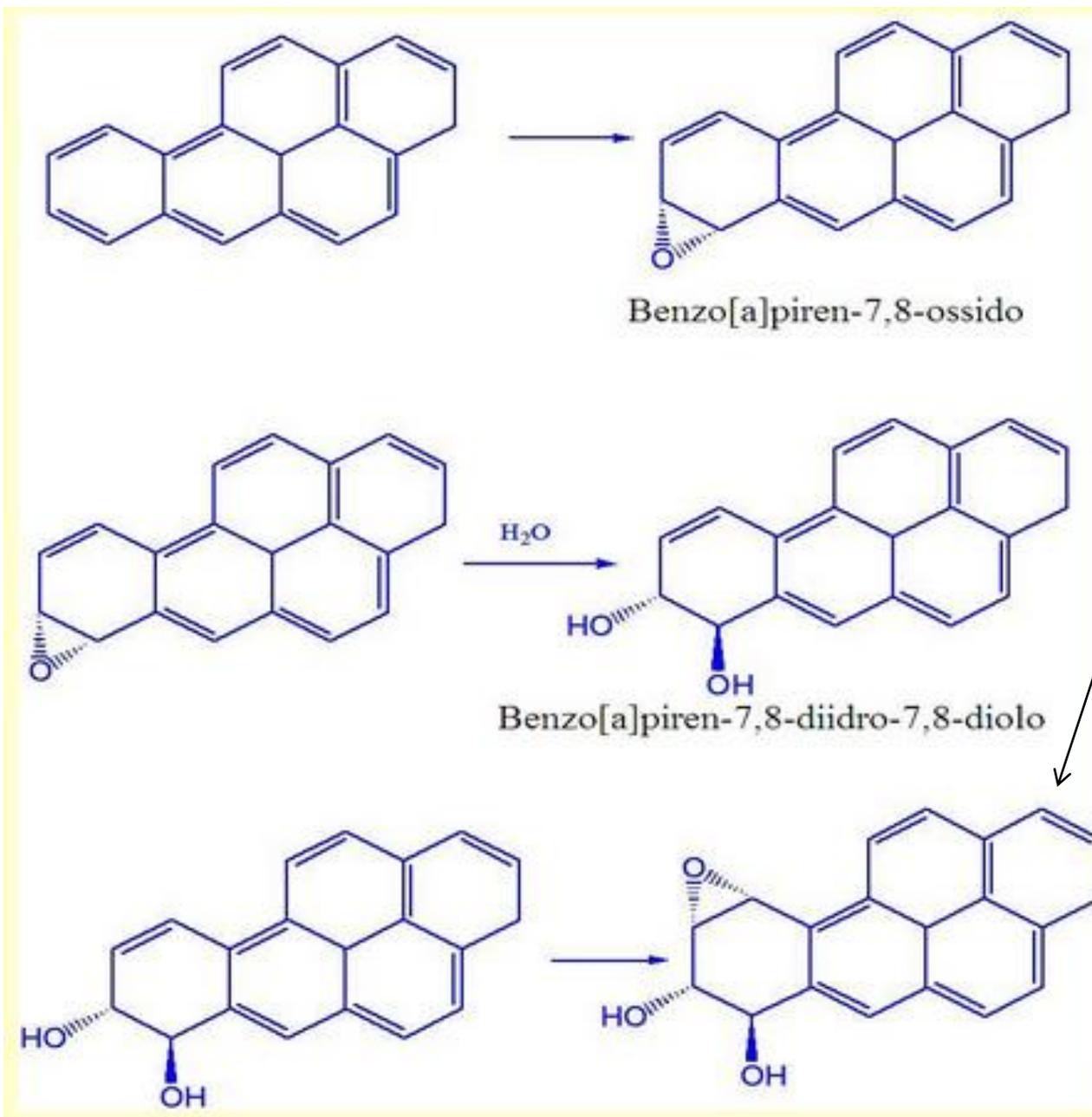
# Ring structures of representative PAHs



Mostly aromatic  
Highly volatile  
High acute toxicity  
Low carcinogenicity

Low volatility  
High chronic toxicity  
High carcinogenicity

Gli IPA, in generale, non sono di per sé agenti cancerogeni, ma lo sono alcuni derivati in cui essi vengono convertiti dall'organismo nel tentativo di renderli idrosolubili, e quindi più facilmente eliminabili. Il benzo[a]pirene è una delle prime sostanze di cui si è accertata la cancerogenicità. Di seguito viene illustrata la sequenza di reazioni metaboliche che subisce il benzo[a]pirene nell'organismo umano.

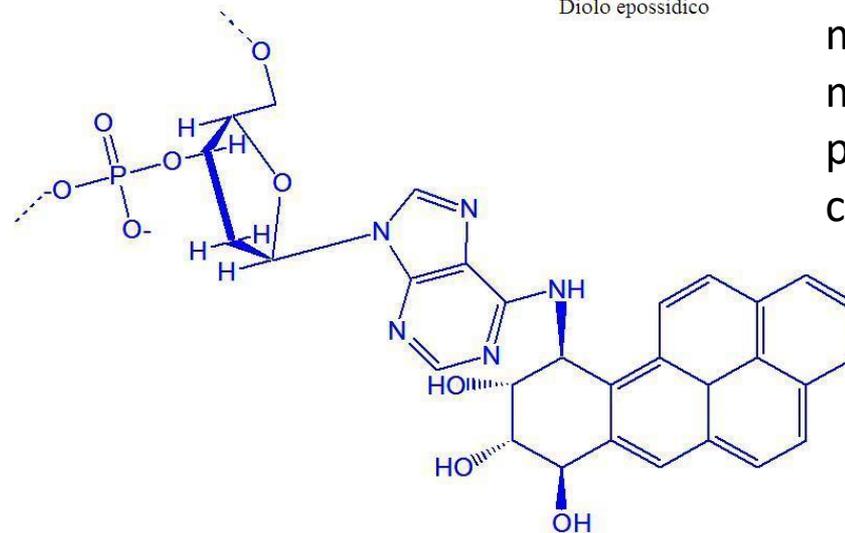
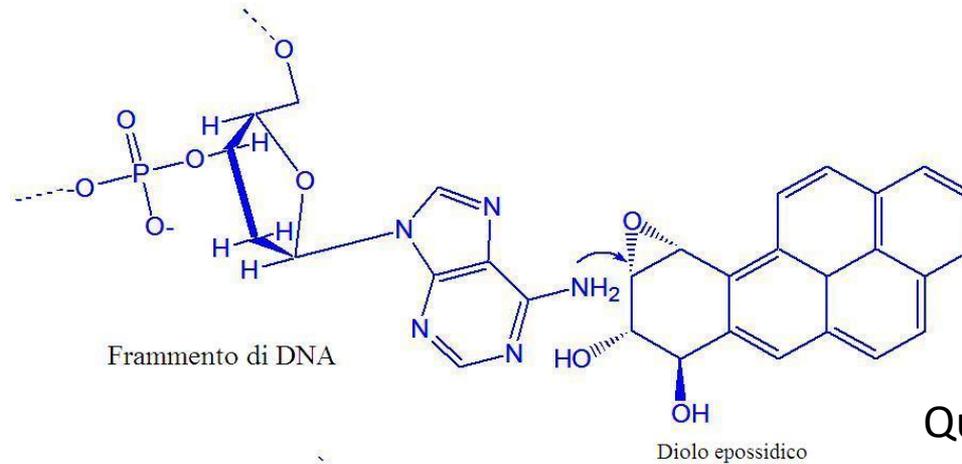


Si ritiene che il diolo epossido, sia la specie effettivamente e cancerogena

Benzo(a)pyrene  
7,8 diol-9,10  
epoxide

Una delle sue forme ossidate (metabolicamente dall'organismo), è il benzo[a]pirene-7,8-diidrodiolo-9,10-diidroossido che può legarsi al DNA interferendo con il suo meccanismo di replicazione.

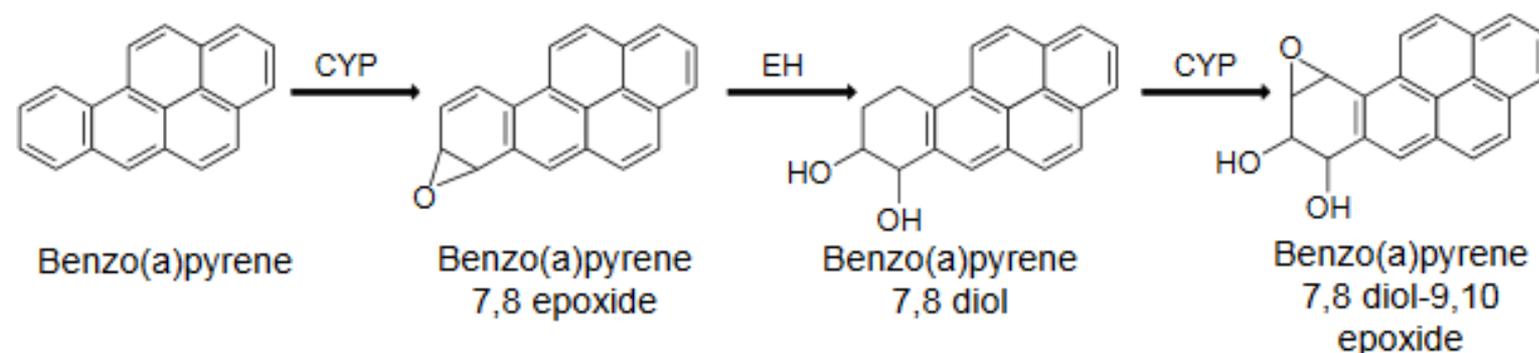
Il processo di formazione del perossido è relativamente complesso ed implica una cascata di reazioni coinvolgenti il citocromo P450, ed enzimi quali perossidasi ed idrolasi.



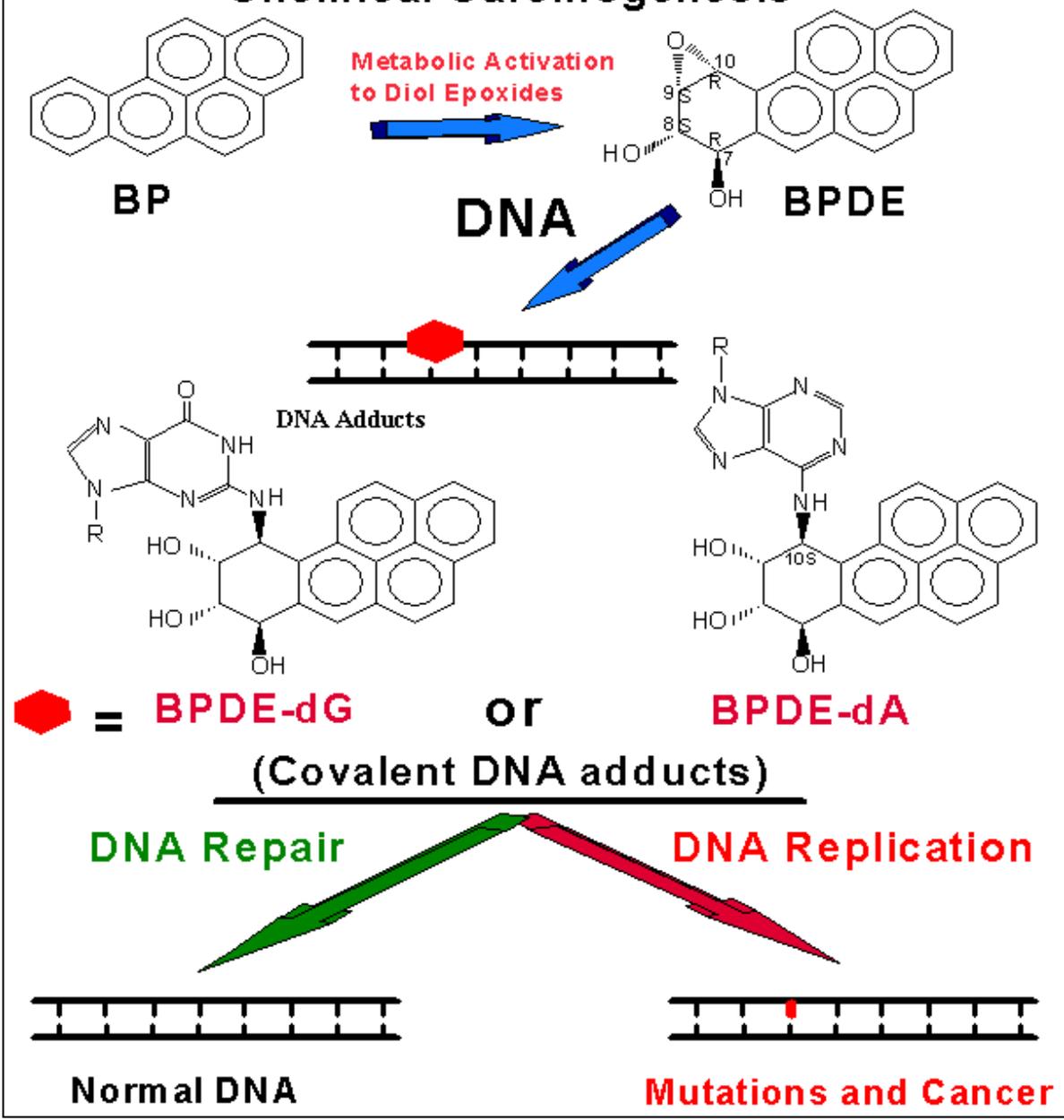
Questo provoca delle mutazioni e, con le mutazioni, una maggiore probabilità di cancerogenesi.

## 2.2.2 Benzo(a)pyrene

According to the International Agency for Research on Cancer (IARC), there is sufficient evidence to show that BP is carcinogenic in laboratory animals, and BP is probably also carcinogenic in humans (group 2A, IARC 1983). The ability of BP to induce tumours upon local administration is well documented (for a review, see Hecht 1999). BP is metabolically activated, and the ultimate carcinogenic product is formed via a three-step process. The first step includes the formation of (7*R*,8*S*)-epoxy-7,8-dihydrobenzo(a)pyrene (BaP-7,8-oxide) catalyzed by cytochrome P450 enzymes (Fig. 1, for a review, see Boysen & Hecht 2003). The second step, catalyzed by epoxide hydrolase (EH), is the conversion to (7*R*,8*R*)-dihydroxy-7,8-dihydrobenzo(a)pyrene (BaP-7,8-diol). Finally, cytochrome P450 enzymes catalyze the reaction, producing four possible isomers of 7,8-diol-9,10-epoxide. Quantitatively the most important of them is (7*R*,8*S*)-dihydroxy-(9*S*,10*R*)-epoxy-7,8,9,10-tetrahydrobenzo(a)pyrene (BPDE). BPDE, which is the ultimate carcinogen (Slaga *et al.* 1979, reviewed e.g. by Vähäkangas & Pelkonen 1989), binds to DNA at the guanine residues (Weinstein *et al.* 1976) and produces BPDE-DNA adducts.



# The Importance of DNA Repair in Chemical Carcinogenesis



1 gallone USA  
=  
3,8 litri

# Magnitude of problem

- Leaking Underground Storage Tanks
- 25% of all underground tanks > 15 years old are leaking (EPA estimate)
  - 11 million gallons of gasoline seeps into ground annually (EPA estimate)
  - Note: 1 gallon gasoline can pollute 1,000,000 gal of drinking water (undrinkable)
  - Gas station in Thayer, MO was losing 100 gal./week (AR PC&E) → entering Spring River?